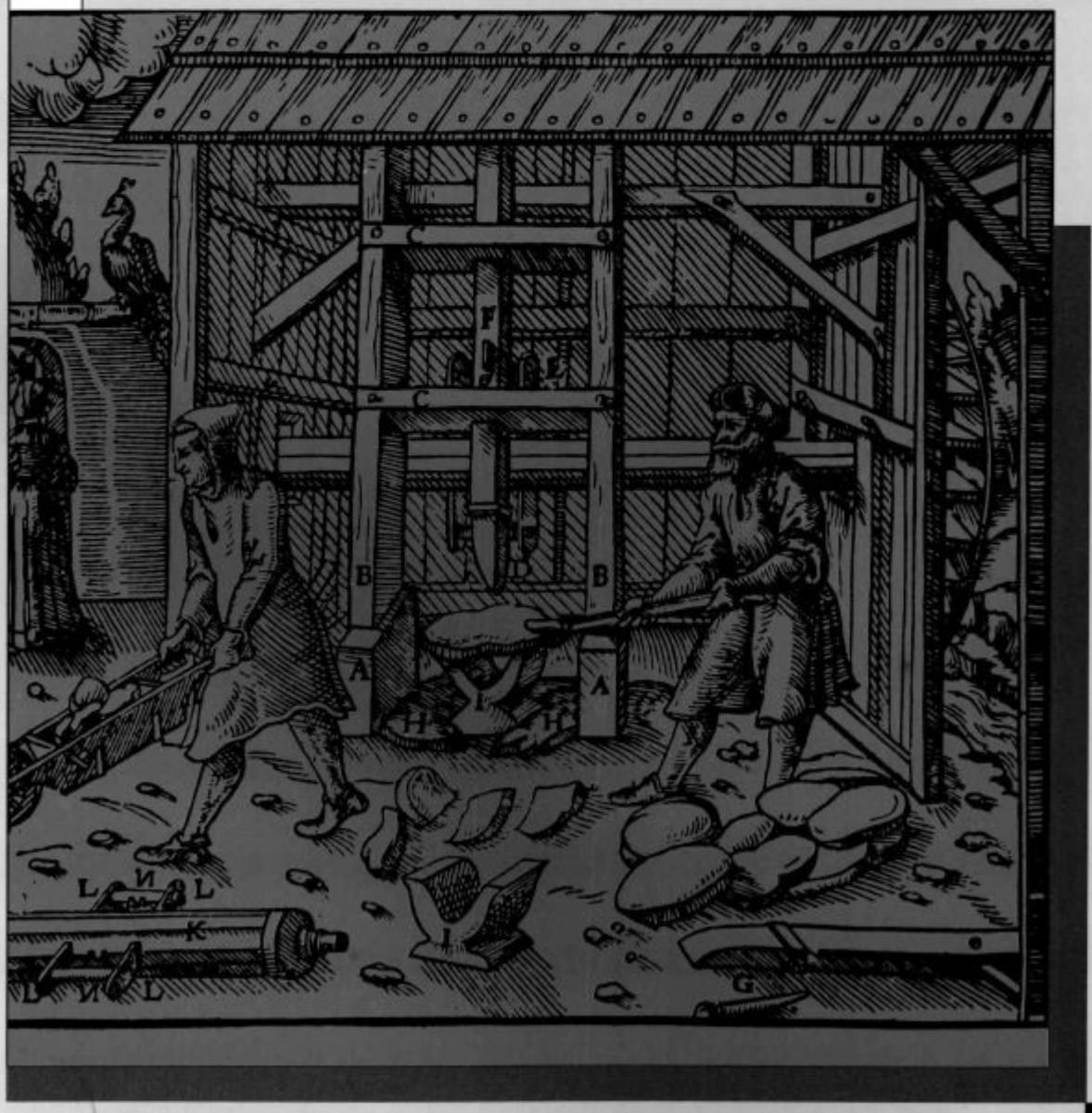
KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

METALS ALLOYS TECHNOLOGIES

LETO 1997 / 5

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



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

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE	LETNIK 31 VOLUME	ŠTEV. 5 NO.	STR. 291-464 P.	LJUBLJANA SLOVENIJA	SEP.-OKT. 1997

ISSN 1318-0010 CODEN: KZLTET

Navodilo avtorjem

Prosimo avtorje, da pri pripravi rokopisa za objavo članka dosledno upoštevajo naslednja navodila:
- Članek mora biti izvirno 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 izvirne fotografije, ki so ostre, kontrastne in primerno velike.

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

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

Vsak vir mora biti opremljen s podatki, ki omogočajo bralcu, da ga lahko poišče:
knjige: – avtor, naslov knjige, ime založbe in kraj ter leto izdaje (po potrebi tudi določene strani):
H. Ibach and H. Luth, Solid State Physics, Springer, Berlin 1991, p. 245
članki: – avtor, naslov članka, ime revije in kraj izhajanja, letnik, leto, številka ter strani:
H. J. Grabke, Kovine zlitine tehnologije, 27, 1993 , 1–2, 9

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

Rokopisu morajo biti dodani tudi podatki o avtorju:
- ime in priimek, akademski naslov in poklic, ime delovne organizacije v kateri dela, naslov stanovanja, telefonska številka, E-mail in številka fax-a.

Uredništvo KZT
- odloča o sprejemu članka za objavo,
- poskrbi za 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 thenologije, 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

II229280

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 Železarne, Metal Ravne, Talum Kidričevo

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

Glavni in odgovorni urednik (Editor-in-chief):
prof. Franc Vodopivec, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana, 1000 Ljubljana, Lepi pot 11, Slovenija

Urednik (Editor):
mag. Aleš Lagoja

Tehnični urednik (Technical Editor):
Jana Jamar

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

Uredniški odbor (Editorial Board):
doc. dr. Monika Jenko, prof. Jakob Lamut, prof. Vasilij Prešeren, prof. 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, Technicka Univerzita, Hutnicka fakulteta, Košice, Slovakia
prof. Ilija Mamuzić, Sveučilište u Zagrebu, Hrvatska
prof. V. Lupinc, Istituto per la Technologia 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 Korošič, prof. Ladislav Kosec, prof. Alojz Križman, prof. Tatjana Malavašič, dr. Tomaž Kosmač, prof. Leopold Vehovar, prof. Anton Smolej, dr. Boris Ule, doc. dr. Tomaž Kolenko, dr. Jelena Vojvodič-Gvardjančič

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):
cobissimtlj @ ctklj.ctk.si

Oblikovanje ovitka: Ignac Kofol
Tisk (Print): Tiskarna PLANPRINT, Ljubljana

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

ZNANSTVENOST IN STROKOVNOST

Obdobje, ko je bilo v tehničnem delu akademske raziskovalne sfere (univerzi in inštituti) strokovnost podcenjena v merilih za oceno kakovosti dela, je na srečo minilo. Vendar pa ostaja zakoreninjeno med raziskovalci, celo med učitelji inženirskih predmetov na velikih fakultetah mnenje, da so strokovna dela manj vredna od znanstvenih. Smatra se, da vse kar je strokovnega je rutina, zapisana v priročnikih, zato ni mogoče strokovnega dela primerjati z znanstvenim, v katerem se odkriva nekaj novega, četudi je še tako majhno in obrobno. Tako mnenje sem pred kratkim slišal iz ust eminentnega učitelja in raziskovalca s področja tehnike. Odsev zakoreninjenosti pri povprečnem raziskovalcu je pričakovanje, da bo delo, predloženo v objavo, uvrščeno med znanstvena. Že pred mnogimi leti sem v zvezi z vrednotenjem znanosti in strokovnosti zapisal, da ne vidim možnosti, da bi kdo na univerzi prepričljivo predaval o jeklenih konstrukcijah, če ni oče nobene delujoče konstrukcije, ne glede na to, koliko ima znanstvenih člankov. Seveda referenca za jekleno konstrukcijo ni vsak nadstrešek, je pa brez dvoma nekaj desettonski sodoben pristaniški ali gradbeni žerjav. Prizadevanje, da bi nekemu delu, ki je predloženo v objavo, dali znanstveno težo, vidijo recenzenti v nepotrebnem in često teoretično premalo utemeljenem posploševanju, kar zmanjša sporočilno vrednost članka.

V vseh razvitih državah se raziskovanje v akademski sferi smatra za javno službo, ki je po deklaraciji Unesca o raziskovalcih upravičena do primerne javne podpore. Vendar pa ta deklaracija tudi pravi, da morajo raziskovalci delati za "well being of citizens". Ne vidim možnosti boljšega uresničevanja te zahteve poleg kakovostnega dela v tehničnih smereh in vedah, kakršne pač so. Dejansko stanje namreč določa spremenljivost raziskovalnih dosežkov v nekem realnem prostoru. Mogoče je res, da je za strokovno delo potrebno manj temeljnega znanja, vendar pa mora biti le-to bolj trdno, saj so v stoječi objekt ali napravo, npr. že omenjeni žerjav, implicirana odgovornost za uspešno in varno delo. Te pri znanstvenih delih ni. Etika objavljanja namreč zahteva samo, da sta ekspirementalno delo in teoretični izračuni izvršena na ponovljiv način, razlaga ter sklepi pa so stvar avtorja.

Nobenega dvoma ni, da je cenjenje strokovnosti, ki je danes v Sloveniji primanjkuje povsod, mogoče še največ v delu politične in državne oblasti, rezultat subtilne politike, ki je strokovno in intelektualno elito (te je v razvitih državah veliko na univerzah in inštitutih) usmerjala iz relevantnih problemov stroke v znanstvene zato, da ne bi postala preveč vplivna zaradi svojih uspehov v stroki. Tudi uspehi namreč zahtevajo, da se mnenje kakovostnih posameznikov obvezno upošteva pri projektih, ki se financirajo iz javnih sredstev. Kdo drug, če ne intelektualne elite, ustvarjajo napredek, tudi napredek v strokah in proizvodnji. Če tega napredka ni, ali je prepočasen, se pojavi vprašanje, ali akademske elite ni, se namerno odriva ali se sama noče vključiti, ker ji bolj godi nekoliko bolj obroben položaj z malo ali nič odgovornosti za vse, kar se v državi dogaja.

Kakršen koli je že razlog, eden od ukrepov za uravnoteženje znanstvenosti in strokovnosti v tehnični akademski sferi bi bil, da se daje vsaj nekaj naslednjih let večjo težo strokovnosti. To bo tudi pripomoglo, da se v znanstvenost ne tlači vsega, kar že danes vanjo ne spada.

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

ZBORNIK – 3. DEL

Posvetovanje so organizirali:

INŠTITUT ZA KOVINSKE MATERIALE IN TEHNOLOGIJE, LJUBLJANA
ODDELEK ZA MATERIALE IN METALURGIJO, NTF, UNIVERZA V LJUBLJANI
KEMIJSKI INŠTITUT, LJUBLJANA; INŠTITUT JOŽEF 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. Viefhaus	*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 Guiness	*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 4th Conference on Materials and Technology, Portorož 1996

ZNANSTVENI PRISPEVKI - SCIENTIFIC PAPERS

Kovine - Metals

Določanje vezalne energije pasti za vodik z visokotemperaturno vakuumsko ekstrakcijo
Determination of Binding Energy for Hydrogen with High Temperature Vacuum Extraction
L. Vehovar, S. Ažman 299

Vpliv prehodnih elementov in njihovih karbidov na aktivacijsko in vezalno energijo pasti v mikrolegiranih jeklih
The Influence of Transition Metals and their Carbides on Trap Activation and Binding Energy in Microalloyed Steels
L. Vehovar, S. Ažman 305

Vpliv dodatka Al-Ti-B na mikrostrukturo zlitine AlMgSi0,5
The Influence of Al-Ti-B Additive on the Microstructure of AlMgSi0,5 Alloy
A. Smolej, P. Panzalović, M. Jelen 313

Vpliv mikrostrukture aluminijevih zlitin s silicijem na hrapavost površine po finem struženju
Effects of the Microstructure of Aluminium Alloys with Silicon on Surface Roughness after Fine Turning
J. Grum 319

Vpliv toplotne obdelave in brušenja na zaostale notranje napetosti
Influences of Heat Treatment and Grinding on Internal Residual Stresses
J. Grum, P. Žerovnik, D. Ferlan 327

Določitev kinetike sprememb v hitro strjenih zlitinah aluminij-železo na osnovi meritev električne upornosti
Electrical Resistivity Measurements of Phase Transformations Kinetics in Rapid Solidification Aluminium-Iron Alloys
M. Bizjak, L. Kosec, G. Dražič, P. Panjan, A. Cvelbar 337

Razplinjanje prahov pred zgoščevanjem
Degassing of Metal Powders before their Consolidation
M. Bizjak, A. Pregelj, B. Praček 341

Anorganski materiali - Inorganic Materials

Vpliv mikrostrukture na električne lastnosti keramike Zn-Ni-O
Influence of Microstructure on the Electrical Properties of Zn-Ni-O Ceramics
D. Lisjak, M. Drofenik 345

Sinteza in lastnosti prahov $Ba_{1-x}La_xTiO_3$, pripravljenih s hidrotermalno sintezo
Synthesis and Properties of $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ Prepared with Hydrothermal Synthesis
S. Urek, M. Drofenik 351

Dimenzioniranje posebnih vrst betona z določeno prostorninsko maso
Mix Proportioning of Special Concretes with Fixed Unit Weights
R. Čop 357

STROKOVNI PRISPEVKI - RESEARCH PAPERS

Kovine - Metals

O deformacijski odpornosti jekel po uporabi v visokotlačnem parnem kotlu
On Steel Deformation Resistance After Use in a High Temperature Boiler
F. Vodopivec, B. Ule, J. Žvokelj 361

Neporušne preiskave reaktorske tlačne posode v jedrski elektrarni Krško
Non-destructive Examinations of Reactor Pressure Vessel in the Nuclear Power Plant Krško
J. Vojvodič Gvardjančič, D. Korošec 369

Optimiranje priprave prahov za sintrane magnete Alnico
Optimizing of Sintered Alnico Magnets Powder Manufacture
B. Šuštaršič, V. Uršič, Z. Lengar, U. Bavdek 377

Izboljšanje kakovosti gredic kvadrat 180 mm z omejitvijo ohlajanja
Quality Improvement of Billets Square 180 mm with Cooling Limitation
G. Manojlović 387

Optimizacija procesnih parametrov pri kontinuiranem ulivanju jekla v železarni ACRONI Jesenice
Optimization of Process Parameters in Continuous Casting of Steel at the Steelwork ACRONI Jesenice
B. Filipič, B. Šarler 391

Nova eksperimentalna metoda za določevanje obrabe orodij v laboratoriju
New Experimental Method for Laboratory Testing of Wear
V. Nardin, M. Terčelj, R. Turk, T. Rodič 397

Konstrukcijski materiali in tehnike spajanja
Structural Materials and Joining Processes
G. Rihar 403

Legirani praški za navarjanje z večžično elektrodo
Alloyed Fluxes for Surfacing with Multiple - Wire Electrode
R. Kejžar, B. Kejžar 409

Prednosti navarjanja s strženskimi žicami
Advantages of Surfacing with Cored Wires
R. Kejžar 413

Mehanske lastnosti spajkanih spojev
Mechanical Properties of Brazed Joints
B. Zorc, L. Kosec 419

Armirani spajkani spoji povečane žilavosti
Reinforced Brazed Joints with Elevated Toughness
B. Zorc, L. Kosec 425

Anorganski materiali - Inorganic Materials

Sušenje peska pri proizvodnji asfaltov
Drying of Sand in the Production of Asphalt
A. Lukan 431

Zagotavljanje kvalitete betonskih polizdelkov
Ensuring the Quality of Semi-Finished Concrete Products
R. Čop 437

Polimeri - Polymers

Poliestrski polioli za poliuretane
Polyester Polyols for Polyurethanes
D. Pangeršič, U. Primožič 441

REDNI PRISPEVKI - REGULAR PAPERS

Tehnične novice - Technical News

Primerjava rezultatov cementacije zaščitnih verig v soli in plinu
Comparison of Protective Chains Case Hardenend in Gas and Salt
F. Legat 445

Upogibanje verižnih členov
Bending of Chain Links
F. Legat 449

Čiščenje valjanega jekla s peskanjem
Cleaning of Rolled Steel with Sandblasting
F. Legat 455

Vpliv stopnje hladne deformacije na potek rekristalizacije pri jeklu 18/8
Influence of Cold Deformation on Recrystallization of 18/8 Austenitic Stainless Steel
I. Kos 459

Hladna deformacija jekla 18/8
Cold Deformation of 18/8 Austenitic Stainless Steel
I. Kos 463

Določanje vezalne energije pasti za vodik z visokotemperaturno vakuumsko ekstrakcijo

Determination of Binding Energy for Hydrogen with High Temperature Vacuum Extraction

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

L. Vehovar, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana
S. Ažman, ACRONI Jesenice

Mesebojno delovanje vodika s prehodnimi kovinami in njihovimi karbidi je bilo raziskano s termično analizo, pri čemer je bil uporabljen plinski kromatograf kot detektor za vodik. Rezultati kažejo, da imajo karbidi Nb in Mo najmanjšo vezalno energijo. Takšno jeklo NIOMOL 490 K, ki je bilo legirano z Nb in Mo, je pokazalo najboljšo odpornost proti vodikovi krhkosti.

Ključne besede: vodikova krhkost, prehodni elementi, visokotemperaturna vakuumska ekstrakcija, vezalna energija, sulfidno napetostno pokanje

The interaction of hydrogen with transition metals and their carbides was studied by thermal analysis using gas chromatograph as hydrogen detector. The trap binding energy was determined. Results show that the Nb or Mo carbides in microalloyed steels have the lowest trap binding energy. NIOMOL 490 K steel alloyed by Nb and Mo have shown the best resistance to hydrogen embrittlement.

Kew words: hydrogen embrittlement, transition metals, high temperature vacuum extraction, binding energy, sulphide stress cracking

1. Uvod

To delo se navezuje na članek Vpliv prehodnih elementov na procese vodičenja mikrolegiranih jekel[1]. Materiali za raziskave so bili isti kot v predhodnem delu.

Vezalno energijo pasti (E_{vP}), tj. med pastjo in vodikom, lahko izračunamo iz razmerja med temperaturo elektrokemično vodičenega vzorca in količino vodika, ki je bil ulovljen v pasteh. Sprememba vezanega deleža vodika s časom (dn/dt) v prisotnosti pasti je definirana z enačbo, ki sta jo eksperimentalno postavila Mc Nabb in Foster[2].

$$\frac{dn}{dt} = kC_L\,(1-n) - pn \qquad (1)$$

C_L koncentracija vodika = $C_O \exp(-E_O/RT)$
n delež vezanega vodika v pasteh
k hitrost ujetja vodika v pasteh = $v_O \exp(-E_s/RT)$
C_O konstanta
p hitrost ločevanja vodika od pasti = $= v_1 \exp\{-(E_s + E_{vP})/RT\}$
E_O energija trdne raztopine
E_s energija sedla
v_O, v_1 vibracijski frekvenci vodika v urejeni kristalni mreži ali na mestih, kjer je ujet
T absolutna temperatura
R plinska konstanta

Kadar je doseženo ravnotežno stanje med vodičenjem vzorca pri določeni temperaturi, so pasti trajno zasedene (dn/dt = 0). Preurejena enačba (2) je:

$$n = \frac{k}{P} C_0 \exp(-\frac{E_0}{RT}) \qquad (2)$$

Če predpostavimo, da sta si frekvenci nihanja (v_O, v_1) enaki, potem dobi enačba (2) drugačno obliko:

$$n = C_0 \exp(-\frac{E_{vP}-E_0}{RT}) \qquad (3)$$

oz.

$$n = \frac{C_x}{N_x}, \qquad (4)$$

pri čemer je:
C_X = koncentracija ulovljenega vodika
N_X = gostota pasti

Kombinacija enačb (3) in (4) daje:

$$C_x = N_x C_0 \exp(-\frac{E_{vP}-E_0}{RT}) \qquad (5)$$

pri tem pa je:
T_H = temperatura vodičenja vzorca

Če logaritmiramo levo in desno stran enačbe (5), dobimo:

$$\ln C_x = \ln N_x C_0 + \frac{E_{vP}-E_0}{RT_H}$$

Iz tega sledi, da nagnjenost premice, ki pomeni odvisnost $\ln(C_X)$ proti $(1/T_H)$, določuje velikost E_{vP}.

[1] Prof. dr. Leopold Vehovar.
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije,
Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenija

2. Raziskave

2.1 Vodičenje vzorcev

Vodičenje vzorcev (valjčkov s premerom 8 mm in višino 15 mm) je bilo izpeljano tako, da je bila omogočena zasedba perifernih in preostalih pasti, prisotnih po celotnem volumnu. To pa je možno takrat, kadar je izbran ustrezen elektrolit, pravilni pogoji elektrokemične katodne polarizacije in ustrezen čas.

Elektrolit je bila raztopina 1N H_2SO_4 + 10 mg As_2O_3/l, proces vodičenja pa je potekal s transportom ionov H^+ iz elektrolita na katodno površino, kjer se je tvoril H_{ad}, ta pa je lahko na energijsko najbolj ugodnih mestih migriral v kovino:

$$H^+ + e \rightarrow H_{ad} \qquad (7)$$

Za nadaljnji stacionarni potek vodičenja je potrebno, da so katodne površine zasedene z H_{ad} in da je omogočena stalna difuzija H-atomov v notranjost kovine. Toda proces (7) lahko poteka tudi v smeri tvorbe molekulskega vodika (H_2), s čimer pa je efekt katodne polarizacije izrazito zmanjšan. V tem primeru je reakcija t.i. katalitične rekombinacije (mehanizem Volmer-Tafel) naslednja:

$$H_{ad} + H_{ad} \rightarrow H_2 \qquad (8)$$

Vendar je ta proces tvorbe H_2 možen tudi z elektrokemično desorpcijo (mehanizem Volmer-Heyrowsky):

$$H^+ + H_{ad} + e \rightarrow H_2 \qquad (9)$$

Če hočemo dovolj učinkovito vodičiti, sta procesa (8) in (9) nezaželena, vendar ju je nemogoče povsem izločiti, zato se delno tvori tudi atomski vodik. Po teoriji "zadrževanja razelektrenja H^+ iona" se predpostavlja, da je najpočasnejša stopnja pri katodnem izločanju molekulskega vodika reakcija (7), to pomeni, da je vendar dana možnost bolj ali manj učinkovitega vodičenja, kinetiko tega procesa pa dejansko določa zastajanje H_{ad} na elektrodnih površinah. Takšno zastajanje atomov vodika povzroča t.i. katodno prenapetost oz. prenapetost izločanja vodika. Za vodičenje kovin s katodno polarizacijo in pri procesu korozije je torej značilna katodna prenapetost. Čim večja je, tem večja je stopnja vodičenja.

Prenapetost izločanja vodika je odvisna od vrste kovine (od t.i. notranjih metalurških faktorjev: kemične sestave, mikrostrukture, nečistoč, stopnje hladne predelave) in elektrolita. Različni dodatki v elektrolitu lahko bistveno vplivajo na kinetiko razvoja vodika in na njegov vstop v kristalno mrežo, zato je bil v tem raziskovalnem delu uporabljen As_2O_3, ki deluje kot "katodni strup". Že majhen dodatek As_2O_3 znatno povečuje adsorpcijo in absorpcijo H-atomov. Mnogi argumenti dokazujejo pomen ter vpliv strupov na znižanje vezalne sile med kovino in vodikom zaradi pospeševanja absorpcije vodika v kristalno mrežo. Prisotnost strupov - torej molekul z veliko adsorpcijsko sposobnostjo na površini kovine - lahko poruši vezi med atomi kovine s tem, da znižuje kohezijsko silo. Zaradi tega nastala pregrupacija atomov omogoča vdor atomov vodika (H_{ad}) v notranjost kovine. Pospeševalci vodičenja eleminirajo različne bariere in s tem znižujejo aktivacijsko energijo za različne stopnje migracije vodika v notranjost materiala. To so bili razlogi za dodatek As_2O_3 v kislo raztopino 1N H_2SO_4.

Katodna polarizacija vzorcev za raziskave je bila izvedena z gostoto katodnega toka 3,0 mA/cm^2. Čas polarizacije je trajal 3 ure, kar je bilo dovolj, da je v kovini intersticijsko raztopljen atomski vodik zasedel številne pasti. Iz raztopine je bil kisik odstranjen s 30 min. prepihovanjem z N_2.

Vodičenje je bilo izvajano pri treh temperaturah elektrolita: 20, 40 in 80 °C. Takoj po tem so bili vzorci stabilizirani v tekočem dušiku (30 sekund), kajti vodičenje pri treh različnih temperaturah lahko povzroči različno izhajanje vodika iz kovine po katodni polarizaciji. Zaradi tega so bili vzorci hipoma ohlajeni v tekočem dušiku (30 sekund), zatem pa odstajani 24 ur pri sobni temperaturi. Med celodnevnim odstajanjem je iz kovine difundiral v pasti nevezan vodik.

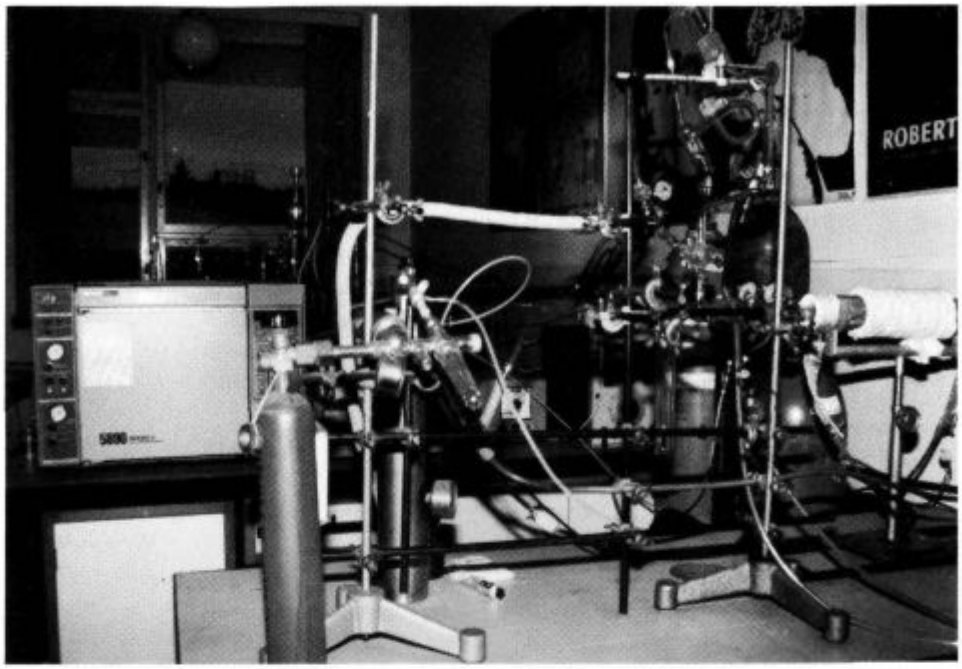
S takšno pripravo vzorcev je bila omogočena raziskava vpliva različnih pasti v jeklih, binarnih Fe-Me- in ternarnih Fe-Me-C- sistemih, torej v kristalni mreži intersticijsko raztopljenih atomov vodika, ki niso difundirali navzven, temveč so se vezali v pasti. Z visokotemperaturno vakuumsko ekstrakcijo je bila ugotovljena količina vezanega vodika, njen delež pa je bil odvisen od narave pasti, tj. od energije interakcije z vodikom.

2.2 Določanje vezalne energije pasti z visokotemperaturno vakuumsko ekstrakcijo

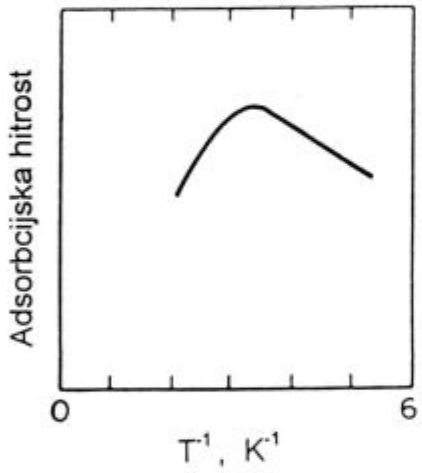
Sklop aparatur za določanje E_{vP} na osnovi količine vezanega vodika v različnih pasteh, je prikazan na **sliki 1**. Sestavljen je iz treh bistvenih delov:

- iz temperaturno regulirane peči s kremenovo cevjo za vstavljanje vzorcev
- iz črpalke za zbiranje molekulskega vodika, ki je bil z visokotemperaturno vakuumsko ekstrakcijo in nosilnim plinom analiziran s plinskim kromatografom
- in iz plinskega kromatografa Hewlett Packard 5890, Series II.

Ekstrakcija atomskega vodika je bila izvedena pri konstantni temperaturi 960 °C, s plinskim kromatografom pa je bil določen delež molekulskega vodika, ki nastaja na površini vzorcev z izhajanjem H-atomov. Vendar pa so pri teh meritvah količine vodika nastanejo odstopanja, ki so povezana s procesi elektrokemičnega vodičenja vzorcev. Pričakovano je, da absorpcija atomskega vodika v kovino raste s temperaturo vodičenja, toda rezultati v tabeli 1 potrjujejo, da se kinetika elektrokemičnih procesov v večini primerov bistveno spremeni okoli temperature 80 °C (353 K), pri kateri je količina ekstrahiranega vodika nižja kot pri 40 °C. To je v nasprotju s teorijo difuzijskih procesov, ki trdi, da difuzivnost narašča s temperaturo. Pri difuziji H-atomov v kovino so pri višjih temperaturah tudi več ali manj pre-



Slika 1: Sklop aparatur za določanje vodika z visokotemperaturno vakuumsko ekstrakcijo
Fig. 1: High temperature vacuum extraction equipment for determining of hydrogen



Slika 2: Hitrost kemisoropcije kot funkcija temperature
Fig. 2: The rate of chemisorbtion as a function of temperature

magane nekatere energijske prepreke, to pa omogoča lažje preskakovanje vodika v kristalni mreži. Ali se pri višji temperaturi zmanjša aktivnost H^+-ionov na elektrodnih površinah (to je najmanj verjetno!), ali pa sta reakciji (8) in (9) dominantni, to je še nejasno, posledica tega pa je tvorba plinastega molekulskega vodika in ne pretežno H_{ad}. Obstajajo indikacije, da pri danem toku katodne polarizacije pada lokalna ravnotežna koncentracija vodika, če istočasno narašča temperatura elektrolita. To je povezano s procesi kemisorpcije (slika 2) - torej neposredno z adsorpcijsko hitrostjo[2]. Posledica tega je majhna katodna prenapetost in manjša zasedenost elektrodnih površin s H_{ad}, ki je osnova za vodičenje kovine. Procesi kemisorpcije in katodna prenapetost so odvisni tudi od mikrostrukture in narave pasti, zato verjetno ni slučaj, da imamo primere, ki odstopajo od omenjenih predpostavk.

Iz količine ekstrahiranega vodika (C_X) je bila na osnovi zakonitosti iz enačbe (5) oziroma odvisnosti $\ln(C_X)$ proti $(1/T_H)$ ter metode najmanjših kvadratov izračunana E_{vP}. Rezultati raziskav so prikazani v **tabeli 1** in grafično na **sliki 3**.

2.3 Diskusija o rezultatih visokotemperaturne vakuumske ekstrakcije

Rezultati visokotemperaturne vakuumske ekstrakcije elektrokemično vodičenih vzorcev se dobro ujemajo z rezultati za E_{vP}, ki so bili izračunani iz difuzijskih konstant, s katerimi so bile tudi potrjene teze o delovanju karbidov prehodnih elementov v feritni mikrostrukturi, pa tudi substitucijsko raztopljenih atomov teh legirnih elementov[1].

V-karbidi so močne irreverzibilne pasti, vezalna energija teh pa izrazito presega energije, ki jih imajo preostali karbidi. Med temi je past Nb-karbida še najmanj atraktivna. Ravno to pa daje prednost niobiju kot legirnemu elementu v mikrolegiranih jeklih, skupaj z molibdenom ali celo titanom.

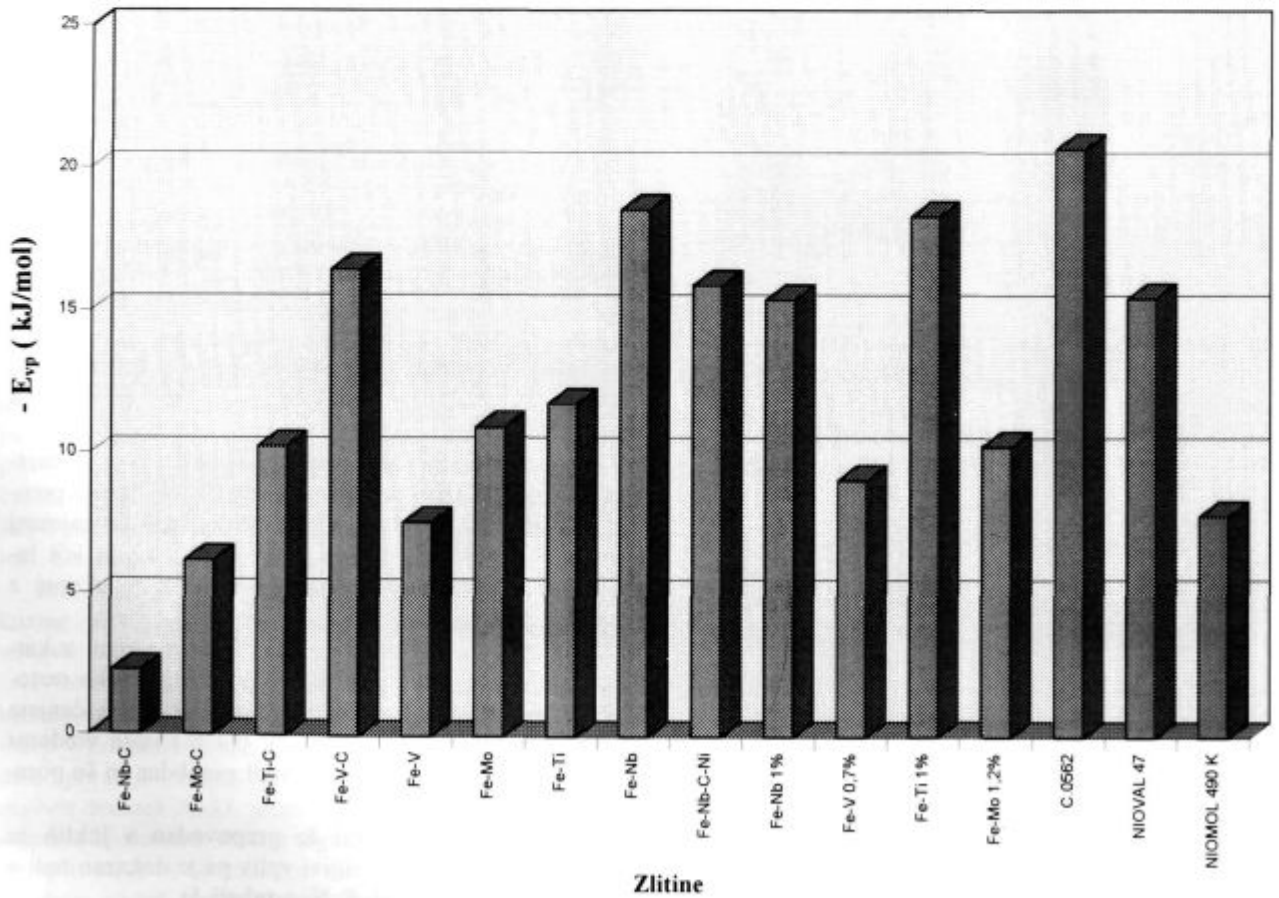
Prebitki prehodnih elementov, ki niso vezani v karbid, so izrazito škodljivi, čeprav je substitucijsko raztopljen vanadij le malo škodljiv, pa vendar z naraščanjem deleža tega elementa (npr. Fe-V 0,7 %) raste vrednost E_{vP}. Podobno se vede titan pa tudi molibden in še posebej niobij.

Dodatek niklja je bil že prepovedan v jeklih za petrokemijo, njegov škodljivi vpliv pa je dokazan tudi v tem delu (zlitina Fe-Nb-C-Ni v **tabeli 1**).

Navadno maloogljično konstrukcijsko jeklo Č.0562 je izrazito podvrženo vodikovi krhkosti, podobno NIOVAL 47. Odlično se obnese mikrolegirano konstrukcijsko jeklo NIOMOL 490 K, ki je bilo na osnovi teh

Tabela 1: Rezultati visokotemperaturne vakuumske ekstrakcije in vrednosti za C_X in E_{vP}
Table 1: Results of high temperature vacuum extraction and the values for C_X and E_{vP}

Material	Količina vezanega H(C_X, ppm, mol H/cm^3)						E_{vP} (kJ/mol)
	298 K		313 K		353 K		
	ppm	mol H/cm^3	ppm	mol H/cm^3	ppm	mol H/cm^3	
α-Fe	0,26	$1,72\times10^{-7}$	0,38	$2,52\times10^{-7}$	0,42	$2,79\times10^{-7}$	-
Fe-Nb-C	0,31	$2,06\times10^{-7}$	1,15	$7,63\times10^{-7}$	0,44	$2,92\times10^{-7}$	2,28
Fe-V-C	1,71	$11,3\times10^{-7}$	5,33	$35,3\times10^{-7}$	5,56	$36,9\times10^{-7}$	16,43
Fe-Ti-C	0,86	$5,7\times10^{-7}$	2,75	$18,2\times10^{-7}$	2,01	$13,3\times10^{-7}$	10,21
Fe-Mo-C	0,79	$5,24\times10^{-7}$	2,91	$19,3\times10^{-7}$	1,45	$9,62\times10^{-7}$	6,20
Fe-Nb	0,66	$4,38\times10^{-7}$	0,97	$6,43\times10^{-7}$	-	-	18,51
Fe-V	1,06	$7,03\times10^{-7}$	-	-	1,27	$8,42\times10^{-7}$	7,52
Fe-Ti	0,99	$6,56\times10^{-7}$	3,82	$25,3\times10^{-7}$	2,63	$17,4\times10^{-7}$	11,72
Fe-Mo	0,90	$5,97\times10^{-7}$	0,75	$4,97\times10^{-7}$	1,79	$11,9\times10^{-7}$	10,88
Fe-Nb-C-Ni	1,37	$9,08\times10^{-7}$	3,43	$22,7\times10^{-7}$	4,33	$28,7\times10^{-7}$	15,87
Fe-Nb 1 %	1,51	$10,0\times10^{-7}$	2,36	$15,6\times10^{-7}$	4,44	$29,0\times10^{-7}$	15,36
Fe-V 0.7 %	1,91	$12,7\times10^{-7}$	2,42	$16,0\times10^{-7}$	-	-	9,02
Fe-Ti 1 %	1,04	$6,90\times10^{-7}$	1,68	$11,1\times10^{-7}$	-	-	18,28
Fe-Mo 1.2 %	0,34	$2,25\times10^{-7}$	1,04	$6,90\times10^{-7}$	0,79	$5,24\times10^{-7}$	10,22
Č.0562	1,0	$6,63\times10^{-7}$	4,13	$27,4\times10^{-7}$	4,83	$32,0\times10^{-7}$	20,65
NIOVAL 47	2,16	$14,3\times10^{-7}$	2,62	$17,3\times10^{-7}$	6,13	$40,6\times10^{-7}$	15,42
NIOMOL 490 K	0,78	$5,17\times10^{-7}$	0,78	$5,17\times10^{-7}$	1,3	$8,62\times10^{-7}$	7,77



Slika 3: Vezalne energije zlitin Fe-Me-C, Fe-Me, Fe-Me-C-Ni in jekel vrste Č.0562, NIOVAL 47 ter NIOMOL 490 K. Vzorci so bili vodičeni s katodno polarizacijo, vezani vodik pa določen z visokotemperaturno vakuumsko ekstrakcijo
Fig. 3: Binding energies fo Fe-Me-C, Fe-Me, Fe-Me-C-Ni alloys and Č.0562, NIOVAL 47 and NIOMOL 490 K type of steels. Samples were charged with cathodic polarization and trapped hydrogen determined by high temperature vacuum extraction

Tabela 2: Kemična sestava preiskovanih jekel
Table 2: Chemical composition of investigated steels

Jeklo	Kemična sestava v mas. %												
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Sn	Nb	Al-t
NIOMOL 490 K	0,08	0,34	0,36	0,011	0,004	0,54	0,17	0,35	0,27	<0,01	0,017	0,03	0,04
NIOVAL 47	0,17	0,41	1,48	0,012	0,002	0,12	0,09	0,21	0,02	0,07	0,007	0,045	0,061
Č.0562	0,16	0,37	1,21	0,01	0,005	0,15	0,11	0,17	0,04	<0,01	0,026	0,003	0,037

rezultatov na novo zasnovano v koncernu SŽ-ACRONI Jesenice (legiran z Nb in Mo).

2.4 Raziskave odpornosti NIOMOLA 490 K proti vodikovi krhkosti

Na osnovi rezultatov članka[1], ki so vezani na različne energijske nivoje vodika v binarnih in ternarnih zlitinah ter na osnovi vezalne energije pasti, je bilo izdelano mikrolegirano konstrukcijsko jeklo NIOMOL 490 K z dodatkom dveh prehodnih elementov, tj. niobija in molibdena. V kombinaciji s tem jeklom so bile narejene raziskave še na mikrolegiranem jeklu NIOVAL 47, ki je legirano z vanadijem in manganom (to jeklo se je zelo slabo obneslo v petrokemiji) ter na navadnem konstrukcijskem malogljičnem jeklu Č.0562, ki se pogosto uporablja za rezervoarje v petrokemiji.

Kemična sestava vseh treh jekel je prikazana v **tabeli 2**, mehanske lastnosti pa v **tabeli 3**.

Tabela 3: Mehanske lastnosti preiskovanih jekel
Table 3: Mechanical properties of investigated steels

Jeklo	Napetost tečenja (N/mm^2)	Trdnost (N/mm^2)	Raztezost A_{50} (%)	Kontrakcija Z (%)
NIOMOL 490 K	516	587	26	79
NIOVAL 47	456	581	26	76
Č.0562	379	525	31	78

Raziskana je bila tudi mikrostruktura vseh treh jekel, kar je potrebno zato, ker je odpornost proti krhkemu pokanju zaradi delovanja vodika odvisna tudi od mikrostrukture in še posebej od številnih pasti, na katere se ujame absorbirani atomski vodik.

Ugotovili smo, da ima NIOMOL 490 K drobnozrnato feritno-bainitno mikrostrukturo, v kateri so NbC_X in MoC_X - karbidi ter manjši oksidni vključki.

Za NIOVAL 47 je značilna drobnozrnata feritno-perlitna trakasta mikrostruktura s številnimi oksidnimi in sulfidnimi vključki ter VC_X - karbidi. V pozitivnih izcejah tj. trakovih, kjer je več mangana in ogljika, zasledimo martenzitna in bainitna gnezda, katerih vpliv na procese vodičenja je bil kasneje jasno opredeljen.

Mikrostruktura konstrukcijskega jekla Č.0562 je feritno-perlitna. Prisotna je trakavost z martenzitnimi gnezdi in oksidnimi ter mestoma precej izrazitimi sulfidnimi vključki.

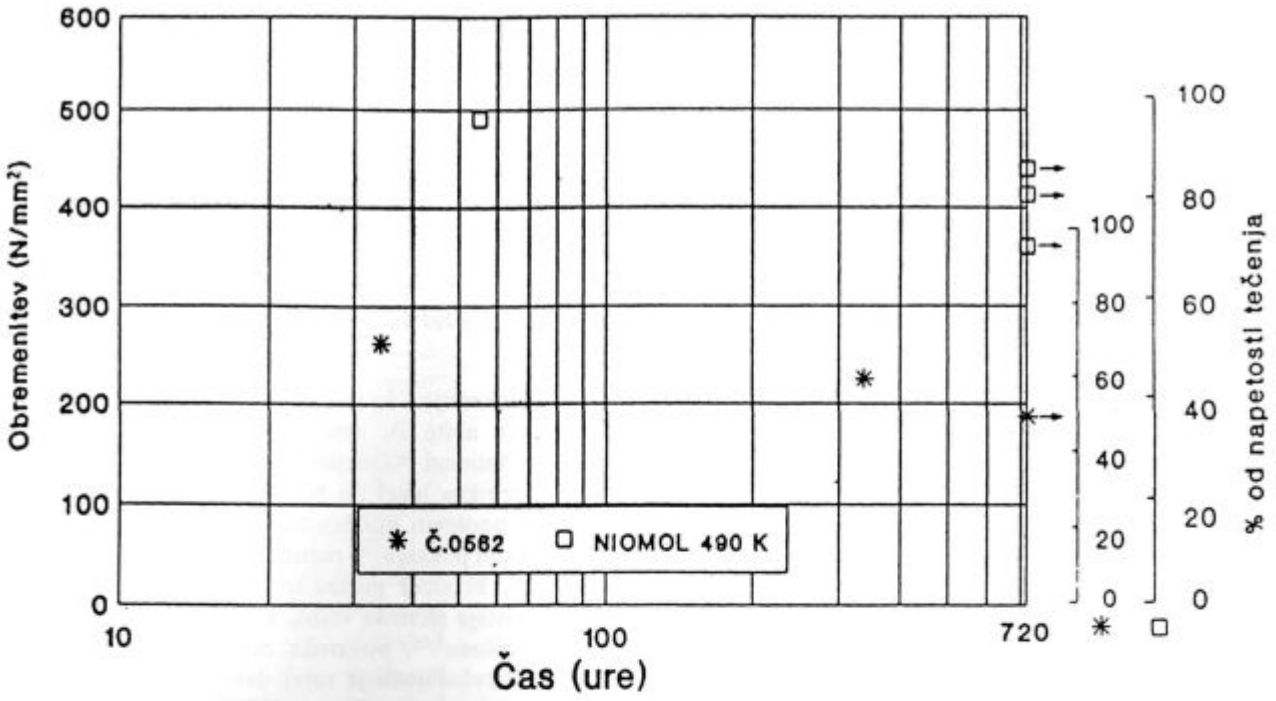
2.4.1 Preskus jekel proti vodikovi krhkosti po NACE TM-01-77

Za petrokemijo - še posebej za skladiščenje in transport surove nafte ali zemeljskega plina - predpisuje ameriška National Association of Corrosion Engineers (NACE) preskus jekel po NACE-standardu TM-01-77, ko se želi ugotoviti njihovo odpornost proti sulfidnemu napetostnemu pokanju. V petrokemiji prevladuje komponenta H_2S, ki sicer potencira korozijo, toda pri tem procesu nastaja atomski vodik, ki vstopa v jeklo, in kot je bilo opisano[3,4,5], povzroča zelo nevarno vodikovo krhkost. Prevladujoče je torej delovanje vodika in ne korozija, zato je preskus v NACE-raztopini (vodna raztopina 5 % NaCl, 0,5 % CH_3COOH-ocetna kislina, nasičena s H_2S) prirejen tako, da se na različne napetosti obremenjeni preizkušanci dejansko preskušajo na odpornost proti vodikovi krhkosti. Tako obremenjeni in v NACE-raztopini izpostavljeni vzorci morajo vzdržati 720 ur.

Za te, zelo zahtevne raziskave je bil urejen poseben laboratorij, ki omogoča varno delo s strupenim H_2S. Obremenjevanje vzorcev je bilo omogočeno na nateznem stroju, ki je bil posebej izdelan za takšne razmere. V specialni dvoplaščni korozijski celici, v kateri je natezni preskušanec izpostavljen koroziji in mehansko obremenjen, je bilo mogoče konstantno prepihovanje preskusne raztopine (v začetni fazi z N_2, kasneje pa s H_2S), stalno merjenje napetosti v materialu, opazovanje elektrodnih površin in merjenje časa do preloma.

Številne preiskave po NACE TM-01-77 so pokazale, da je odpornost NIOMOLA 490 K občutno višja, kot jo kaže dosedaj najbolj pogosto uporabljeno konstrukcijsko jeklo Č.0562 (**slika 4**). Pri NIOMOLU 490 K je meja vzdržljivosti 720 ur dosežena pri napetosti 439 N/mm^2, kar je 85 % od R_e, pri Č.0562 pa je bila dosežena mejna vzdržljivost 720 ur pri mnogo nižji obremenitvi, tj. 187,5 N/mm^2, kar je le 50 % od R_e. Dodatno preskušanje NIOVALA 47 je pokazalo, da je ta mejna vrednost celo samo 40 % od R_e, kar je zelo malo in povsem v soglasju s slabim vedenjem tega drobnozrnatega jekla v medijih, ki omogočajo njegovo vodičenje.

V pogledu odpornosti proti sulfidnemu napetostnemu pokanju smo NIOMOL 490 K primerjali še z avstrijskim drobnozrnatim jeklom X60. Slednje je bilo raziskano v okviru krožnih raziskav petih mednarodnih korozijskih laboratorijev, v katera je bil vključen tudi laboratorij Inštituta za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana. Jeklo X60 z bainitno mikrostrukturo ima napetost



Slika 4: Odpornost NIOMOLA 490 K in jekla Č.0562 proti sulfidnemu napetostnemu pokanju po NACE TM-01-77
Fig. 4: The resistance of NIOMOL 490 K and Č.0562 steels against sulphide stress-cracking, treated by NACE standard TM-01-77

tečenja 452 N/mm² in trdnost 525 N/mm². Mejna obremenitev, pri kateri se doseže 720 ur, pa je bila v odvisnosti od preizkuševalnega laboratorija od 60 do 82 % od R_c, kar je nižje kot pri domačem NIOMOLU 490 K.

3. Sklepi

Iz raziskave je možno skleniti naslednje:

Karbidi Nb in Mo so v železu najslabša past, saj je vezalna energija najmanjša, s tem pa tudi količina vezanega vodika v kovini. Najmočnejša past so vanadijevi karbidi.

Ni povečuje količino vezanega vodika, ravno tako pa prebitek v karbide nevezanega Nb ali Mo.

Na osnovi vezalne energije izdelano konstrukcijsko jeklo NIOMOL 490 K (mikrolegirano z Nb in Mo), kaže najboljšo odpornost proti vodikovi krhkosti. S tem jeklom primerjani jekli Č.0562 in NIOVAL 47 sta zelo neodporni na delovanje absorbiranega vodika.

4. Literatura

[1] L. Vehovar, S. Ažman: Kovine zlitine tehnologije, 32, 1998, str. 305
[2] J.P. Hirth: Metal. Trans., 11A, 1980, June, 878
[3] M. Kowaka, S. Nagota: Corrosion, 24, 1968, 427
[4] M. Kowaka, S. Nagoja: Corrosion, 32, 1976, 395
[5] A. Brown, J.I. Harrison: Group Comittee T-1, CO_2 Corrosion in Oil and Gas Production, 1984, 232-241

Vpliv prehodnih elementov in njihovih karbidov na aktivacijsko in vezalno energijo pasti v mikrolegiranih jeklih

The Influence of Transition Metals and their Carbides on Trap Activation and Binding Energy in Microalloyed Steels

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

L. Vehovar, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana
S. Ažman, ACRONI Jesenice

Delo je povezano z raziskavami vpliva različnih pasti, ki jih tvorijo bodisi substitucijsko raztopljeni prehodni elementi IV. in V. skupine periodnega sistema (Nb, V, Ti in Mo) bodisi z njihovimi karbidi in imajo pomembno vlogo pri učvrščanju matrice (povečanje mehanskih lastnosti) po termomehanski obdelavi. Pasti so neposredno povezane s procesi vodičenja, katerih kinetika je odvisna od vezalne energije pasti in njihove energije aktivacije.
Z metodo permeacije, ki omogoča določevanje difuzijske konstante, je bilo ugotovljeno, da imata Fe-V-C in Fe-Nb najdaljši časovni zaostanek pri temperaturni kombinaciji 298 K in 323 K. To pomeni, da pri obeh zlitinah lahko pričakujemo največjo aktivacijsko in vezalno energijo pasti v obliki VC_X-karbidov oz. substitucijsko raztopljenih Nb atomov.
Iz difuzijskih konstant izračunane E_{vP} in E_{aP} pasti potrjujejo zgornjo predpostavko, da obstajajo znatne razlike pri obeh energijah. V ternarnih sistemih Fe-Me-C ima NbC_X-karbid najmanjšo E_{vP} za vodik (2,42 kJ/mol), to pa ne omogoča koncentracije tiste kritične količine H-atomov v njegovi okolici, s katero bi po različnih mehanizmih delovanja vodika lahko prišlo do nukleacije mikrorazpok, s koalescenco teh pa bi nastale makrorazpoke. Taisti karbid ima tudi najmanjšo E_{aP} (16, 12 kJ/mol), kar pomeni, da se že vezani vodik lahko hitro iztrga iz objema pasti, od koder lahko hitro migrira v urejeno kristalno mrežo in od tod iz kovine.
Izdelava jekla, odpornega proti vodikovi krhkosti, je torej možna z legiranjem z niobijem, pa tudi molibdenom in titanom, prebitki nekaterih prehodnih elementov, ki niso vezani v karbid, pa so škodljivi.

Ključne besede: vodikova krhkost, prehodni elementi, difuzijske konstante, aktivacijska in vezalna energija

This research work is linked with investigations concerned the influence of different traps i.e. substitutialy dissolved transition metals of the IV. and V. period of the Periodic System (Nb, V, Ti and Mo) or their carbides, which play an important role in the strengthening process of the matrix (mechanical properties increased) after thermomechanical treatment. Traps are directly in connection with the process of charging of hydrogen into the crystal lattice, and particularly with the trap binding or trap activation energy.
With the permeation method which makes possible the determination of diffusion constant, was established that Fe-V-C and Fe-Nb have the largest t_{lag} at the temperature combination 298 and 323 K. That behaviour means, that of both sorts of alloys could be expected the greatest activation and binding energy of traps in the form of VC_X carbides or substitutialy dissolved Nb-atoms.
From diffusion constants calculated trap binding energy (E_{vP}) and trap activation energy (E_{vP}) confirm the assumption of large differences in both energies. In ternary Fe-Me-C systems NbC_X carbides show the lowest E_{vP} for hydrogen (-2.42 kJ/mol), but that does not cause a critical concentration of H-atoms at trap sites. For this reason, according to different mechanisms, no nucleation of cracks and growth of macrocracks with their coalescence is possible. The same carbides show the lowest E_{aP} (16.12 kJ/mol) needed for hydrogen to escape from trap sites to normal lattice sites or to the outer surface.
Production of steel resistant to hydrogen embrittlement is therefore possible by alloying with Nb or even Mo or Ti, however the excessive amount of elements as Ti or Nb in solid solution is detrimental.

Key words: hydrogen embrittlement, transition metals, diffusion constants, activation and binding energy

1. Uvod

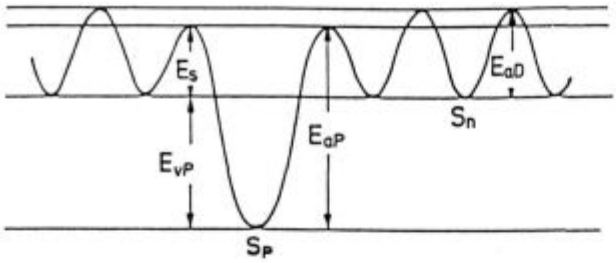
Za razumevanje vodikove krhkosti so pomembni energijski odnosi med intersticijsko raztopljenim atomskim vodikom v kovini in pastmi. Splošen pogled na energijski nivo vodika v neposredni okolici pasti je prikazan na **sliki 1**. Za procese vodičenja kovin je torej pomembno definirati aktivacijsko energijo pasti (E_{aP}), ki dejansko določa hitrost sproščanja vodika iz okolice pasti in vezalno energijo pasti (E_{vP}), s katero ta zadržuje vodik v svoji neposredni bližini. Povsem jasno je, da vodikovo krhkost potencira velika vezalna energija, pri kateri se v okolici pasti lahko akumulira ustrezna kritična količina vodika, ki omogoča nastajanje mikro razpok in njihovo koalescenco v večje. Oba parametra (E_{aP} in E_{vP}) dajeta odgovor na različne anomalije, ki so povezane z difuzivnostjo vodika v kovini. Večja ali manjša mobilnost vodika pa je odvisna od značaja pasti. Kovine, ki so odporne proti vodikovi krhkosti, imajo lahko veliko sposobnost difuzije za vodik, toda premalo tistih pasti, ki so sposobne vezati dovolj veliko količino vodika, ki kasneje na teh lokacijah deluje destruktivno po različnih mehanizmih[1].

Reakcijo sproščanja na površini pasti adsorbiranega vodika lahko zapišemo z enačbo (1).

$$[H]_{ulovljen} \leftrightarrow [\square]_{past} + H_{kristal.mreža} \qquad (1)$$

Hitrost sproščanja vodika iz mesta ujetja je podana na način, kot je to prikazano z enačbo (2), ker je proces (1) izrazito temperaturno odvisen.

[1] Prof. dr. Leopold Vehovar.
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije.
Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenija



Slika 1: Energijski nivo vodika v okolici pasti. E_{aD} = aktivacijska energija za difuzijo vodika v urejeni kristalni mreži; E_s = energija sedla; E_{vP} = vezalna energija pasti; E_{aP} = aktivacijska energija pasti; S_P = mesto ujetja vodika (past); S_n = mesto v urejeni kristalni mreži

Fig. 1: Energy level of hydrogen around a trapping site. E_{aD} = activation energy of hydrogen diffusion in normal lattice; E_s = saddle point energy; E_{vP} = trap binding energy; E_{aP} = trap activation energy; S_p = trapping site; S_n = normal interstitial site

$$\frac{dx_p}{dt} = A\,(1-x_p)\,\exp(-\frac{E_{aP}}{RT}), \qquad (2)$$

pri čemer so:

X_P $(C_{XO} - C_{xP})/C_{xO}$

C_{xO} delež vodika v okolici pasti pri t = 0

C_{xP} delež vodika v okolici pasti pri t ≠ 0

A reakcijska konstanta

R plinska konstanta

T absolutna temperatura

V enačbi (2) pomeni izraz $(1-x_P)$ količino vodika, ki je ostal v okolici pasti, in $\exp(-E_{aP}/RT)$ možnost, da bo vodik premagal energijski prag, ki je med pastjo in osnovno kristalno mrežo.

S **slike 1** lahko sklepamo, da sta odločujoča parametra vodikove krhkosti vezalna energija med pastmi in vodikom ter aktivacijska energija pasti. Vezalna energija med pastmi in H-atomi je tisti odločujoči faktor, ki je odgovoren za količino akumuliranega vodika v okolici pasti, torej tistega, ki bo po različnih mehanizmih povzročal destruktivni napad kovine, aktivacijska energija pasti pa tisti faktor, ki pove, kakšna energija je potrebna, da bo H-atom pobegnil iz objema pasti v kristalno mrežo. Povsem jasno je, da sta obe energiji značilni za neko vrsto pasti in povsem drugačni za drugo vrsto. Narava pasti torej odloča, ali se bo v njeni okolici zbrala tista kritična količina H-atomov, ki bo sposobna inicirati razpoko in vzdrževati njeno rast oz. pri kateri energiji so H-atomi sposobni pobegniti iz objema pasti nazaj v kristalno mrežo. Dejstvo je, da med pastjo in vodikom obstaja vez, ki omogoča, da je vodik trdno priklenjen na past (močna past) ali pa obstaja možnost, da se ta lahko tudi vrne v osnovno, tj. "urejeno kristalno mrežo". Če naraščata vezalna in aktivacijska energija, narašča sposobnost vezave H-atomov na past, pa tudi več energije bi morali vnesti (npr. dvig temperature žarjenja pri izgonu vodika iz kovine, ki je bila vodičena), da bi se vodik ločil od pasti.

2. Raziskave

2.1 Izdelava zlitin, njihova kemična sestava in mikrostruktura

V raziskovalne namene je bilo izdelanih 14 zlitin; poleg zelo čistega α-Fe še zlitine binarnega Fe-Me in ternarnega Fe-Me-C tipa (Me pomeni legirni element). Vložek, potreben za izdelavo zlitin, je bil v vseh primerih izjemno čist (99,99 ali še višje čistote), da ne bi vnesli dodatne pasti z nedefinirano aktivnostjo do vodika. Za pretaljevanje je bila uporabljena indukcijska peč s posebnim, v te namene izdelanim pretaljevalnim keramičnim loncem, ki je omogočal delo pri nadtlaku čistega argona. Talina s temperaturo ca. 1680 °C je bila 30 min. homogenizirana, zatem pa ohlajana v peči v atmosferi argona.

Količina Me = Nb, V, Ti, Mo v sistemu Fe-Me ali Fe-Me-C je bila približno 0,2 at. %. Planirana količina ogljika je bila od ca. 0,06 do 0,08%, razmerje Me:C = 4:1. Takšno razmerje daje verjetnost, da ni ne prostega Me, niti prostega C, temveč sta oba vezana kot MeC oziroma Me_2C.

Tabela 1: Kemična sestava preiskovanih zlitin
Table 1: Chemical composition of investigated alloys

Material	Delež legirnih elementov v mas. %
α-Fe	100 % Fe
Fe-Nb-C	0,35 % Nb, 0,066 % C
Fe-V-C	0,19 % V, 0,081 % C
Fe-Ti-C	0,22 % Ti, 0,074 % C
Fe-Mo-C	0,33 % Mo, 0,065 % C
Fe-Nb	0,35 % Nb
Fe-V	0,19 % V
Fe-Ti	0,21 % Ti
Fe-Mo	0,36 % Mo
Fe-Nb-C-Ni	0,35 % Nb, 0,066 % C, 0,5 % Ni
Fe-Nb	1 % Nb
Fe-V	0,7 % V
Fe-Ti	1 % Ti
Fe-Mo	1,2 % Mo

Substitucijsko raztopljeni legirni elementi in v matrici izločeni karbidi so pasti za vodik, zato je bilo potrebno s posebno toplotno obdelavo doseči enakomerno porazdelitev teh elementov ali njihovo pretvorbo v karbide. Binarne in ternarne zlitine so bile 24 ur topilno žarjene pri temperaturi 1057 °C in gašene v vodi. Ternarne zlitine pa so bile še 300 ur dodatno žarjene pri 597 °C z namenom, da bi legirni elementi v celoti tvorili karbide. Tako toplotno obdelane zlitine so bile izhodni material za vse kasnejše raziskave, povezane z energijskimi nivoji pasti in energijami interakcije med njimi ter intersticijsko raztopljenim vodikom v kristalni mreži.

2.2 Meritve permeabilnosti zlitin za vodik

Vodikova krhkost je zasnovana na t.i. "teoriji pasti"[2,3,4], kar pomeni, da z naraščanjem teh postaja kovina



Slika 2: Sklop aparatur za merjenje permeabilnosti kovin za vodik
Fig. 2: Equipment for measuring the hydrogen permeability in metals

občutljivejša za delovanje vodika. Toda bolj kot količina pasti določa tovrstno odpornost njena narava. Krivulja transporta vodika skozi kovino lahko torej ponazarja količino in naravo pasti.

Na takšnih zakonitostih sta Devanathan in Stachurski[5] zasnovala "metodo permeacije" za vodik. Način merjenja je prikazan na **sliki 2**. Desni del celice je katodni predel, v katerem nastajajo protoni vodika (H^+-ioni) oz. po reakciji teh z elektroni na membrani (delovni vzorec) atomski vodik, ki se adsorbira (H_{ad}) na površini katode. S te površine bo vodik bodisi difundiral v kovino, bodisi na katodni površini reagiral še z drugim H_{ad} v H_2 in se s katalitično rekombinacijo ali elektrokemično desorpcijo odvojil s te površine. Delovni vzorec je na anodni strani elektrolitsko prevlečen s paladijem (ca. 7 µm Pd-plasti). Atomski vodik, ki se v membrani ne ujame v pasti, difundira do anodno polariziranega predela membrane (levi del celice), kjer se na površini paladija oksidira v vodikov proton. Nastajanje protona vodika povzroča neko gostoto toka, izraženo v $\mu A/cm^2$, ki je dejansko permeabilnost. Stacionarni tok vodika skozi membrano oz. na anodni površini transformiran v proton vodika pa je P_∞, ki ga dosežemo po zasedbi vseh pasti v membrani. Značilen zapis prehoda atomskega vodika skozi kovinsko membrano je prikazan na **sliki 3**.

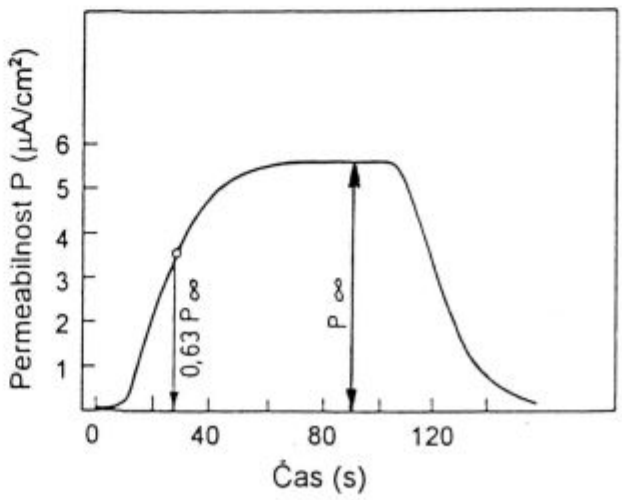
Iz takšnega diagrama sta Devanathan in Stachurski določila difuzijsko konstanto (D), in sicer z metodo časovnega zaostanka (t_{lag}), ki je enostavna, vendar še vedno dovolj natančna. Z integriranjem prikazane krivulje lahko ugotovimo količino difundiranega vodika za vsako časovno obdobje katodne polarizacije. Če torej ekstrapoliramo zapis količine vodika s časom, dobimo časovni zaostanek t_{lag}, ki je povezan z difuzijsko konstanto in membrano z debelino L, po enačbi:

$$t_{lag} = \frac{L^2}{6D} \qquad (3)$$

Avtorja sta potrdila, da se metoda časovnega zaostanka najlaže uporablja tako, da se določi čas, v katerem je permeabilnost dosegla vrednost, ki je 0,6299-kratna vrednost za stacionarno stanje pretoka vodika skozi membrano. Iz tega sledi:

$$t_{lag} = 0{,}63\ P_\infty = \frac{L^2}{6D} \qquad (3)$$

Čim daljši je torej čas, potreben za prehod vodika skozi membrano, tem večji je t_{lag} in manjša je difuzijska



Slika 3: Značilen zapis prehoda vodika skozi kovinsko membrano
Fig. 3: Typical permeation transient plot for hydrogen in metal membrane

konstanta. Takšno stanje je posledica vezave nekega deleža vodika v pasti.

Rezultati meritev permeabilnosti s parametri, ki omogočajo izračun difuzijske konstante D_L za α-Fe in D_A za zlitine, so prikazani v **tabeli 2**.

Tabela 2: Rezultati meritev permeabilnosti za vodik v α-Fe in zlitinah
Table 2: Permeability measurements for hydrogen in α-Fe and in alloys

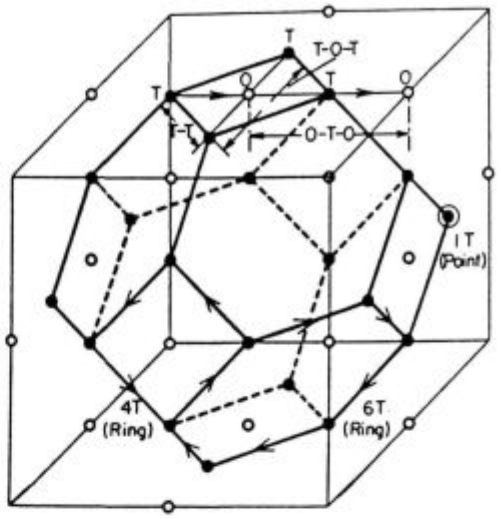
Material	Stacionarni tok P_∞ (μA/cm²)		Časovni zaostanek t_{lag} (s)		Difuzijska konstanta D_L, D_A (× 10^{-7}, cm^2s^{-1})	
	298 K	323 K	298 K	323 K	$D_{298\,K}$	$D_{323\,K}$
α-Fe	250	163	158	103	95	146
Fe-Nb-C	126,5	90,19	6480	4080	2,23	3,69
Fe-V-C	233,4	98,53	12320	4222	1,22	3,56
Fe-Ti-C	99,82	81,67	5640	3120	2,67	4,82
Fe-Mo-C	85,85	126,4	9120	4680	1,65	3,21
Fe-Nb	270,3	109,9	14000	4980	1,07	3,02
Fe-V	127,4	73,03	8667	4860	1,74	3,09
Fe-Ti	183,9	97,42	8778	3660	1,71	4,11
Fe-Mo	151,5	99,29	4778	2400	3,15	6,27

Iz rezultatov v tabelah 2 sledi, da imata zlitini Fe-V-C in Fe-Nb najdaljši časovni zaostanek pri temperaturni kombinaciji 298 K in 323 K. To pomeni, da lahko pri teh zlitinah pričakujemo največjo aktivacijsko in vezalno energijo pasti v obliki VC_x-karbidov oz. substitucijsko raztopljenih Nb-atomov. Dodatno je možno skleniti, da karbidi ali substitucijsko raztopljeni atomi prehodnih elementov znatno znižujejo permeabilnost kovine za vodik v vseh sistemih, pri čemer je prevladujoč tovrstni vpliv VC_x in Nb.

2.3 Določanje aktivacijske energije pasti (E_{aP}) in vezalne energije pasti za vodik (E_{vP}) na osnovi elektrokemičnih merjenj permeabilnosti

Difuzija atomov vodika v kovini je v neposredni povezavi z energijskimi pragovi, ki jih morajo ti premagovati, da bi se bodisi vezali na past, ali pobegnili iz njihovega objema. Intersticijsko raztopljeni H-atomi pa so lahko v kubični prostorsko centrirani kristalni mreži železa vezani tudi na oktaedralna in tetraedalna mesta, navadno zasedena s kisikom in ogljikom, ali pa se vodik izogne različnim pastem s tuneliranjem (slika 4)[6,7,8].

Na difuzijske procese vodika torej ne vplivajo le številne pasti, temveč so določene predpostavke o naravi pasti in nekateri difuzijski izračuni lahko delno popačeni s tuneliranjem. Tetraedalna mesta so bolj stabilna in zasedena z atomi vodika (skoki vodika T→T) pri nižjih temperaturah, aktaedralna pa z vodikom pri višjih temperaturah, kar omogočajo skoki vodika v kombinaciji T-O-T. Skoki med T mesti pa so možni po dveh poteh, tj. T-T in T-O-T. Ne glede na tetraedralna ali aktaedralna mesta pa lahko pri katerih koli pasteh trdimo, da z naraščanjem temperature difuzija vodika raste, ker je



Slika 4: Oktaedralna (O) in tetraedalna mesta (T) v prostorsko centrirani kristalni mreži železa z značilnimi T-T, O-T-O in T-O-T lokacijami, v katere skoči vodik, ter 4-T in 6-T obročema, ki omogočata transport vodika po tunelih
Fig. 4: *Octahedral (O) and tetrahedral (T) sites in the b.c.c. lattice, with characteristic T-T, O-T-O and T-O-T jump paths and 4-T and 6-T ring jump paths making possible hydrogen transport by tunneling*

dana večja možnost za preskakovanje H-atomov iz kristalne mreže k pastem oz. v obratni smeri.

2.3.1 Določanje aktivacijske energije pasti

To je energija, ki je potrebna za pobeg vodika iz pasti, ali enostavno za skok H-atomov iz mesta ujetja v urejeno kristalno mrežo. Ker so skoki vodika iz kristalne mreže k pastem in obratno povezani z difuzijskimi procesi, ti pa so temperaturno odvisni, lahko po Arrheniusu zapišemo:

$$D_A = D_0 \exp(-\frac{E_{aP}}{RT}) \qquad (5)$$

Pri tem so:

D_A difuzijska konstanta preiskovanih binarnih in ternarnih zlitin (cm^2s^{-1})
E_{aP} aktivacijska energija pasti (kJ/mol)
R plinska konstanta 8,317 J/mol, stopinjo
T absolutna temperatura 273 K

Če logaritmiramo levo in desno stran enačbe, dobimo:

$$\ln D_A = \ln D_0 (-\frac{E_{aP}}{RT}) \qquad (6)$$

E_{aP} se izračuna iz nagiba premice, ki pomeni odvisnost ln D_A od 1/T

$$\frac{E_{aP}}{R} = \text{tg } \alpha,\ \text{tg } \alpha = \frac{\Delta \ln D_A}{\Delta 1/T},\ E_{aP} = R.\text{tg } \alpha \qquad (7)$$

Aktivacijske energije umetno izdelanih pasti (karbidov v ternarnih sistemih Fe-Me-C in substitucijsko raztopljenih atomov prehodnih elementov v sistemih Fe-Me), ki so bile izračunane iz difuzijskih konstant, so prikazane v tabeli 3.

2.3.2 Določanje vezalne energije med pastmi in vodikom ter števila pasti

Če upoštevamo Arrheniusovo zakonitost tudi pri izračunavanju E_{vP}, potem je ta energija odnos med ln tp in 1/T, pri čemer pa tp (parameter ujetja v pasti) lahko določimo za vse preiskovane zlitine iz naslednje enačbe:

$$tp = \left(\frac{D_L}{D_A}\right) - 1 \qquad (8)$$

D_L difuzijska konst. za čisto železo (α-Fe) oz. kristalne mreže Fe.

E_{vP} se izračuna s t.i. metodo najmanjših kvadratov in tg α, ki je:

$$tg\ \alpha = \frac{\Delta \ln tp}{\Delta\ 1/T},\ E_{vP} = R.\ tg\ \alpha \qquad (9)$$

Gostoto pasti (N_x) v preiskovanih zlitinah je možno izračunati iz enačbe, v kateri je poznana E_{vP} zlitin, in z upoštevanjem, da je za kubično prostorsko centrirano mrežo železa število normalnih mest, ki so lahko zasedena z vodikom $N_L = 2{,}6\times10^{23}$ cm^{-3}:

$$D_L = D_A\left[1+N_x/N_L \exp(-\frac{E_{vP}}{RT})\right] \qquad (10)$$

Rezultati za E_{vP} in N_X so prikazani v **tabeli 3**.

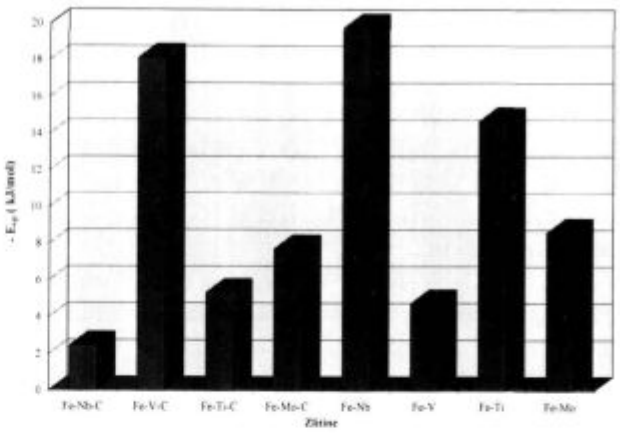
Tabela 3: Rezultati za E_{aP}, E_{vP} in N_X preiskovanih binarnih in ternarnih zlitin
Table 3: Results for E_{aP}, E_{vP} and N_X of the investigated binary and ternary alloys

Material	Difuzijska konst. (×10^{-7} cm^2/s) 298 K	323 K	E_{aP} (kJ/mol)	E_{vP} (kJ/mol)	Gostota pasti N_X (1/cm^3)
α-Fe	95	146	-	-	-
Fe-Nb-C	2,23	3,69	16,12	-2,42	$4{,}07\times10^{24}$
Fe-V-C	1,22	3,56	29,68	-18,10	$1{,}34\times10^{22}$
Fe-Ti-C	2,67	4,82	18,91	-5,31	$1{,}05\times10^{24}$
Fe-Mo-C	1,65	3,21	21,30	-7,70	$6{,}58\times10^{23}$
Fe-Nb	1,07	3,02	33,21	-19,76	$7{,}83\times10^{21}$
Fe-V	1,74	3,09	18,38	-4,72	$2{,}07\times10^{24}$
Fe-Ti	1,71	4,11	28,07	-14,65	$3{,}84\times10^{22}$
Fe-Mo	3,15	6,27	22,04	-8,60	$2{,}35\times10^{23}$

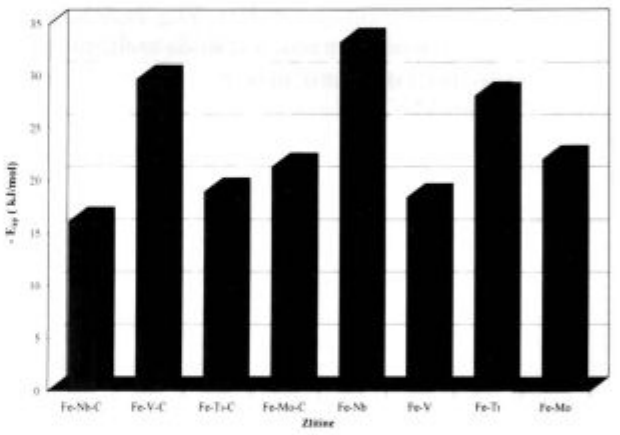
Na **slikah 5 in 6** so po naraščajočih vrednostih grafično prikazani rezultati za obe energiji (E_{vP} in E_{aP}), na **sliki 7** pa še število pasti za ternarne in binarne zlitine.

2.3.4 Diskusija rezultatov za vezalno in aktivacijsko energijo

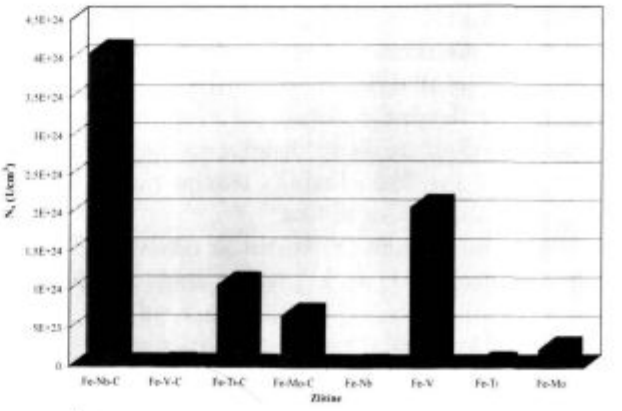
Iz rezultatov v **tabeli 4** lahko povzamemo pomembne sklepe, s katerimi je možno začeti izdelavo mikrolegiranih jekel, ki naj bi bila odpornejša proti vodikovi krhkosti. Največji vpliv na proces vodičenja kažejo vanadijevi karbidi (VC_x) v ternarnem sistemu Fe-V-C. Kljub njihovi majhnosti in enakomerni razporeditvi po



Slika 5: Vrednosti vezalne energije pasti za vodik za zlitine Fe-Me-C in Fe-Me
Fig. 5: Trap binding energies for hydrogen in Fe-Me-C and Fe-Me alloys



Slika 6: Vrednosti aktivacijske energije pasti za zlitine Fe-Me-C in Fe-Me
Fig. 6: Trap activation energies for Fe-Me-C and Fe-Me alloys



Slika 7: Število pasti za vodik v odvisnosti od vrste zlitine
Fig. 7: The number of hydrogen traps in dependence of alloy type

celotni prostornini, je njihova vezalna energija (18,10 kJ/mol) za več razredov višja od preostalih karbidnih konstituentov, med katerimi pa kaže Nb-karbid najmanjšo energijo interakcije med njim in vodikom (2,42 kJ/mol). Zelo ugodno lahko delujejo Ti-karbid ali Mo-karbid, kajti po njihovih nizkih energijah bi jih lahko uvrščali med šibke reverzibilne pasti, ki ne omogočajo močnejše absorpcije oz. kopičenja H-atomov v njihovi neposredni okolici.

Mikrolegirana jekla z vanadijem so torej mnogo manj odporna za različne mehanizme delovanja vodika, izmerjene E_{vP} in E_{aP} pa dajejo direkten odgovor na številne poškodbe mikrolegiranega konstrukcijskega jekla NIOVAL 47, ki je izločevalno utrjen z V-karbidi. Kljub visoki žilavosti tega jekla celo pri nizkih temperaturah so VC_x tako atraktivne pasti, da se v njihovi okolici v prisotnosti vodika porajajo krhke kvazicepilne prelomne površine.

Visoka vrednost energije aktivacije zlitine Fe-V-C dodatno potrjuje, da je potrebno veliko energije, da bi bil omogočen skok H-atomov, ujetih v VC_x pasteh, v osnovno urejeno kristalno mrežo. S stališča različnih vrednosti za E_{aP}, pri istočasno nizkih vrednostih za E_{vP} (Fe-Ti-C in Fe-MoC) in razmišljanju o neki recipročnosti, ni jasne korelacije. Številne raziskave kažejo, da ne obstaja linearnost med obema parametroma, pri čemer bi enostavno sklepali, da z naraščanjem E_{vP}, narašča E_{aP}. Vsekakor pa je v tem kontekstu potrebno upoštevati še energijo sedla (E_s) in razliko med E_s ter E_{aP}, potrebno za difuzijo H-atomov v urejeni kristalni mreži (E_{aD}), in ne nazadnje, površinsko energijo pasti, ki je pomembna za adsorpcijo H-atomov na njihovo površino. Iz rezultatov v **tabeli 4** lahko sklepamo, da so mikrolegirana konstrukcijska jekla, legirana z Nb, najbolj odporna proti vodikovi krhkosti. Toda zaradi padca trdnostnih lastnosti v jeklih, legiranih le z niobijem, je tudi možno dodatno legiranje z molibdenom, saj je v primerjavi z V-karbidi vezalna energija Mo-karbidov znatno nižja.

Naslednji pomemben dosežek tega raziskovalnega dela so presenetljive vrednosti za E_{vP} in E_{aP} v binarnih sistemih Fe-Me. Pričakovali bi nižje vrednosti energij za substitucijsko raztopljene elemente, toda očitno je, da nekateri od preiskovanih prehodnih elementov povzročajo močno lokalno deformacijo kristalne mreže, v tej povezavi pa številne dislokacije s svojim napetostnim poljem. Poznano je, da so dislokacije močne irreverzibilne pasti z E_{vP} 26,6 kJ/mol, v okolici katerih se torej lahko akumulira veliko vodika.

Tok atomov vodika v kovini je odvisen od napetostnih gradientov, ki so v kristalni mreži zaradi napetostnih polj dislokacij[9]. Posledica tega je večja ali manjša deformacija kristalne mreže. V takšnem primeru je koncentracija atomov vodika (C_X) naslednja:

$$C_X = C_0 \exp\frac{\sigma^s \overline{V}_H}{RT} \qquad (11)$$

pri čemer je C_0 koncentracija vodika v kovini brez napetosti, σ^s je hidrostatična napetost in $\overline{V}_H$ parcialni volumen vodika v trdni raztopini.

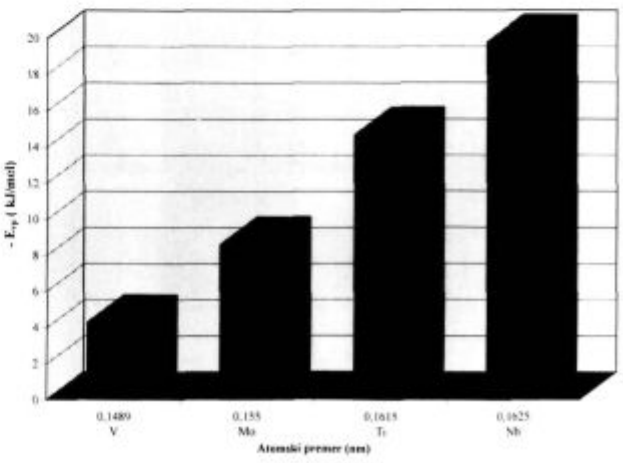
Če V-karbidi kažejo največjo energijo interakcije med njimi in H-atomi, je v binarnem sistemu vanadij past, ki veže najmanj vodika (4,72 kJ/mol). Največjo vezalno energijo ima v tem sistemu substitucijsko raztopljen niobij (19,76 kJ/mol), za sproščanje vezanega vodika pa je potrebna zelo velika E_{aP}, ki je 33,21 kJ/mol. Očitno je, da je pri tako veliki gostoti pasti v obliki substitucijsko raztopljenega niobija (gostota pasti je 7,83 x 10^{21}) tudi enaka gostota lokalnih deformacij s še številnejšimi dislokacijami. Posledica takšnega stanja je velika vezalna energija zaradi atomov niobija.

Iz meritev energij lahko sklenemo tudi, da so prebitki v karbide nevezanih substitucijsko raztopljenih prehodnih elementov škodljivi, ker lahko delujejo kot bolj ali manj učinkovite pasti za vodik. Pri izdelavi mikrolegiranih konstrukcijskih jekel je to pomemben podatek.

Iz raziskav je možno izluščiti tudi naslednjo pomembno zakonitost, ki je povezana z lokalnimi napetostnimi polji v okolici substitucijsko raztopljenih legirnih elementov. Z naraščanjem njihovega atomskega premera, bi morala naraščati tudi količina dislokacij zaradi večje deformacije kristalne mreže, kar pomeni, da se z zvečanjem atomskega premera povečuje tudi vezalna energija. Tovrstna zakonitost je prikazana v **tabeli 4** oziroma na **sliki 8**.

Tabela 4: Vezalna energija pasti v odvisnosti od atomskega premera zlitinskih elementov
Table 4: Trap binding energy in dependance of atomic radius

Element	Atomski premer (nm)	Vezalna energija E_{vP} (kJ/mol)
Fe	0,1411	-
V	0,1489	-4,72
Mo	0,1550	-8,60
Ti	0,1615	-14,65
Nb	0,1625	-19,76



Slika 8: Vpliv atomskega premera prehodnih elementov na vrednost E_{vP}
Fig. 8: The influence of atomic radius of transition metals on E_{vP} value

Izračunane gostote pasti (**slika 7**) niso pravi pokazatelj za povečanje E_{vP}, če narašča njihov delež. Dejstvo je, da je pri manjšem izračunanem deležu pasti v primeru ternarne zlitine Fe-V-C, E_{vP} večja, kot pri npr. Fe-Nb-C zlitini, ki ima precej večjo gostoto, ali podobno v primeru Fe-Nb binarnega sistema. V prvem primeru lahko trdimo, da so VC_X-pasti veliko bolj privlačne za vodik, v drugem pa, da povzroča sicer manjše število substitucijsko raztopljenega niobija z večjim atomskim premerom mnoge dodatne pasti v obliki dislokacij v deformiranih conah, kar v izračunu ni zajeto. Gostota pasti je torej lahko le pokazatelj, na osnovi katerega lahko domnevamo o moči pasti.

3. Sklepi

To raziskovalno delo je povezano z raziskavami vpliva različnih pasti, ki jih tvorijo bodisi substitucijsko raztopljeni prehodni elementi IV. in V. skupine periodnega sistema (Nb, V, Ti in Mo), bodisi njihovi karbidi, ki imajo pomembno vlogo pri učvrščanju matrice (povečanje mehanskih lastnosti) po termomehanski obdelavi. Pasti so neposredno povezane s procesi vodičenja, katerih kinetika je odvisna od vezalne energije pasti in njihove energije aktivacije.

Z metodo permeacije, ki omogoča določevanje difuzijske konstante, je bilo ugotovljeno, da imata Fe-V-C in Fe-Nb najdaljši časovni zaostanek pri temperaturni kombinaciji 298 K in 323 K. To pomeni, da lahko pri obeh zlitinah pričakujemo največjo aktivacijsko in vezalno energijo pasti v obliki VC_X-karbidov oz. substitucijsko raztopljenih Nb-atomov. Dodatno je možno skleniti, da karbidi ali substitucijsko raztopljeni atomi prehodnih elementov znatno znižujejo permeabilnost kovine za vodik v vseh sistemih, torej povečujejo topnost vodika v kovini, pri čemer pa je tovrstni vpliv VC_X in Nb dominanten.

Iz difuzijskih konstant izračunane E_{vP} in E_{aP} pasti potrjujejo predpostavko, da obstajajo znatne razlike pri obeh energijah. V ternarnih sistemih Fe-Me-C ima NbC_X-karbid najmanjšo E_{vP} za vodik (-2,42 kJ/mol). To ne omogoča koncentracije tiste kritične količine H-atomov v njegovi okolici, s katerimi bi po različnih mehanizmih delovanja vodika lahko prišlo do nukleacije mikrorazpok, s koalescenco teh pa do makrorazpok. Mnogi raziskovalci so potrdili, da vodik dejansko povzroča nukleacijo mikropraznin na vmesni površini karbid-matrica. Ta, isti karbid ima tudi najmanjšo E_{aP} (16, 12 kJ/mol), kar pomeni, da se že vezani vodik lahko hitro iztrga iz objema pasti, od koder lahko hitro migrira v urejeno kristalno mrežo in od tod ven iz kovine.

Največjo energijo interakcije med pastjo in vodikom ima VC_X karbid (E_{vP} = -18,10 kJ/mol, E_{aP} = 29,68 kJ/mol), zato je NIOVAL 47 jeklo, ki je legirano z vanadijem, tudi tako neobstojno v okoljih, kjer je možnost migracije atomskega vodika v kovino.

Če V-karbidi kažejo največjo energijo interakcije med njimi in absorbiranimi H-atomi, je v binarnem sistemu vanadij past z najmanjšo E_{vP} (-4,72 kJ/mol, E_{aP} = 18,38 kJ/mol), največjo E_{vP} pa ima presenetljivo Nb (-19,76 kJ/mol, E_{aP} = 33,21 kJ/mol).

Zanimiva je ugotovitev, da z naraščanjem atomskega premera, od najmanjšega za vanadij, raste E_{vP} proti elementu z največjim premerom, tj. proti niobiju.

Izdelava jekla, odpornega proti vodikovi krhkosti, je torej možna z legiranjem z niobijem pa tudi molibdenom in titanom, prebitki nekaterih prehodnih elementov, ki niso vezani v karbid pa so škodljivi.

4. Literatura

[1] L. Vehovar: Korozija kovin in korozijsko preskušanje, Samozaložba, Ljubljana 1991, 107-135

[2] M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski: Proceedings of the Royal Soc. Ser. A, 270, 1962, 1340, 90-102

[3] K. Kiuchi, R.B. McLellan: Perspectives in Hydrogen in Metals, Pergamon Press, 1986, 29-50

[4] H.I. Birnbaum in C.P. Flynn: Phys. Rev. Lett. 37, 1976, 25

[5] A. Seeger: Phys. Lett. A 58A, 1976, 137

[6] J.P. Hirth: Metall. Trans., 11A, June 1980, 865

[7] H.K. Birnbaum: Environment-Sensitive Fracture of Engineering Materials Conference Proceedings, Chicago Oct. 24-26 1977, 330

[8] A. McNabb, P.K. Foster: Trans. Am. Inst. Min. Engrs 227, 1963, 227

[9] L. Vehovar: Korozija kovin in korozijsko preskušanje, Samozaložba, Ljubljana 1991, 28-30

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.

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 313-317

Vpliv dodatka Al-Ti-B na mikrostrukturo zlitine AlMgSi0,5

The Influence of Al-Ti-B Additive on the Microsructure of AlMgSi0.5 Alloy

A. Smolej[1], Oddelek za materiale in metalurgijo, NTF, Univerza v Ljubljani
P. Panzalović, TALUM, Kidričevo
M. Jelen, IMPOL, Slovenska Bistrica

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Članek obravanava vpliv različnih dodanih količin predzlitine AlTi5B1 in kontaktnih časov na velikost kristalnih zrn v zlitini AlMgSi0,5. Optimalne dodane količine predzlitine za nastanek drobnozrnate mikrostrukture so v mejah 0,8-1,2 kg AlTi5B1/1 t taline. Velikost kristalnih zrn se spreminja s kontaktnimi časi; učinkovitost AlTi5B1 se zmanjša po približno 80 minutah po dodatku AlTi5B1 v talino. Preizkusi so bili narejeni v laboratorijskih in industrijskih razmerah. Cenejši laboratorijski preizkusi omogočajo dovolj zanesljivo določevanje parametrov modificiranja zlitine AlMgSi0,5 z AlTi5B1.

Ključne besede: zmanjševanje zrn, AlMgSi0,5, AlTi5B1

The paper deals with the influence of various additives AlTi5B1 and holding times on the grain size in the AlMgSi0.5 alloy. The optimal added quantities needed for the formation of fine grained microstructure are between 0.8 and 1.2 kg AlTi5B1 per tone. The grain size changed with holding times; the efficiency of AlTi5B1 was reduced approximately 80 minutes after the master alloy was added into the melt. The experiments were made in laboratory and industrial conditions. The cheaper laboratory experiments enable to determine the grain-refining parameters for AlMgSi0.5 true enough in the comparison to industrial experiments.

Key words: grain refining, AlMgSi0.5 alloy, AlTi5B1 master alloy

1 Uvod

Titan in bor dodajamo v taline aluminija in aluminijevih zlitin z namenom, da nastane v polkontinuirno ulitih bramah in drogovih drobnozrnata mikrostruktura[1-8]. Oba elementa dodajamo v obliki predzlitin vrste Al-Ti-B z različnimi masnimi razmerji Ti : B[9,10]. Titan in bor sta v predzlitinah v obliki intermetalnih spojin Al_3Ti in TiB_2. Mehanizem nukleacije v talini kot posledica dodatkov Al-Ti-B še ni popolnoma pojasnjen. Najpogosteje navajajo teorijo, ki temelji na peritektični reakciji med talino in spojino Al_3Ti[1,6,11-12]. Ne glede na vlogo Al_3Ti, TiB_2, $(AlTi)_xB_y$, ali celo Ti - karbidov pri procesih nukleacije in strjevanja, ti delci dodatno ne smejo vplivati na kvaliteto valjanih ali iztiskovanih polizdelkov. Trdi, netopni delci na osnovi bora morajo biti v drobni obliki porazdeljeni v matrici. Prisotnost teh delcev z velikostjo nad 5 μm je v mnogih primerih zelo škodljiva[4]. Ustrezna mikrostruktura in tehnološke lastnosti polizdelkov so zato odvisne od optimalnih količin dodanih predzlitin Al-Ti-B, ki so značilne za tehnični aluminij z različnimi čistočami, kakor tudi za posamezne aluminijeve zlitine[7]. Učinek predzlitin vrste Al-Ti-B na zmanjšanje kristalnih zrn je poleg količine in sestave osnovnega materiala odvisen tudi od temperature taline, načina dodajanja predzlitine, kontaktnega časa, hitrosti ulivanja in strjevanja. Vplivi dodatkov Al-Ti-B in naštetih parametrov na velikost kristalnih zrn so bili obsežno raziskani predvsem za tehnični aluminij[1-12]. Čeprav se te predzlitine že dolgo uporabljajo v industrijski praksi, pa obstajajo še vedno problemi z optimalnimi pogoji ulivanja in količinami dodanih predzlitin. Slednje velja predvsem za aluminijeve zlitine.

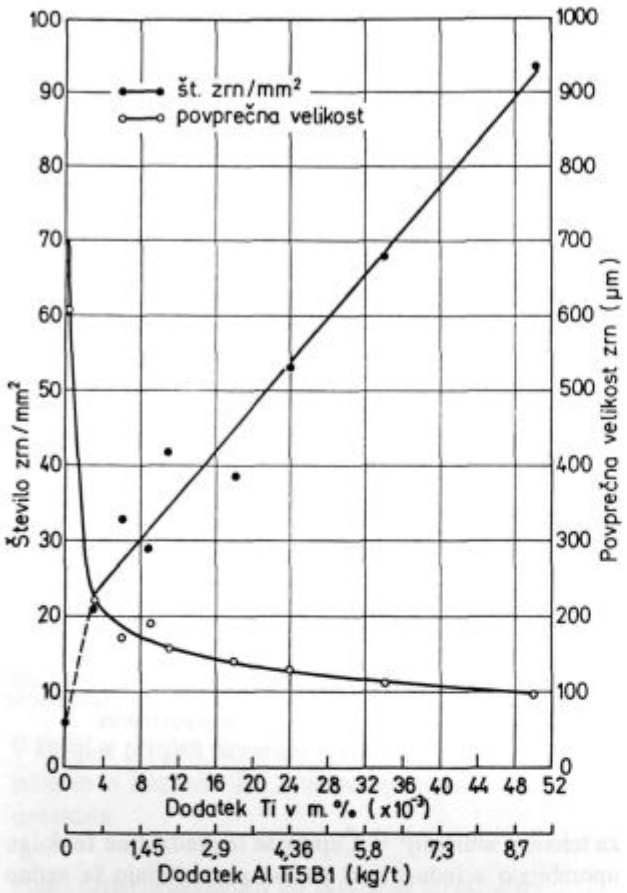
To delo obravnava s praktičnega vidika vpliv različnih dodanih količin predzlitine AlTi5B1 in kontaktnih časov na velikost kristalnih zrn zlitine AlMgSi0,5. Ta zlitina se veliko uporablja za iztiskovanje različnih profilov, palic in cevi. Preizkusi so bili narejeni v laboratorijskih in industrijskih razmerah in ne zajemajo teoretične obravnave procesov nukleacije.

2 Eksperimentalno delo

Vpliv različnih količin AlTi5B1 in kontaktnih časov na velikost kristalnih zrn v zlitini AlMgSi0,5 je bil določen s tremi eksperimentalnimi postopki:

Postopek 1: Zlitina AlMgSi0,5 (0,42 m.% Si, 0,15 m.% Fe, 0,45 m.% Mg, 0,007 m.% Ti) z vsakokratno maso 1500 g je bila staljena v srednjefrekvenčni indukcijski peči. Predzlitina AlTi5B1 (5,5 m.% Ti, 1,1 m.% B) v obliki ingota je bila dodana v talino 20 minut pred ulivanjem v laboratorijsko kokilo. Dodane količine so ustrezale nominalnemu povečanju titana v zlitini od 0,004 do 0,2 m.%. Dejanske vsebnosti titana so v povprečju odstopale za približno 12% od predvidene vsebnosti. Namen preizkusa je bil ugotovitev optimalnih količin AlTi5B1 za nastanek drobnozrnate mikrostrukture. Detajlni opis preizkusa je podan v predhodni objavi[7].

[1] Prof. dr. Anton SMOLEJ
NTF-OMM, Univerza v Ljubljani
Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana



Slika 1: Število zrn/mm² in povprečna velikost zrn v odvisnosti od vsebnosti dodanega titana oziroma količine predzlitine AlTi5B1 (ingot) v AlMgSi0,5. Rezultati veljajo za *postopek 1*

Figure 1: Number of grains per mm² and an average grain size in AlMgSi0.5 depending on the added Ti content, and the quantity of AlMgSi0.5 master alloy (ingot) respectively. The results are valid for experimental *procedure 1*

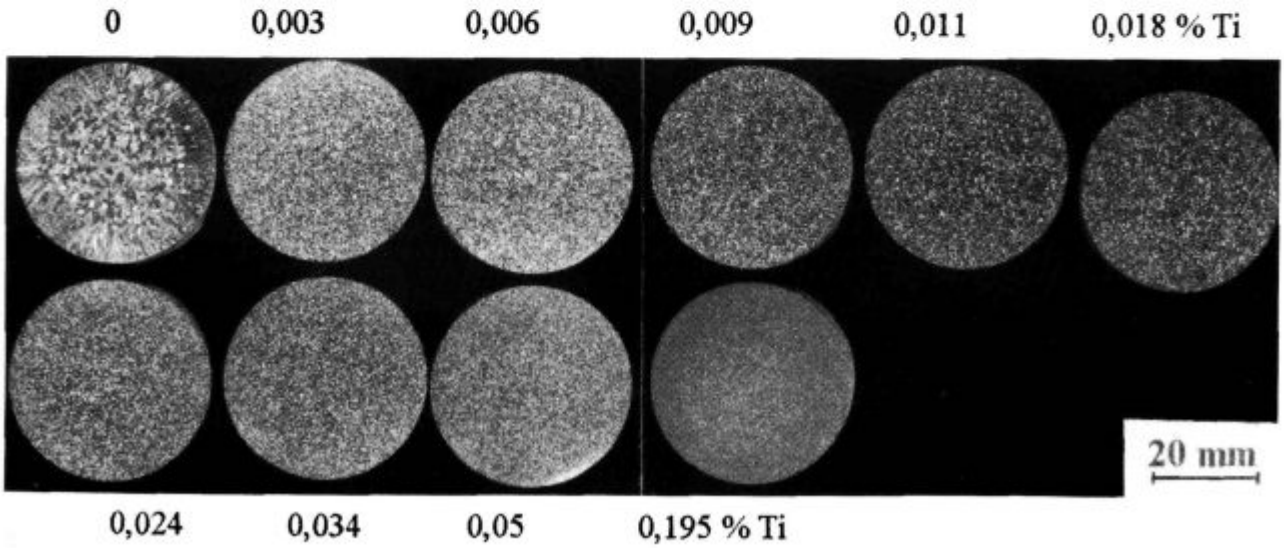
Postopek 2: Zlitina AlMgSi0,5 (0,46 m.% Si, 0,14 m.% Fe, 0,45 m.% Mg, 0,013 m.% Ti) je bila izdelana v industrijskih razmerah v livarni TALUM-a. Predzlitina AlTi5B1 v obliki žice in ingotov je bila dodana v talino s potapljanjeem v ulivni peči. Dodane količine so bile od 0,5 do 2 kg AlTi5B1/1 t taline. Kontaktni časi so bili do 265 minut. Taline so bile ulite po polkontinuirnem postopku v drogove s premerom 195 mm. Kvantitativana metalografska analiza kristalnih zrn je bila narejena na stalnih geometrijskih mestih ulitih drogov. Namen preizkusa je bil določitev dodanih količin predzlitine in kontaktnih časov na velikost kristalnih zrn pri dejanskih industrijskih razmerah ulivanja.

Postopek 3: Industrijsko izdelana talina je bila vzporedno ulita v laboratorijsko kokilo, ki je bila ogreta na 200°C. Vsako ulivanje je potekalo v trenutku, ko je bila odlita polovica dolžine droga. Namen preizkusa je bil, da se primerjalno ugotovi vpliv količine predzlitine in kontaktnih časov na velikost zrn pri laboratorijskih in dejanskih industrijskih razmerah.

3 Rezultati preiskav in diskusija

V zlitini AlMgSi0,5 nastanejo po *postopku 1* kristalna zrna z velikostjo pod 220 µm pri dodatku 0,55 kg AlTi5B1/ 1 tono taline, kar odgovarja povečani vsebnosti titana v zlitini za 0,003 m.% (**sliki 1 in 2**). Ta dodatek zmanjša povprečno velikost zrn za približno 3-krat (**Tabela 1**).

Pri industrijskih preizkusih so bili dodatki predzlitin v obliki žic in ingotov od 0,5 do 2,0 kg AlTi5B1/1 t taline. Te količine so bile izbrane na osnovi laboratorijskih preizkusov *(postopek 1)*, katerih rezultati so omogočili manjši obseg zahtevnejših industrijskih preizkusov. Na **sliki 3** so primerjalno prikazane povprečne



Slika 2: Makrostruktura ulitkov AlMgSi0,5 v odvisnosti od vsebnosti dodanega titana. Rezultati veljajo za *postopek 1*

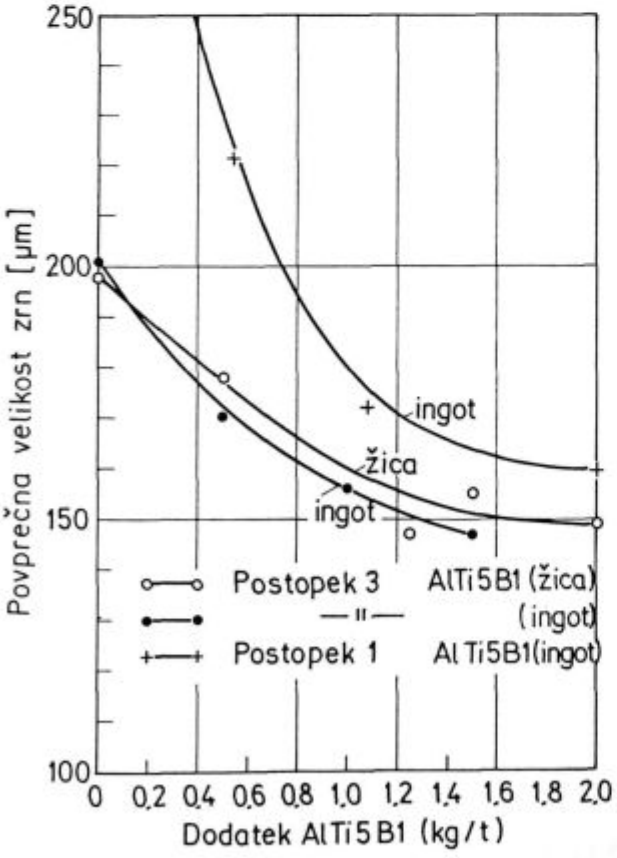
Figure 2: Microstructure of AlMgSi0.5 castings depending on the added Ti content. The results are valid for the experimental *procedure 1*

velikosti kristalnih zrn v odvisnosti od dodanih količin AlTi5B1 za *postopka 1 in 3*. Velikost kristalnih zrn se v vseh primerih najbolj zmanjša pri dodatkih do približno 1 kg AlTiB1/1 t taline. Poteki krivulj so podobni za oba postopka. Razlika v velikosti kristalnih zrn med obema postopkoma je posledica različnih vsebnosti titana v izhodnih preizkusnih zlitinah (*postopek 1*: 0,007 m.% Ti; *postopek 3*: 0,016 m.% Ti) in različnih temperaturah ulivanja (*postopek 1*: 720°C; *postopek 3*: 675°C). Največja potrebna količina za nastanek drobnih kristalnih zrn je 0,8 do 1,2 kg AlTi5B1/1 t taline, kar odgovarja povečani vsebnosti titana za 0,005 do 0,007 m.%. Nadaljnji dodatki neznatno vplivajo na zmanjšanje zrn.

Tabela 1: Nekatere vrednosti števila zrn/mm^2 in povprečnih velikosti zrn v odvisnosti od vsebnosti dodanega titana v AlMgSi0.5 *(postopek 1)*

Table 1: Some values of number of grains per mm^2, and of average grain size depending on the added Ti content in AlMgSi0.5 alloy

Ti m %	AlTi5B1 kg/1 t taline	Število zrn/mm^2	Velikost zrn µm
0,0	0,0	6	607
0,003	0,55	21	221
0,006	1,1	33	172

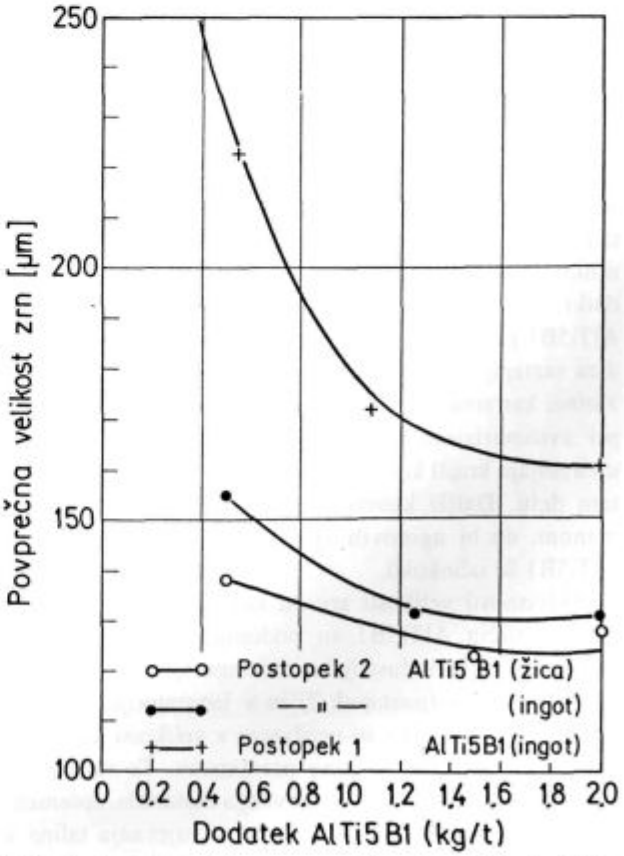


Slika 3: Povprečna velikost zrn zlitine AlMgSi0,5 v odvisnosti od dodanih količin AlTi5B1 za *postopka 1 in 3*

Figure 3: Average grain size in AlMgSi0.5 depending on the added AlTi5B1 quantities for the *procedures 1 and 3*

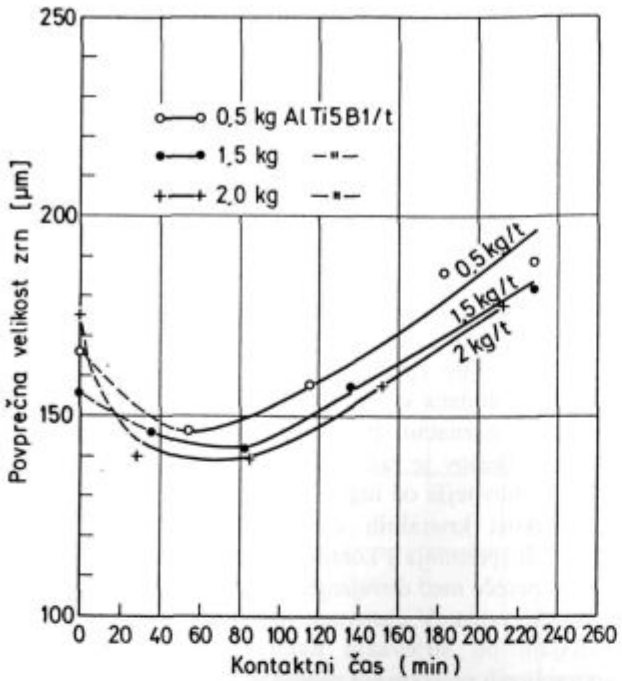
Vpliv dodatkov AlTi5B1 na velikost zrn v polkontinuirno ulitih drogovih je prikazan na **sliki 4**. Kristalna zrna se pri enakih dodanih količinah manjšajo na enak način kot pri laboratorijskih preizkusih. Velikost zrn v drogovih je manjša v primerjavi z laboratorijskimi ulitki zaradi drugačnih ulivnih pogojev in načinov strjevanja, ki se z laboratorijskimi preizkusi ne dajo simulirati. Pri tehničnem aluminiju je bilo merilo za oceno učinkovitosti modificiranja velikost zrn 220 µm[7]. Zrna zlitine, ki je bila izdelana v industrijskih razmerah, imajo to velikost že brez dodatkov AlTi5B1. Merilo za optimalno količino AlTi5B1 je bilo zato prevojno področje v krivulji velikost zrn - dodana količina AlTi5B1, kjer se zmanjšanje zrn začne neznatno spreminjati. Iz rezultatov industrijskih preizkusov je razvidno, da je predzlitina v obliki žice učinkovitejša od ingota (**Slika 4**).

Velikost kristalnih zrn se pri vseh preizkusnih razmerah spreminja s kontaktnim časom (**Slika 5**). To je čas, ki poteče med dovajanjem Al-Ti-B v talino in začetkom strjevanja. V časovnem intervalu 30 do 80 minut nastajajo po strjevanju najmanjša zrna, ki so pri uporabljenih preizkusnih razmerah velikostnega reda 140 µm. Po daljših kontaktnih časih nastajajo večja kristalna zrna pri vseh dodanih količinah predzlitine. Spremembe



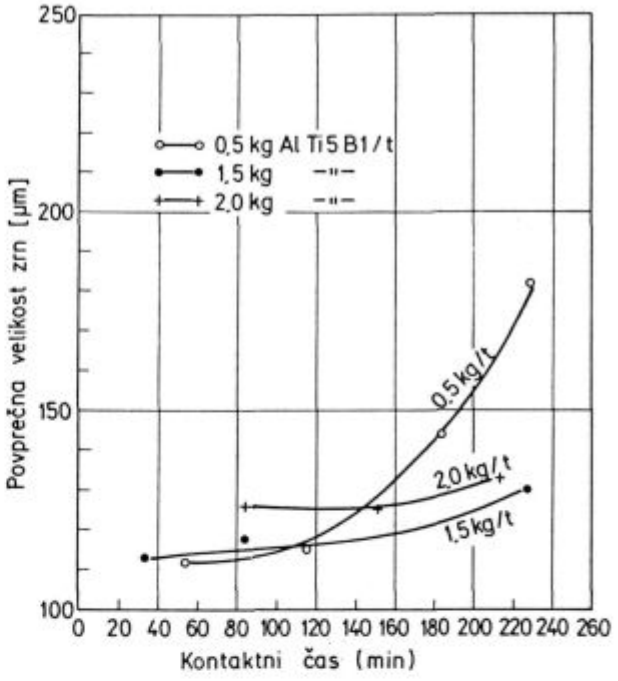
Slika 4: Povprečna velikost zrn v odvisnosti od dodanih količin AlTi5B1 v polkontinuirno ulitih drogovih AlMgSi0,5 *(postopek 2)* in laboratorijskih ulitkih *(postopek 1)*

Figure 4: Average grain size depending on the added quantities of AlTi5B1 into the DC cast logs of AlMgSi0.5 *(procedure 2)* and into laboratory castings *(procedure 1)*



Slika 5: Velikost zrn zlitine AlMgSi0,5 v odvisnosti od kontaktnih časov pri različnih dodanih količinah AlTi5B1 (žica). Preiskusi so bili narejeni z ulivanjem industrijsko izdelane taline v laboratorijsko kokilo *(postopek 3)*

Figure 5: Grain size in AlMgSi0.5 depending on the holding times at various added quantities of AlTi5B1 (wire). The experiments were made by casting of the industrially made melt into laboratory mold *(procedure 3)*



Slika 6: Velikost zrn zlitine AlMgSi0,5 v odvisnosti od kontaktnih časov pri različnih dodanih količinah AlTi5B1 (žica). Preiskusi so bili narejeni s polkontinuirnim ulivanjem taline v drogove *(postopek 2)*

Figure 6: Grain size in AlMgSi0.5 depending on the holding times at various added quantities of AlTi5B1 (wire). The experiments were made by DC casting industrially made melt into the logs *(procedure 2)*

velikosti zrn v odvisnosti od kontaktnih časov so v polkontinuirno ulitih drogovih podobne kot v laboratorijskih ulitkih. Kristalna zrna se večajo po 80 do 100 minutah. Naraščanje zrn je manj izrazito kot v laboratorijskih ulitkih, kar velja predvsem za preizkušance z večjimi dodatki AlTi5B1 (**slika 6**). Zmanjšanje učinkovitosti AlTi5B1 po daljših kontaktnih časih je domnevno posledica raztapljanja titanovih intermetalnih delcev iz predzlitine, kar zmanjša število heterogenih kali. V praksi se pri avtomatiziranem potapljanju predzlitine v talino uporabljajo krajši kontaktni časi, kot so bili uporabljeni v tem delu. Daljši kontaktni časi so bili izbrani z namenom, da bi ugotovili zgornjo časovno mejo, ko je AlTi5B1 še učinkovit.

Odvisnosti velikosti zrn od kontaktnih časov in dodanih količin AlTi5B1 so podobne za laboratorijsko *(postopek 1)* in industrijsko izdelane taline, ki so bile ulite v drogove *(postopek 2)* in v laboratorijsko kokilo *(postopek 3)*. Razlike so predvsem v velikosti kristalnih zrn za posamezne skupine preizkusov. Te razlike so posledica različnih sestav osnovnega materiala, spremenljivih ulivnih parametrov in načinov strjevanja taline v laboratorijski kokili in industrijski kokili - kristalizatorju. Simulacija taljenja, modificiranja, ulivanja in strjevanja v laboratorijskih razmerah omogoča dovolj zanesljivo določevanje parametrov modificiranja za nastanek optimalne mikrostrukture zlitine AlMgSi0,5 in tudi drugih zlitin v primerjavi s preizkusi modificiranja v industrijskih razmerah, ki so dragi in dolgotrajni.

4 Sklepi

Določen je bil vpliv dodatkov AlTi5B1 in kontaktnih časov na mikrostrukturo zlitine AlMgSi0,5 pri laboratorijskih in industrijskih razmerah dela. Glavni rezultati preiskave so naslednji:

1. Velikost kristalnih zrn v zlitini se učinkovito zmanjšuje le do dodatka približno 1 kg AlTi5B1/1 t taline.
2. Velikost kristalnih zrn se spreminja s kontaktnimi časi. Kristalna zrna naraščajo po kontaktnih časih, ki so daljši od 80 minut.
3. Odvisnosti velikosti kristalnih zrn od dodanih količin AlTi5B1 in kontaktnih časov so podobne za laboratorijsko in polkontinuirno ulito zlitino. Simulacija modificiranja pri laboratorijskih razmerah omogoča dovolj zanesljivo določanje parametrov modificiranja za nastanek optimalne mikrostrukture zlitine AlMgSi0,5 in tudi drugih aluminijevih zlitin.

5 Literatura

[1] G. P. Jones, J. Pearson: Factors affecting the grain-refinement of aluminium using titanium and boron additives, *Metallurgical Transactions*, 7B, 1976, 223-234

[2] J. Pearson, M. E. J. Birch: Effect of the titanium : boron ratio on the efficiency of aluminium grain-refining alloys, *Journal of Metals*, 31, 1979, 11, 27-31
[3] L. Backerud: How does a good grain refiner work?, *Light Metal Age*, oktober 1983, 6-12
[4] E. Lossack: Einsatz von AlTiB-Vorlegirungen zur Al-Kornfeinung und damit verbundene Qualitaetskontrollen, *Erzmetall*, 30, 1977, 6, 243-247
[5] A. Banerji, W. Reif: Present Situation of grain refinement and its effect on the product quality, *Metall*, 41, 1987, 4, 393-398
[6] A. J. Cornish: The influence of boron on the mechanism of grain refinement in dilute aluminium-titanium alloys, *Metal Science*, 19, 1975, 477-484
[7] A. Smolej, P. Panzalović, M. Jelen: Vpliv dodatkov Al-Ti-B in pogojev ulivanja na velikost kristalnih zrn aluminija, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 30, 1996, 3-4, 255-258
[8] I. M. Mahrla, A. Banerji: Al - Gefügeoptimierung mit Kornfeinungsmitteln beim Bandgiessverfahren, *Metall*, 50, 1996, 10, 636-642
[9] F. R. Mollard, W. G. Lidman, J. C. Bailey: Systematic selection of optimum grain refiner in the aluminium cast snop, *Technical infosheet*, N. V. Kawecki Billiton Metaalindustrie, Arnhem, Nizozemska
[10] M. J. Vader, J. Noordegraaf, E. Klein Nagelvoort: Interrelations between aluminium grain refining by means of aluminium titanium boron alloys and the number of growth centers, *Kawecki-Billiton Master Alloys N. V. Arnhem*, Nizozemska, str. 1-10
[11] I. J. Polmear: *Light alloys*, Arnold, London, 1995
[12] L. Arnberg, L. Backerud, H. Klang: Grain refinement of aluminum I, 2, 3, *Metals Technology*, 9, Part 1, 1982, 1-17

slovenske železarne

ŽELEZARNA JESENICE

ACRONI



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



SŽ ŽJ ACRONI d.o.o. Cesta železarjev 8, 4270 Jesenice, tel. centrala: +386 64 861-441,
tel. direktor: 861-443, tel. komerciala: 861-474, fax: 861-379, telex: 37219 ZELJSN SI

Slovenija

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 319-326

Vpliv mikrostrukture aluminijevih zlitin s silicijem na hrapavost površine po finem struženju

Effects of the Microstructure of Aluminium Alloys with Silicon on Surface Roughness after Fine Turning

J. Grum[1], Fakulteta za strojništvo, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Aluminijeve zlitine se lahko uporabljajo v litem hladno utrjenem oziroma toplotno obdelanem stanju. Glede na spoznanje, da se večina izdelkov iz neželeznih zlitin po mehanski obdelavi vgradi v sklop, je potrebno pri izbiri obdelovalnih razmer in geometrije orodja upoštevati mikrostrukturno stanje zlitine. V delu bo prikazano vedenje podevtektične, evtektične in nadevtektične zlitine aluminija s silicijem, kot tudi vpliv le teh, dodatno legiranih z različnimi elementi. Na osnovi poznavanja mikrostrukturnih sestavin smo po finem struženju ugotovili izrazite vplive mikrostrukture na nastanek hrapavosti površine. Z linearno diskriminantno funkcijo nam je uspelo vnaprej napovedati pričakovano hrapavost površine, če smo poznali kemično sestavo zlitine.

Ključne besede: fino struženje, aluminijeve zlitine, mikrostrukturna analiza, linearna ločevalna funkcija, klasifikacija vzorcev

Aluminium alloys can be used in a cast work, hardened or heat treated condition. Considering the facts that most products made from non-ferrous alloys are built into assemblies after their treatment, it is necessary that the microstructure condition of the alloy is considered prior to selecting the machining conditions and tool geometry. In the contribution the behaviour of the subeutectic, eutectic and supereutectic Al-alloys with silicon as well as the effects of additional alloying with different alloying elements is investigated. On the basis of judgment about microstructural components, after fine-turning notable influences of the microstructure on the occurrence of surface roughness could be found. A linear discriminating function was successfully used for predicting the expected surface roughness given that the chemical composition of the alloy was known.

Key Words: fine turning, aluminium alloys, microstructure analysis, linear discriminating function, pattern classification

1 Uvod

V inženirski praksi se pogosto uporabljajo aluminijeve zlitine za dele, ki se po mehanski obdelavi vgradijo v funkcionalne sklope. Zato se zanje pogosto postavljajo zahteve po kvaliteti površine in površinske plasti, ki jo opišemo kot integriteto površine. Cilj tega dela je bil opredeliti spremembe na površini in v tanki površinski plasti obdelovanca v odvisnosti od hrapavosti površine. Podevtektične in evtektične aluminijeve zlitine s silicijem vsebujejo trdno raztopino in fini evtektik. Pri mehanski obdelavi, kot je tudi fino struženje, pride zaradi različnih mikrostrukturnih sestavin do različnih učinkov v strižni coni, ki vplivajo na kvaliteto površine in na stanje materiala v površinski plasti. Jasim in Dwarakadasa[1] sta študirala tribološke razmere za številne aluminijeve zlitine s silicijem pri suhih drsnih razmerah. Tribološke raziskave so bile opravljene na univerzalni napravi s preizkuševalnim parom materiala v obliki valjčka in diska pri različnih normalnih silah. V razpravi so podane različne analize mikrostrukturnih sprememb v tanki površinski plasti z optično in elektronsko mikroskopijo. Bialo in soavtorji[2] so študirali sintrane zlitine aluminija s silicijem pri tribološkem kontaktu z oscilirajočo obrementvijo. Analizirali so tudi zlitine aluminija in silicija z dodatki bakra in železa pri oscilirajoči obrementivi. Rezultati so pokazali, da sega poškodba površinske plasti do globine, ki ustreza povprečni velikosti silicijevih kristalov. Zanimive so raziskave Havisa in soavtorjev[3], ki so obdelovali z abrazivnimi delci različne aluminijeve zlitine s silicijem. Glede na velikost teh delcev, ki so s svojo kinetično energijo oblikovali površino, so z mikromehanskim modelom opisali stanje površine in površinske plasti. Dokazali so, da lahko glede na obdelovalne razmere določijo velikost kraterjev na površini pri nepomembnih mikrostrukturnih spremembah v površinski plasti. Nadaljnje tribološke razmere so potrdile, da izjemno dobro kvaliteto površine, brez mikrostrukturnih sprememb v površinski plasti, zagotavljajo dobre obratovalne razmere tako površinsko obdelanih delov. V zadnjem času pa so raziskave usmerjene na primerjavo obdelovalnosti različnih vrst kompo-zitov na osnovi aluminija s talilno pridobljenimi aluminijevimi zlitinami s silicijem. Raziskujejo tudi vedenje različnih kompozitnih gradiv na osnovi aluminija v paru z različnimi vrstami jekel. Tako sta avtorja Wilson in Alpas[4] raziskovala tribološke razmere v paru aluminijeve zlitine oziroma s kompoziti z aluminijevo matico v proti paru s površinsko kaljenimi jekli pri povišanih temperaturah. Skarma in Rajan[5] sta raziskovala različne zlitine aluminija s silicijem z dodatki 4 - 16% svinca z namenom, da preverita drsne lastnosti pri delno mazanem in suhem kontaktu. Vložki dispergiranega svinca v evtektični zlitini omogočajo polirni efekt tako pri mehanski obdelavi ležaja kot tudi v obratovalnih razmerah. Leskovar in Grum[6] sta opisala metalurške vidike obdelave kovinskih materialov, kjer sta glede na definicijo obdelovalnosti materialov prikazala lastne in tudi tuje raziskave s poudarkom na mikrostrukturnih vplivih. Avtorja

[1] Dr. Janez GRUM, redni profesor
Fakulteta za strojništvo
Aškerčeva 6, 1000 Ljubljana

Queener in Mitchel[7] pa sta raziskovala obdelovalnost pri vrtanju aluminijevih zlitin "380" za litje z 8,5% Si, 3,5% Cu z različnimi deleži železa pri uporabi modifikatorja. Koenig in Erinski[8] sta ugotavljala obdelovalnost številnih zlitin s silicijem v litem stanju z modifikacijo ali brez nje, nekatere izmed njih pa so bile še dodatno toplotno obdelane. Vplive mikrostrukture na nastanek hrapavosti površine pri različnih zlitinah aluminija s silicijem je opisal J. Grum[9,10]. Medsebojna odvisnost je opisana med interceptnimi dolžinami trdne raztopine in velikostjo srednje aritmetične hrapavosti obdelane površine po finem struženju. O obdelovalnosti siluminov v različnih razmerah sta poročala tudi Grum in Kisin[11-13]. Rezultati študija obdelovalnosti izhajajo iz velikosti statične in dinamične glavne rezalne sile v različnih obdelovalnih razmerah s ciljem optimizacije procesa z vidika integritete površine materiala orodja in obdelovanca.

2 Eksperimentalna zasnova

2.1 Material

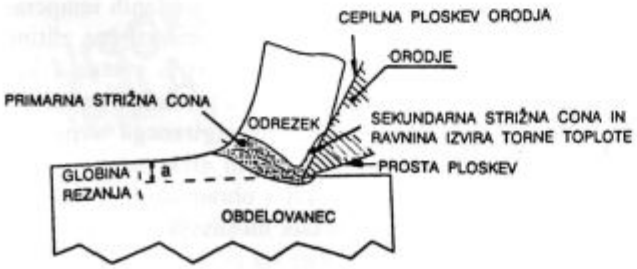
Za raziskavo mikrostrukturnih vplivov na hrapavost površine smo izbrali zlitine aluminija s silicijem, ki imajo mehko trdno raztopinsko osnovo z vstavljenimi trdimi kristali silicija. Te zlitine so zaradi mikrostrukture zelo specifične pri finem struženju, saj se mehka osnova pri tem procesu v strižni coni reže in gnete, medtem ko trdi silicijevi kristali le drobijo. Na **sliki 1** je prikazano fino struženje, ko se ločuje odrezek od obdelovanca preko tako imenovane strižne ravnine. V njeni okolici nastane v odrezku primarna strižna cona, ki se spreminja po velikosti oziroma po stopnji utrditve materiala. Vpliv primarne strižne cone se lahko zaradi trdnosti materiala in njegove meje tečenja prenese tudi v površinsko plast obdelovanca. Sekundarna strižna cona nastane na spodnji strani odrezka zaradi normalne sile rezanja na orodje in zaradi tečenja odrezka po njegovi cepilni ploskvi. Stiskanje in krčenje materiala v primarni in sekundarni strižni coni kumulativno vplivata na nastanek hrapavosti površine, na utrditev materiala v površinski plasti obdelovanca in na mikrostrukturne spremembe. Kontaktna površina med cepilno ploskvijo orodja in nastajajočim odrezkom predstavlja ravnino tornega toplotnega izvira, ki lahko zaradi hitrega prenosa toplote v hladen material povzroča omehčanje površinske plasti obdelovanca. Posledice velikih pritiskov na kontaktni površini med odrezkom in orodjem so hladni navari materiala obdelovanca na cepilni ploskvi orodja. Hladno navarjeni material se postopno nalaga na cepilni ploskvi orodja, tako da je dolžina oziroma velikost nalepka vse večja in v določenem trenutku celo zajame radij noža. Zaradi hladnega navarjanja materiala se spreminjata geometrija orodja in oblika oziroma velikost primarne in sekundarne strižne cone.

Učinke nastale primarne in sekundarne strižne cone in nalepljanja materiala na cepilno ploskev orodja lahko zaznamo s spremembo hrapavosti površine. Vplive na njen nastanek lahko razvrstimo v tri skupine:

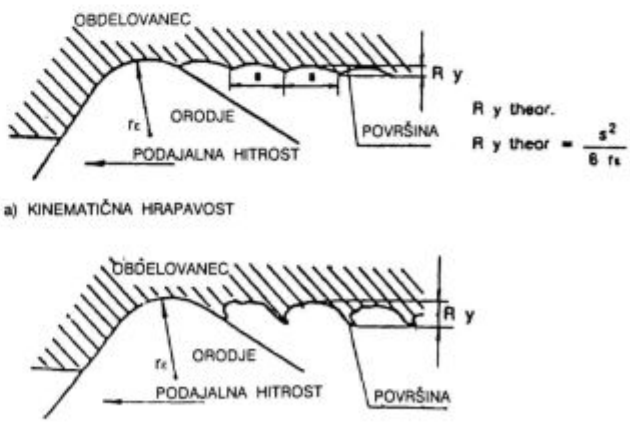
- kinematična hrapavost, ki je odvisna od relativnega gibanja orodja in obdelovanca ter od oblike konice orodja
- primarna hrapavost površine, ki nastane zaradi ločevanja odrezka od obdelovanca in jo dodamo k kinematični hrapavosti
- vplivi vibracij med orodjem in obdelovancem, vplivi tečenja materiala v površinski plasti obdelovanca neposredno za orodjem.

Glede na poznano geometrijo orodja ter relativno gibanje med orodjem in obdelovancem lahko izračunamo kinematično hrapavost. Mikroplastične in mikroelastične deformacije v površinski plasti obdelovanca ter dinamične razmere med orodjem in obdelovancem povzročajo, da se dejanska hrapavost površine močno razlikuje od teoretične (**slika 2**).

Raziskovali smo aluminijeve zlitine s silicijem, in sicer: AlSi5, AlSi12, AlSi20 in AlSi12 CuNiMg aluminijeva zlitina, dodatno legirano s Cu, Ni in Mg. Pripravo vzorcev za metalografsko analizo na optičnem mikroskopu smo opravili na Struersovi napravi ABRAMIN z mikroprocesorskim vodenjem brušenja in poliranja. Kot jedkalno sredstvo smo uporabili 5% vodno raztopino HF.



Slika 1: Razmere pri finem struženju v strižni coni
Figure 1: Circumstances in fine turning in shear zone



Slika 2: Teoretična in dejanska hrapavost površine po finem struženju
Figure 2: Theoretical and practical surface roughness in the fine turning

Mikrostrukturno stanje smo analizirali v litem stanju in po finem struženju. Sestava mikrostrukture pri obravnavanih zlitinah je bila naslednja:

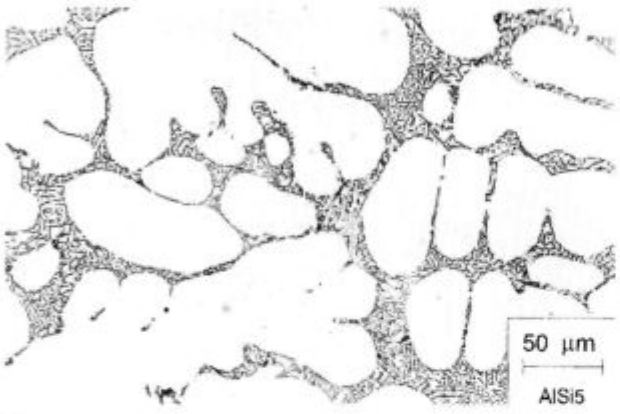
- trdna raztopina
- evtektik iz trdne raztopine in iglic ali lamel silicija
- trdi, krhki in veliki kristali primarnega silicija
- intermetalne spojine v zlitini netopnih ali malotopnih elementov.

V **tabeli 1** sta prikazani kemična sestava in trdota po Brinellu za posamezne vrste obravnavanih aluminijevih zlitin. Trdota aluminijevih zlitin s silicijem je med 53 in 66 HB, v aluminijevi zlitini AlSi12 CuNiMg pa 104HB, torej znatno večja.

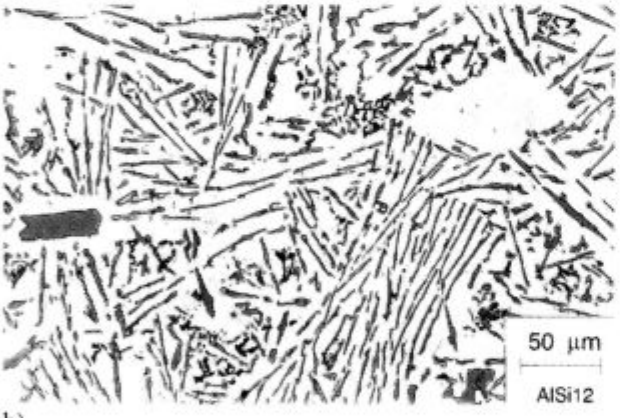
Tabela 1: Kemična sestava in trdota analiziranih zlitin
Table 1: Chemical composition and hardness of investigated alloys

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

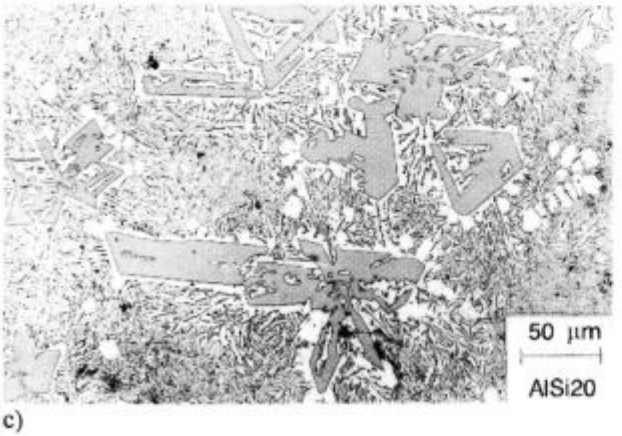
Na **sliki 3** so prikazani mikrostrukturni posnetki za zlitine AlSi5, AlSi12 in AlSi20 pri 100-kratni povečavi.



a)



b)



c)

Slika 3: Mikrostrukture aluminijevih zlitin s silicijem, pov. 100x
a) AlSi 5 b) AlSi12 c) AlSi20
Figure 3: Microstructure of aluminium silicon alloys, Mag. 100x

2.2 Obdelovalne razmere pri finem struženju

Geometrija orodja je bila določena na osnovi zbranih podatkov v strokovni literaturi[7,8,6] in po preverjanju s finim struženjem zlitin. Preizkuse struženja smo opravili z ostrim orodjem brez obrabe na prosti in cepilni ploskvi z naslednjo geometrijo orodja iz karbidne trdine ISO 210 (SPUN 120308 D12):

- prosti kot $\alpha = 5°$
- cepilni kot $\gamma = 6°$
- nastavni kot $\chi = 75°$
- kot konice $\varepsilon = 90°$
- radij konice $r = 0{,}8$ mm

Ključni pomen pri finem struženju je zagotoviti fino obdelano površino brez poškodb in nalepkov s čim manjšo kinematično hrapavostjo. Fino oziroma gladko površino lahko dosežemo pri izjemno visokih rezalnih hitrostih in zelo majhnih pomikih oziroma globinah rezanja. Seveda pa je potrebno izbrati globino rezanja večjo od kritične, da ne prihaja do odrivanja noža in s tem do tlačenja obdelovanca. Posledica tega je večje odstopanje v ovalnosti, kar pa moramo pri finem struženju prav tako preprečiti. Ob upoštevanju navedenih dejstev smo izbrali pri dani geometriji orodja obdelovalne razmere podane v **tabeli 2.**

Tabela 2: Obdelovalne razmere po finem struženju
Table 2: Machining conditions in fine turning

Pogoji finega struženja Machining conditions in fine turning				
Hitrost finega struženja Fine turning velocity	v(mm/s)	20		
Podajalna hitrost Feed rate	f(mm/vrt)	0,08	0,016	0,032
Globina rezanja Cutting depth	α(mm)	0,025	0,05	0,1

3 Eksperimentalni rezultati

3.1 Procesi v obdelovancu pri finem struženju

Na površini obdelovanca prihaja do neposrednega vpliva rezalnega orodja in s tem povezanega spreminjanja morfologije in geometrije sestavin mikrostrukture. Stanje površine in površinske plasti je odvisno od

procesov v obdelovancu v neposredni bližni rezalne cone, in sicer:

- rezanje obdelovanca
- mikroplastična deformacija trdne raztopine
- nalepljanje trdne raztopine na cepilno ploskev orodja
- prehod nalepljenega materiala iz cepilne ploskve orodja na površino obdelovanca
- nalepljeni material, ki prehaja od cepilne ploskve orodja je utrjen in po prehodu na obdelovanec povzroča dodatno utrditev trde raztopine, in sicer na tistem mestu, kjer je obstal kot nalepek na obdelovancu
- drobljenje evtektičnega in primarnega silicija
- vgnetenje zdrobljenih delcev (trdih) silicijevih kristalov v mehko osnovo (trdna raztopina), kar dodatno prispeva k utrditvi mehke osnove.

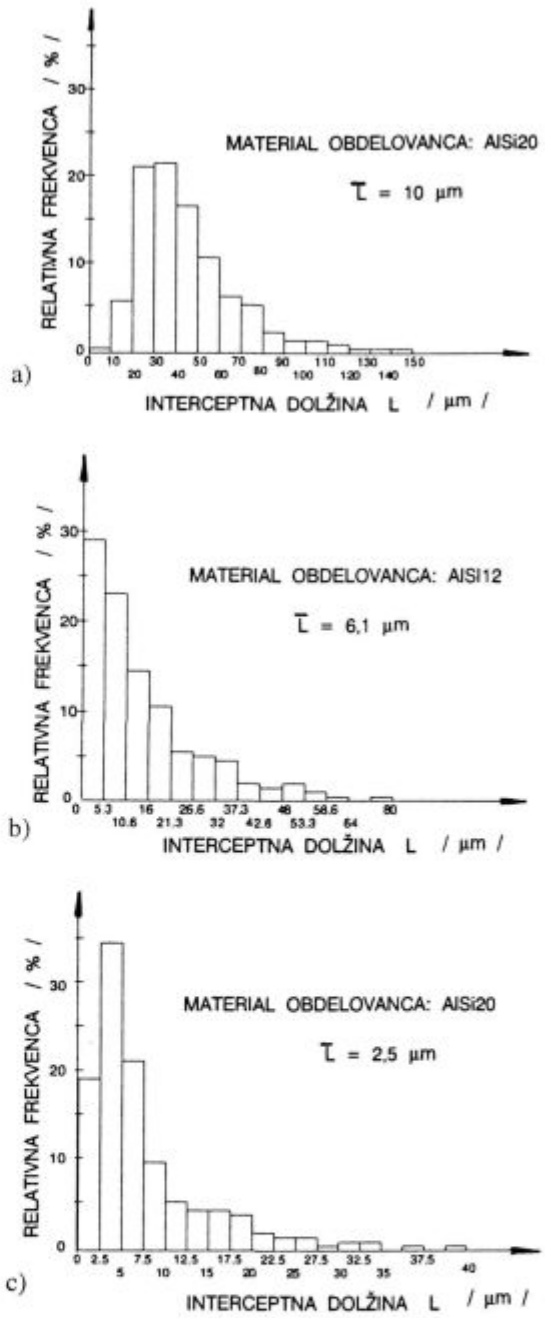
3.2 Mikrostruktura v površinski plasti obdelovanca po finem struženju

Mikrostrukturne spremembe, ki jih dobimo v posameznih zlitinah, se med seboj močno razlikujejo po velikosti in obliki. Trdna raztopina aluminija in silicija ima mehko osnovo in ima po litju obliko dendritov. Evtektik je zelo fin in je sestavljen iz trdne raztopine in iglic silicija, grobih kristalov primarnega silicija in iz zelo fine intermetalne spojine: Al_3Ni, AlCuMgSi, AlFeSiMg in Al_6CuNi.

Glede na morfologijo posameznih mikrostrukturnih faz in njihovo vedenje med finim struženjem smo izbrali za kvantitativno analizo linijsko metodo, s katero smo ugotovili porazdelitev interceptnih dolžin v trdni raztopini.

Na **sliki 4** je prikazana porazdelitev interceptnih dolžin trdne raztopine za posamezne aluminijeve zlitine z različnimi deleži silicija po finem struženju. Iz diagramov lahko ugotovimo, da se te dolžine močno spreminjajo glede na delež silicija oziroma vrsto posameznih faz. Pri analizi smo se omejili le na velikost trdne raztopine, ki jih zaznamuje velikost interceptnih dolžin. Največja je okoli 150 µm. V zlitini AlSi12, kjer prevladuje evtektik, dobimo povprečno interceptno dolžino okoli 16 µm, medtem ko je največja okoli 80 µm. V nadevtektični zlitini AlSi20 je povprečna interceptna dolžina okoli 20 µm in največja pri trdni raztopini okoli 40 µm.

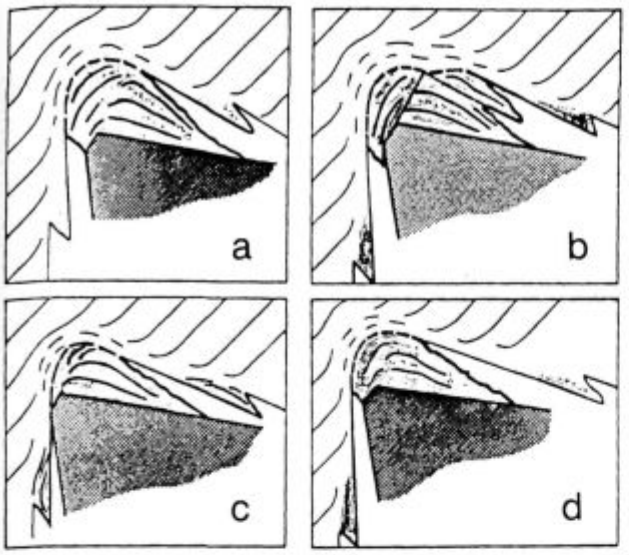
Mikrostruktura v površinski plasti se spremeni zaradi rezanja in mikroplastične deformacije obdelovanca pri finem struženju. Ker med finim struženjem ne prihaja do spremembe velikosti delcev silicija v evtektiku, pomeni, da vse spremembe v mikrostrukturi potekajo preko mehke osnove. Trdi evtektični silicij se premešča v trdni raztopini. Tako se evtektični silicij zbližuje in se zmanjšujejo razdalje med trdimi delci. Posledica premeščanja evtektičnega silicija je zmanjševanje interceptnih dolžin v trdni raztopini, kar vpliva na povečanje trdote zlitine v površinski plasti. Drug pojav, ki prispeva k povečevanju



Slika 4: Porazdelitev interceptnih dolžin v trdni raztopini
a) AlSi5 b) AlSi12 c) AlSi20

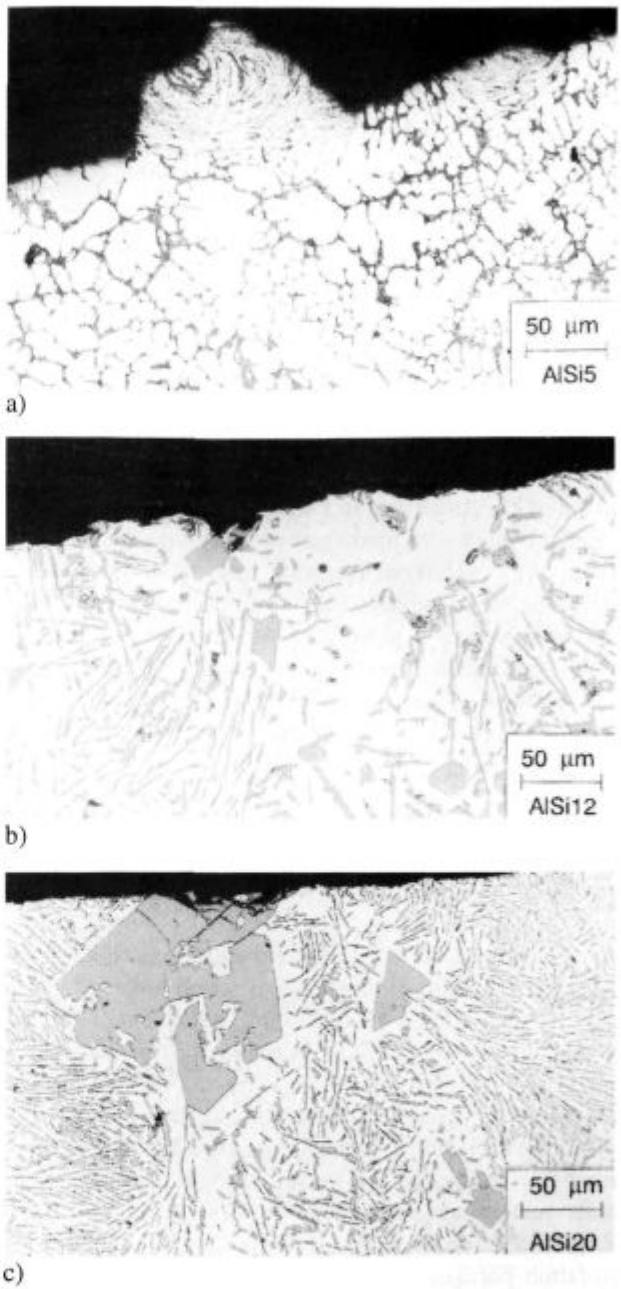
Figure 4: Distribution and size of intercept length on solid solution grains
a) AlSi5 b) AlSi12 c) AlSi20

trdote trdne raztopine, pa je utrjevanje zaradi hladne deformacije, ki je posledica povečevanja gostote dislokacij. Iz premeščanja trdih delcev v mehki osnovi sledi, da orodje pri finem struženju močneje razriva in iztiska ob nožu mehko osnovo. Zelo pomemben proces je tudi formiranje mejne plasti med odrezkom in orodjem. Zaradi normalne sile na orodje, ki jo povzroči nastajajoči odrezek, prihaja do hladnega zvara obdelovanca na cepilno ploskev orodja (**slika 5a**). Ta material se pos-



Slika 5: Nalepljanje materiala na orodje v coni tečenja materiala
Figure 5: Built up edge on the cutting tool in flow-zone

topno naleplja na cepilno ploskev in vpliva na geometrijo orodja. Ko se nabere oziroma nalepi material do kritične višine oziroma širine, se pričnejo nanosi relativno premikati in se pri vse večji prečni sili nalepljeni material odtrga. Nalepek materiala obdelovanca, ki se odtrga na cepilni ploskvi, gre nato preko spodnje površine odrezka. Nasprotno je pri nalepljanju materiala, ki pokrije rezalni rob in sega celo na prosto ploskev orodja, kjer potekajo podobni procesi. To pomeni, da se pri kritični višini nalepka na orodju odtrga v smeri proste ploskve in obstane nato kot nalepek na površini obdelovanca. Med finim struženjem, ko prihaja do prekomernega nalepljanja materiala na konico orodja, le-ta stiska površino obdelovanca in jo utrdi, istočasno pa spremeni tudi dimenzijo izdelka. Nalepek na površini obdelovanca pomeni zmanjšano izmero izdelka in tudi mesto z najvišjo trdoto na njegovi površini. Na **sliki 5b** je prikazano postopno oziroma plastovito nalepljanje materiala obdelovanca na orodje. Nalepek se v nekem trenutku zaradi prečnih sil odtrga in odnese preko odrezka oziroma površine obdelovanca (**slika 5c**). Na **sliki 5d** pa je prikazan ostanek nalepljenega materiala obdelovanca, ki se bo v naslednjem trenutku ponovno povečeval in omogočil ciklično ponavljanje omenjenih pojavov. **Slika 6** prikazuje mikrostrukturo površinske plasti po finem struženju obravnavanih aluminijevih zlitin. Za nastanek hrapavosti je zelo pomembno nalepljanje materiala obdelovanca na rezalni rob orodja, ki se ciklično odnaša preko spodnje ploskve odrezka oziroma se natisne na površino obdelovanca ob prosti ploskvi orodja. Poškodbe v tanki površinski plasti so močno odvisne od mikrostrukture, zato pri mehkejši zlitini AlSi5 dobimo največjo hrapavost površine, ki se nato zmanjšuje z večanjem deleža silicija v zlitini.



Slika 6: Mikrostruktura v površinski plasti po finem struženju za posamezne vrste analiziranih zlitin, pov. 100 x
Figure 6: Microstructure in surface layer after fine turning for analysed alloys, Mag. 100 x

3.3 Vpliv mikrostrukture na hrapavost površine

Poznani so različni matematični statistični postopki za razvrščanje vzorcev v posamezne kategorije ali razrede[14-18]. Linearna diskriminantna funkcija je najpreprostejša oblika, ki jo lahko zapišemo z "n" značilnostmi v naslednji obliki:

$$d(x) = w_o^T x + W_{n+1},$$

kjer je w_o vektor koeficientov, ki jih zapišemo v naslednji obliki:

$$w_n = (w_1, w_2, ..., w_n)^t,$$

$w_n + 1$ je koeficient, ki določa pragovno vrednost, pomembno za odločitveni proces.

Meja oziroma devizijska ločnica med dvema razredoma Ri in Rj je linearna, če velja, da je

$$di(x) - dj(x) = 0$$

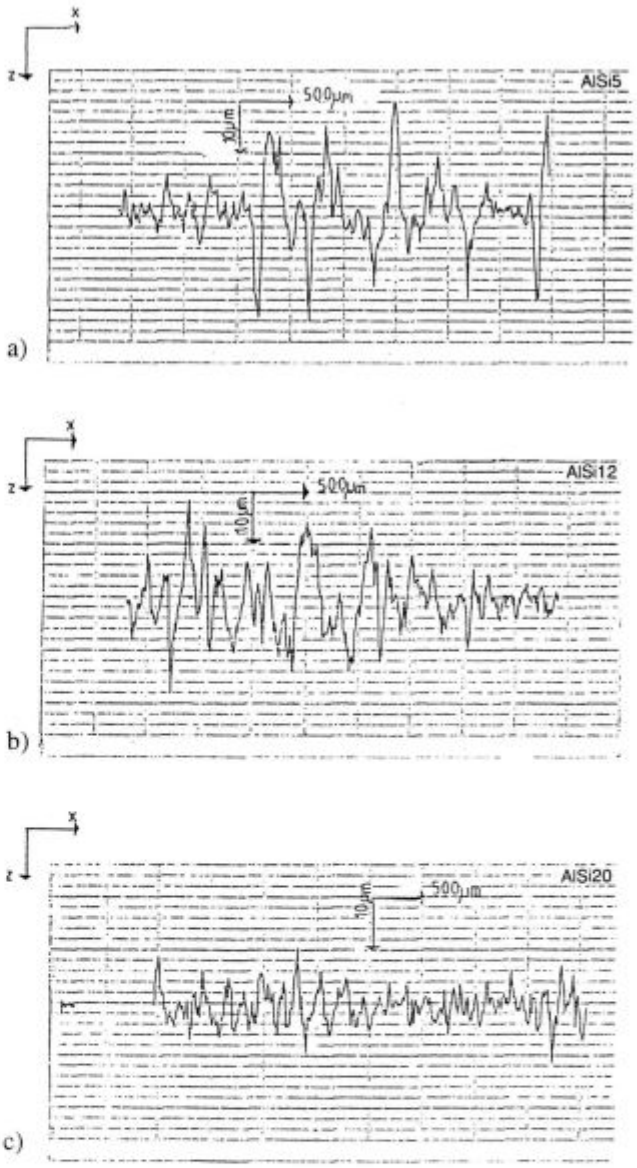
Tako imamo v našem primeru, ko obravnavamo odvisnost med velikostjo interceptnih dolžin in srednjo aritmetično hrapavostjo le dve značilnosti, ločilna meja pa je premica.

Na **sliki 7** so prikazani profilogrami površine po finem struženju v obravnavanih aluminijevih zlitinah z različnimi deleži silicija. Merilnik hrapavosti PERTHOMETER zazna površinske značilnosti s tipalom, ki ima končno dimenzijo, in z njim lahko dobimo le profil, ki ga registrira lega tipala glede na dejanski profil hrapavosti. Pred pričetkom merjenja smo na valjastih preizkušancih po struženju označili štiri merilna mesta za hrapavost površine v aksialni smeri. Znotraj posameznih smeri smo opravili po tri zapise hrapavosti R na referenčni dolžini 4,8 mm, izračunali srednjo vrednost hrapavosti Ra, izvedli statistični opis s sipanjem hrapavosti okoli srednje vrednosti, opravili statistične preskuse srednje vrednosti in tudi statistične preskuse za popis sipanja okoli nje. Le-ti so pokazali, da je bil izbrani vzorec za merjenje hrapavosti dovolj velik in da so rezultati hrapavosti v mejah pričakovanja glede na izbrano mejo zaupanja.

Podobno kot smo zasledili spreminjanje velikosti interceptnih dolžin v trdni raztopini pri posameznih vrstah aluminijevih zlitin s silicijem, smo določili tudi spreminjanje hrapavosti površine. Na **sliki 8** je prikazana porazdelitev hrapavosti površine po posameznih velikostnih razredih. Iz podatkov v posameznih diagramih lahko ocenimo, da je hrapavost površine v enakih obdelovalnih razmerah največja pri zlitini AlSi5, v evtektični in nadevtektični zlitini se zmanjšuje celo za 3 do 5 krat. Zanimivo je, da pri nadevtektični zlitini prihaja do katastrofalnih porušitev velikih silicijevih kristalov, ki pa ne povzročajo negativnih učinkov na povečanje hrapavosti. Tako imamo po finem struženju razpon profila hrapavosti od 4 do 14 µm pri zlitini AlSi5 in nekoliko manjšega od 4,5 do 8,0 µm, pri AlSi12. Najmanjšo hrapavost med 1,0 in 4,5 µm smo dobili po finem struženju zlitine AlSi20.

Največja srednja aritmetična hrapavost površine po finem struženju je bila dosežena v zlitinah AlSi5 z $\bar{R}a$ = 3,3 µm in AlSi20 z $\bar{R}a$ = 2,95 µm.

Z združevanjem podatkov o hrapavosti površine in interceptnih dolžin pri trdni raztopini posameznih zlitin, smo določili mejne črte oziroma premice, ki ločujejo posamezne značilne razrede hrapavosti. Na **sliki 9** so prikazana področja razvrščanja hrapavosti v posamezne razrede glede na interceptne dolžine trdne raztopine po finem struženju z globino rezanja a = 0,025 mm in 0,1

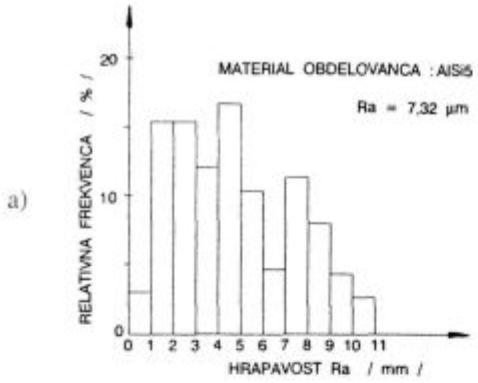


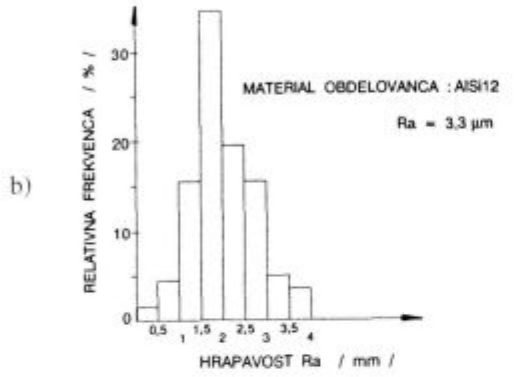
Slika 7: Profil hrapavosti površine po finem struženju za aluminijeve zlitine: a) AlSi5, b) AlSi12, c) AlSi20

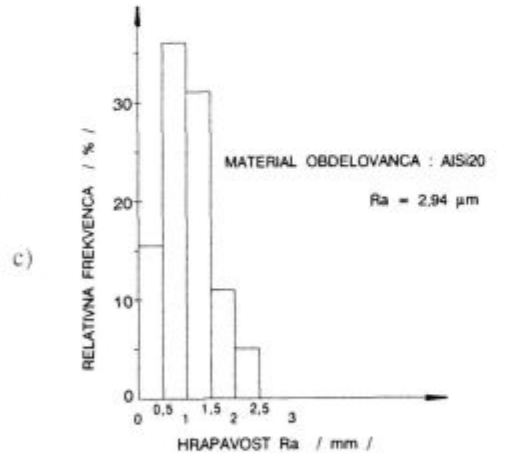
Figure 7: Roughness profile of surface after fine turning for given aluminium alloys: a) AlSi5, b) AlSi12, c) AlSi20

mm. Iz podatkov smo za posamezne vrste analiziranih zlitin ugotovili:

- Zlitine z večjo interceptno dolžino trde raztopine imajo večjo hrapavost površine v enakih razmerah pri finem struženju
- Vpliv globine rezanja je opazen med najmanjšo (a = 0,025 mm) in največjo (a = 0,1 mm) globino finega struženja
- Odvisnost med interceptnimi dolžinami trdne raztopine v površinski plasti po finem struženju in hrapavosti za zlitini AlSi12 in AlSi20 je nekoliko manjša in jo matematično statistični postopek razporedi v dva ločena razreda. Vzrok za nekoliko slabšo opredelitev hrapavosti glede na mikrostrukturo je, da prevladuje v obeh zlitinah evtektik.

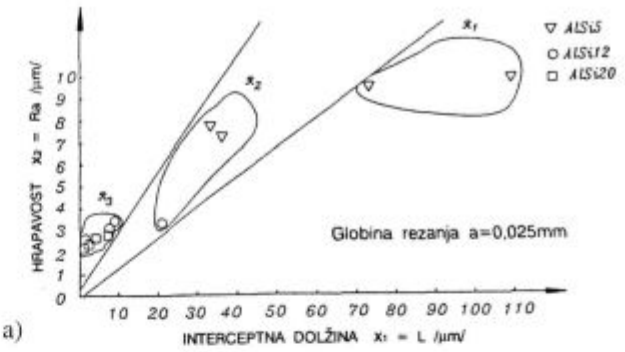


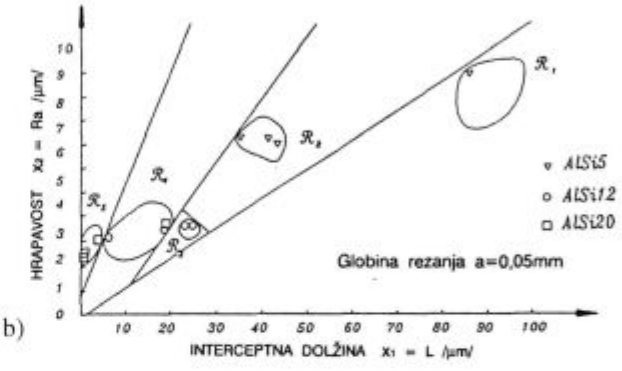


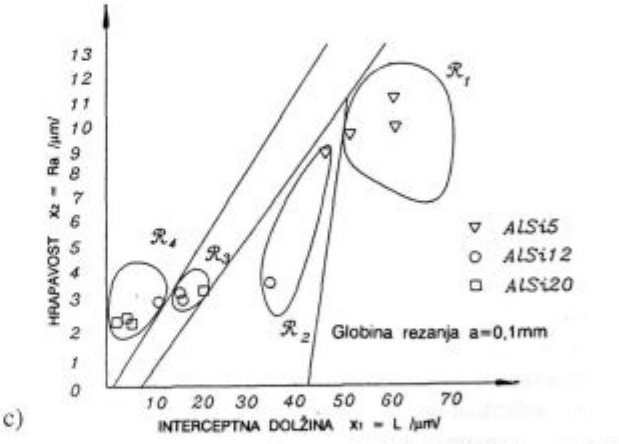


Slika 8: Porazdelitev izmerjenih vrednosti hrapavosti na referenčni dolžini 4,8 mm za posamezne aluminijeve zlitine: a) AlSi5, b) AlSi12, c) AlSi20

Figure 8: Distribution of measured roughness values on reference length 4.8 mm for aluminium alloys: a) AlSi5, b) AlSi12, c) AlSi20







Slika 9: Linearne diskriminantne funkcije med interceptnimi dolžinami trdne raztopine in hrapavostjo pri finem struženju

Figure 9: Linear discriminant functions between intercept lengths of solid solution crystals and roughness at a fine turning

5 Sklepi

Z linearnimi diskriminantnimi funkcijami smo dokazali zanesljivo povezavo med interceptnimi dolžinami trdne raztopine in hrapavostjo površine po finem struženju. Rezultati merjenja mikrostrukturnih značilnosti in hrapavosti površine po finem struženju so potrdili, da je napovedovanje hrapavosti iz podatkov o mikrostrukturi lahko zelo uspešno le za podevtektično zlitino. S približevanjem sestave zlitine k evtektični koncentraciji pada zanesljivost napovedi, predvsem zaradi globalnega razmerja posameznih faz, kot so v našem primeru trdna raztopina, evtektik in primarni silicij. Razmerja med deležom posameznih faz so odvisna tudi od razmer pri ohlajanju, od uporabe modifikatorja ter vrste zlitine glede na delež silicija oziroma vpliva drugih legirnih elementov.

6 Literatura

[1] K. M. Jasmin, E. S. Dwarakdadasa: Wear in Al-Si Alloys under Dry Sliding Conditions, *Wear*, 199, 1987, 119-130

[2] D. Bialo, J. Duszczyk J, A. W. J. De Gee, G. J. Van Heyningen: Friction and Wear Behaviour of Cast and Sintred Al-Si Alloys under Conditions of Oscillating Contact, *Wear*, 141, 1991, 291-309

[3] S. K. Hovis, J. Talia, R. O. Scatergood: Erosion Mechanisms in Aluminium and Al-Si Alloys, Technical Note, *Wear*, 107, 1986, 175-181

[4] S. Wilson, A. T. Alpas: Effect of Temperature on Sliding Wear Performance of Al Alloys and Al Matrix Composites, *Wear*, 196, 1996, 270-278

[5] A. Sharma, T. V. Rajan: Bearing Characteristics of Cast Leaded Aluminium - Silicon Alloys, *Wear*, 197, 1996, 105-114

[6] P. Leskovar, J. Grum: The Metallurgical Aspects of Machining, *Annals of the CIRP*, 35, 1986, 2, 537-550

[7] C. A. Queener, W. L. Mitchell: Effect of Iron Content and Sodium Modification on the Machinibility of Aluminium Alloys the Castings, *Trans. of the America Foundrymens Society*, 73, 1966, 14-19

[8] W. Koenig, D. Erinski: Machining and Machinability of Aluminium Cast Alloys, *Annals of the CIRP*, 30, 1981, 2, 535-540

[9] J. Grum: Influence of Microstructure Al-Si Alloys on Surface Roughness after Fine Turning Process, *Proc. of the 1st Int. Conf. Development Testing and Application of Materials*, Ed.: A. Filetin MATEH 96, Opatija, Croatia, 1996, 231-239

[10] J. Grum: Estimation of Surface Integrity with Microstructure Changes after Mechanical Machining, *Proc. of the 18th Int. Conf. on Information Technology Interfaces*, Eds.: D. Kalpić, V. Hljuz-Dobrić, Pula, Croatia, 1996, 253-259

[11] J. Grum, M. Kisin: Obdelovalnost aluminijevih zlitin, *Deseti naučno stručni skup o transportnim procesima u industriji*, Beograd, 1988, 129-136

[12] J. Grum, M. Kisin: Structure Analysis of Aluminium Alloys and Criteria of Cuttability, *11. Int. Symposium Computer at the University*, Cavtat, 1989, 9.14.1-9.14.6

[13] J. Grum, M. Kisin: Influence of Structural Characteristics in Fine Turning of Aluminium Alloys, *6th Yugoslav Int. Symposium on Aluminium*, Working, Casting and Finalising, 2, 1990, 385-396

[14] J. Grum: Razpoznavanje vzorcev, *Stereologica Yugoslavica*, 1, 1978, 1, 235-255

[15] J. T. Tou, R. C. Gonzales: Pattern Recognition Principles, Addison-Weseyl, Publishing Company, Readings, Massachusets, 1974, 39-74

[16] J. R. Ullmann: Pattern Recognition Techniques, Butterworths, London, 1973, 48-88

[17] T. Y. Young, T. W. Calvert: Classification, Estimation and Pattern Recognition, Elsevier, New York, 1974, 109-165

[18] J. Grum, M. Kisin: Structure Analysis of Aluminium Alloys and Criteria of Cuttability, *Int. Symposium Computer at the University*, Cavtat, 1989, 9.14. 1-9.14.6

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 327-335

Vpliv toplotne obdelave in brušenja na zaostale notranje napetosti

Influences of Heat Treatment and Grinding on Internal Residual Stresses

J. Grum[1], P. Žerovnik, D. Ferlan, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Strojni deli so pogosto obremenjeni s trajno dinamičnimi obremenitvami, zato je potrebno zelo skrbno konstruiranje, da ne pride do nezaželenih koncentracij napetosti v materialu. Številne raziskave pa so potrdile, da poleg oblikovanja izdelka močno vpliva tudi napetostno stanje v materialu, ki ga ustvarimo zaradi slabo načrtovane obdelovalne tehnologije. Notranje napetosti, ki jih po prenehanju obdelave imenujemo zaostale, so močno odvisne od obdelovalnega postopka in od razmer pri obdelavi. Merjenje zaostalih napetosti smo izvedli z relaksacijsko metodo, ki je zasnovana na elektrokemičnem odvzemu napete površinske plasti. Posledica anodnega raztapljanja je vzpostavljanje novega ravnotežnega stanja, ki ga spremljamo z merjenjem deformacije med odvzemanjem. Iz časovnega spreminjanja deformacije materiala vzorca in poznane globine odvzema lahko izračunamo velikost zaostalih notranjih napetosti po globini napete površinske plasti. Zaostale notranje napetosti so bile analizirane pri različnih razmerah površinskega kaljenja in brušenja.

Ključne besede: toplotna obdelava, induktivno kaljenje, brušenje, zaostale napetosti

Machine parts are very frequently submitted to continuous operating loads, therefore have to be very carefully designed to avoid undesirable stress concentration. A number of research studies have shown that besides the design itself an important role is played also by the stress state created in the material by carelessly planned manufacturing technologies. Internal stresses which are, since the completion of manufacturing, termed residual internal stresses very much reflect the manufacturing procedures and machining conditions. The measurements of residual stresses were carried out by the relaxation method based on the electro chemical removal of the stressed surface layer. The anode dissolution results in a newly created eyuilibrium state which was followed by measuring the deformation during the removal. From the time variation of the deformation of the specimen material and the known depth of the removal at the given moment, it is possible to calculate the size of residual internal stresses as a function of depth of the stressed surface layer. Residual internal stresses are analyzed for different surface hardening conditions and also after grinding at different machining conditions.

Key words: heat treatment, induction hardening, grinding, residual stresses

1 Uvod

Tribološke sposobnosti delov so pogosto močno odvisne od pravilne izbire materialov in zanje prirejene obdelovalne tehnike. Pri tem ne zadošča le pravilna izbira obdelovalnega stroja, ampak v pretežni meri obdelovalne oziroma kinematične razmere med orodjem in obdelovancem. Le te so definirane v obdelovalnem procesu s kombinacijo materiala orodja in obdelovanca. Zato so raziskave usmerjene tako, da je možno za neko kvaliteto površine napovedati najboljše izkoriščanje stroja in orodja pri najmanjši porabi energije. V splošnem lahko sklenemo, da materiali za orodja z višjo temperaturno obstojnostjo omogočajo tudi intenzivnejšo obdelavo enakega materiala obdelovanca kot pri materialu orodja z nižjo temperaturno obstojnostjo. Poleg tega pa lahko močno vplivamo na razmere v obdelovalnem procesu s spreminjanjem geometrije orodja ter s hladilnim in/ali mazalnim sredstvom.

Mehanskim obdelovalnim procesom se pogosto priključijo še različni postopki toplotne obdelave. Pri tem gre za kaljenje in popuščanje jekel, kar omogoča nastanek želene mikrostrukture in lastnosti materiala oziroma izdelka. Pri konstrukcijskih jeklih spremenimo po kaljenju in visokem počuščanju martenzitno mikrostrukturo v bolj žilavo in manj trdno, primerno za dinamično obremenjene dele. V drugo skupino postopkov prištevamo površinsko utrjevanje delov, pri katerih dosežemo visoko trdoto v tanki površinski plasti in poboljšano obrabno odpornost. Za spreminjanje triboloških lastnosti površin uporabljamo odvisnost trdote in temperature, ki jo imenujemo popustno karakteristiko. Zmotno je mišljenje, da je dovolj, da mehansko obdelan material vgradimo v sklop in že lahko pričakujemo želeno obratovalno dobo. Izdelek ima ustrezno obratovalno dobo, odvisno od obratovalnih razmer.

Da bi dosegli želeno obratovalno dobo je potrebno zadostiti naslednjim osnovnim zahtevam:

- izbrati moramo ustrezen material
- izdelek moramo glede na zunanjo obremenitev primerno oblikovati (konstrukcija)
- izbrati je potrebno ustrezne lastnosti surovca, ki bo zagotavljal po obdelavi pridobivanje končnih lastnosti izdelka
- izbrati je potrebno ustrezen postopek mehanske in toplotne obdelave.

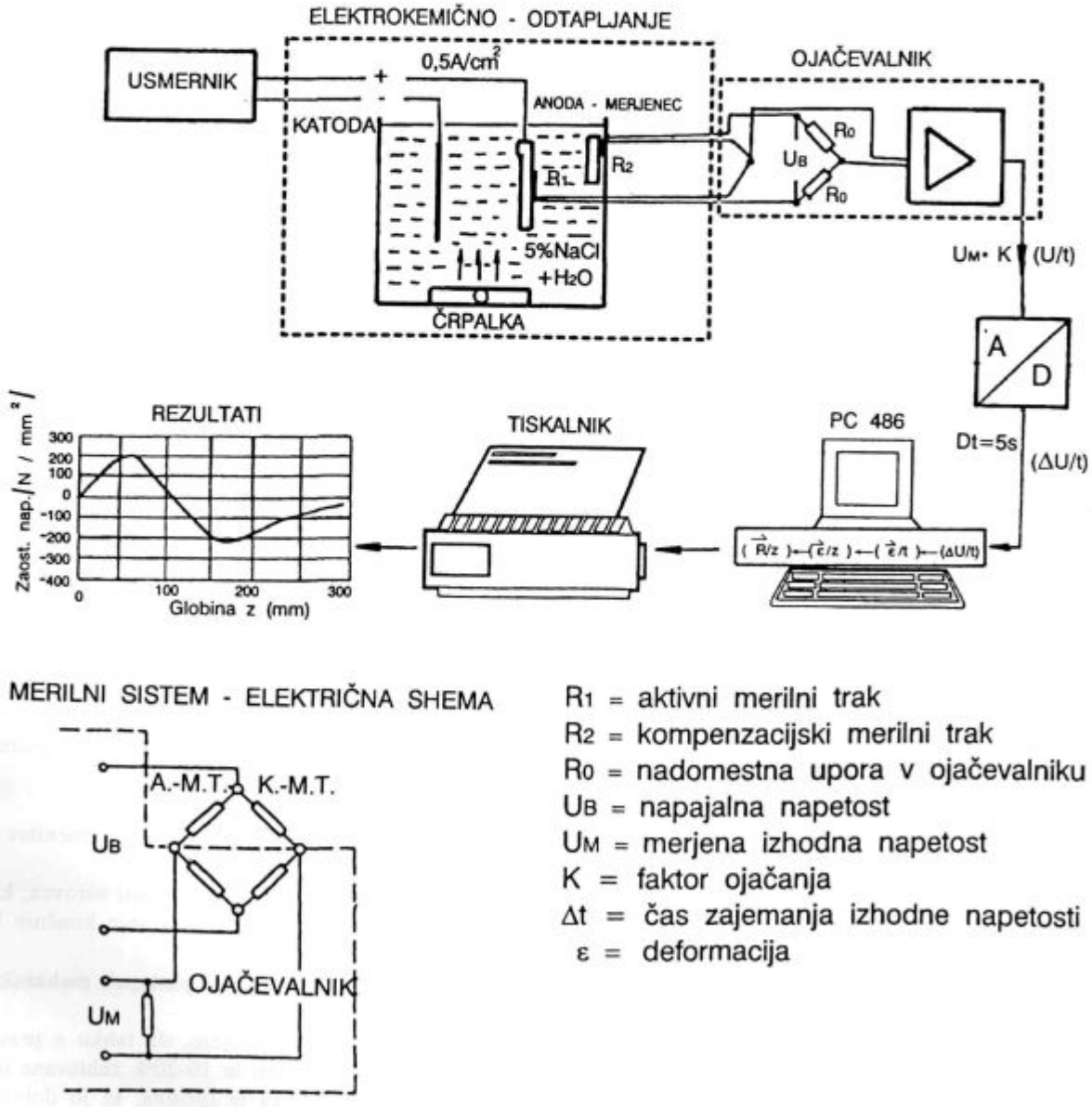
Praktični rezultati potrjujejo, da lahko s pravilno izbiro materiala dosežemo le 10-20% zahtevane obratovalne dobe izdelka. Ta je idealna, ki jo dobimo s pravilno izbiro materiala, pravilno konstrukcijo ter pravilno mehansko in toplotno obdelavo.

[1] Dr. Janez GRUM, redni profesor
Fakulteta za strojništvo
Aškerčeva 6, 1000 Ljubljana

2 Merjenje zaostalih notranjih napetosti

Začetki merjenja zaostalih notranjih napetosti segajo v začetek tega stoletja, ko so želeli ugotoviti vzroke za deformacijo paličastih polizdelkov po toplem in hladnem preoblikovanju[1,2]. Prekomerne deformacije jeklarskih polizdelkov so vplivale na povečano obrabo in poškodbe orodij pri mehanski obdelavi. Zato je bila potrebna znatno večja nadmera surovcev, in tudi večji odvzem materiala pri mehanski obdelavi ter daljši časi obdelave, s tem pa tudi povečani stroški; s tem so bili potrebni tudi daljši časi obdelave. Obstajala je tudi verjetnost, da se bo po končni mehanski obdelavi obdelovanec deformiral zaradi prevelikih notranjih napetosti, tako da ne bodo dosežene želene dimenzije izdelka. Metode za merjenje zaostalih notranjih napetosti so bile v začetnem razvoju enostavne in porušne narave, ki so se izvajale na polizdelkih ali tudi na specialnih vzorcih. Kasneje, po letu 1980, pa so se začele uveljavljati tudi ultrazvočne in mikromagnetne neporušne metode[1-3].

V našem primeru uporabljamo za merjenje zaostalih napetosti porušno relaksacijsko metodo na vzorcih ploščatih ali valjastih oblik. Na **sliki 1** je prikazan sistem za merjenje zaostalih notranjih napetosti po tej metodi, kjer odtapljanje omogoči relaksacijo materiala pod odstranjenim materialom. Elektrokemično odtapljamo vedno material s tiste površine, na kateri želimo ugotoviti potek zaostalih napetosti, do izbrane globine. Posledica je, da pride do deformacije vzorca zaradi vzpostavljanja novega ravnotežnega stanja. Deformacijo

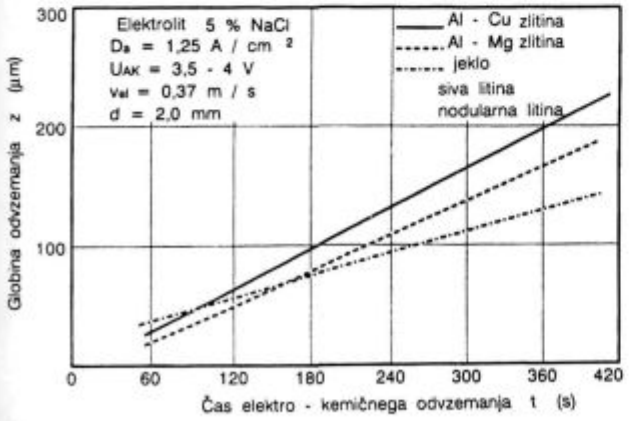


Slika 1: Merilni sistem za merjenje zaostalih napetosti z relaksacijsko metodo z elektrokemičnim odvzemom površinske plasti
Figure 1: Measuring system for residual stresses measurements by relaxation method with electro-chemical removal of surface layer

izmerimo z uporovnimi merilnimi lističi, ki so nalepljeni na hrbtni strani napetega vzorca. Vzorec je priključen kot anoda, nasproti nje pa je katoda iz nerjavnega jekla. Obe elektrodi sta v neki razdalji v elektrolitu (5 odstotna vodna raztopina NaCl), ki ga pretakamo da odstranimo produkte raztapljanja in pline iz reže ter vzdržujemo stalno temperaturo. Zaradi temperaturnih vplivov imamo v elektrolitu še dodatni vzorec z nalepljenim uporovnim merilnim lističem. Diferencialno mostično napetost, ki pri tem nastane, ojačamo in preko AD pretvornika vodimo digitalizirane vrednosti v računalnik, ki s svojo programsko opremo opravi vse potrebne izračune $\Delta U(t)$. Tako izračunamo lahko tudi časovni potek deformacije $\varepsilon(t)$ po globini raztapljanja, če poznamo časovno karakteristiko elektrokemičnega anodnega raztapljanja, ki je odvisen od vrste anodnega materiala in gostote toka, velikosti reže med elektrodama, hitrosti pretoka elektrolita med elektrodama in napetosti med anodo in katodo.

Časovno spreminjanje anodnega raztapljanja materiala po globini mora imeti linearno karakteristiko, da lahko z zadostno natančnostjo ugotovimo spreminjanje deformacije z globino odvzema $\varepsilon(z)$. Na osnovi izračunane deformacije lahko nato izračunamo zaostalo notranjo napetost v isti globini. Numerične podatke o napetostnem stanju lahko v vsakem trenutku izpišemo in tudi analiziramo. Podatke nato izpišemo v tabelarični obliki ali pa izrišemo v obliki diagramskega prikaza na risalniku.

Na **sliki 2** je prikazano časovno spreminjanje globine odvzema h(t) materiala vzorca pri elektrokemičnem odvzemu. Te preizkuse smo opravili v različnih obdelovalnih razmerah za posamezne vrste materialov. Iz podatkov lahko ugotovimo, da je anodni odvzem ali elektrokemično raztapljanje časovno linearno. Na sliki so prikazane tri časovne karakteristike anodnega raztapljanja različnih aluminijevih in železovih zlitin. Iz podatkov v diagramu pa sledi, da po 7 minutah raztapljanja dosežemo globino odvzetega materiala med 140 in 220 µm, odvisno od vrste materiala. Da dosežemo globino odvzema 1,2 mm, je potrebno 30- do 60- minutno raztapljanje. Čeprav so časi anodnega raztapljanja relativno kratki, pa celoten postopek priprave vzorcev z lepljenjem merilnih uporovnih lističev zahteva celo do 3- krat daljše čase.



Slika 2: Spreminjanje globine elektrokemičnega odvzema v danih obdelovalnih razmerah

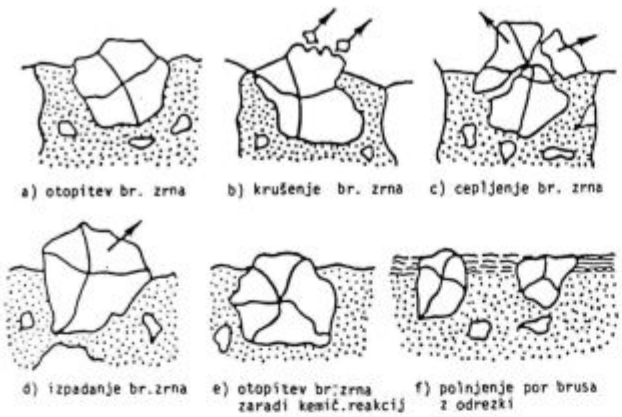
Figure 2: Variation of depth of electro chemical removal in the given machining conditions

3 Vpliv brusnega materiala in režima brušenja na zaostale napetosti v kaljenem orodnem jeklu

Za raziskavo vplivov brušenja in vrste brusnega materiala smo izbrali kaljeno legirano orodno jeklo za delo v hladnem stanju OCR 12VM.

Med obdelovalnimi procesi zavzema vidno mesto brušenje, posebno takrat, ko zahtevamo, da deli po toplotni obdelavi odgovarjajo tako geometričnim kot tudi trdnostnim zahtevam. Za brušenje puščamo na obdelovancih dodatek materiala, ki naj pri toplotni obdelavi ne presega od 0,1 do 0,6 mm, pri naravno trdih materialih pa lahko tudi do 1 mm. Na velikost dodatka torej vplivajo: vrsta predhodne obdelave, stanje jekla, velikost obdelovanca in togost stroja.

Brusno orodje je sestavljeno iz brusnih zrnc, ki pomenijo vsak zase enorezno orodje z majhnimi klini, ki pa so med seboj povezani z ustreznim vezivom. S sočasnim spreminjanjem volumskega deleža brusnih zrn in veziva lahko vplivamo na različne strukture brusa, ki pa se ne obrabljajo enako. To pa pomeni, da s spreminjanjem vrste materiala za bruse in vezivo lahko dosežemo enake učinke tudi s spreminjanjem strukture brusa. Nasprotno pa lahko s primerno kombinacijo vplivnih veličin dosežemo povečano obstojnost ali obrabno odpornost brusa pri enakih kinematičnih razmerah. Obraba brusnih zrn je posledica mehanskih in toplotnih vplivov, kar ima za posledico zmanjšano rezalno sposobnost. Na **sliki 3** so prikazane osnovne oblike obrabe brusnega orodja, ki jih opišemo z značilnimi spremembami na brusnih zrnih. Zaradi mehanskih obremenitev se na kontaktnih ali tornih ploskav med brusnim zrnom in materialom obdelovanca ustvarjajo kratkotrajni in povečani toplotni učinki. V takšnih primerih lahko prihaja do otopitve brusnih zrn (a), krušenja (b) ali cepljenja (c). V primerih, ko so sile na brusnem zrnu med rezanjem večje od veznih sil med zrni, prihaja do izpadanja zrn (d) in s tem do rezanja materiala obdelovanca z novimi oziroma ostrimi brusnimi zrni. Pri tem je zelo pomembno, da izberemo takšne rezalne razmere, ki bodo omogočile izpad brusnih zrn, potem ko je zmanjšana njihova rezalna sposobnost. Na **sliki 3e** lahko opazimo otopitev brusnega zrna zaradi kemičnih reakcij v kontaktni coni med njimi, in obdelovancem pri visokih temperaturah. Ko ne prihaja do kemičnih reakcij se pogosto srečamo s pojavom polnjenja por z obruski obdelovanca in produkti obrabe brusnega zrna (f). V splošnem bi lahko ugotovili, da z otopitvijo brusnih zrn nastanejo večje kontaktne površine



Slika 3: Osnovne oblike obrabe brusnega orodja
Figure 3: Basic wear form of grinding grains

med brusom in obdelovancem in s tem tudi vnos izrazitejših toplotnih učinkov v površinsko plast obdelovanca. Sprememba stanja orodja vpliva na torne sile med brusnim zrnom in obdelovancem in s tem tudi na tribološke oziroma toplotne razmere v kontaktni coni in s tem odločilno vplivajo na potek in velikost zaostalih napetosti po brušenju[4-6].

Brušenje preskušancev smo izvedli na stroju za ravno brušenje in spremljali učinke brusnega materiala pri blagem in grobem preizkusu brušenja. Posamezni režimi brušenja so opredeljeni z globino rezanja, primikom obdelovanca in hitrostjo brusa. Tako so bili izbrani naslednji režimi:

a) Blagi režimi brušenja

globina rezanja	a = 0,02 mm
premik obdelovanca	ap= 0,3 mm/hod
hitrost brusa	v = 0,36 m/s

b) Grobi režim brušenja

globina rezanja	a = 0,1 mm
premik obdelovanca	ap= 0,3 mm/hod
hitrost brusa	v_w= 0,36 m/s

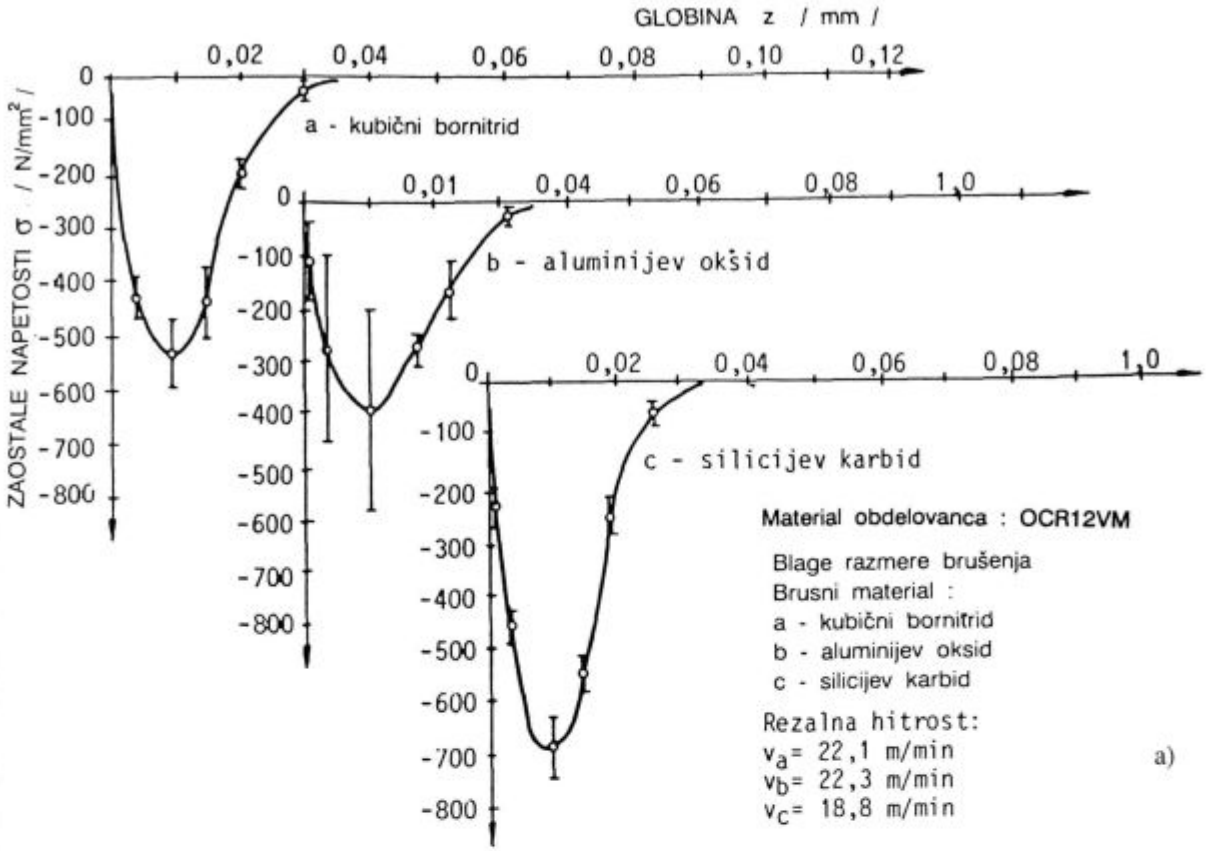
Rezalne hitrosti so zaradi različnih premerov posameznih vrst brusov naslednje:

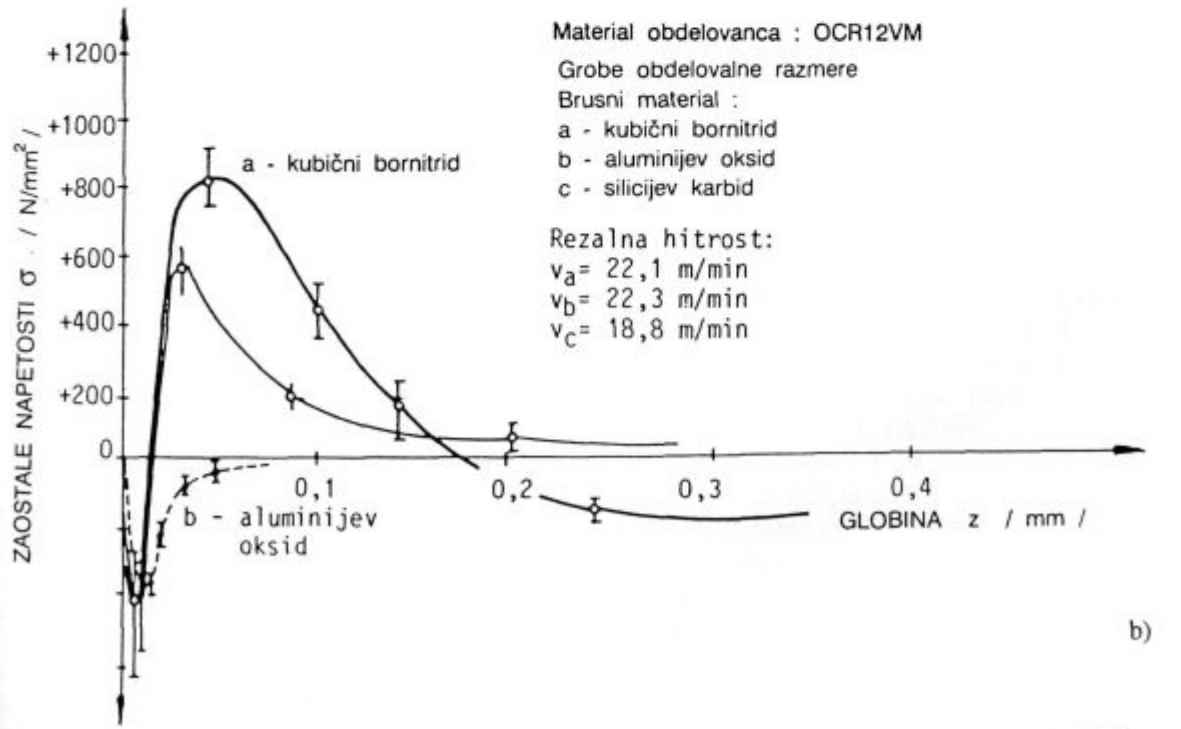
v = 22,1 m/s ... aluminijev oksid
v = 22,3 m/s ... silicijev karbid
v = 18,8 m/s ... kubični bor nitrid

Učinke, vrste in stanja brusnega orodja smo spremljali z merjenjem mikrotrdote, zaostalih napetosti in hrapavosti površine obdelovanca po kaljenju in ravnem brušenju. Opravili pa smo tudi mikrostrukturno analizo. Na **sliki 4** so prikazani poteki in povprečne vrednosti zaostalih notranjih napetosti po brušenju z različnimi vrstami brusnega materiala iz z blagimi (**slika 4a**) oziroma z grobimi obdelovalnimi režimi (**slika 4b**).

Povprečne velikosti zaostalih napetosti v površinski plasti preizkušancev, ki so bili brušeni v blagih režimih so vseskozi tlačne narave. Ekstremne vrednosti tlačnih zaostalih napetosti nastanejo v globini 0,01 mm in so med -400 do -680 N/mm^2, odvisno od vrste brusnega materiala. Posamezne vrste brusov imajo enako zrnatost, strukturo, vrsto veziva in trdoto, razlike so le pri fizikalnih lastnostih brusnih materialov. Aluminijev oksid ima v primerjavi s silicijevim karbidom približno za 50% nižjo mikrotrdoto, skoraj 100% boljšo toplotno prevodnost in za 20 - 25% višjo toplotno vzdržljivost[4,5]. Brusna zrna iz aluminijevega oksida imajo boljšo toplotno prevodnost in toplotno vzdržljivost ter nižjo trdoto od brusnih zrn silicijevega karbida[4,5]. To pomeni, da lahko pričakujemo zelo podobne obdelovalne in obrabne razmere brusnih zrn in s tem tudi zelo podobne poteke zaostalih napetosti v površinski plasti obdelovanca. Toda odločitev o tem, kakšne bodo te zaostale napetosti, bo dala velikost primične sile F /daN/. Ta lahko povzroča drobljenje brusnih zrn ali celo njihovo izdrtje. Ker je potreben pritisk za drobljenje brusnih zrn iz aluminijevega oksida v primerjavi s silicijevim karbidom nižji za skoraj 50%, lahko pričakujemo različne obrabne mehanizme. Brusna zrna aluminijevega oksida se zaradi krušenja ali celo cepljenja sama ostrijo in zelo ugodno vplivajo na stanje površine obdelovanca. Brusna zrna iz silicijevega karbida so po brušenju obdelovanca otopela in so puščala toplotne učinke v površinski plasti obdelovanca. Tako, otopelo brusno zrno vpliva v primerjavi z ostrim brusnim zrnom na povečanje torne sile in na zmanjšanje rezanja ter s tem na povečane toplotne efekte v obdelovancu. Posledice toplotnih razmer v površinski plasti kaljenega obdelovanca povzročajo pri grobem brušenju reavstenitizacijo in ponovno gašenje[4]. Nastala mikrostruktura je sicer zelo finozrnata, ostane martenzitna z zmanjšujočim se deležem zaostalega avstenita v globino. Pri grobem režimu brušenja nastane pregrevanje in reavstenitizacija v znatno večjih globinah kot pri blagem. Zaradi ponovnega kaljenja pa tanka površinska plast sprejme tudi tlačne zaostale napetosti, ki se zaradi hitrega ohlajanja po prehodu brusa po površini ne sprostijo. Zato prevladujejo tlačne zaostale napetosti v površinski plasti, ki pa v odvisnosti od obdelovalnih razmer spremenijo celo njen predznak. Tako pri grobem režimu brušenja prevladujejo tlačen napetosti v tanki površinski plasti, ki pa se v večjih globinah zaradi nastalega zaostalega avstenita in manjšega vpliva hladne deformacije spremenijo v natezne. Omenjene razmere dobro prikažejo meritve mikrotrdote po globini (**slika 5**). Zaradi povečanih toplotnih efektov in hitrega ohlajanja tanke površinske plasti je prišlo do nastanka zaostalega avstenita z martenzitom, kar je imelo za posledico padec mikrotrdote. Čeprav se je znižala njena absolutna vrednost, pa se je povečala velikost notranjih napetosti, kar pripisujemo izrazitejšemu vplivu hladne deformacije zaostalega avstenita in manjšemu vplivu temperaturnih napetosti.

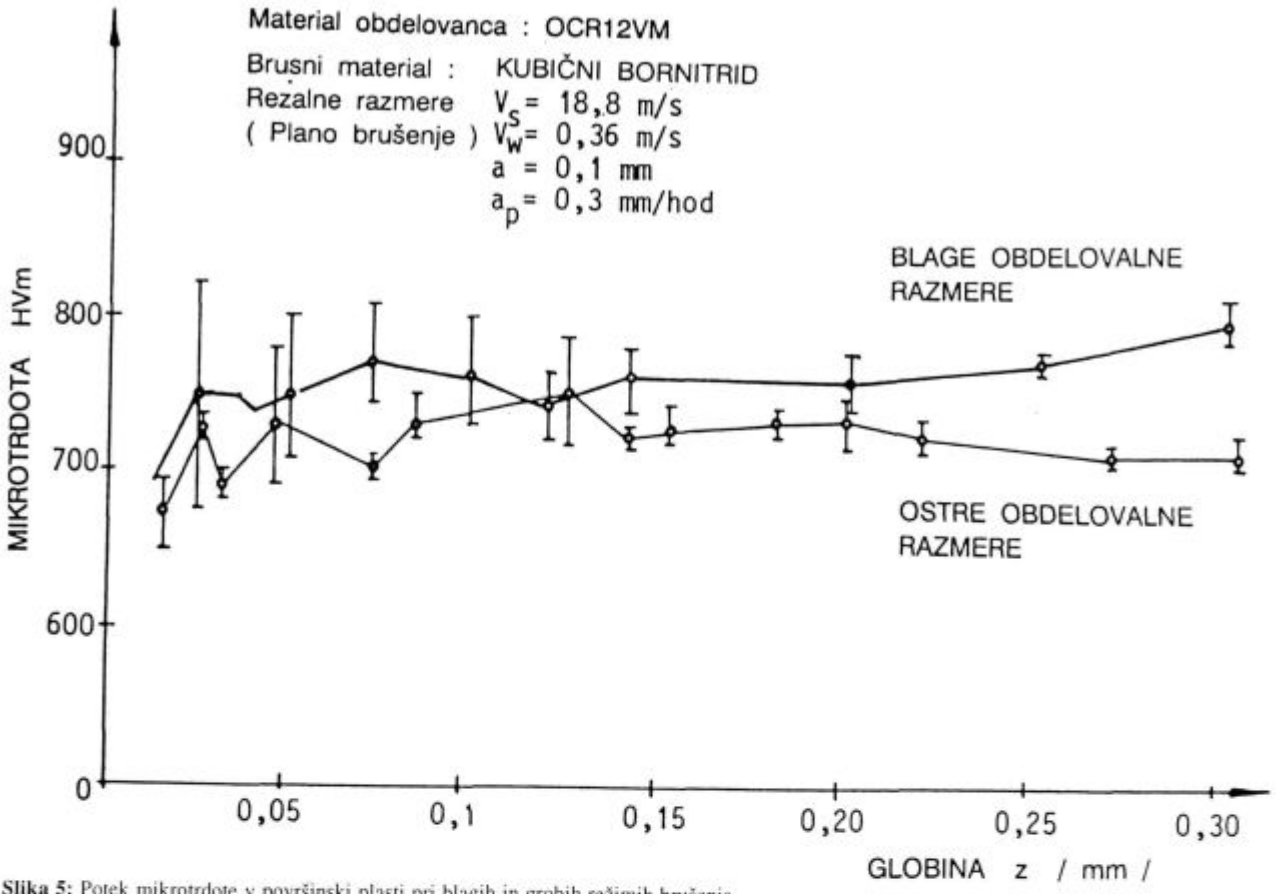
Grobi režimi brušenja pa povzročajo bistveno spremenjeno velikost in potek notranjih zaostalih napetosti v površinski plasti obdelovanca. Zanimivo je, da so v enaki globini, okoli 10 µm dosežene maksimalne tlačne notranje napetosti med -400 do -500 N/mm^2 in so skoraj neodvisne od vrste brusnega materiala. Pri brusu iz ple-





Slika 4a: Zaostale napetosti v površinski plasti obdelovanca pri blagih režimih brušenja; **b:** Zaostale napetosti v površinski plasti obdelovanca pri grobih režimih brušenja

Figure 4a: Residual stresses in workpiece surface layer at gentle grinding conditions; **b:** Residual stresses in workpiece surface layer at rough grinding conditions



Slika 5: Potek mikrotrdote v površinski plasti pri blagih in grobih režimih brušenja
Figure 5: Microhardness profile in workpiece surface layer at gentle and rough grinding conditions

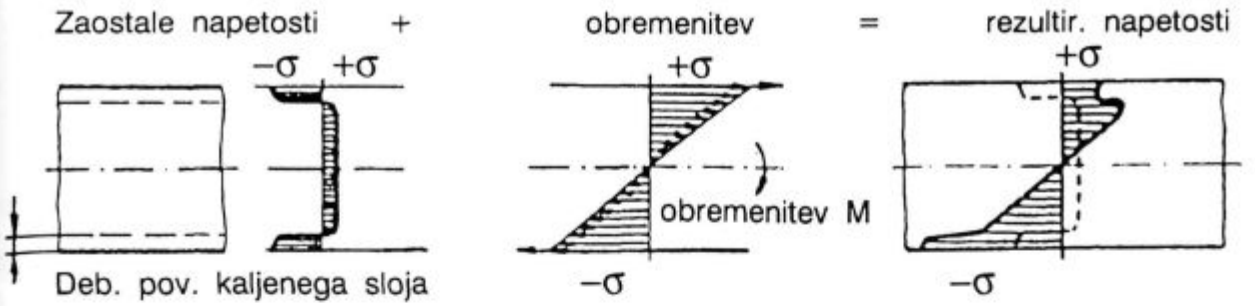
menitega korunda ugotovimo zelo podoben potek tlačnih zaostalih napetosti kot pri blagih režimih brušenja. Opazimo le rahlo povečanje globine površinske plasti s tlačnimi napetostmi, ki je od 35 na 70 µm. Pri brusu iz silicijevega karbida in kubičnega bor nitrida pa lahko zasledimo močno spremembo poteka zaostalih napetosti, ki so posledica izrazitejših toplotnih vplivov oziroma strukturnih sprememb v večjih globinah. Mikrostrukturne spremembe so rezultat preobrazbe avstenita v martenzit z zaostalim avstenitom, ki je običajen pri kaljenju jekla brez popuščanja. To pa pomeni, da imamo pri grobem režimu brušenja v zgornjih plasteh tlačne zaostale napetosti zaradi prevladujočih učinkov utrditve materiala, ki se v večjih globinah zmanjšujejo zaradi mikrostrukturnih sprememb. Najizrazitejše toplotne učinke zaznamo pri brusu iz kubičnega bor nitrida, saj sprejme natezno zaostalo napetost celo okoli 1000 N/mm^2, medtem ko je ta napetost pri brusu iz silicijevega karbida le 550 N/mm^2. V obeh primerih so te napetosti izjemno visoke, kadar imamo visoko dodatno obremenitev pri obratovanju dela. Posebej pa postanejo razmere nevarne, kadar imamo še druge notranje napetosti v nateznem področju pod površinsko plastjo.

4 Vpliv načina induktivnega kaljenja in brušenja na zaostale notranje napetosti

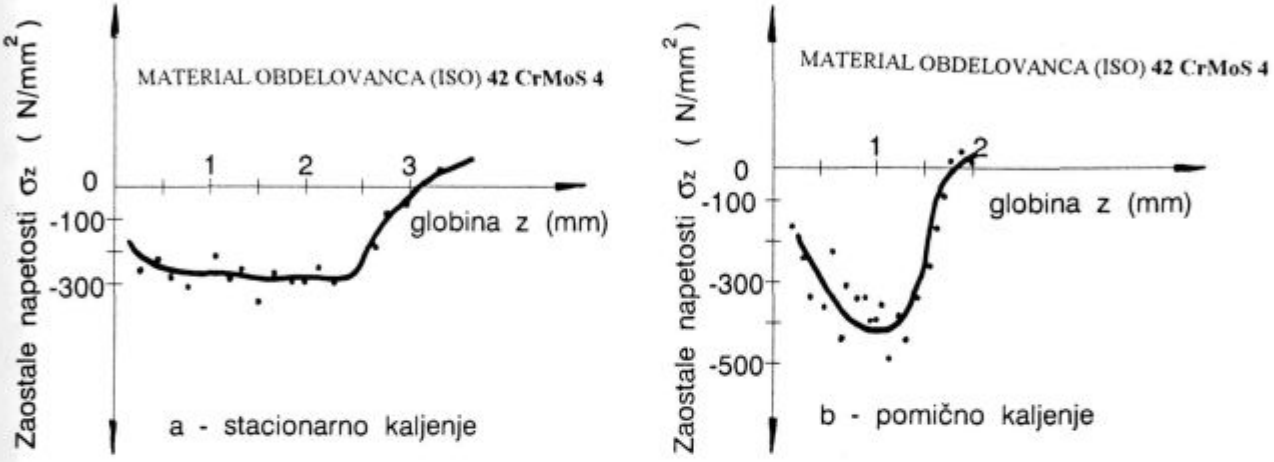
Zaostale napetosti nastajajo pri vseh mehanskih obdelavah jekel in tudi pri večini postopkov površinske toplotne obdelave. Zato je zelo pomembno, kakšne mehanske postopke obdelave uporabljamo po površinski toplotni obdelavi konstrukcijskega dela. Navadno izberemo fino brušenje ali pa tudi bolj kvalitetne postopke, npr.: poliranje in lepanje.

Prevelike zaostale napetosti v konstrukcijskem delu skrajšujejo njegovo obratovalno dobo, ker se neposredno seštevajo s tistimi, ki jih povzročamo z obremenitvijo strojnega dela. To pomeni, da so rezultirajoče napetosti za vrednost zaostalih napetosti premaknjene v tlačno ali natezno področje. **Slika 6** prikazuje, kako se vedejo napetosti v obremenjenem obdelovancu, ki ima na površini tlačne zaostale napetosti.

Tlačne zaostale napetosti pozitivno vplivajo na celotno napetostno stanje v izdelku, ker preprečujejo nastanek in rast razpok. Zato moramo za predpisovanje mehanske in toplotne obdelave ter analizo napetostnega stanja zelo dobro poznati stanje materiala. Zaostale napetosti imajo lahko tudi pozitiven vpliv, če so le-te na



Slika 6: Zaostale notranje napetosti po površinskem kaljenju zmanjšujejo natezne napetosti v zgornji plasti
Figure 6: Internal residual stresses after surface hardening reduce tensile stresses in upper layer



Slika 7: Zaostale napetosti po različnih načinih površinskega induktivnega kaljenja: a) stacionarno kaljenje; b) pomično kaljenje
Figure 7: Residual stresses after various kinds of induction surface hardening: a) stacionary hardening; b) travelling hardening

površini oziroma v površinski plasti tlačne narave in ne spremenijo predznaka tudi v obremenjenem stanju. Površinsko kaljenje je torej, napetostno gledano, ugodna toplotna obdelava, vendar pa samo kaljenje zahteva pravilno izbiro profila tanke površinske plasti vzdolž obdelovanca[7,8].

Ponazoritev si poglejmo na dveh diagramih zaostalih napetosti po induktivnem površinskem kaljenju, prikazano na **sliki 7a in 7b**. Prvega smo dobili z induktivnim kaljenjem s troovojno zanko brez pomika (a- stacionarno kaljenje) in drugega s pomično zanko (b- pomično kaljenje). V obeh primerih smo uporabljali enako krommolibdenovo jeklo za poboljšanje 42CrMoS4.

Prikazan primer nazorno pove, da sta velikost in porazdelitev zaostalih napetosti odvisni tudi od izbire postopka površinskega kaljenja. Na velikost zaostalih napetosti imajo pri posameznih postopkih induktivnega površinskega kaljenja močan vpliv: velikost in oblika visokofrekvenčne zanke, velikost reže med zanko in obdelovancem in pa razmerje med močjo induktorja in časom segrevanja.

Dodatno smo za študij integritete površin po induktivnem kaljenju in brušenju izbrali večje število preizkušancev, ki so bili induktivno kaljeni v enakih obdelovalnih razmerah in nato brušeni s tremi brusnimi parametri, in sicer:

a ... normalni brusni parametri
b ... blagi brusni parametri - za 25% zmanjšan pomik brusa, kot je pri a
c ... ostri brusni parametri - za 25% povečan pomik brusa, kot je pri a.

Na **sliki 8** so prikazane zaostale notranje napetosti po induktivnem kaljenju in brušenju v navedenih obdelovalnih razmerah. Velikost in potek zaostalih notranjih napetosti po induktivnem kaljenju so odvisne od režima segrevanja in ohlajanja oziroma gašenja. Izrazitejši vpliv na nastanek zaostalih notranjih napetosti imajo mikrostrukturne spremembe, v manjši meri pa vplivajo tudi temperaturne razlike[9,10]. Mikrostrukturne spremembe v površinski plasti povzročajo nastanek tlačnih zaostalih napetosti, ki so v našem primeru med -800 N/mm^2 in -1150 N/mm^2. Učinkovitost površinske toplotne obdelave brez brušenja površine ali z njimi lahko ocenimo z različnimi merili, ki so zasnovani na merjenju mikrotrdote po globini oziroma z merjenjem zaostalih napetosti. Tlačne zaostale napetosti v površinski plasti lahko ocenimo z naslednjimi merili:

– velikost maksimalne napetosti σ_{ZNmax}

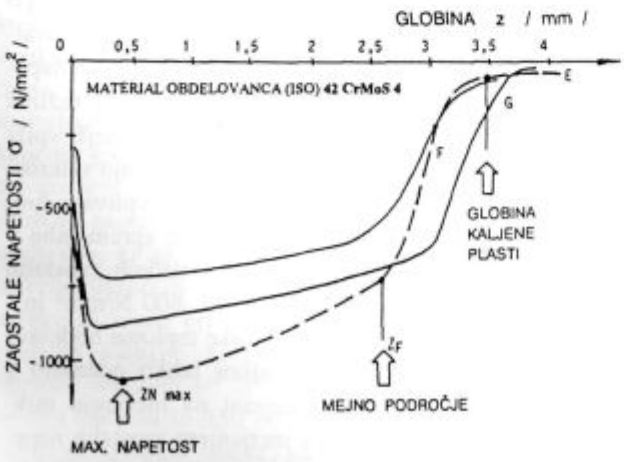
- začetno mesto močnejšega spreminjanja zaostalih napetosti, ki pomen mejno področje Z_F
- globina kaljene plasti Z_K.

Rezultati izmerjenih zaostalih napetosti po induktivnem kaljenju in brušenju so naslednji:

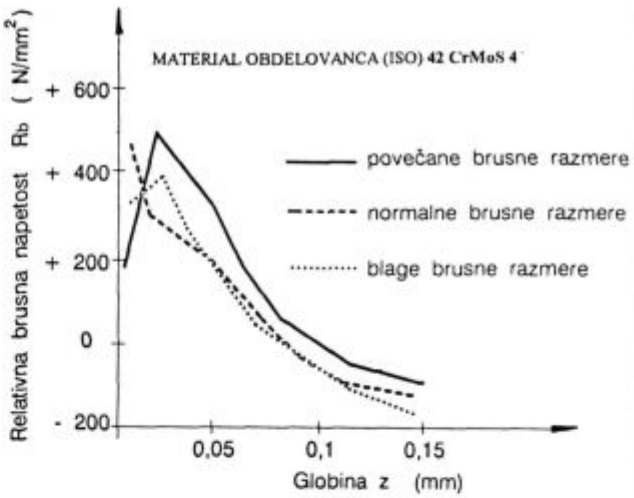
- normalne brusne razmere;
  σ_{ZNmax}=-800 N/mm^2
  Z_F = 2,0 mm
  Z_K = 3,5 mm
- blage brusne razmere;
  σ_{ZNmax}=-900 N/mm^2
  Z_F = 2,4 mm
  Z_K = 3,7 mm
- grobe brusne razmere;
  σ_{ZNmax}= 1150 N/mm^2
  Z_F = 2,6 mm
  Z_K = 3,5 mm

Ugotovimo lahko, da je velikost in potek tlačnih zaostalih napetosti izredno ugoden za dinamično obremenjene strojne dele. V primerih, ko želimo oceniti uspešnost toplotne obdelave, moramo za dane zunanje obremenitve predpisati poleg globine kaljene plasti tudi ustrezno velikost mejnega ali prehodnega področja v globini induktivno kaljenega materiala.

Brusne zaostale napetosti na površini preizkušanca smo izračunali iz deformacij, ki smo jih odčitali v petkrat finejšem rastru kot pri računanju kalilnih zaostalih napetosti. Te so natezne narave (**slika 9**). Največje vrednosti dosegajo v globini do 20 µm, kjer so od +370 do +520 N/mm^2, v globini od 0 do 110 µm pa preidejo v manjše tlačne, med 110 do 200 µm pa vpliv brušenja izgine. Z brušenjem smo torej v površinski plasti zmanjšali tlačne zaostale napetosti, nastale pri induktivnem kaljenju. V splošnem lahko ugotovimo, da potek napetosti ustreza načinu obdelave in obdelovalnim razmeram. Pri blagih razmerah brušenja nastanejo brusne napetosti predvsem zaradi mehanskih vplivov, pri ostrejših pa se izrazito



Slika 8: Potek zaostalih napetosti po induktivnem kaljenju in brušenju
Figure 8: Residual stresses profile after induction hardening and grinding



Slika 9: Brusne napetosti so natezne po brušenju v različnih brusnih razmerah
Figure 9: Grinding residual stresses are tensile after grinding at various grinding conditions

poveča temperaturni gradient in večji del zaostalih napetosti pripisujemo temperaturnim razlikam v površinski plasti.

5 Sklepi

Iz analize toplotne obdelave in brušenja površine v različnih obdelovalnih razmerah lahko sklenemo naslednja:

Pri predpisovanju obdelovalnega procesa in režimov mehanske in toplotne obdelave je potrebno posvetiti posebno pozornost pravilni izbiri materiala orodja z ozirom na vrsto in lastnosti obdelovanca.

Blage obdelovalne razmere brusilnega procesa na kaljenem orodnem jeklu imajo za posledico nastanek tlačnih zaostalih napetosti zaradi učinkov utrjevanja materiala. Toplotni učinki so premajhni, da bi povzročili volumsko spremembo in s tem spremembo napetostnega stanja.

Grobe obdelovalne razmere brušenja kaljenega orodnega jekla dajejo učinke plastične deformacije materiala (utrditev), ki se jim pridružijo še toplotni (mikrostrukturne spremembe). Učinki utrditve materiala so prisotni le takrat, ko ni usklajeno odpadanje brusnih zrn z nastajanjem njihove otopitve. Otopela brusna zrna sicer povečujejo toplotne učinke, izraziteje pa vplivajo na utrditev materiala. Tako dobimo v zelo tanki površinski plasti še vedno tlačne zaostale napetosti, ki v večjih globinah preidejo v natezne.

Relativne brusne zaostale napetosti pri rotacijsko pomičnem postopku induktivnega kaljenja smo ugotovili po ustrezni analitični poti. Brusne zaostale notranje napetosti so pretežno natezne narave v površinski plasti in lahko v večjih globinah od 20 µm preidejo v tlačne.

Raziskave so pokazale, da je nujno združevanje triboloških razmer v obdelovalnem procesu z vključevanjem stanja orodja in preučevanja njegovega vpliva na integriteto površin. To je skupno ime za opis stanja materiala v površinski plasti, ki jo označimo z merjenjem mikrotrdote, mikrostrukturno analizo in merjenjem zaostalih notranjih napetosti.

Očitno je torej, da vse intenzivnejše obdelovalne tehnike postavljajo tehnologe pred zelo zahtevno nalogo predpisovanja obdelovalnih razmer, ki morajo zagotoviti ustrezno integriteto površine na obdelovancu.

6 Literatura

[1] A. Field, J. F. Kahles, J. T. Cammet: A Review of Measuring Methods for Surface Integrity, *Annals of the CIRP*, 21, 1972, 2, 219-237

[2] M. Field, J. F. Kahles: Review of Surface Integrity of Machined Components, *Annals of the CIRP*, 20, 1971, 1, 107-108

[3] M. Field, J. F. Kahles: Review of Surface Integrity of Machined Components, Key-Note-Paper No. 6, *Annals of the CIRP*, 20, 1971, 2, 153-163

[4] R. P. Lindsay, R. S. Hahn: On the Basic Relationships between Grinding Parameters, *Annals of the CIRP*, 19, 1971, 657-666

[5] M. Moris, R. Snoeys: Heat Affected Zone in Grinding Operations, *14th MTDR Conf. Manchester*, 1973, 659-669

[6] M. C. Shaw: Fundamentals of Wear, *Annals of the CIRP* 19, 1971, 553-544

[7] P. Leskovar, J. Grum: The Metallurgica Aspects of Machining, CIRP Reports and News, *Annals of the CIRP*, 32, 1986, 2, 537-550

[8] P. Leskovar, J. Grum: Pomen raziskav obrabnih procesov v proizvodnem strojništvu, *Zbornik referatov "Tribologija v teoriji in praksi"*, Ljubljana, 1986, 169-185

[9] J. Grum, D. Ferlan: Obdelovalna tehnika in integriteta površin, *Obdelovalna tehnika, 1. seminar*, Fakulteta za strojništvo, VTO strojništvo v Mariboru, Ljubljana 1989, I-35/I-48

[10] J. Grum, P. Žerovnik: Vpliv integritete površin na tribološke sposobnosti delov, *Prva jugoslovanska konferenca za tribologijo, YUTRIB 1989*, Zbornik radova, Kragujevac 1989, 58-61

I M T
INŠTITUT ZA KOVINSKE MATERIALE IN TEHNOLOGIJE
INSTITUTE OF METALS AND TECHNOLOGY

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

QUALITY ASSURANCE

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

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

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 337-340

Določitev kinetike sprememb v hitro strjenih zlitinah aluminij-železo na osnovi meritev električne upornosti

Electrical Resistivity Measurements of Phase Transformations Kinetics in Rapid Solidification Aluminium-Iron Alloys

M. Bizjak[1], L. Kosec, Oddelek za materiale in metalurgijo, NTF, Univerza v Ljubljani
G. Dražič, P. Panjan, A. Cvelbar, IJS Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Z metodo sprotnega (in-situ) merjenja električne upornosti smo merili kinetiko sprememb na trakovih hitro strjenih zlitin aluminija z železom. Rezultati meritev so pokazali, da s to metodo natančno zaznamo mikrostrukturne spremembe v zlitinah. Način merjenja je preprost, hiter in je uporaben pri karakterizaciji temperaturno obstojnih aluminijevih zlitinah. Rezultati meritev so skladni z metalografskimi preiskavami.

Ključne besede: hitro strjene zlitine aluminij-železo, električna upornost, faze

Kinetic changes in rapidly quenched Al-Fe alloys were monitored by in-situ scanning electrical resistance measurement. The results show that with this mehod microstructural changes in alloys can be perceived. The way of measurement is simple, quick and it is useful with the characterization of elevated temperature aluminum alloys. The measurement results are good accomplished with the metallografic research work.

Key words: rapid quenched Al-Fe alloys, electric resistance, phases

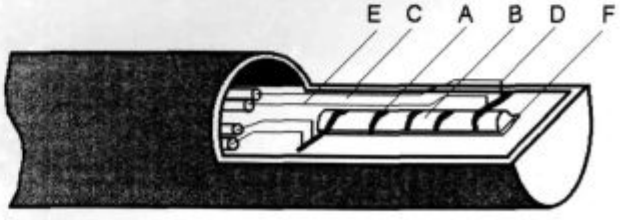
1 Uvod

Meritve električne upornosti ali prevodnosti se najpogosteje uporabljajo za določanje električnih lastnosti snovi. Upornost snovi je odvisna od števila prostih elektronov in od njihove gibljivosti. Do sipanja nosilcev naboja prihaja zaradi napak v kristalni mreži in zaradi primesi tujih atomov. Vse te ovire so vzrok zmanjšanja električne prevodnosti. Zaradi sipanja na fononih se prevodnost dodatno zmanjša. Električna upornost je med najbolj strukturno občutljivimi lastnostmi kovinskih gradiv. V tem delu smo uporabili za analizo kinetičnih sprememb metodo sprotnega in-situ merjenja električne upornosti pri konstantni hitrosti segrevanja. Metoda je uporabna za študij mikrostrukturnih sprememb med toplotno obdelavo, čeprav je analiza rezultatov, zaradi sočasnega delovanja različnih pojavov, zapletena. Z določitvijo temperaturnih območij lahko vzorce ustrezno toplotno obdelamo in analiziramo z bolj kvantitativnimi analitičnimi metodami. Dobljene informacije se medsebojno dobro dopolnjujejo.

2 Eksperimentalno delo

Trakove aluminijevih zlitin z železom smo izdelali po postopku hitrega strjevanja na vrtečem se kolutu. Za sprotno merjenje električne upornosti smo uporabili štirižično metodo, ki se razlikuje od dvožične po tem, da kompezira upornost vodov. Električno upornost smo merili na trakovih dolžine 25 cm, navitih na 5 cm dolgo keramično cev. Zanesljivo in ponovljivo električno povezavo vzorca z instrumenti in preprosto menjavanje vzorcev smo dosegli s posebnim ležiščem za vzorce, z volframovimi kontakti in vodi iz platine. Način pritrditve je prikazan na **sliki 1**.

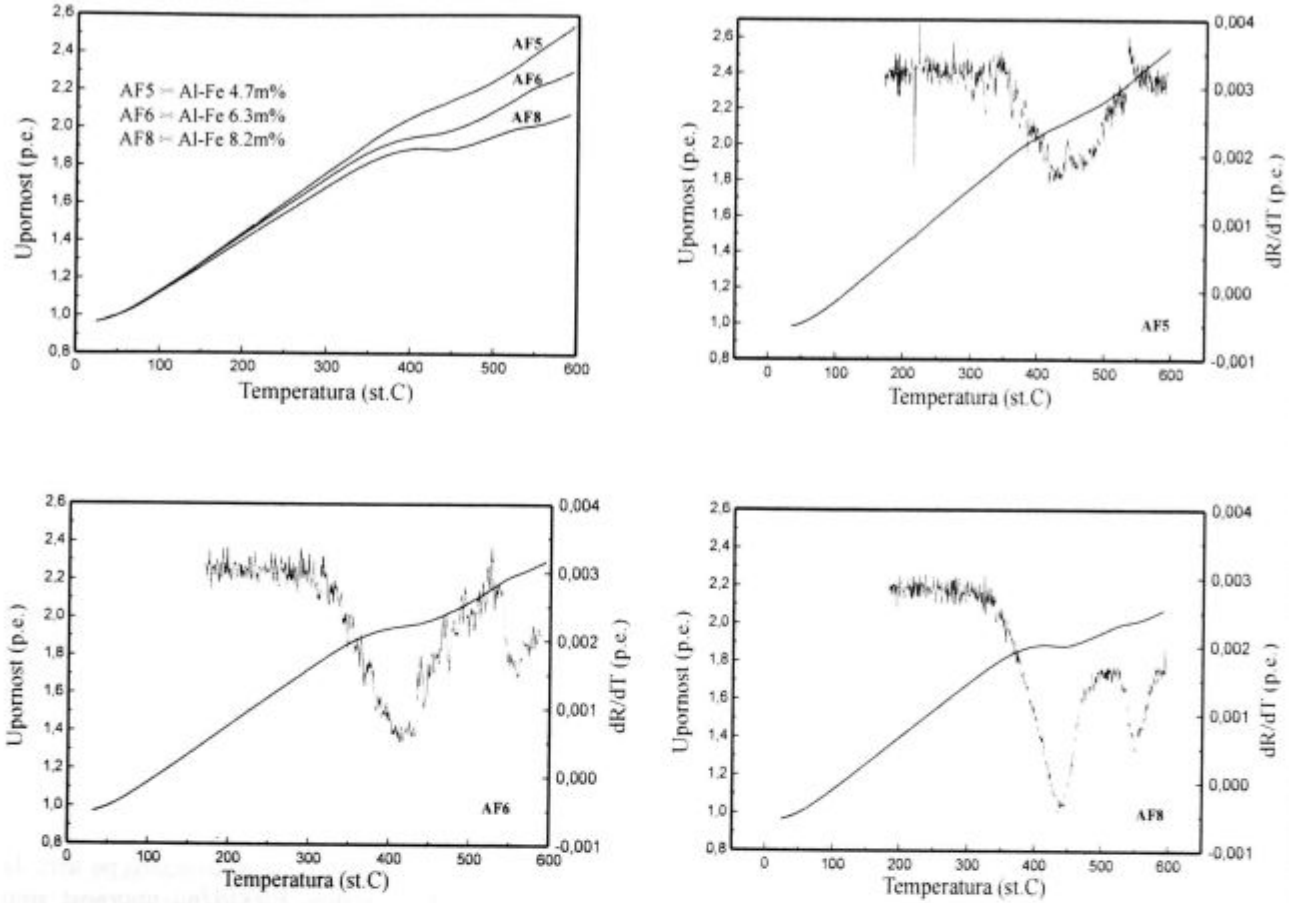
In-situ merjenje električne upornosti je potekalo v cevni peči pri hitrosti segrevanja 5 K/min v argonu. Merilni sistem je opisan v literaturi[1]. Po določitvi temperaturnega območja, kjer pride do sprememb upornosti smo vzorce pod enakimi pogoji toplotno obdelali in jih analizirali s TEM in SEM metodama. Naredili smo večje število meritev električne upornosti na hitro strjenih zlitinah z naslednjo sestavo: Al-Fe 4,5 m.%, Al-Fe 6 m.%, Al-Fe 8 m.%.



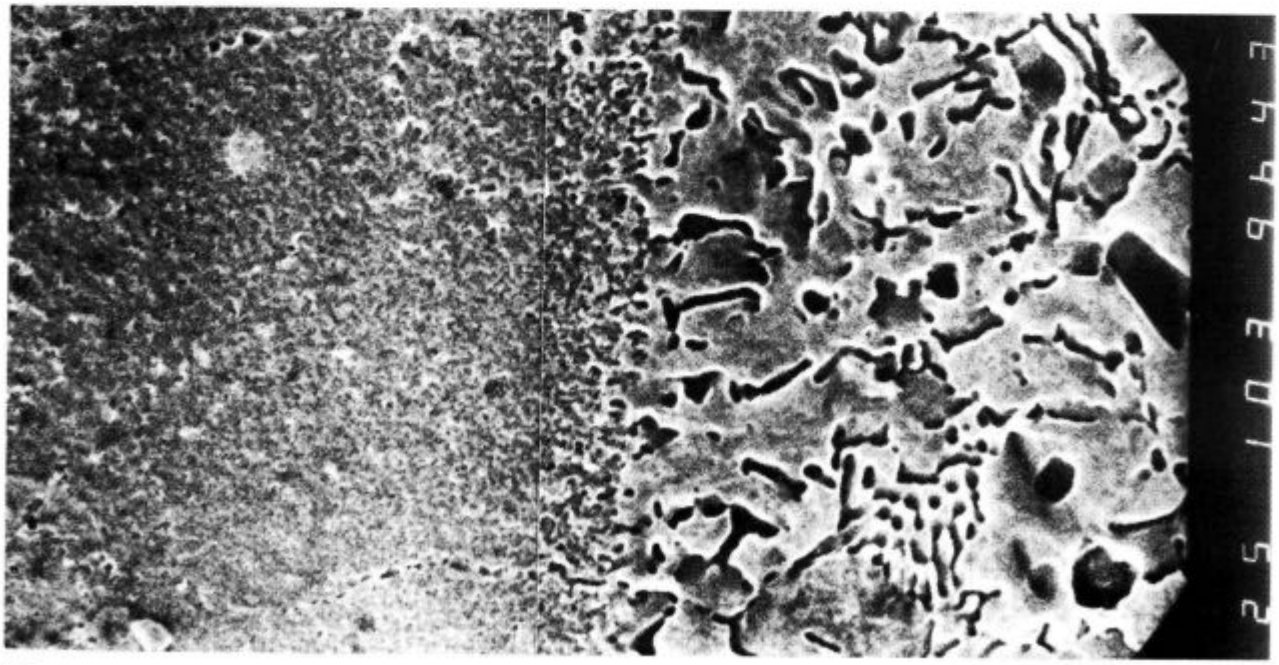
Slika 1: Pritrditev vzorca na nosilec; A - vzorec, B - keramična cev, C - keramična podlaga, D - volframovi kontakti, E - platinasta žica, F - ležišče vzorca

Figure 1: The construction of the holder for the four wire in-situ electrical resistivity measurement

[1] Mag. Milan BIZJAK, dipl.inž.met.
OMM-NTF, Univerza v Ljubljani
Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana

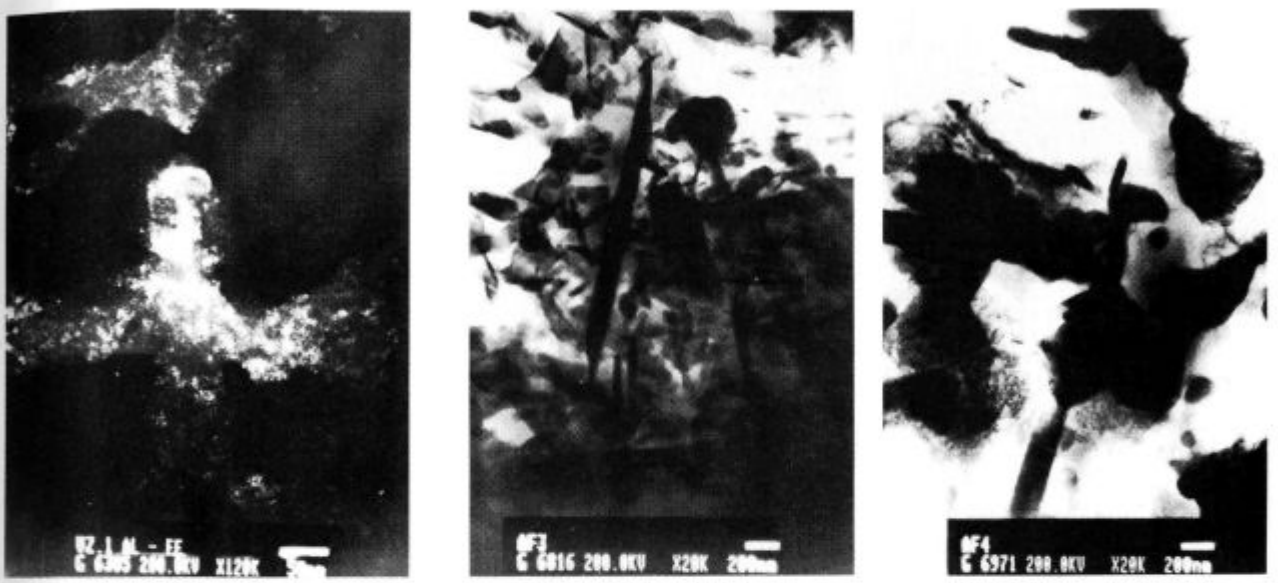


Slika 2: Električna upornost in njen temperaturni odvod v odvisnosti od temperature
Figure 2: Electrical resistivity and temperature derivative versus temperature



Slika 3: Mikrostruktura na vzdolžnem prerezu zlitine Al-Fe, SEM, pov. 10000 x
Figure 3: Scanning electron micrographs of strip longitudinal cross-section

a) b)

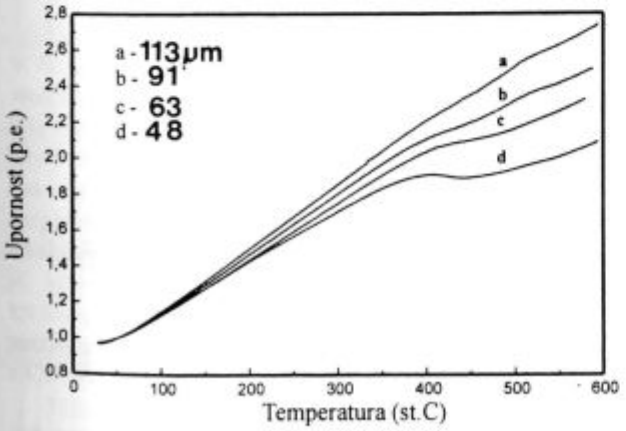


Slika 4: Zlitina Al-Fe 8 m.% pred mikrostrukturnimi spremembami in po njih (TEM)
Figure 4: Microstructure of rapidly solidified Al-Fe m.% after and before annealing

3 Rezultati

Odvisnost električne upornosti od temperature vzorca med segrevanjem s konstantno hitrostjo 5 K/min je prikazana na **sliki 2**.

Pri nižjih temperaturah upornost zlitine narašča linearno. Temperaturni koeficienti električne upornosti preiskanih zlitin so različni. Pri višjih temperaturah pride do znatne nelinearne spremembe upornosti. Temperatura, pri kateri se pojavi sprememba upornosti je lepše razvidna iz odvoda upornosti po temperaturi. V temperaturnem odvodu upornosti se pojavita dva minimuma.



Slika 5: In-situ merjena električna upornost v odvisnosti od temperature na hitro strjenih trakovih različnih debelin za zlitino Al-Fe 8 m.%

Figure 5: In-situ electrical resistivity dependence of a different thickness RS strips for Al-Fe m.% alloy

Z optično in elektronsko mikroskopijo se razkrijeta dve coni **(slika 3)**. V coni A je drobna celična mikrostruktura, prehod iz cone A v cono B pa je prehod iz drobne celične v celično mikrostrukturo[2].

Notranjost celic je prenasičena trdna raztopina aluminija z železom. Stene celic sestavlja veliko število kristalitov intermetalne faze, katere mrežni parameter je blizu faze AlFe. Mikrostrukturne spremembe, ki jim ustreza prvi minimum **(slika 2)** sovpadajo z razgradnjo celične mikrostrukture v iglično. Z uklonom elektronov smo ugotovili kristalno zgradbo, ki pripada fazi Al_{13} Fe_4. Sprememba pri drugem minimumu pri temperaturi 540°C je posledica spremembe oblike izločkov v ovalno obliko **(slika 4)**.

Temperaturna območja sprememb preiskanih zlitin se bistveno ne razlikujejo. Razlika je predvsem v spremembi električne upornosti. Razliko si razlagamo z nastalimi mikrostrukturami po hitrem strjevanju. V zlitinah se volumski delež drobne celične mikrostrukture znatno zmanjša z naraščanjem debeline trakov in večanjem koncentracije železa v aluminiju. Delež drobne celične mik-

rostrukture je torej odvisen od podhladitve in od koncentracije raztopljenega železa[3]. Domnevo smo potrdili z meritvami električne upornosti zlitine aluminija z 8 m.% železa, strjene v trakove različnih debelin (**slika 5**).

Z debelino trakov se delež drobnih celic manjša, prav tako pa se tudi količina raztopljenih atomov železa v aluminiju zaradi manjših hitrostih strjevanja. Zato so tudi spremembe upornosti v območju mikrostrukturnih sprememb manjše.

4 Sklepi

Namen raziskave je bil analizirati kinetiko mikrostrukturnih sprememb v hitrostrjenih zlitinah aluminij-železo z metodo in-situ merjenja električne upornosti pri konstantni hitrosti segrevanja. Rezultati meritev kažejo, da poteka pri toplotni obdelavi izločanje železa iz prenasičene trdne raztopine in transformacija metastabilnih faz v stabilne. Meritve se dobro ujemajo z literaturnimi podatki o spremembah mikrostrukture med toplotno obdelavo[2]. Metoda omogoča enostavno, hitro in natančno določanje temperaturnih območij sprememb in optimalno načrtovanje metalografskih preiskav pri razvoju in izdelavi temperaturno obstojnih aluminijevih zlitin.

5 Literatura

[1] A. Cvelbar, P. Panjan, B. Navinšek, A. Zalar, M. Budkov, L. Trontelj: *Thin Solid Films*, 270, 1995, 367-370

[2] M. H. Jacobs, A. G. Gogget and M. J. Stowell: *Fizika* 2, Suppl. 2, 1970

[3] M. Bizjak, L. Kosec, A. Smolej: *Kovine, zlitine, tehnologije*, 28, 1994, 1-2, 213-217

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 341-344

Razplinjanje prahov pred zgoščevanjem

Degassing of Metal Powders before their Consolidation

M. Bizjak[1], Oddelek za materiale in metalurgijo, NTF, Univerza v Ljubljani
A. Pregelj, IEVT Ljubljana, B. Praček, ITPO Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Hitro strjevanje, konsolidacija prahov, kosmičev, trakov sta omogočila izdelavo temperaturno obstojnih aluminijevih zlitin z elementi prehodne skupine periodnega sistema in kompozitov z aluminijevo matico. Raziskovali smo postopek razplinjanja in analizirali debeline oksidne plasti na trakovih zlitin z Augerjevo elektronsko spektroskopijo. Prikazan je tudi primer napak, nastalih med ekstruzijo neevakuiranih kontejnerjev.

Ključne besede: oksidne plasti, razplinjanje, ekstrudiranje, zlitine Al-Fe-X

The application of rapid solidification technology (RST) methods for the preparation of metal powders, strips and flakes, followed by their consolidation enable the manufacturing of Al-Fe-X alloys, as well as Al based metal matrix compozites (MMCs), usable at elevated temperatures. The formation of oxside layer on RST ribons/powders, as well as degasing (evacuation) of metal containers filled with metal ribons/powders is analysed and discussed in our work. Oxide layers formed on RST ribbons were analysed with Auger spectroscopy. An example of defects formed during hot extrusion of non-evacuated containers is also shown.

Key words: Al-Fe-X based RST alloys, oxide films, degassing, hot extrusion

1 Uvod

Dva postopka - hitro strjevanje na vrtečem se kolutu in atomizacija sta primerna za izdelavo aluminijevih zlitin z veliko koncentracijo prehodnih elementov in kompozitov z osnovo Al in armaturo iz SiC, Al_2O_3 itd. Zelo dobre uporabne lastnosti (temperaturna stabilnost, modul elastičnosti, korozijska odpornost in odpornost proti obrabi) dajejo tem materialom posebno veljavo v industriji.

Adsorbirani plini in različne oksidne plasti na površini so ovira za dobro vez med delci. Negativni vplivi različnih plasti se zmanjšajo s spremembo le-teh v krhki oksid, ki se zdrobi in enakomerno porazdeli med ekstruzijo. Naravo oksida lahko spremenimo, adsorbirane pline pa odstranimo z razplinjanjem.

2 Eksperimentalno delo

Trakove zlitin Al-Fe-X (X so prehodni elementi: Zr, V, Ni itd.) smo izdelali po postopku hitrega strjevanja na vrtečem se kolutu. Trakove neomejenih dolžin smo zdrobili v kosmiče in jih hladno izostatsko stisnili (CIP-could isostatic presing). CIP vzorce smo vložili v kovinske vakumske posode, zavarili in jih pred vročo ekstruzijo razplinili z uporabo vakuumskega sistema (**slika 1**). Evakuirane CIP vzorce, segrete na temperaturo ekstruzije, smo hermetično zatesnili s posebno oblikovanimi kleščami (pinch off). Pri stiskanju je nastal hladen hermetičen zvar. Na **sliki 2** so prikazane evakuirane posode s CIP vzorci.

Tako pripravljene vzorce smo ekstrudirali na Tehniški univerzi v Clausthalu (Nemčija) na horizontalni 400 MN stiskalnici pri tlaku 1100 MPa s hitrostjo 3 m/s pri temperaturah med 380 in 440°C.

Globinski profil oksidne plasti trakov smo ugotovili s spektroskopijo Augerjevih elektronov. Hitrost jedkanja z Ar^+ ioni je bila na standardu Cr_2O_3 4 nm/min. Okside smo identificirali z rentgensko difrakcijo.

3 Rezultati in diskusija

Analiza postopka evakuiranja vakuumskih posod je pokazala, da je razplinjanje odvisno od časa in temperature. Podtlak, ki je odvisen od uporabljene črpalke, smo dosegli v kratkem času. Pri temperaturi ekstruzije smo po večurnem črpanju dosegli tlak 3 x 10^{-5} mbar. Vzrok za dolgotrajni postopek razplinjevanja je v adsorbiranih plinih in naslednjih možnih reakcijah razpada Al-hidroksidov[2]:

$$Al_2O_3 \cdot H_2O \rightarrow Al_2O_3 + H_2O + H_2O\ (g)$$

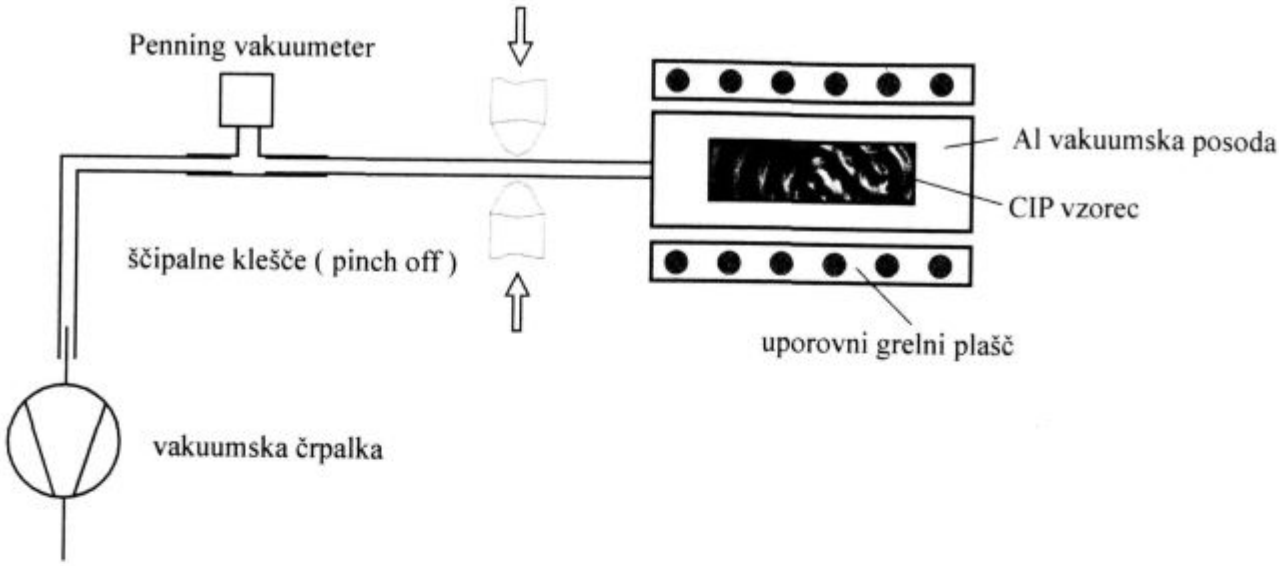
$$Al_2O_3 \cdot H_2O \rightarrow Al_2O_3 + H_2O\ (g)$$

$$2\ Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3\ H_2\ (g)$$

Videz površine ekstrudiranih vzorcev je dovolj prepričljiv, da moramo za uspešno ekstrudiranje CIP vzorce predhodno razpliniti. Na **sliki 3a in 3b** je prikazana površina ekstrudiranega neevakuiranega in evakuiranega vzorca. Pri neevakuiranem vzorcu so pod površino ujeti plinski mehurčki, pri evakuiranih pa je površina gladka brez mehurjev.

Debeline oksidnih plasti hitro strjenih zlitin Al-Fe-X, ki smo jih ugotovili z globinsko profilno analizo, so med 2 in 15 nm in so odvisne od zlitine ter površine traku. Na površini traku, ki je bila v kontaktu s hladilnim valjem so debeline oksidnih plasti manjše od površine traku, ki ni bila v kontaktu z valjem. Razlika v debelini je nastala zaradi različne hrapavosti površin traku in kontakta oksidi-

[1] Mag. Milan BIZJAK, dipl.inž.met.
OMM-NTF, Univerza v Ljubljani
Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana



Slika 1: Shematski prikaz evakuiranja CIP vzorca v hermetično zaprti Al posodi
Figure 1: Schematic display of evacuation the CIP samples in Al container



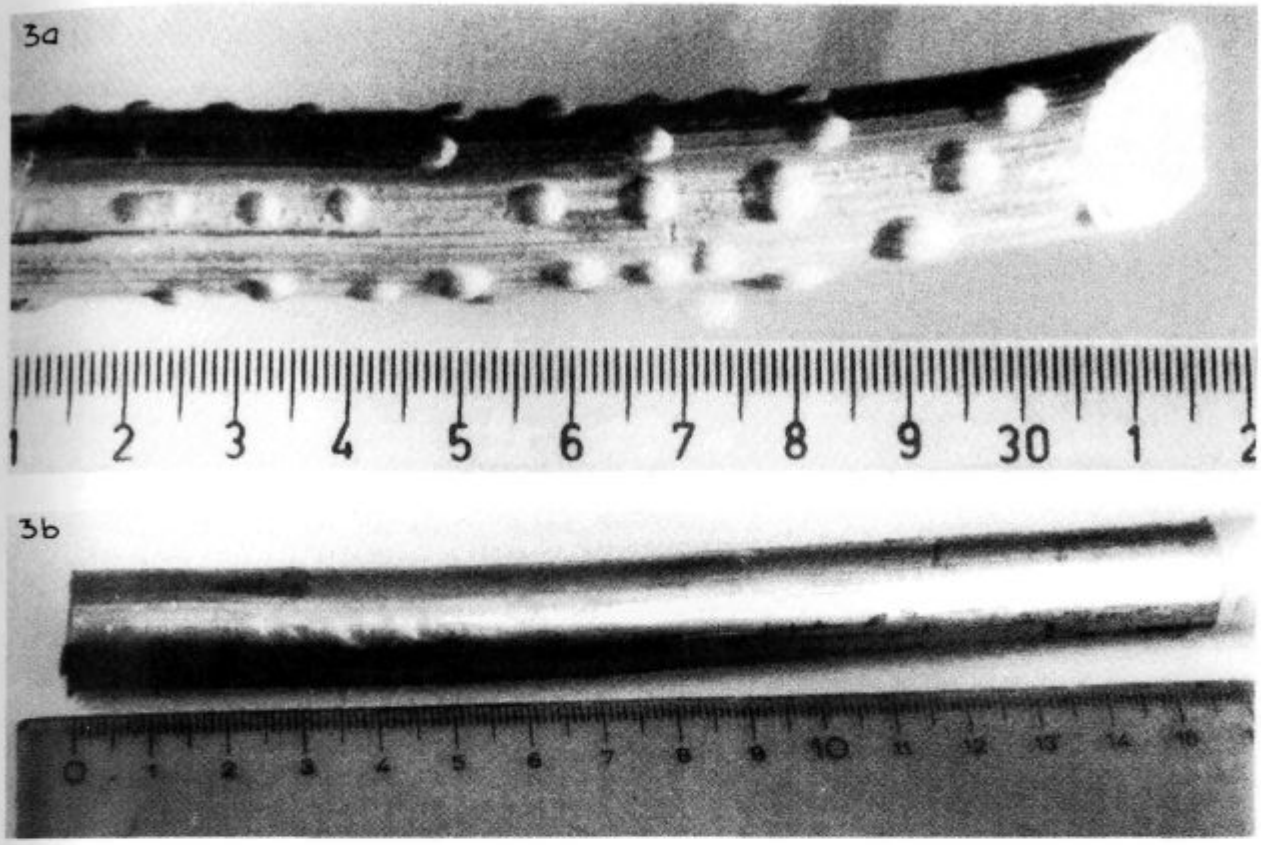
Slika 2: Evakuirane posode s CIP vzorci
Figure 2: Evacuated container with the CIP samples

rajočega plina s površino traku. Prosta površina traku je znatno bolj hrapava od površine, ki je v kontaktu s hladilnim valjem. Debeline oksidnih plasti so podane v ***tabeli 1***.

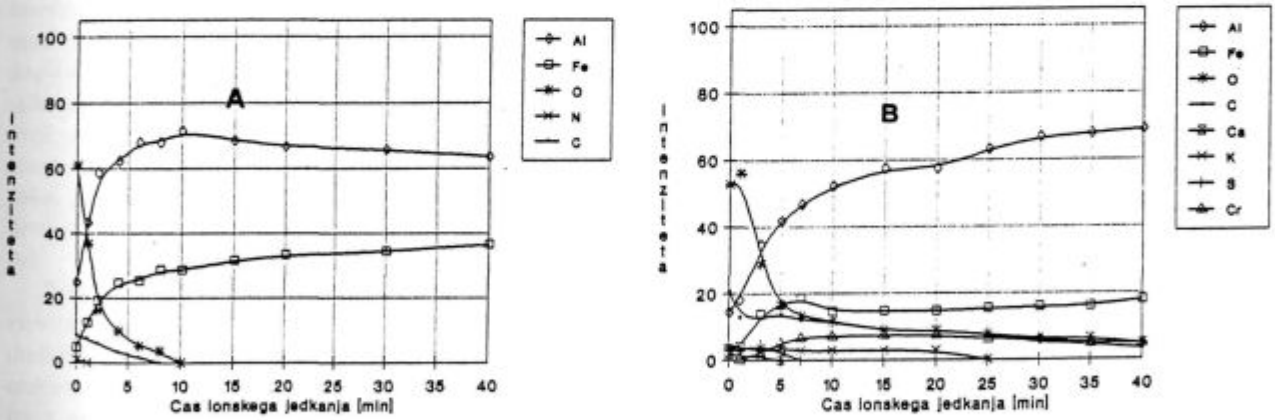
Debeline in sestava oksidnih plasti so odvisne tudi od uporabljenega postopka hitrega strjevanja. Pri vodni atomizaciji so oksidne plasti več stokrat debelejše od debe-

Tabela 1: Debeline oksidnih plasti na trakovih zlitin Al-Fe-X

Vzorec	Čas jedkanja traku (min)		Debelina oksidne plasti (nm)	
	gladka stran	groba stran	gladka stran	groba stran
Al-Fe	0,5	2,0	2	8
Al-Fe-Zr	3,7	-	15	-
Al-Fe-Zr-Si	1,0	2,0	4	8
Al-Fe-V	1,5	-	6	-



Slika 3: Površina ekstrudiranih CIP surovcev
Figure 3: Surface after hot extrusion the CIP samples



Slika 4: Globinski profil za zlitino Al-Fe, a) zrak, b) argon
Figure 4: AES depth profile of the oxide layers for Al-Fe alloys, a) air, b) argon

line plasti, nastalih pri strjevanju na vrtečem se kolutu. Nastali oksidi pri strjevanju na vrtečem se kolutu so Al_2O_3 in Al_2O_3 *$3H_2O$, ki se pretvorijo v krhki γAl_2O_3. Med evakuiranjem pa smo odstranili tudi adsorbirane pline H_2O, O_2 .... in H_2. Na **sliki 4** je prikazan globinski profil oksidne plasti trakov, izdelanih po postopku hitrega strjevanja na vrtečem se kolutu na zraku in v atmosferi Ar, za zlitino Al - Fe 8 m.%.

4 Sklepi

V prispevku je opisan način razplinjanja z evakuiranjem CIP vzorcev ali prašnih mešanic v vakuumski posodi. Rezultate naše raziskave lahko sklenemo takole:

1. CIP vzorce ali prašne mešanice v vakuumski posodi moramo pred ekstrudiranjem razpliniti.
2. Uporabljeni postopek razplinjevanja v vakuumskem sistemu je uspešen.

3. Razplinjevanje je odvisno od časa in temperature. Temperatura razplinjevanja je odvisna od temperature ekstrudiranja.
4. Sestava in debelina oksidnih plasti sta odvisni od uporabljenega postopka hitrega strjevanja.

Literatura

[1] M. J. Couper, J. W. Luster, M. Thumann: *pmi*, 23, 1991, 1
[2] K. U. Kainer: Pulvermetallurgische Herstellung von metallischen Verbund Werkstoffen, *DGM seminar*, TU Clausthal, Nemčija, 1994

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 345-349

Vpliv mikrostrukture na električne lastnosti keramike Zn-Ni-O

Influence of Microstructure on the Electrical Properties of Zn-Ni-O Ceramics

D. Lisjak[1], M. Drofenik, Institut Jožef Stefan, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Dvofazno keramiko Zn-Ni-O s pozitivnim temperaturnim koeficientom električne upornosti (PTCR) sestavljata ZnO_{ss} in NiO_{ss} s sestavama $(Zn_{0.97}Ni_{0.03})O$ in $(Ni_{0.6}Zn_{0.4})O$. Izvor PTCR anomalije smo pojasnili na osnovi perkolacijske teorije, kar smo potrdili z električnimi in dilatometričnimi meritvami, kakor tudi z mikrostrukturnimi raziskavami. Mikrostruktura ima velik vpliv na električne lastnosti preiskovane keramike. Pri keramiki z različnimi vsebnostimi izhodnega prahu ZnO_{ss} in NiO_{ss} ter različno zrnavostjo smo izmerili precej različne električne lastnosti. Pri tisti, pripravljeni iz finozrnatega prahu ZnO_{ss} in grobozrnatega NiO_{ss}, smo izmerili PTCR anomalijo pri sestavah s 30 ut.% ZnO_{ss} in več. Keramika, pripravljena iz grobozrnatega prahu ZnO_{ss} in finozrnatega NiO_{ss}, ima višjo specifično upornost pri sobni temperaturi kot prej omenjena z enako sestavo, PTCR anomalija pa se pojavi šele pri 70 ut.% ZnO_{ss}.

Ključne besede: ZnO, NiO, električne lastnosti, PTCR anomalija, perkolacija

Zn-Ni-O two phase ceramics composed from ZnO_{ss} and NiO_{ss} with compositions $(Zn_{0.97}Ni_{0.03})O$ and $(Ni_{0.6}Zn_{0.4})O$ exhibited positive temperature coefficient of electrical resistivity (PTCR). The origin of the PTCR anomaly was explained on the basis of a percolation theory which was confirmed by electrical and dilatometric measurements as well as by microstructure studies. Microstructure has a great influence on electrical properties of the ceramics studied. The two phase ceramics prepared from various amounts of differently grained ZnO_{ss} and NiO_{ss} powders exhibited different electrical behaviour. Ceramics prepared from fine ZnO_{ss} powder and coarse NiO_{ss} powder exhibited PTCR anomaly with the amount of ZnO_{ss} of 30 wt.% and more. On the other hand the ceramics prepared from coarse ZnO_{ss} and fine NiO_{ss} powders exhibited higher room temperature resistivity than the first ones at the same compositions and PTCR anomaly for the ceramics with 70 wt.% of ZnO_{ss} and more.

Key words: ZnO, NiO, electrical properties, PTCR anomaly, percolation

1 Uvod

Najbolj znan material s pozitivnim temperaturnim koeficientom električne upornosti (PTCR), ki se uporablja za izdelavo PTCR termistorjev je donorsko dopiran $BaTiO_3$. Druga vrsta materialov, primernih za izdelavo PTCR termistorjev, so kompoziti. PTCR termistorji se uporabljajo za merjenje, kontrolo in regulacijo temperature, v samoregulacijskih grelnikih, za kontrolo toka, za zaščito pred previsokim tokom, kot senzorji nivoja tekočin, za razmagnetenje v barvnih televizorjih itd.

Perkolacijska teorija[1] je uporabna za razlago velikega števila pojavov, tako za polimerizacijo organskih molekul, geliranje, kontinuirno ekstrakcijo, kot tudi za električne lastnosti kompozitov. Kompoziti, ki jih obravnava perkolacijska teorija, so sestavljeni iz dveh faz: prevodne in neprevodne. Prevodna faza je največkrat kovinska ali pa tudi visokoprevodni keramični prah[2] (TiB_2, TiC, NbB_2, $NbSi_2$ in drugi). Neprevodna faza je lahko polimer ali kristalinični izolator s fazno transformacijo pri ustrezni temperaturi (npr. SiO_2)[3]. Delci prevodne faze so lahko izolirani v neprevodni matrici, lahko jih je nekaj povezanih skupaj v večje skupke, lahko pa tvorijo velik skupek, ki se razteza po celem kompozitu, t.i. neskončni skupek, ki ga pri kompozitih imenujemo prevodna mreža. Tista koncentracija prevodne faze, ki ravno zadostuje za nastanek prevodne mreže, se imenuje perkolacijski prag[1].

Električne lastnosti kompozitov z vsebnostjo prevodne faze, nižjo od perkolacijskega praga, določata obe fazi. Obratno pa električne lastnosti kompozitov s koncentracijo prevodne faze, ustrezno perkolacijskemu pragu ali višjo, določa predvsem prevodna faza, vpliv neprevodne pa je zanemarljiv. Če tak kompozit segrevamo, začne pri neki temperaturi naraščati njegova električna upornost. To je lahko v bližini tališča polimera ali fazne transformacije kristaliničnega izolatorja, ko se prekinejo električni stiki med prevodnimi delci in uniči prevodna mreža zaradi volumske ekspanzije neprevodne faze. Na električne lastnosti kompozitov vplivajo oblika in geometrija prevodnih delcev, njihova količina in razporeditev, interakcije med obema fazama, način priprave itd[4].

Dvofazno keramiko v sistemu Zn-Ni-O lahko obravnavamo kot kompozit iz nizkoohmske faze ZnO_{ss} s sestavo $(Zn_{0.97}Ni_{0.03})O$ in visokoohmske faze NiO_{ss} s sestavo $(Ni_{0.6}Zn_{0.4})O$. PTCR anomalijo smo pojasnili na osnovi perkolacijske teorije[5], kajti visokoohmska faza NiO_{ss} ima več kot dvakrat večji linearni termični raztezek kot nizkoohmska ZnO_{ss}. Pri sobni temperaturi tvorijo delci ZnO_{ss} pri dovolj visoki koncentraciji nizkoohmsko verigo. Večji linearni termični raztezek NiO_{ss} povzroči pri višji temperaturi, nad 200°C, prekinitev električnih stikov med delci ZnO_{ss}, čemur sledi zvišanje

[1] Darja LISJAK, dipl. inž. kem.
Institut Jožef Stefan
Jamova 39, 1001 Ljubljana

električne upornosti keramike. V tem prispevku je podan vpliv mikrostrukture na električne lastnosti dvofazne keramike Zn-Ni-O. Ugotovili smo, da se s spreminjanjem velikosti delcev obeh sestavnih faz precej spreminjajo tudi električne lastnosti keramike v skladu z napovedmi perkolacijskih modelov[4,6,7].

2 Eksperimentalno delo

Finozrnati prah ZnO_{ss} in NiO_{ss} smo pripravili z obarjanjem raztopine $Zn(NO_3)_2$ z NH_3. $Zn(NO_3)_2$ (Johnson Matthey GmbH, Alfa Products) smo raztopili v destilirani vodi in oborili z dodatkom raztopine 10 vol.% NH_3 do pH 8. Suspenzijo smo filtrirali in bel praškasti produkt spirali z destilirano vodo, z razredčenim in absolutnim alkoholom ter posušili pri približno 100°C. Pasto iz tega produkta in ustrezne količine raztopine $Ni(NO_3)_2$ (Johnson Matthey GmbH, Alfa Products) smo dvakrat žgali pri 800°C po 2 uri. Po vsakem žganju smo kalcinat mleli v SiO_2 mlinu v razredčenem etanolu in potem sušili pri približno 70°C.

Grobozrnati prah ZnO_{ss} in NiO_{ss} smo pripravili iz ZnO (Pharma A) in NiO (Aldrich) po običajnem keramičnem postopku z žganjem tablet pri 1300°C, 24 ur. Tablete smo zdrobili in zmleli v SiO_2-mlinu. S sejalno analizo smo ločili prah z različnimi velikostmi zrn.

Vzorce keramike z 10, 30, 40, 50 in 70 ut.% ZnO_{ss} s kombinacijama finozrnatega ZnO_{ss} in grobozrnatega NiO_{ss}, označeni kot M/V, in grobozrnatega ZnO_{ss} in finozrnatega NiO_{ss}, označeni kot V/M, smo pripravili z mešanjem ustreznih zateht izhodnih prahov, z enoosnim stiskanjem tablet pri 70 MPa in sintranjem pri 1420°C, 2 uri. Za električne kontakte smo uporabili zlitino In-Ga.

Velikosti zrn izhodnega prahu ZnO_{ss} in NiO_{ss} smo izmerili z granulometrom CILAS HR-850-B, velikosti zrn sintranih vzorcev pa z metodo linealne analize. Morfologijo prahu in mikrostrukturo keramike smo opazovali z vrstičnim elektronskim mikroskopom Jeol-JXA 840. Teoretično gostoto ZnO_{ss} in NiO_{ss} smo izmerili s piknometrično metodo s heksanom, gostoto sintranih vzorcev pa s Hg. Teoretično gostoto dvofaznih vzorcev smo izračunali po formuli: $\rho = \rho_1\rho_2/(\omega_1\rho_2+\omega_2\rho_1)$, kjer so: ρ teoretična gostota kompozita, ρ_1 in ρ_2 teoretični gostoti osnovnih faz ZnO_{ss} in NiO_{ss}, ω_1 in ω_2 pa masna deleža ZnO_{ss} in NiO_{ss}. Pri vzorcih finozrnati ZnO_{ss}/grobozrnati NiO_{ss} smo izmerili 82% relativno sintrano gostoto glede na teoretično, v primeru grobozrnati ZnO_{ss}/finozrnati NiO_{ss} pa 60%. Električno upornost vzorcev pri sobni temperaturi in meritve njihove električne upornosti v odvisnosti od temperature med 20 in 500°C smo izvedli z multimetrom Hewlet Packard 3457A.

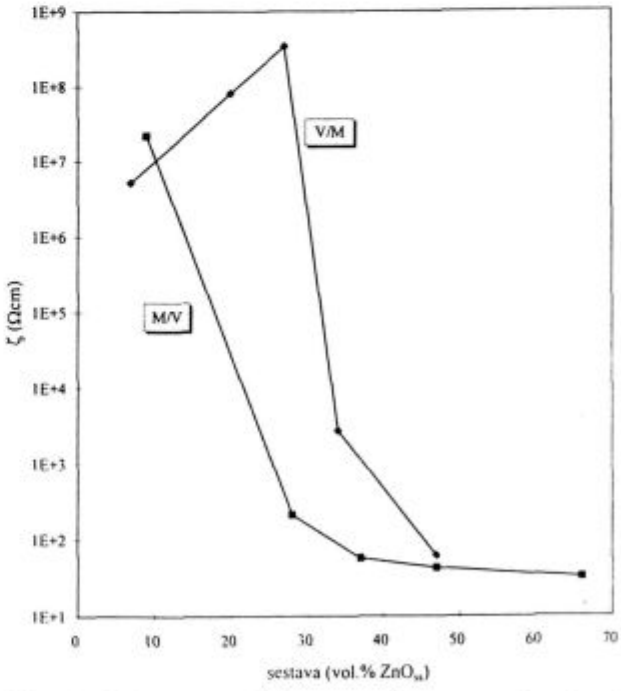
3 Rezultati in diskusija

V **tabeli 1** so podane povprečne velikosti zrn izhodnega prahu ter povprečne velikosti zrn obeh faz v keramiki. Zrna prahu, pripravljenega z obarjanjem, so približno trikrat manjša od grobozrnatega prahu, pripravljenega po klasičnem keramičnem postopku. V članku imenujemo prah z manjšimi delci, pripravljen z obarjanjem, finozrnati prah; prah, pripravljen po klasičnem postopku z večjimi delci pa grobozrnati prah. Iz **tabele 1** je razvidno, da so med sintranjem dvofazne keramike delci finozrnatega ZnO_{ss} zrastli približno do dvakratne prvotne velikosti, medtem ko delci finozrnatega NiO_{ss} skoraj niso več rastli. Delci obeh sestav grobozrnatega prahu pa so med sintranjem še rastli.

Tabela 1: Povprečne velikosti zrn različno pripravljenega izhodnega prahu (d_{prah}) ZnO_{ss} in NiO_{ss} ter povprečne velikosti zrn faz ZnO_{ss} in NiO_{ss} v keramiki (d_{sintr})

	finozrnati ZnO_{ss}	finozrnati NiO_{ss}	grobozrnati ZnO_{ss}	grobozrnati NiO_{ss}
d_{prah}(μm)	2.0	1.6	6.5	5.8
d_{sintr}(μm)	3.9	1.7	8	10

Več teoretičnih geometrijskih perkolacijskih modelov pojasnjuje vpliv velikosti delcev obeh faz na električne lastnosti kompozitov. Ti modeli sicer niso popolnoma enaki, vendar imajo nekaj skupnega. Perkolacijski prag je pri tem nižjih koncentracijah prevodne faze, čim večje je razmerje velikosti delcev neprevodne in prevodne faze R_p/R_m[4,6,7].



Slika 1: Odvisnost specifične upornosti vzorcev od vsebnosti nizkoohmske faze ZnO_{ss}. Z M/V so označeni vzorci iz finozrnatega ZnO_{ss} in grobozrnatega NiO_{ss}, z V/M pa vzorci iz grobozrnatega ZnO_{ss} in finozrnatega NiO_{ss}

Figure 1: Room temperature resistivity dependence on the low ohmic phase content. M/V and V/M indicate samples prepared from fine grained ZnO_{ss}/coarse grained NiO_{ss} and coarse grained ZnO_{ss}/fine grained NiO_{ss} powders, respectively

Na **sliki 1** je prikazana odvisnost specifične upornosti pri sobni temperaturi od volumskega deleža faze ZnO_{ss}, ki smo ga izračunali po formuli: $x_1 = \omega_1\rho_s/\rho_1$, kjer so x_1 volumski delež ZnO_{ss}, ρ_s sintrana gostota kompozita, ρ_1 pa teoretična gostota ZnO_{ss}. S **slike 1** je razvidno, da je krivulja za M/V-keramiko zelo lepa perkolacijska krivulja[3]. Pri V/M-keramiki pa je krivulja $\zeta = \zeta$(sestave) nekoliko popačena perkolacijska krivulja. Najverjetnejši razlog za slednje bi lahko bila izredno nizka gostota V/M keramike (60% od teoretične), ki pa se je ni dalo povečati, če smo želeli ohraniti razliko pri velikosti delcev.

V **tabeli 2** so zbrane eksperimentalne in izračunane vrednosti za perkolacijski prag V_c za M/V- in V/M-keramiko. Eksperimentalno smo ugotovili perkolacijski prag pri najvišji volumski koncentraciji ZnO_{ss}, pri kateri se specifična upornost keramike približa specifični upornosti enofaznega ZnO_{ss}, ki je reda velikosti 10 Ωcm. Volumsko koncentracijo perkolacijskega praga V_c smo izračunali iz razmerja med velikostjo zrn nizkoohmske in visokoohmske faze - R_m/R_p po izrazu (1), ki ga je predložil Bhattacharya s sodelavci[4]. Ugotavljamo, da je ujemanje med eksperimentalnima in izračunanima vrednostima za perkolacijski prag dobro, kajti izračunana vrednost se ujema z eksperimentalno dobljeno vrednostjo v okviru eksperimentalne napake. To dodatno dokazuje, da je perkolacijska teorija ustrezna za razlago električnih lastnosti dvofazne keramike Zn-Ni-O.

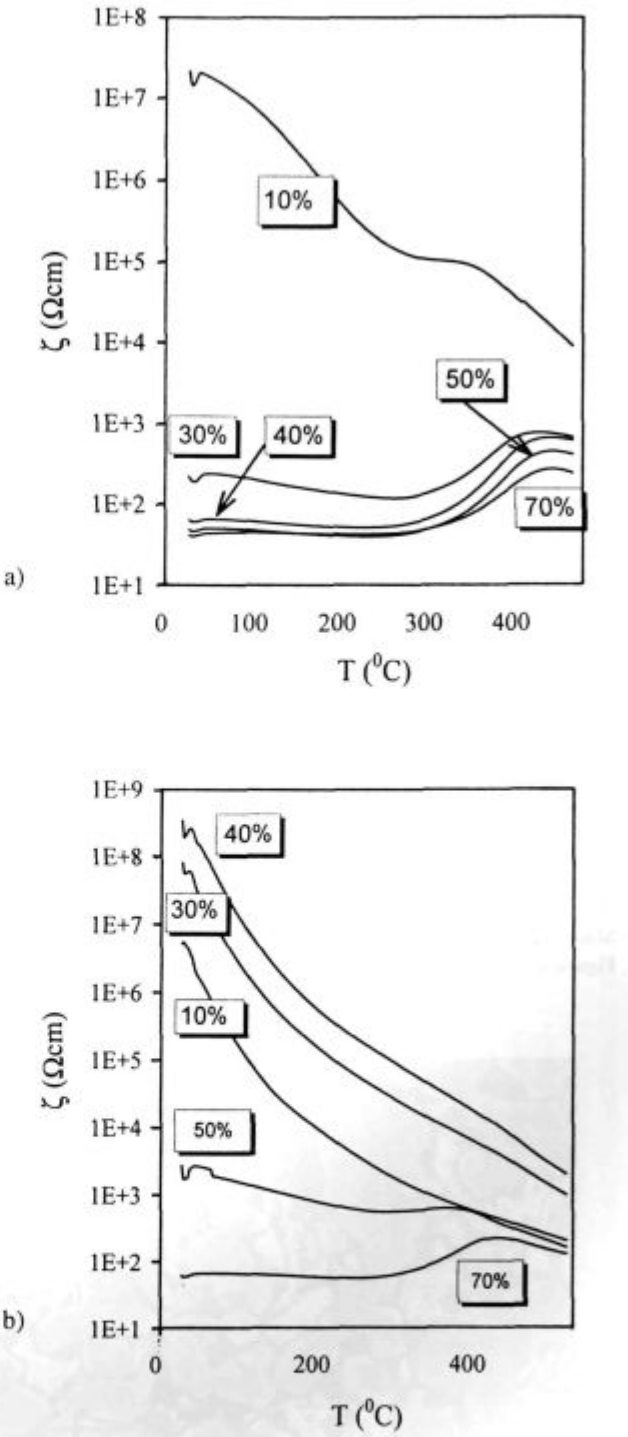
$$V_c = 0{,}5\,\frac{2{,}99\,R_m/R_p}{1 + (2{,}99\,R_m/R_p)} \qquad (1)$$

Tabela 2: Primerjava eksperimentalno ugotovljenih vrednosti za perkolacijski prag z izračunanimi za M/V- in V/M-keramiko: razmerji velikosti zrn faz NiO_{ss} in ZnO_{ss} (R_p/R_m), eksperimentalne vrednosti perkolacijskega praga ($V_{c\ eksp}$), izračunani vrednosti perkolacijskega praga po izrazu (1)[4] ($V_{c\ izr}$) in najnižje koncentracije, pri katerih smo izmerili PTCR anomalijo (V_{PTCR})

	R_p/R_m	$V_{c\ eksp}$ (ut.%)	$V_{c\ eksp}$ (vol.%)	$V_{c\ izr}$ (vol.%)	V_{PTCR} (vol.%)	V_{PTCR} (ut.%)
M/V	2.6	28±2	26±2	27	28	30
V/M	0.21	65±5	42±5	47	47	70

Na **sliki 2** je prikazana odvisnost specifične upornosti od temperature za vzorce iz finozrnatega ZnO_{ss} in grobozrnatega NiO_{ss} (označeni z M/V) pri različnih sestavah in za vzorce iz grobozrnatega ZnO_{ss} in finozrnatega NiO_{ss} (označeni z V/M) z različnimi sestavami. Kot vidimo, se pri vzorcihv M/V pojavi PTCR anomalija že pri 30 ut.% ZnO_{ss} (28 vol.%), pri vzorcih V/M pa šele pri 70 ut.% (47 vol.%), kar je ravno toliko, kot sta izračunana perkolacijska praga (**tabela 2**). Različne velikosti delcev izhodnih faz torej ne vplivajo samo na specifično upornost pri sobni temperaturi, ampak tudi na pojav PTCR anomalije in celo odvisnost specifične upornosti od temperature.

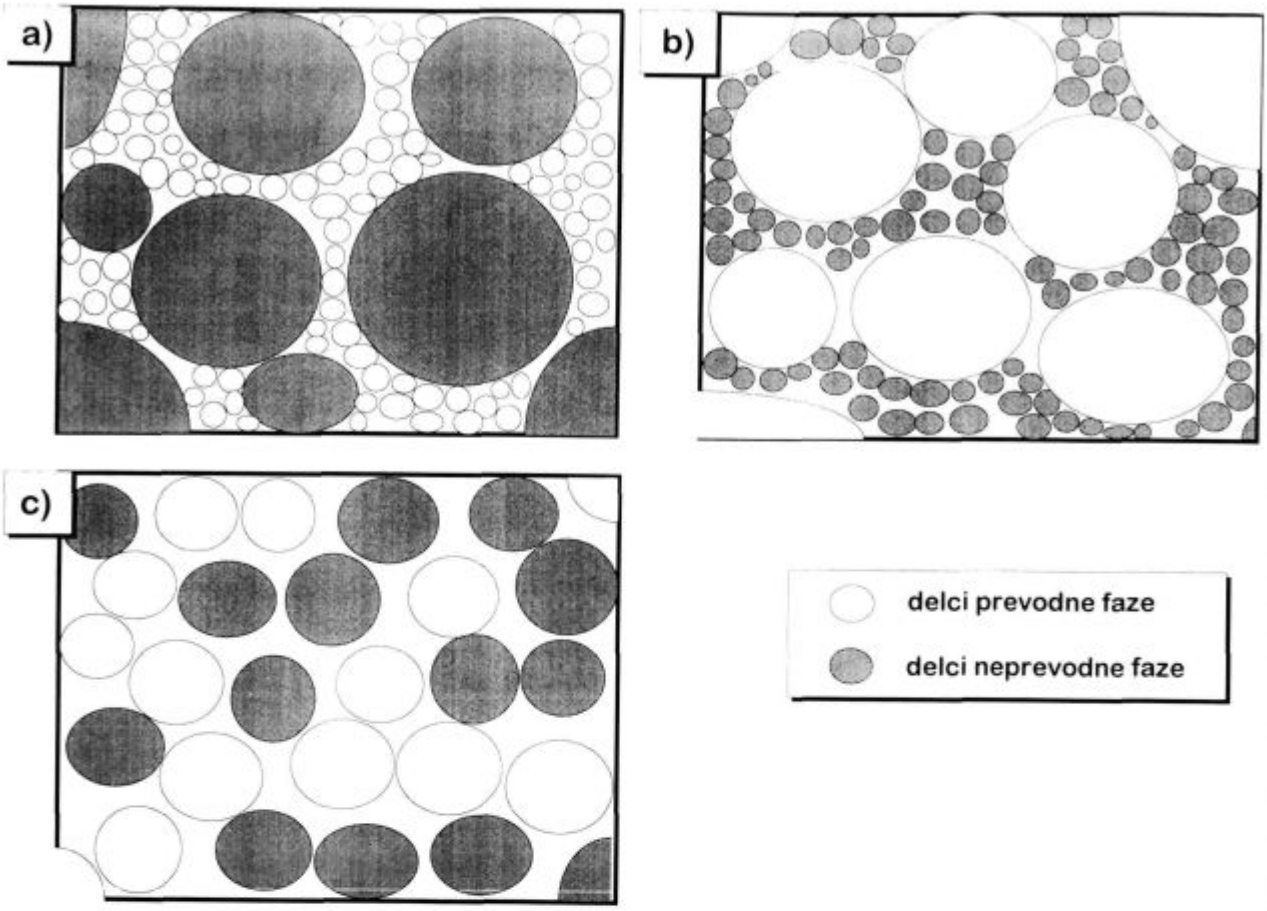
Lahko si predstavljamo, da pri povišani temperaturi delci neprevodne faze laže prekinejo prevodno mrežo zaradi volumske ekspanzije, če so delci prevodne faze



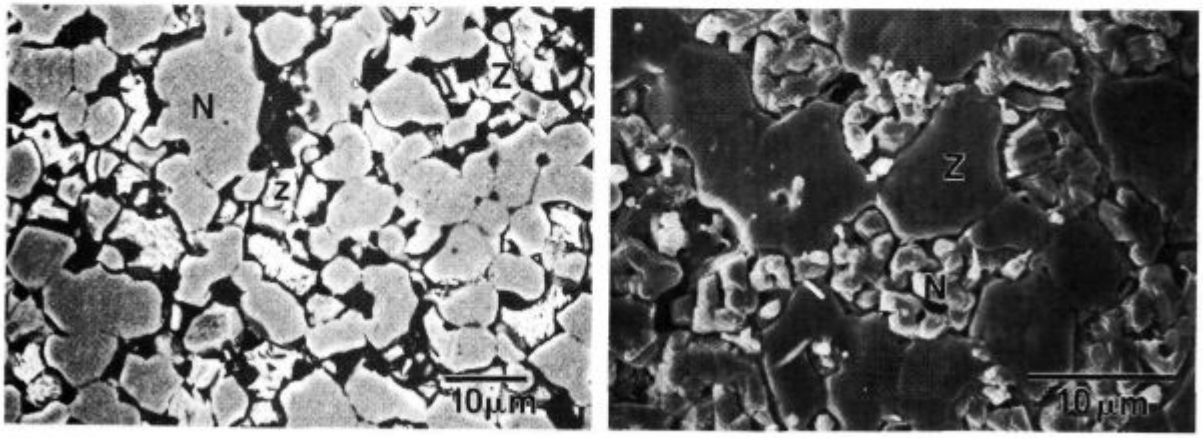
Slika 2: Odvisnost specifične upornosti od temperature za vzorce z različno sestavo: a) finozrnati ZnO_{ss}/grobozrnati NiO_{ss} (M/V) in b) grobozrnati ZnO_{ss}/finozrnati NiO_{ss} (V/M). Številke v % označujejo ut.% ZnO_{ss} faze

Figure 2: Resistivity temperature dependence of samples with different compositions prepared from powder combinations: a) fine grained ZnO_{ss}/coarse grained NiO_{ss} (M/V) and b) coarse grained ZnO_{ss}/fine grained NiO_{ss} (V/M). Numbers in % indicate wt.% of ZnO_{ss} phase

čim manjši in delci neprevodne faze čim večji, kar je shematsko prikazano na **sliki 3**. Enako velja za dvofazno



Slika 3: Modelna shema mikrostrukture kompozita z a) $R_p/R_m >> 1$, b) $R_p/R_m << 1$ in c) $R_p/R_m = 1$
Figure 3: A schematic model of a composites' microstructure with a) $R_p/R_m >> 1$, b) $R_p/R_m << 1$ in c) $R_p/R_m = 1$



Slika 4: Mikrostrukturi keramike s 40 ut.% ZnO_{ss}, kjer Z označuje ZnO_{ss}, N pa NiO_{ss}: a) finozrnati ZnO_{ss}/grobozrnati NiO_{ss} (M/V) s PTCR karakteristiko, vzorec je kemijsko jedkan in b) grobozrnati ZnO_{ss}/finozrnati NiO_{ss} (V/M) z NTCR karakteristiko, vzorec je termično jedkan
Figure 4: Microstructures of ceramics containing 40 wt.% of ZnO_{ss}, where Z and N indicate ZnO_{ss} and NiO_{ss}: a) fine grained ZnO_{ss}/coarse grained NiO_{ss} (M/V) exhibiting PTCR behaviour, chemically etched and b) coarse grained ZnO_{ss}/fine grained NiO_{ss} (V/M) exhibiting NTCR behaviour, thermally etched

keramiko Zn-Ni-O, kjer ima visokoohmska faza NiO_{ss} večji linearni termični raztezek od nizkoohmske ZnO_{ss}. Večje kot je razmerje velikosti delcev NiO_{ss} in ZnO_{ss}, nižjo specifično upornost ima keramika z določeno sestavo, pri nižjih koncentracijah se pojavi PTCR anomalija in ta je večja za isto sestavo z večjim razmerjem. Na **sliki 4** sta prikazani mikrostrukturi keramike s 40 ut.% ZnO_{ss} in sicer M/V, kjer smo izmerili PTCR anomalijo, in V/M, kjer smo izmerili NTCR karakteristiko v celotnem temperaturnem območju.

4 Sklepi

Pri preiskavah vpliva mikrostrukture na električne lastnosti dvofazne keramike Zn-Ni-O smo ugotovili zelo dobro ujemanje s predpostavkami geometrijskih perkolacijskih modelov. Pripravili smo keramiko iz finozrnatega ZnO_{ss} in grobozrantega NiO_{ss} (M/V) ter iz grobozrnatega ZnO_{ss} in finozrnatega NiO_{ss} (V/M). Pri M/V keramiki smo v primerjavi z V/M izmerili:

- nižje specifične upornosti pri sobni temperaturi za enake sestave
- perkolacijski prag pri nižji vsebnosti ZnO_{ss}
- PTCR anomalijo pri nižji vsebnosti ZnO_{ss}.

Z rezultati tega dela smo še dodatno potrdili, da je mogoče izvor PTCR anomalije v dvofazni keramiki Zn-Ni-O pojasniti z modeli perkolacije.

5 Literatura

[1] D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, Revised 2nd Ed., 1994, Taylor & Francis, UK

[2] T. R. Shrout, D. Maffatt, W. Huebner, Composite PTCR Thermistors Utilizing Conducting Borides, Silicides, and Carbide Powders, *J. Mater. Sci.*, 26, 1991, 145-154

[3] D. Wei-Fang, T. Xu, D. Hai-Qing, Positive Temperature Coefficient of Resistance Effect in Hot-Pressed Cristobalite-Silicon Carbide Composites, *J. Mater. Sci.*, 29, 1994, 1097-1100

[4] F. Lux, Review Models Proposed to Explain the Electrical Coductivity of Mixtures Made of Conducting and Insulating Materials, *J. Mater. Sci.*, 28, 1993, 285-301

[5] D. Lisjak, I. Zajc, M. Drofenik, D. Kolar, PTCR Effect in Two Phase Zn-Ni-O Ceramics, v zborniku *Electroceramics V - International Conference on Electronic Ceramics & Applications*, 2, 509-512, Sept. 2-4, 1996, Aveiro, Portugal

[6] A. Malliaris, D. T. Turner, Influence of Particle Size on the Electrical Resistivity of Compacted Mixtures of Polymeric and Metallic Powders, *J. Appl. Phys.*, 42, 1971, 2, 614-618

[7] R. P. Kusy, Influence of Particle Size Ratio on the Continuity of Aggregates, *J. Appl. Phys.*, 48, 1977, 12, 5301-5305

TALUM

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

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 351-355

Sinteza in lastnosti prahov $Ba_{1-x}La_xTiO_3$, pripravljenih s hidrotermalno sintezo

Synthesis and Properties of $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ Prepared with Hydrothermal Synthesis

S. Urek[1], M. Drofenik, IJS, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Nastanek polprevodne keramike z efektom PTCR na osnovi dopiranega $BaTiO_3$ je povezan z vgradnjo dopanta in redukcijo $BaTiO_3$ med pretirano rastjo zrn in sintranjem. Majhna začetna zrnavost izhodnih prahov omogoča vgradnjo večje množine dopantov v mrežo barijevega titanata in izboljša efekt PTCR posistorjev. Preučevali smo hidrotermalno sintezo $BaTiO_3$ ob uporabi različnih alkalnih medijev (NH_4OH, N_2H_5OH, $(CH_3)_4NOH$) in prekurzorjev za pripravo Ti in Ba hidroksida. Dobljene prahove smo karakterizirali z rentgensko praškovno analizo, TGA, masno spektroskopijo ter SEM. Sintetizirani prahovi so imeli ozko porazdelitev velikosti delcev od 50 do 100 nm ter enako obliko delcev. Prahove smo sintrali na zraku ter merili električno upornost vzorcev v odvisnosti od temperature.

Ključne besede: barijev titanat, hidrotermalna sinteza, nanokristalinični delci, sintranje

We used precursors $Ba(CH_3COO)_2$, $Ba(OH)_2$ and $Ti(OC_2H_5)_4$ with a different alkaline media (NH_4OH, N_2H_5OH, $(CH_3)_4NOH$) to prepare nanosized $BaTiO_3$ powders. Powders prepared with $Ba(CH_3COO)_2$, $Ti(OC_2H_5)_4$, and $(CH_3)_4NOH$ precursors exhibit the smallest average grain size. However, a relatively large amount of organic disintegration products which delay the sintering process were identified in the powder after the hydrothermal processig. The hydrothermal synthesis was optimized in order to improve the sinterability of the powder. We characterize the powder with SEM, XRD, TG, mass spectroscopy, and dilatometry.

Key words: barium titanate, hydrothermal synthesis, nanocrystalline particles, sintering

1 Uvod

Za pripravo polprevodne keramike na osnovi $BaTiO_3$, dopiranega z donorji, je izhodna morfologija prahu zelo pomembna, ker je množina dopanta, ki se vgradi med sintranjem, odvisna poleg koncentracije dopanta in parcialnega tlaka kisika tudi od morfologije izhodnega $BaTiO_3$[1,2].

Dopirani $BaTiO_3$ lahko dobimo s kemijsko reakcijo v trdnem stanju iz oksidov ali pa med pretirano rastjo zrn med sintranjem v tekoči fazi. V prvem primeru, ko je dopant kompenziran v mreži barijevega titanata z barijevimi vrzelmi, dobimo neprevodno keramiko svetlo rumene barve. V drugem primeru, ko je dopant v barijevem titanatu kompenziran z elektroni, pa dobimo polprevodno keramiko temnomodre barve. Nastanek polprevodne keramike med sintranjem je v prisotnosti tekoče faze odvisen od množine dopanta[3], delnega tlaka kisika[4] ter izhodne zrnavosti prahu[2].

V primeru, ko vsebuje dopirani barijev titanat kisikove vrzeli, ki so posledica žganja v redukcijski atmosferi, je nastanek potencialne pregrade na mejah med zrni oviran. Te vrzeli v mreži barijevega titanata pospešijo volumsko difuzijo kisikovih ionov, adsorbiranih na površini mej med zrni[5], ter preprečujejo nastanek površinskih akceptorskih mest, potrebnih za nastanek potencialne pregrade.

Med pretirano rastjo zrn v prisotnosti tekoče faze nastane polprevodna oblika dopiranega barijevega titanata, pri kateri je koncentracija vrzeli minimalna. Taka oblika je relativno stabilna proti oksidaciji in je možna tvorba akceptorskih mest z adsorpcijo kisika.

Za pripravo polprevodne keramike s pozitivnim temperaturnim koeficientom električne upornosti je navadno potrebna koncentracija dopanta okoli 0,3 at.%, v primeru, ko ima izhodni prah barijevega titanata povprečno zrnavost okoli 1 µm, kar je značilno za $BaTiO_3$, ki je pripravljen po klasičnem postopku. Pri bolj finih prahovih se lahko ravnotežna koncentracija dopanta, ki še dopušča pretirano rast zrn in nastanek polprevodne faze med sintranjem, poveča tudi do 0,6 at.%[2].

Namen dela je sintetizirati fine prahove $BaTiO_3$ s hidrotermalno sintezo ter iz njih pripraviti polprevoden $BaTiO_3$ s povečano vsebnostjo dopanta in s pozitivnim koeficientom električne upornosti.

2 Eksperimentalno delo

Barijev titanat smo pripravili s hidrotermalno sintezo. Kot prekurzorje za pripravo $BaTiO_3$ smo uporabili $Ba(OH)_2$ (98%), $Ba(CH_3COO)_2$, $Ti(OC_2H_5)_4$ (vsi FLUKA) ter NH_4OH (25%), N_2H_5OH (51,8%) in $(CH_3)_4NOH$ (25%). Pripravili smo vodne raztopine $Ba(OH)_2$ oz. $Ba(CH_3COO)_2$ in etanolno raztopino $Ti(OC_2H_5)_4$ z določenim razmerjem koncentracije kationov proti določeni koncentraciji hidroksidnih ionov ob dodatku alkalnega medija. Raztopine smo zmešali in dobljene suspenzije označili s kraticami, podanimi v **tabeli 1**. Razmerje je bilo Ba/Ti < 1.

Suspenzijo smo avtoklavirali (avtoklav Parr, 250M, 4560) pri 150°C, 2h. Dobljeno suspenzijo smo vakuum-

[1] Sandra UREK, dipl.inž
Institut Jožef Stefan
Jamova 39, 1000 Ljubljana

sko filtrirali, sprali z vročo vodo in absolutnim alkoholom. Prahove smo karakterizirali z rentgensko praškovno difrakcijo, pregledom s SEM, določitvijo specifične površine, TGA ter analizo razkrojnih produktov, nastalih med žganjem hidrotermalnih prahov $BaTiO_3$, z masno spektroskopijo.

Tabela 1: Oznake izhodnih raztopin

oznaka sestava	izhodne raztopine
BT	$Ba(OH)_2 + Ti(OC_2H_5)_4$
BTA	$Ba(OH)_2 + Ti(OC_2H_5)_4 + NH_4OH$
BTH	$Ba(OH)_2 + Ti(OC_2H_5)_4 + N_2H_5OH$
BTT	$Ba(OH)_2 + Ti(OC_2H_5)_4 + (CH_3)_4NOH$
AET	$Ba(CH_3COO)_2 + Ti(OC_2H_5)_4 + (CH_3)_4NOH$

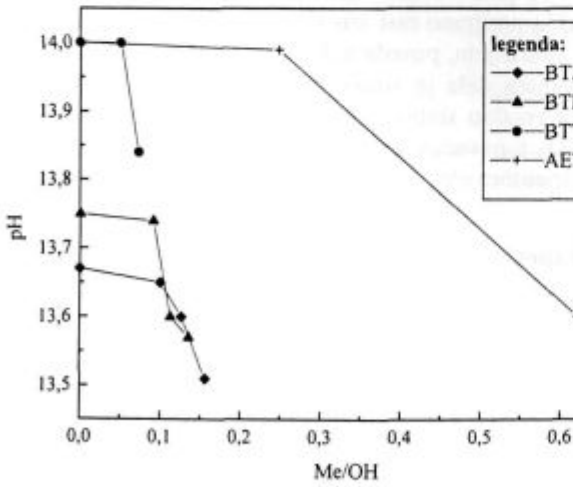
Stisnili smo tablete ϕ = 8 mm, h = 7 mm ter izvedli dilatometrično analizo. Prahove $BaTiO_3$, ki so bili pripravljeni iz Ba-acetata, smo dopirali z 0,9 at.% La. Dopirane in nedopirane prahove smo sintrali pri 1350°C, 2h na zraku ter ohladili do sobne temperature. Pri dopiranih vzorcih, ki so bili polprevodni, smo izmerili upornost v odvisnosti od temperature in impedančni spekter.

3 Rezultati in diskusija

Za pripravo $BaTiO_3$ s hidrotermalno sintezo, je pomembna pH-vrednost suspenzije med hidrotermalno sintezo. Nukleusi $BaTiO_3$, nastali med hidrotermalno sintezo, niso stabilni, če pH-vrednost ne presega 13[6]. Rast nukelusov iz prenasičene raztopine poteka z adsorpcijo ionov iz prenasičene raztopine, z aglomeracijo in rastjo večjih delcev na račun manjših (Ostwald ripening). Raztapljanje TiO_2 delcev pri hidrotermalnih razmerah je poleg ustrezne pH-vrednosti nasičene raztopine najpomembnejši faktor, ki določa uspešnost hidrotermalne sinteze. Na **sliki 1** je diagram, ki prikazuje odvisnost pH-vrednosti suspenzije od izračunanega razmerja molov dodanih kationov in anionov v suspenziji. Suspenzijam Ba-hidroksida in Ti-etoksida ter Ba-acetata in Ti-etoksida z molskim razmerjem Ba/Ti = 1 smo dodajali mole alkalnih medijev: NH_4OH, N_2H_5OH in $(CH_3)_4NOH$, ter izmerili vrednosti pH.

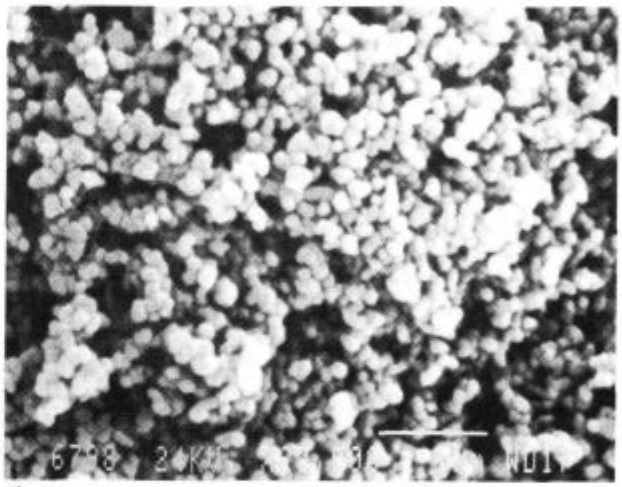
Vrednost pH suspenzije se bistveno ni spremenila po hidrotermalni sintezi. Na osnovi diagrama lahko ugotovimo, kakšna mora biti sestava suspenzije za dosego ustreznega pH reakcijske mešanice. Suspenzije, katerih pH je bil večji od 13.5, smo avtoklavirali pri temperaturi 150°C, 2h.

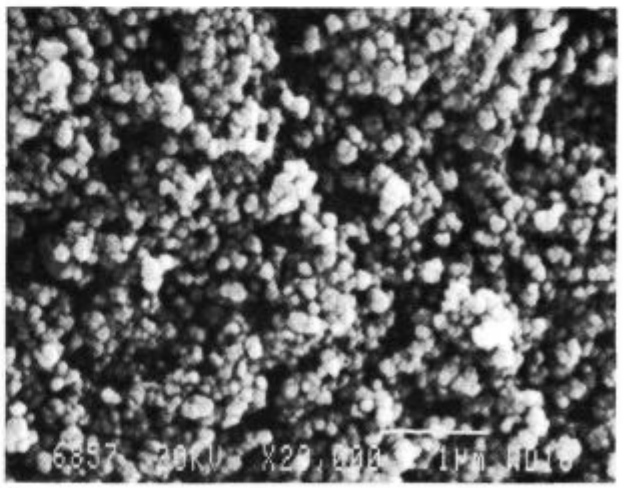
Slika 2 prikazuje morfologijo prahov, pripravljenih iz zmesi $Ba(OH)_2 + Ti(OC_2H_5)_4 + (CH_3)_4NOH$ (BTT) ter $Ba(CH_3COO)_2 + Ti(OC_2H_5)_4 + (CH_3)_4NOH$ (AET). V **tabeli 2** so najpomembnejše karakteristike prahov.



Slika 1: pH vrednost začetne suspenzije v odvisnosti od razmerja koncentracije kationov (Me/OH). Pri tem pomenijo Me katione Ba^+, Ti^{4+} in OH hidroksilne ione uporabljenih hidroksidov (NH_4OH, N_2H_5OH, $(CH_3)_4NOH$)

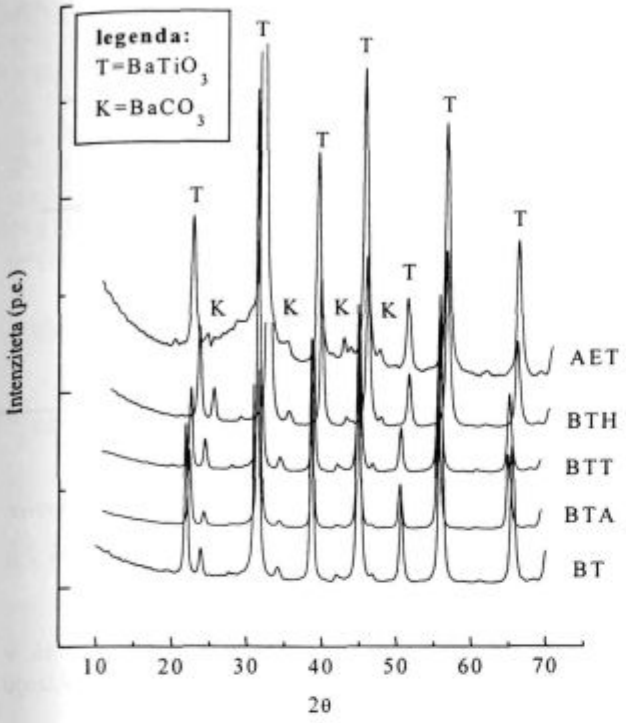
Figure 1: Change in pH value with (Me/OH) ratio for suspensions prepared from $Ba(OH)_2 + Ti(OC_2H_5)_4$ + hydroxide (NH_4OH, N_2H_5OH, $(CH_3)_4NOH$), where (Me) is the total concentration of metal ions and OH is the concentration of hydroxyl ion


a)


b)

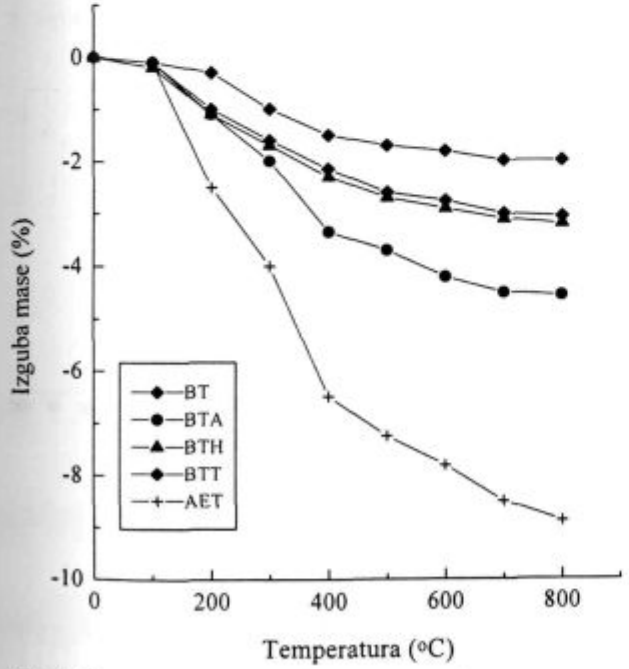
Slika 2: SEM-posnetki prahov, pripravljenih iz a) $Ba(OH)_2 + Ti(OC_2H_5)_4 + (CH_3)_4NOH$ ter b) $Ba(CH_3COO)_2 + Ti(OC_2H_5)_4 + (CH_3)_4NOH$

Figure 2: Typical SEM image of $BaTiO_3$ powder prepared from a) $Ba(OH)_2 + Ti(OC_2H_5)_4 + (CH_3)_4NOH$ and b) $Ba(CH_3COO)_2 + Ti(OC_2H_5)_4 + (CH_3)_4NOH$



Slika 3: Rentgenski praškovni difraktogram prahov, pripravljenih s hidrotermalno sintezo

Figure 3: X-ray powder diffraction patterns of nanosized $BaTiO_3$ powders, prepared from various hydroxides



Slika 4: Termogravimetrična analiza vzorcev na zraku

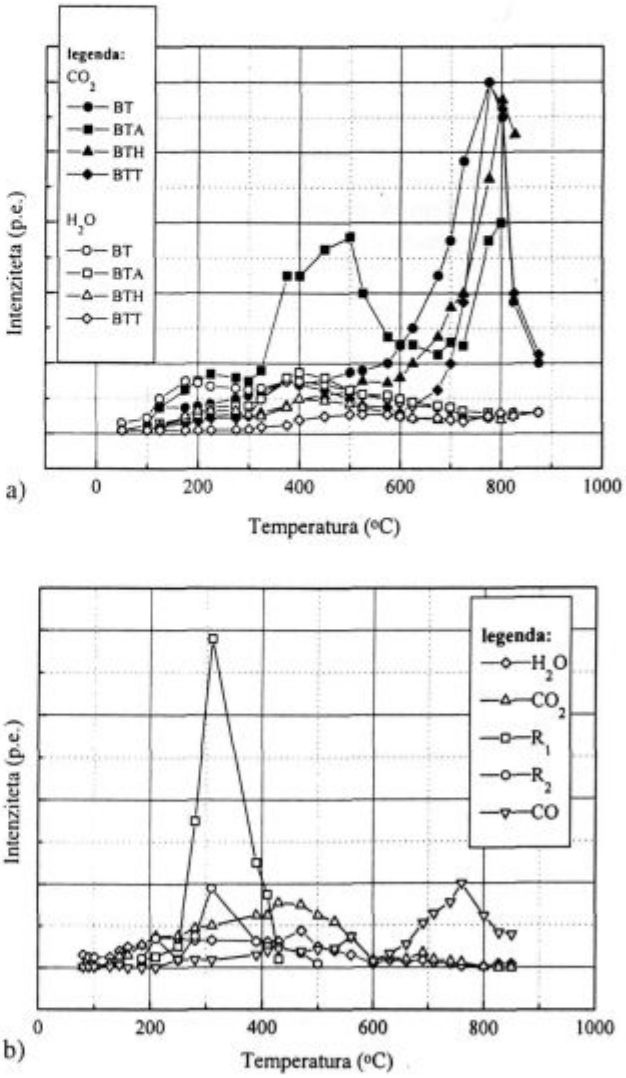
Figure 4: TG analyses of $BaTiO_3$ powders obtained by hydrothermal synthesis

Tabela 2: Specifična površina in povprečna velikost zrn prahov, pripravljenih s hidrotermalno sintezo

oznaka	specifična površina (m^2/g)	povprečna velikost zrn (nm)
BT	22	39
BTA	20	50
BTH	32	46
BTT	24	61
AET	159	8

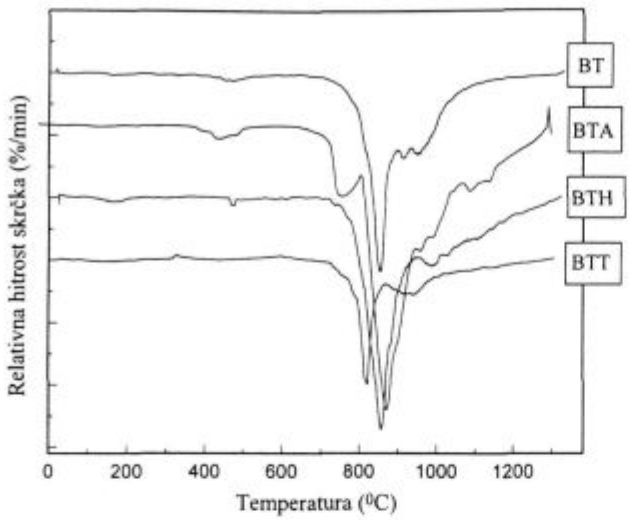
Rentgenski praškovni difraktogrami na **sliki 3** nam kažejo, da so prahovi kristalinični ter da vsebujejo $BaCO_3$. Vzorec AET vsebuje organske nečistoče, katerih prisotnost potrjuje analiza TG in masna spektroskopija.

Hidrotermalno pripravljene prahove smo analizirali s TGA, **slika 4**. Izgube mase sintetiziranih prahov se spreminjajo v odvisnosti od uporabljenega hidroksida med

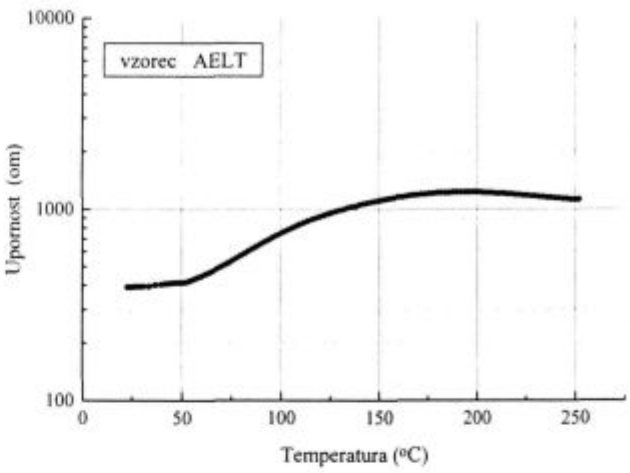


Slika 5: Masna spektroskopija razkrojnih produktov prahov med segrevanjem do 800°C a) spektri prahov z oznako BT, BTA, BTH, BTT b) prahu AET

Figure 5: Mass spectra of various $BaTiO_3$ powders prepared from different precursors: a) samples BT, BTA, BTH, BTT and b) sample AET



Slika 6: Hitrost krčenja vzorcev, stisnjenih iz različnih prahov, v odvisnosti od temperature segrevanja na zraku
Figure 6: Shrinkage rate spectra samples



Slika 7: Temperaturna odvisnost električne upornosti vzorca, dopiranega z 0,9 at.% La
Figure 7: Resistivity vs. temperature of sample dopped with 0,9 at.% La

sintezo oz. od pH vrednosti suspenzije. Na **sliki 5a** so masni spektri prahov BT, BTA, BTH in BTT, ki kažejo, da je med razkrojnimi produkti največ CO_2. To se ujema s podatki rentgenske praškovne analize, iz katere je razvidno, da je glavna nečistoča v hidrotermalno pripravljenem $BaTiO_3$ iz Ba-hidroksida in Ti-etoksida ob dodatku različnih alkalnih medijev, $BaCO_3$.

Relativno krčenje vzorcev med sintranjem je prikazano na **sliki 6**. Prahovi se začenjajo zgoščevati že pri temperaturi 600-700°C. Prah, pripravljen s hidrotermalno sintezo suspenzije iz acetata, se vede drugače. Izguba mase je večja, temperatura, kjer dosega hitrost krčenja maksimum, je najvišja. Predvidevamo, da je to posledica prisotnosti stranskih produktov, ki se deponirajo na zrnih hidrotermalno pripravljenega $BaTiO_3$. Z masno spektroskopijo teh prahov (**slika 5b**) smo ugotovili, da so razkrojni produkti ogljikovi oksidi, voda in organski radikali.

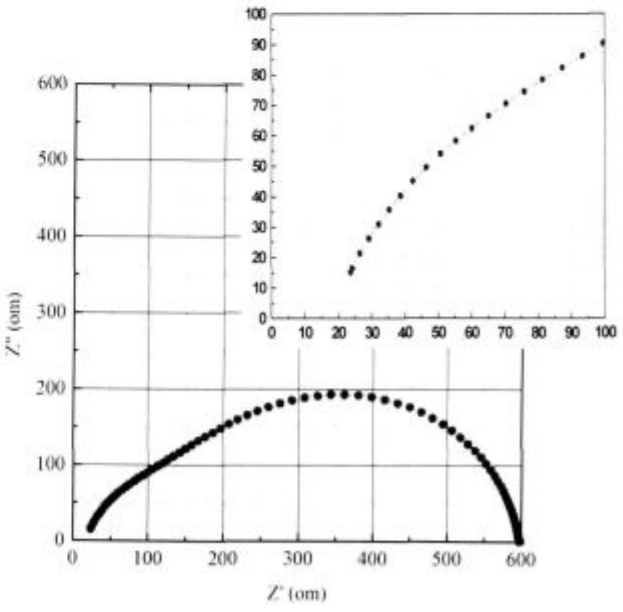
Razkrojni produkt CO ima relativno močno intenziteto v celotnem temperaturnem področju, vendar leta posebno naraste pri okoli 800°C. Na osnovi tega sklepamo, da so meje obložene z razkrojnimi produkti z veliko vsebnostjo ogljika, ki pri višji temperaturi na zraku zgorijo. Produkti, s katerimi so površine zrn prekrite, ovirajo direktni kontakt med zrni in s tem zavrejo pričetek sintranja. Do intenzivnega zgoščevanja pride šele po polni oksidaciji in odstranitvi produktov iz površine zrn.

Prahove, pripravljene iz $Ba(CH_3COO)_2$, smo uporabili za pripravo polprevodnega $BaTiO_3$ zaradi najmanjše izhodne zrnavosti. Pripravili smo zmes s prebitno sestavo $Ba_{1-x}La_xTiO_3$, x = 0,9 at.% La v obliki $La(OC_2H_5)_3$.

Vzorce smo sintrali pri temperaturi 1350°C, 1h v dušiku ter ohlajali na zraku. Sintran vzorec izkazuje efekt PTCR (**slika 7**).

Sintranje pri nizkem parcialnem tlaku kisika ter sorazmerno majhna izhodna zrnavost prahu omogočata pretirano rast zrn, nastanek polprevodnega $BaTiO_3$ z realtivno visoko vsebnostjo dopanta x = 0,9 at.%, kar je $1{,}41 \cdot 10^{20}$ donorjev v cm^3 $BaTiO_3$.

Polprevodna zrna imajo realativno nizko hladno specifično upornost: $\rho = 5\ \Omega cm$, kar je razvidno s **slike 8**. Na osnovi zveze $n_D = 1/e\mu\rho$, pri čemer pomenijo: e



Slika 8: Impedančni spekter vzorca $BaTiO_3$, dopiranega z 0,9 at.% La, v odvisnosti od frekvence, s povečanim visokofrekvenčnim delom spektra
Figure 8: Impedance spectra of sample $BaTiO_3$ dopped with 0,9 at.% La vs. frequency, with increased high frequency part of spectra

naboj elektrona ($1{,}6 \cdot 10^{-19}$ As), μ gibljivost elektrona (1/2 cm^2/Vs) in n_D gostota prevodnih elektronov, nastalih z disociacijo dopanta $La \rightarrow La^{\bullet} + e$, smo ugotovili, da je n_D za dva velikostna reda manjši od nominalne koncentracije dopanta. Na osnovi tega rezultata lahko sklepamo, da se niso vgradili vsi dopanti v zrna $BaTiO_3$ med sintranjem oz. da je ustrezna koncentracija akceptorjev (V_{Ba}'') in (V_{Ti}''''), nastalih med reoksidacijo, vezala del prevodnih elektronov.

4 Sklep

Hidrotermalna sinteza je primerna za pripravo nanokristaliničnih prahov $BaTiO_3$.

Prahovi pripravljeni iz Ba-hidroksida, Ti-etoksida in različnih alkalnih medijev dajo nanokristalinični $BaTiO_3$, vendar je specifična površina teh prahov manjša od površine prahu, pripravljenega iz Ba-acetata, Ti-etoksida in $(CH_3)_4NOH$. Prahovi z oznako BT, BTA, BTH in BTT vsebujejo $BaCO_3$, ki med sintranjem preprečuje nastanek želene mikrostrukture.

Prahovi, pripravljeni iz Ba-acetata, Ti-etoksida in $(CH_3)_4NOH$, imajo veliko specifično površino, kar omogoča vgradnjo 0,9 at.% dopanta med sintranjem. Specifična električna upornost zrn dopiranega $BaTiO_3$ je 5 Ωcm. Koncentracija prevodnih elektronov je manjša od nominalne koncentracije dopanta, kar kaže na povečano koncentracijo elektronskih vrzeli (V_{Ba}''), (V_{Ti}'''') v dopiranih zrnih.

5 Literatura

[1] W. J. Dawson, Hydrothermal Synthesis of Advanced Powders, *Am. Cer. Soc. Bull.*, 67, 1988, 19, 1673-78

[2] M. Drofenik, Initial Specific Surface and Grain Growth in Donor Doped Barium Titanate, *J. Am. Cer. Soc.*, 73, 1990, 6, 1587-92

[3] W. Heywang, Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate, *J. Am. Cer. Soc.*, 47, 1964, 10, 484-490

[4] M. Drofenik, Oxygen Partial Pressure and Grain Growth in Donor Doped $BaTiO_3$, *J. Am. Cer. Soc.*, 70, 1987, 5, ???-???

[5] A. B. Alles, V. R. W. Amarakoon, V. L. Burdick, Positive Temperature Coefficient of Resistivity Effect in Undoped Atmospherically Reduced Barium Titanate, *J. Am. Cer. Soc.*, 72, 1989, 1, 148-51

[6] D. Hennings, G. Rosenstein, H. Schreinmacher, Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate from Barium-Titanate Acetate precursors, *J. Eur. Cer. Soc.*, 8, 1991, 107-115



impol

industrija
metalnih
polizdelkov
slovenska bistrica



Izdelki iz aluminija:
pločevine, trakovi, rondele, rondelice, prometni znaki, folije, palice, cevi, profili, žice, mreže, varilni materiali

Telefon: 817–521, 817–421
Telefax: 811–219
Telex: 33–113

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 357-360

Dimenzioniranje posebnih vrst betona z določeno prostorninsko maso

Mix Proportioning of Special Concretes with Fixed Unit Weights

R. Čop[1], Fakulteta za pomorstvo in promet Portorož, Univerza v Ljubljani

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Pri dimenzioniranju posebnih betonov z določeno prostorninsko maso sta bili uporabljeni tradicionalna in ameriška metoda. Šele preverjanje rezultatov tako dimenzioniranih betonskih mešanic v industrijski proizvodnji je dokazalo uporabnost posameznе metode. Za osnovo je bila izbrana ameriška metoda dopolnjena z uporabo rezultatov merjanja prostorninske mase posameznega uporabljenega agregata s prešanjem.

Ključne besede: posebni beton, dimenzioniranje, kontinentalna metoda, Ameriška metoda, metoda z upoštevanjem modula stisljivosti

The traditional and the American method were applied in proportioning the mix of special concretes with fixed unit weights. The applicability of individual methods was established only after having examined the results of the performance of proportioned concrete mixtures within the industrial process. The method adopted is based on the American method which included results of measuring the cubic contents by compressing individual aggregates.

Key words: special concrete, mix design, traditional method, American method, method with included compacting factor

1 Uvod

V bližnji preteklosti je proizvodnja betonskih polizdelkov z določeno prostorninsko maso slonela izključno na manufakturnem načinu izdelave. Nižanje cene betonskih polizdelkov je zahtevalo višanje produktvnosti in nižanje proizvodnih stroškov. Za to pa niso zadostovale le izkušnje, pridobljene v neposredni proizvodnji, temveč je bilo potrebno vpeljati in uporabiti tudi znanstvene metode.

Izhodišče celotne proizvodnje betonskih polizdelkov je dimenzioniranje betonskih mešanic. To pomeni:

a) izbrati primerne sestavine betona

b) določiti relativne količine sestavin betona.

Namen dimenzioniranja betonskih mešanic je dobiti čim bolj ekonomičen beton pri še sprejemljivih najnižjih vrednostih njegove kvalitete: konsistenci svežega betona, mehanski trdnosti mladega betona in primerni obstojnosti starega.

2 Potek dimenzioniranja betonskih mešanic

Potrebno je poudariti, da betonskih mešanic ni mogoče dimenzionirati v pravem pomenu besede. Pri izdelavi betona imamo opraviti predvsem z agregati zelo spremenljivih lastnosti, ki jih ni mogoče dokončno določiti. Zato lahko pri dimenzioniranju betonskih mešanic pogosto le empirično določimo mešanje sestavin betona na osnovi predhodnih izkušenj[1,2,3,4].

[1] Mag. Rudi ČOP
Fakulteta za pomorstvo in promet
Univerza v Ljubljani
Pot pomorščakov 4, 6320 Portorož

Laboratorijska izdelava preizkusnih mešanic še ne da dokončne rešitve za optimalno sestavo mešanic, pa čeprav smo pri tem upoštevali vse že znane vplive. Šele betonska mešanica, ki je narejena v realnih razmerah in preizkušena na mestu vgradnje, je primerna za določanje pravih lastnosti.

Očitno je, da dimenzioniranje betonskih mešanic zahteva od projektanta dobro teoretično poznavanje lastnosti betona in čim več praktičnih izkušenj z njim. Pri tem je potrebno poudariti, da projektiranje betonskih mešanic nikoli ne bo popolnoma avtomatizirano in da bo vedno potreben še dodaten praktičen preizkus.

3 Metoda absolutnih volumnov

Metoda absolutnih volumnov je najstarejša, tradicionalna, kontinentalna metoda. Je osnova vseh metod, ki slonijo na predpostavki, da je volumen vgrajenega betona enak vsoti absolutnih volumnov vseh sestavin.

Pri poznani masi vode, cementa, drobnega agregata in grobega agregata: W, C, A_1, A_2, ter pri poznanih njihovih prostorninskih masah ρ lahko za kubični meter betona izpišemo izraz:

$$W/1000 + C/(1000.\rho_C) + A_1/(1000.\rho_1) + A_2/(1000.\rho_2) = 1$$

Enačba je še popolnejša, če vanjo vpeljemo popravke:

a) za različne vlažnosti posameznih agregatov

b) glede na želeno približevanje idealni sejalni krivulji z mešanjem več vrst agregatov med seboj.

Dosedanje praktične izkušnje pri dimenzioniranju betonov z določeno prostorninsko maso po tej metodi kažejo pri industrijsko izdelanih betonih precejšnje odstopanje od teoretičnih izračunov. Mase industrijsko

izdelanih vrst betona so manjše od predvidenih. Zato je bilo potrebno za vsako mešanico posebej vpeljati izkustveni faktor, ki je odvisen od same sestave mešanice in od načina vgrajevanja betona.

Testni izračun betona z določeno prostorninsko maso iz umetnega agregata 0/5, ki ima prostorninsko maso 4,8 kg/dm^3, po metodi absolutnih volumnov in njegov praktični preizkus v industrijskih razmerah, je pokazal najslabši izkustveni faktor 0,773.

Pri 22 preizkušenih receptih je bila ugotovljena srednja vrednost izkustvenega faktorja 0,85 (1 + 0,082 - 0,059) s standardno deviacijo 0,025.

4 Ameriška metoda dimenzioniranja

American Concrete Institute (ACI) je razvil svojo metodo določevanja betonskih mešanic, ki pomeni standard za druge podobne metode. Te izhajajo iz drugačnih predpostavk kot tradicionalna metoda:

a) Metoda ACI izhaja iz ugotovitve, da je obdelavnost betona odvisna predvsem od največje mere agregata in od količine vode v kubičnem metru betona, manj pa od granulacijske sestave agregata.
b) Naslednja predpostavka te metode je, da je razmerje nasipne mase surovega agregata in prostornine zbitega betona odvisno predvsem od največjega premera agregata in od količine drobnozrnatih primesi v njem.

Ameriška metoda je pomanjkljiva prav zaradi prevelikega zanemarjanja vpliva drobnih agregatnih frakcij na lastnosti betona. Na obdelovalnost betona v veliko večji meri vplivajo drobnozrnate kot pa debelozrnate frakcije agregatov.

Testni izračun mešanice težkega betona je bil narejen na osnovi linearne interpolacije podatkov lažjih naravnih agregatov, ki so bili dosegljivi v literaturi[1]. Pri izdelanem težkem betonu iz umetnega agregata 0/5, ki ima prostorninsko maso 4,8 kg/dm^3, je bil dokazan izkustveni faktor 0,954.

Ker je mehanska trdnost težkega betona manj pomembna in je najpomembnejša njegova prostorninska masa, je za dimenzioniranje natančnejša metoda ACI. Poleg tega pa je ta metoda zelo primerna za načrtovanje betonskih mešanic z računalnikom.

5 Merjenje prostorninske mase v stisnjenem stanju

Za boljše poznavanje lastnosti posameznega agregata in posameznih mešanic težkih betonov je poznavanje njihovih prostorninskih mas v zbitem stanju pri različnih stopnjah zbitosti zelo pomembno. Postopki za zbijanje oziroma vgrajevanje betona so:

a) zbijanje z nabijalno palico ali batom
b) stresanje na stresalni mizi
c) vibriranje z iglastim potopnim vibratorjem ali na vibracijski mizi
d) stiskanje v preši, kjer je možno dodatno vakuumiranje.

Določevanje prostorninske mase posameznega agregata in posameznih mešanic s stiskanjem je najtočnejši način merjenja, ki je uporaben za različne module stisljivosti. Omogoča nam posredno merjenje prostorninske mase zrelega betona. Merjenje prostorninske mase v stisnjenem stanju smo zato izbrali kot izhodiščno meritev za preučevanje lastnosti sestavin pri posebnih vrstah betona z določeno prostorninsko maso in za sestavljanje receptov za njihovo izdelavo.

Po ideji v predlogu italijanskega standarda UNI 7549, razdelek 7a, smo izdelali cilindrično merilno posodo z volumnom 1,4 dm^3 in prečnim presekom 1,0 dm^2. Merilnemu batu smo določili steblo dolžine 57,8 mm, tako da skupaj s podaljškom meri 78,0 mm. Prileganje bata na steno merilne posode smo izvedli tako, da prašni delci ne morejo ovirati njegovega gibanja.

Merilno posodo, napolnjeno z agregatnim vzorcem in zaprto z merilnim batom, smo vstavili pod cilinder hidravlične stiskalnice za merjenje mehanske trdnosti. Pri odmerjeni preostali dolžini batnega droga, ki še sega iz merilne posode, smo odčitali silo, s katero stiskalnica deluje na agregat. Z merilnimi rezultati in njihovo obdelavo smo našli uporabno enačbo stisljivosti.

Ugotavljanje prostorninske mase surovin za izdelavo težkih vrst betona so osnovne meritve. Opravljamo jih pri cementu in vseh agregatih, ki sestavljajo posebni beton. Ponavljamo jih ob preverjanju lastnosti že uporabljenih sestavin, ali ko prispe nova pošiljka cementa ali agregatov.

Meritve suhih mešanic posebnih vrst betona iz proizvodnje po znani recepturi in znani prostorninski masi zrelega betona nam rabijo kot primerjalne. Opravljali smo jih v času izhodiščnih raziskav. Danes občasno tako preverjamo le rezultate. Ugotovimo izkustvene faktorje, ki nakazujejo razmerja med prostorninsko maso zrelega betona in vsoto prispevkov prostorninskih mas, ki jih prispevajo sestavine mešanic. Na omenjene faktorje vpliva poleg velikosti zrn agregatov še njihova oblika, dodatki, dosežen v/c faktor med pripravo betona, način vgrajevanja svežega betona in vrsta kalupa.

6 Prostorninske mase v stisnjenem stanju posameznih sestavin betona

Na osnovi merilnih rezultatov in oblike pripadajočih krivulj je odvisnost prostorninske mase v stisnjenem stanju od tlaka podana z izrazom:

$$\text{(a) } Mvz\ (kg/dm^3) = A \cdot pB\ (MPa);$$

A, B ... parametra regresije

Regresijska funkcija (a) ima naslednjo logaritemsko obliko:

$$\text{(b) } \ln Mvz = \ln A + B \cdot \ln p.$$

Logaritemska oblika regresijske funkcije (b) omogoča izračun parametrov A in B nelinerane regresije (a) z linearno.

Odvisnost med izmerjenimi rezultati in njihovo srednjo vrednostjo podaja regresijski ali korelacijski koeficient R[5,6]. Čim bolj se ta koeficient približa vrednosti R=1, tem bolj se bo linearna regresija približala izmerjenim vrednostim.

Rezultat linearne regresije je naslednji:

$$\ln M_{vz} \cong \ln A + B.\ln p \pm SD,$$

ki dobi po antilogaritmiranju obliko

$$M_{vz} \cong A \,.\, p^B \,.\, \exp(\pm SD).$$

Ker je standardna napaka SD majhna, velja približek:

$$\exp(\pm SD) \approx 1 \pm SD.$$

Standardno napako SD zato lahko predstavimo kot relativno napako regresijskega modela.

Standardna deviacija ali standarna napaka podaja srednjo vrednost odstopanja merilnih rezultatov od izračunanih po enačbi, ki smo jo dobili po linearni regresiji. Čim bliže je ta napaka vrednosti SD = 0, tem bolj se dobljeni rezultati ujemajo s pravo vrednostjo odvisne spremenljivke M_{vz}:

$$SD = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(y_i - \hat{y}_i)}$$

y_i ... izmerjena vrednost

$\hat{y}_i$... izračunana vrednost

Koeficient stisljivosti χ oziroma modul stisljivosti κ sta definirana z naslednjo enačbo:

(c) $$\chi = \frac{1}{\kappa} = \frac{1}{M_{vz}} \frac{dM_{vz}}{dp} = \frac{d}{dp} (\ln M_{vz})$$

Na osnovi enačb (a) ali (b) in (c) sledi:

(d) koeficient stisljivosti: $\chi = \frac{B}{p}$,

(e) modul stisljivosti: $\kappa = \frac{p}{B}$.

Merilne rezultate smo obdelali tudi s polinomsko regresijo višjega reda. Ker pri tem nismo dosegli bistveno boljših regresijskih koeficientov in vrednosti standardne napake, smo za obdelavo merilnih rezultatov izbrali opisano linearno regresijo.

7 Analiza rezultatov merjenja suhih mešanic za posebne vrste betona iz proizvodnje

1)

Najenostavnejši način dimenzioniranja mešanic za posebne vrste betona z določeno prostorninsko maso je odstotkovni prispevek posamezne komponente k prostorninski masi zrelega betona.

Enačbo linearne regresije (b) iz 6. poglavja uporabljamo lahko tudi za določanje prostorninske mase mešanice za posebne vrste betona z znano prostorninsko maso v zrelem stanju.

(a) $$\ln M_{vz} = \ln A + B \,.\, \ln p$$

Prispevek posamezne sestavine lahko izračunamo na osnovi odstotka vrednosti vsebnosti v mešanici. Za vsako mešanico posebej smo ugotovili vrednosti po enačbi (a), ki so se od izmerjenih razlikovali za ustrezna izkustvena faktorja K_1 in K_2:

(b) $$\ln M_{vz} = K_1 \,.\, \ln A + K_2 \,.\, B \,.\, \ln p$$

Med raziskavo je bilo preizkušenih deset mešanic. Pri sestavljanju mešanic po enačbi (b) je bila ugotovljena standardna napaka SD = 0,097. Najslabši rezultati so nastopili v primeru sestavljanja mešanice iz cementa in enega samega agregata. V primeru petih mešanic, kjer je bilo vmešano večje število agregatov, je bila dosežena vrednost standardne napake SD = 0,037 in največja relativna napaka 0,250.

2)

Pri merilnih rezultatih za prostorninsko maso v stisnjenem stanju vzorcev posameznih mešanic posebnih vrst betona smo uporabili tudi večkratno regresijo (Multiple Regression) po regresijski formuli:

(c) $$\ln M_{vz} = \ln C_0 + B \ln p + C\, c_{cement} + D\, c_{agregat}.$$

Po antilogaritmiranju dobi končna formula obliko:

(d) $$M_{vz} = C_0 C_1^{c_{cement}} C_2^{c_{agregat}} p^B.$$

Pri takšni obdelavi na štirih testnih mešanicah so rezultati izkazovali največjo relativno napako 0,02.

3)

Na osnovi dobrih rezultatov večkratne regresije za enostavne mešanice je bila uporabljena še linearna enačba z več neznankami, ki ima takšno splošno obliko:

(e) $$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + \ldots + a_n x_n.$$

Opravljene meritve prostorninske mase v stisnjenem stanju M_{vz} (kg/dm^3) so dale vrednosti odvisnih spremenljivk $y_1 \ldots y_m$. Neodvisne spremenljivke so odstotkovne vrednosti posamezne surovine v mešanici težkega betona in pritisk p (MPa). Za meritev posamezne mešanice lahko napišemo skupino linearnih enačb, ki imajo naslednjo splošno obliko:

(f) $$y_1 = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + \ldots + a_n x_n + \varepsilon_1,$$

$$\ldots$$

$$y_m = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + \ldots + a_n x_n + \varepsilon_m.$$

Odstopanja meritev od linearnih vrednosti so predstavljena z $\varepsilon_1 \ldots \varepsilon_m$.

Skupino enačbe z več neznankami (f) lahko izrazimo tudi v matrični obliki (g).

(g) $$\bar{y} = \bar{X} \cdot \bar{a} + \bar{\varepsilon}$$

Matrična enačba z več neznankami (g) je optimalno rešljiva pri pogoju, da je napaka najmanjša.

(h) $$|\bar{\varepsilon}|^2$$

Rešitev matrične enačbe (g) pri postavljenem pogoju (h) da vrednosti koeficientov neodvisnih spremenljivk a_0, a_1,..., a_n.

(j) $$\bar{X}^T \cdot \bar{X} \cdot \bar{a} = \bar{X}^T \cdot \bar{y}$$

$$\bar{X}^T \cdot \bar{X} = \bar{C}$$

$$\bar{C} \cdot \bar{a} = \bar{X}^T \cdot \bar{y}$$

$\bar{X}^T$ ...transponirana matrika matrike $\bar{X}$

(k) $$\bar{a} = \bar{C}^{-1} \cdot \bar{X}^T \cdot \bar{y}$$

V okviru raziskave smo na osnovi linearnega matematičnega modela (c) in ob upoštevanju njegove optimalne rešitve (h) rešili z matričnim računom sistem enačb (k), kjer je nastopalo šest neznank. Uporabili smo meritve prostorninske mase v stisnjenem stanju za štiri testne mešanice. Pri tem smo ugotovili največjo relativno napako z vrednostjo 0,07.

8 Sklep

Pri dimenzioniranju težkega betona po tradicionalni metodi so izhodiščni podatki prostorninske mase uporabljenih agregatov. Izkustveni faktor, ki ga moramo vpeljati pri sestavljanju posameznih receptur, močno variira. Nanj vplivajo predvsem:

a) uporabljeni agregati - zahtevan je stalen nadzor vhodnih surovin in načina prilagajanja na spremembo njihovih lastnosti
b) oblika kalupov - za posamezno obliko kalupa je potrebno poznati modul stisljivosti betona, ki ga lahko dosežemo s posameznim strojem
c) način vgrajevanja betona.

Mehanska trdnost betona z določeno prostorninsko maso je manj pomembna. Najpomembnejša je njihova prostorninska masa. Zato je za njihovo dimenzioniranje natančnejša metoda ACI. Izhodišče pri tej metodi je poznavanje prostorninske mase agregatov v nasutem stanju.

Za še boljše poznavanje lastnosti posameznega agregata in posameznih mešanic betona z določeno prostorninsko maso je pomembno poznavanje njihovih prostorninskih mas v zbitem stanju pri različnih stopnjah zbitosti.

Določevanje prostorninske mase posameznega agregata in posameznih mešanic s prešanjem ponuja najtočnejši način merjenja pri različnih modulih stisljivosti. To nam omogoča posredno merjenje prostorninske mase zrelega betona. Zato smo ta način tudi izbrali kot izhodiščno meritev za preučevanje njegovih lastnosti in izdelavo računalniškega programa, ki rabi kot orodje pri dimenzioniranju betona z določeno prostorninsko maso. Raziskava bo končana potem, ko bo zbrano dovolj podatkov po načelu linearnih enačb z več neznankami in ustrezno popravljen tudi računalniški program.

9 Literatura

[1] A. M. Neville: *Properties of Concrete*, Longman Scientific & Technical, 3rd Edition

[2] T. C. Powers: *The Properties of Fresh Concrete*, John Wiliey & Sons, Inc., New York, 1968

[3] P. Kumar Mehta: *Concrete Structure, Properties, and Materials*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1986

[4] R. Marotta: *Il calcestruzzo, controllo della qalita'*, Servizio centrale Controlli e Ricerche della Cementir - Cementerie del Tirreno S.p.A., Roma, 1976

[5] I. Vidav: *Višja matematika 2*, Državna založba Slovenije, Ljubljana 1975

[6] R. Jamnik: *Matematična statistika*, Državna založba Slovenije, Ljubljana, 1980

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 361-368

O deformacijski odpornosti jekel po uporabi v visokotlačnem parnem kotlu

On Steel Deformation Resistance after Use in a High Temperature Boiler

F. Vodopivec[1], IMT Ljubljana
B. Ule, Oddelek za materiale in metalurgijo, NTF, Univerza v Ljubljani
J. Žvokelj, IMT Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Analizirana je mikrostruktura in določena je odpornost jekel X20CrMoV121 in 10CrMo910 proti lezenju pri statični obremenitvi in pri temperaturi 580°C. Preizkušanci so bili izdelani iz cevi, ki so bile izrezane iz visokotlačnega parnega kotla po eksploataciji več 10.000 ur. Odpornost proti lezenju je mnogo manjša pri jeklu s plamenske kot z dimne strani iste cevi. Vzrok je višja temperatura med obratovanjem kotla, zaradi katere se je močno spremenila porazdelitev precipitatov znotraj martenzitnih zrn. Na osnovi mikrostrukture in trdote je mogoče samo približno oceniti stopnjo zmanjšanja začetnih lastnosti jekla zaradi eksploatacije v parnem kotlu. Najbolj se obnese natezni preizkus pri konstantni obremenitvi in temperaturi obratovanja kotla.

Ključne besede: jeklo za kotlovske cevi, mikrostruktura po eksploataciji, odpornost proti lezenju, velikost karbidnih precipitatov, razlika med plamensko in dimno stranjo cevi

The microstructure and the resistance to deformation by static load at 580°C were investigated for tubes of steels 20CrMoV121 and 10CrMo910 from a high pressure steam boiler after several 10000 hr of operation. The deformation resistance is much lower on flame than on chimney side of the same exploited tube. The cause is the higher operation temperature on flame side, which modifies the micromorphology of the distribution of carbide precipitates in martensite grains. It is not possible to evaluate reliably the modification of initial steel properties solely on the base of microstructural examination and hardness measurements. The must reliable results are obtained by mechanical testing by slow straining under constant load at boiler operations temperature.

Key words: steel for boiler tubes, microstructure after operation, creep resistance, size of carbide precipitates, difference between flame and chimney side of tubes

1 Trdnostne lastnosti jekel

Trdnostne lastnosti jekel so odvisne od njihove kemijske sestave in mikrostrukture. Temeljna odlika jekla je možnost, da je pri neki sestavi mogoče trdnostne lastnosti močno spreminjati z deformacijsko termično zgodovino, s katero ustvarimo vnaprej želeno mikrostrukturo na nivoju nad približno 100 nm in strukturo na nivoju velikosti parametra kristalne mreže 0,1 nm. Trdnost jekel je odvisna od:

a) narave in količine elementov v trdni raztopini, ki je pri konstrukcijskih jeklih feritna ali pa avstenitna.
b) fazne sestave. Trdnost bainita, ki je mikrostruktura iz disperzije drobnih cementitnih precipitatov v feritu s specifičnim habitusom, je pri isti kemični sestavi večja od trdnosti perlita, kjer najdemo cementitno fazo v lamelah. Trdnost normaliziranih in valjanih konstrukcijskih jekel je tem večja, čim več je v njih cementita, ki jih utrjuje kot posebna faza, poimenovana perlit.
c) velikosti kristalnih zrn. Čim manjša so kristalna zrna tem večja je trdnost jekla pri enaki duktilnosti, pa tudi temperatura prehoda iz duktilnega v krhko stanje se premakne k nižjim vrednostim.
d) medsebojne oddaljenosti in porazdelitve izločkov, ki zavirajo gibanje dislokacij in
e) od začetne gostote (števila na enoto površine ali volumna) in konfiguracije dislokacij.

Analitični izrazi, ki kvantitativno povezujejo povečanje trdnosti zaradi mehanizmov od a do e, so navedeni v viru[1]. Mehanizma a in e sta na velikostnem nivoju parametra kristalne mreže, mehanizma b in c učinkujeta na nivoju mikrostrukture nad 1000 nm, mehanizem d pa je učinkovit v vmesnem razponu velikosti, vendar lahko tudi na nivoju mikrostrukture, če je izločkov utrjevalne faze dovolj. Zaradi kompleksnosti in prepletanja mehanizmov je za opredelitev mehanizma utrditve potrebno poleg kemijske analize tudi ovrednotenje mikrostrukture v razponu parametra kristalne mreže do več 10000 nm, za kar sta potrebna optični in elektronski mikroskop ter difrakcija rentgenskih žarkov.

Načeloma isti dejavniki opredeljujejo tudi trdnost jekel v širokem razponu temperatur obratovanja termoenergetskih naprav. V tem sestavku se bomo omejili na temperature v paroenergetskih objektih, kjer projektna delovna temperatura oziroma temperatura energetskega medija pare ne presega 600°C. Ko je temperatura dovolj visoka, da postane mogoča počasna deformacija z lezenjem, se učinkovitost različnih mehanizmov utrditve zmanjša. Kritično temperaturno področje je med 400 in 500°C, odvisno od sestave in začetnega stanja jekla. Trdnost jekla v območju deformacije z lezenjem je namreč odvisna od njegove sposobnosti, da zaradi sestave ali mikrostrukture zavre premikanje dislokacij, ki povzroča

[1] Prof. dr. Franc VODOPIVEC
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije
Lepi pot 11, 1000 Ljubljana

lezenje. Če je temperatura dovolj visoka, lahko robne dislokacije obidejo ovire s plezanjem, ki je mehanizem, povezan z difuzijo zaradi vrzeli v kristalni mreži, in je zato aktivacijska energija za lezenje enaka aktivacijski energiji za samodifuzijo železa. Pri lezenju srečamo 4 elementarne procese: drsenje in plezanje dislokacij, drsenje med zrni in difuzijo vrzeli. Hitrost lezenja je pri neki sestavi in mikrostrukturi tem večja, čim višja sta temperatura in obremenitev. Najhitreje se zmanjša učinek velikosti zrn in začetne gostote dislokacij (deformacijske utrditve), nekoliko počasneje pa učinek fazne sestave. Do najvišje temperature se ohrani učinek izločkov, ki so ponavadi karbidne in nitridne spojine, po najnovejših dognanjih (Hald[2]) pa tudi intermetalne faze. Te nastajajo pri dolgotrajnem žarjenju jekel, ki vsebujejo volfram ali molibden in imajo sestavo $(FeCr)_2$ in (MoW). Zmanjšanje trdnosti jekla pri povečani temperaturi je tudi posledica zmanjšanja elastičnega modula. Tok vrzeli je poleg drsenja kristalnih zrn fizikalna podlaga mehanizmov deformacije z lezenjem.

2 Procesi v jeklu pri temperaturah deformacije z lezenjem

Pri temperaturah obratovanja paroenergetskih naprav nastajajo v jeklu spremembe, ki olajšajo deformacijo z lezenjem na nivoju velikosti in medsebojne oddaljenosti izločkov in na nivoju parametra kristalne mreže. Deformacijska utrditev, če dislokacije niso zasidrane s precipitati, se zmanjšuje že pri temperaturi nad 350°C. Velikost kristalnih zrn se ne spreminja pomembno do premenske temperature ferit - avstenit, vendar pa postanejo že pri nižji temperaturi kristalne meje zmanjšana ovira za premik dislokacij. Poleg tega kristalne meje omogočajo deformacijo z lezenjem nad temperaturo, pri kateri postanejo atomi močneje gibljivi in pomenijo meje zrn oz. oslabljeno področje kovine. Vzrok zato je napetostno inducirana difuzija atomov z vertikalnih mej na horizontalne in zato postopna deformacija, ki je tem intenzivnejša, čim manjša so zrna. Na ta način si razložimo manjšo odpornost drobnozrnatih jekel proti lezenju. Še pri nižji temperaturi se izgubi utrdilni učinek zaradi intersticijsko in substitucijsko raztopljenih atomov, ki zavirajo procese plezanja in prečnega drsenja dislokacij. Pri zadostnih temperaturah prihaja do nastajanja, koagulacije in prerazporeditve precipitatov tem hitreje, čim višja je temperatura in čim manj je v precipitatih elementov, ki v feritu počasi difundirajo, predvsem molibdena in volframa. Topnost intersticijsko raztopljenih ogljika in dušika je v feritu zelo majhna. Pitch[3] navaja za topnost ogljika v feritu izraz:

$$N_C / N_{Fe} = 0{,}12 \exp 4850/T \qquad (1)$$

V enačbi so:

N_C - število atomov ogljika

N_{Fe} - število atomov železa (Avogadrovo število)

T - temperatura v K

Izračun pokaže, da je pri 500°C v trdni raztopini v feritni osnovi 0,001%, pri 600°C pa 0,002% ogljika. Jekla za termoenergetske naprave imajo med 0,1 in 0,2% C. Zato je v njih po eksploataciji v temperaturnem razponu 500 do 600°C, ki nas zanima, praktično ves ogljik vezan v karbidno fazo oziroma v precipitate. Precipitati so spočetka cementit (Fe_3C), sčasoma pa v visokokromovih jeklih nastaja karbid $M_{23}C_6$, v katerem so na kationskem mestu M krom, železo in molibden[2]. V jeklih z nizkim kromom se v cementitu del železa nadomesti s kromom in molibdenom. Karbidi vrste MC nastanejo, če jeklo vsebuje vanadij, niobij, titan, molibden ali volfram počasneje, ker je teh elementov manj in počasi difundirajo. Vsebnost dušika je v jeklih za termoenergetiko okoli 20-krat manjša kot vsebnost ogljika. Tudi topnost dušika pri temperaturah termoenergetskih naprav ne presega topnosti ogljika[4]. Nitridi, ki precipitirajo med eksploatacijo in vsebujejo predvsem titan, vanadij in niobij, so zaradi majhne količine za utrditev jekla manj pomembni od karbidov. Velja torej, da ogljik in dušik, ki ostaneta v trdni raztopini, lahko zanemarimo kot vplivna faktorja pri temperaturah v termoenergetskih napravah.

Ravnotežna koncentracija vrzeli je odvisna od temperature in aktivacijske energije zanjo. German[5] navaja za izračun ravnotežne koncentracije vrzeli enačbo:

$$N_V / N_{Fe} = \exp - (Q/RT) \qquad (2)$$

V enačbi so: N_V - število vrzeli in Q - aktivacijska energija za nastanek vrzeli. Po Wertu in Thompsonu[6] je za večino kovin Q približno 1 eV ali približno 96 kJ/mol; R je plinska konstanta, R = 8,32 J/mol K.

Izračun pokaže, da je pri 580°C, (temperatura, pri kateri so bili kasneje izvršeni preizkusi jekla iz kotlovskih cevi), število vrzeli 7,76 x 10^{17}/g atom železa. To ustreza koncentraciji 0,00012% (računano na število atomov železa v kristalni mreži) in medsebojni razdalji med vrzelmi 92 atomov železa.

Sauthof[7] navaja, da se poveča koncentracija vrzeli pri zmerni napetosti σ za:

$$\Delta N_V / N_V = \frac{1}{2}\left(\frac{Gb^3}{kT}\right)^2 \qquad (3)$$

V enačbi so: ΔN_V - povečanje števila vrzeli, b - Burgersov vektor (b = 2,87 x 10^{-10} m) in k - Boltzmanova konstanta, k = 1,38 x 10^{23} J/K.

Pri napetosti 170 MPa, ki je bila uporabljena pri kasneje opisanih preizkusih in temperaturi 580°C, se teoretično poveča začetna koncentracija vrzeli za okoli 5%, razdalja med njimi pa se zmanjša za dva atoma. Vrzeli je torej v jeklu zelo malo in zato je hitrost lezenja, ki ga povzročajo v absolutnem smislu, zelo majhna, poveča se, ko zaradi deformacije nastanejo nove vrzeli.

Hornbogen[8] navaja, da je med deformacijo z lezenjem hitrost premikanja dislokacij V_T v jeklu, v katerem je na pr. povprečna razdalja med precipitati L_T = 2,5 x 10^{-6} m:

$$V_T = (b/kTG) \cdot L_T \cdot \sigma^2 \cdot D \qquad (4)$$

V izrazu so: G - strižni modul za jeklo, G = 0,596 x 10^7 MPa, D - konstanta za samodifuzijo železa. Po Leymoniu[9] izračunamo, da je pri 580°C: D = 2,06 x 10^{-19} m^2/s.

Hornbogen dalje navaja, da je v primeru veljavnosti enačbe (4) povprečna hitrost deformacije z lezenjem α:

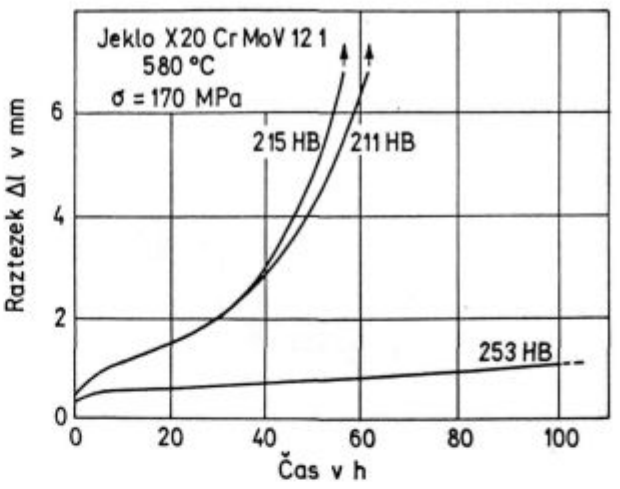
$$\varepsilon = (b^2/kTG) \cdot L_T \cdot N_d \cdot \sigma^2 \cdot D \qquad (5)$$

Pri znani hitrosti lezenja lahko izračunamo gostoto dislokacij:

$$N_d = \varepsilon / b\, V_T \qquad (6)$$

Na **sliki 1** so predstavljeni rezultati preizkusov jekla s plamenske in z dimne strani cevi, ki je bila v eksploataciji v kotlu več 10000 ur in sta se zaradi tega spremenila mikrostruktura in odpornost proti deformaciji pri konstantni obremenitvi pri 580°C. Za jeklo na plamenski strani je bilo z linearno interpolacijo med 10 in 30 uro obremenitve izračunana hitrost deformacije ε = 3,04 x 10^{-7} s^{-1}, kar ustreza gostoti dislokacij N_d = 4,2 x $10^9/m^2$ in povprečni razdalji med njimi d = 15,4 μm. Za dimno stran iste cevi so bile izračunane: hitrost deformacije 3,5 x 10^{-8} s^{-1}, N_d = 4,9 x $10^8/m^2$ in povprečna razdalja med dislokacijami D = 45,1 μm.

Če se upošteva število atomov v gram atomu železa, so gostote vrzeli in dislokacij relativno majhne, vendar v zelo dolgi dobi eksploatacije jeklenih delov v parnih kotlih zadostne, da povzročijo dimenzijske spremembe, če pa temperatura zraste, pa tudi netesnosti in lome.



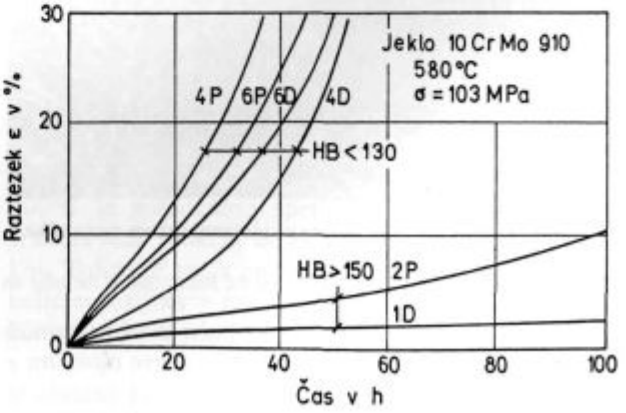
Slika 1: Deformacija jekla X20CrMoV121 pri konstantni napetosti 170 MPa in temperaturi 580°C. Preizkušanci z manjšo trdoto so bili izdelani s plamenske, preizkušanci z večjo trdoto pa z dimne strani iste cevi, ki je bila vgrajena v visokotlačnem parnem kotlu več 10.000 ur

Figure 1: Deformation of steel X20CrMoV121 by constant stress 170 MPa and temperature 580°C. Specimens with smaller hardness were manufactured from the flame and specimens with greater hardness from the chimney side of the same tube after several 10.000 hr. of service in a high pressure boiler

3 Lastnosti nekaterih jekel po eksploataciji v parnem kotlu

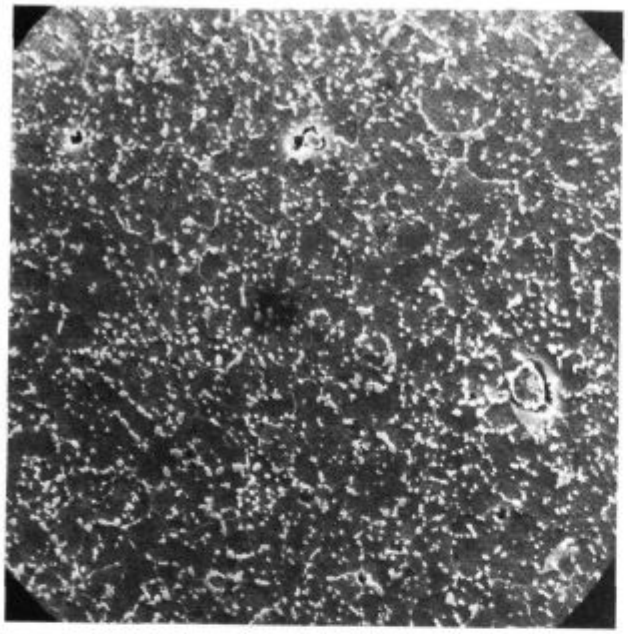
Na voljo so podatki za cevi iz jekel X20CrMoV121 (0,17 do 0,23% C, 10 do 12,5% Cr, 0,8 do 1,2% Mo, 0,3 do 0,8% Ni in 0,25 do 0,35% V) in 10 CrMo 910 (0,08 do 0,15% C, 12 do 2,5% Cr in 0,9 do 1,2% Mo), ki sta bili vgrajeni v vročem delu parnega kotla več 10000 ur. To je dovolj dolga doba, da so se njune začetne lastnosti in mikrostruktura spremenile in je bilo doseženo ravnotežno stanje, značilno za delovno temperaturo. Na **sliki 1** so prikazani rezultati preizkusov, pri katerih je bila obremenitev 170 MPa pri 580°C izbrana zato, da bi dosegli prelom v 100 urah[10]. Preizkušanec, izdelan iz jekla na dimni strani cevi, se je po 100 urah zelo malo deformiral, dva preizkušanca s plamenske strani cevi pa sta se močno deformirala in sta se pretrgala že po približno 60 urah. V prvem primeru je lezenje še v celoti stacionarno, v drugem pa so izražena vsa tri stanja lezenja in stacionarnem lezenju približno ustreza le obdobje med 8. in 32. uro obremenitve.

Rezultate podobnega preverjanja jekla 10CrMo910 iz eksploatirane cevi pri obremenitvi 103 MPa prikazuje **slika 2**[11]. So podobni kot na **sliki 1**. Odpornost jekla proti lezenju na dveh diametralno nasprotnih strani cevi se močno razlikuje, kar pove, da je bila tudi različna temperatura jekla na obeh straneh cevi in je zato izrabljen različen delež preostale dobe trajanja cevi. Zaradi tega sta se spremenili tudi trdota v hladnem stanju in mikrostruktura. V jeklu X20CrMoV121 najdemo na dimni, toplotno manj obremenjeni strani, pri trdoti HB 254 karbidne izločke, večinoma po mejah morfoloških komponent martenzita (**slika 3**), ki je nastal pri kaljenju cevi pred vgradnjo. Na plamenski strani cevi so pri trdoti HB 204 večji in bolj redki karbidni izločki enakomerno razporejeni (**slika 4**) in ni mogoče več razpoznati začetnega habitusa martenzita. V jeklu 10CrMo910 najdemo na dimni strani pri trdoti HB 154 v feritu enakomerno porazdeljene izločke (**slika 5**). Kristalne meje so ponekod obložene z nizi, drugod pa z zvezno plastjo kar-



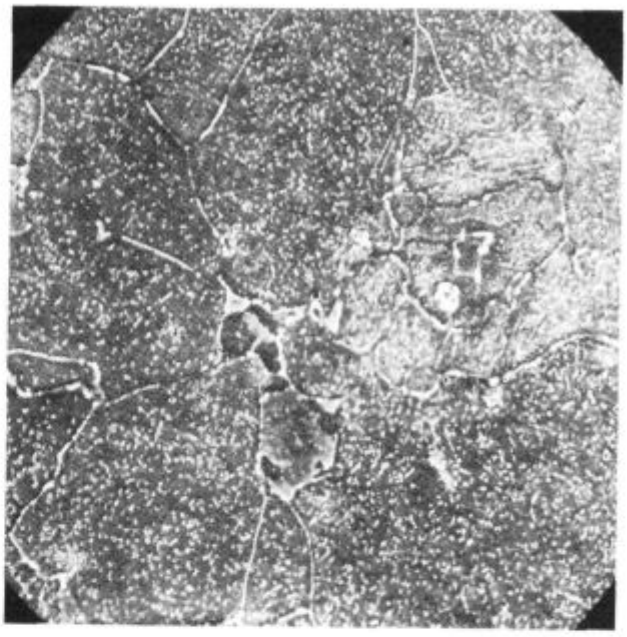
Slika 2: Jeklo 10CrMo910. Podobni preizkusi kot na **sliki 1**. Napetost 103 MPa in temperatura 580°C

Figure 2: Steel 10CrMo910. Similar tests as in **figure 1**, stress 103 MPa and temperature 580°C



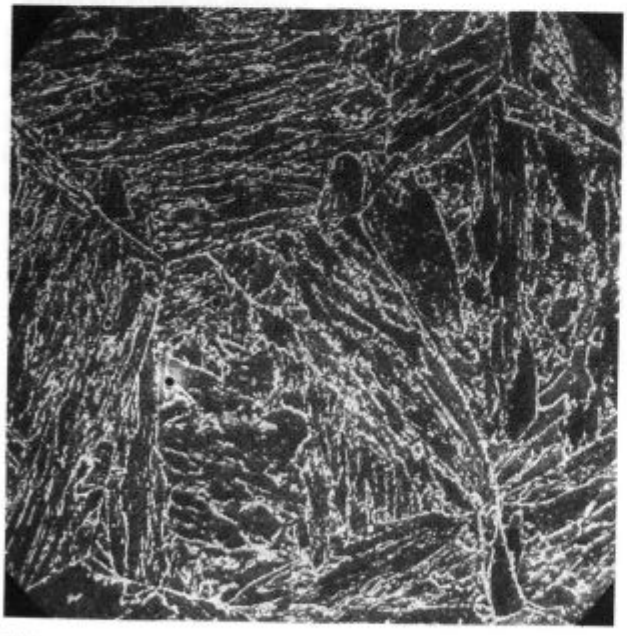
Slika 3: Pov. 2000x. Jeklo X20CrMoV121. Mikrostruktura na dimni strani cevi, ki je bila vgrajena v visokotlačnem parnem kotlu več 10.000 ur. Trdota jekla HB 253

Figure 3: Mag. 2000x, steel X20CrMoV121. Microstructure on the chimney side of a tube after several 10.000 hr. of service in a high pressure boiler. Hardness HB 253



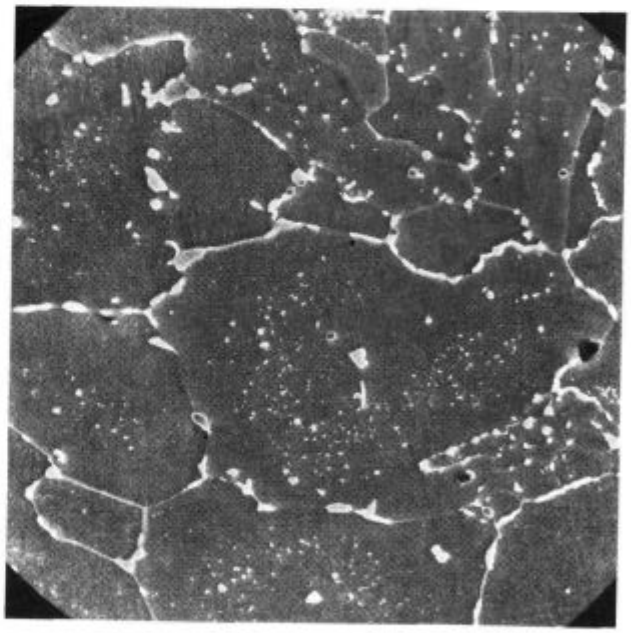
Slika 5: Pov. 2000x. Jeklo 10CrMo910. Mikrostruktura na dimni strani cevi, ki je bila vgrajena v visokotlačnem parnem kotlu več 10.000 ur. Trdota HB 154

Figure 5: Mag. 2000x, steel 10CrMo910. Microstructure on the chimney side of a tube after several 10.000 hours of service in a high pressure boiler. Hardness HB 154



Slika 4: Pov. 2000x. Mikrostruktura na plamenski strani cevi s **slike 3**. Trdota HB 204

Figure 4: Mag. 2000x. Microstructure on the flame side of the tube on **figure 3**. Hardness HB 204



Slika 6: Pov. 2000x. Ista cev kot na **sliki 5**. Mikrostruktura na plamenski strani. Trdota HB 123

Figure 6: Mag. 2000x, the same tube as in **figure 5**. Microstructure on the flame side. Hardness HB 123

bidne faze. Pri trdoti HB 123 so na plamenski strani karbidni izločki manj enakomerni, kristalne meje pa obložene z bolj povezano in debelejšo karbidno oblogo (**slika 6**).

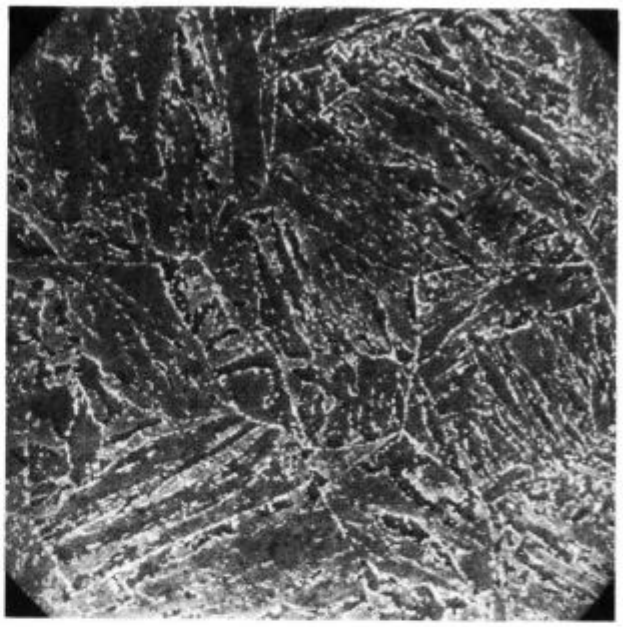
Pri temperaturi ambienta je bila trdnost jekla 10CrMo910 iz šestih cevi, izrezanih iz kotla na dimni strani med 450 in 525 MPa, meja plastičnosti pa med 207 in 265 MPa. Na plamenski strani je bila izmerjena trdnost med 434 in 484 MPa, meja plastičnosti pa med 180 in 245 MPa. Pri velikih vrednostih za mejo plastičnosti in trdnost je bilo razmerje med obema okoli 0,5, pri majhnih pa okoli 0,44. Razlike v trdnosti in v meji plastičnosti med jeklom iz več cevi dokazujejo, da je v kotlu različna termična obremenitev cevi iz istega jekla.

Duktilnost jekla 10CrMo910 je na obeh straneh cevi velika, kljub temu da so kristalne meje obložene z izločki ali pa z zvezno plastjo. Tudi prelom pri sobni temperaturi je popolnoma duktilen, kar je dokaz, da termična obremenitev v kotlu vpliva na trdnostne lastnosti, nima pa zaznavnega vpliva na duktilnost.

4 Ocena vpliva toplotne obdelave na mikrostrukturo in lastnosti jekla X20CrMoV121

Preizkušanci so bili kaljeni v vodi s temperatur 940, 1030 in 1070°C, ki so vse v avstenitnem področju[2]. Po podatkih iz tega vira se karbidna faza v tem jeklu raztopi v avstenitu šele pri temperaturi 985°C, jeklo pa je v dvofaznem alfa in gama področju med 790 in 860°C. Po kaljenju z obeh višjih temperatur je bilo izločanje karbidne faze po martenzitnem habitusu zelo izrazito (**slika 7**), po kaljenju z 940°C pa je habitus martenzita komaj zaznaven (**slika 8**). Po popuščanju so bile meje martenzitnih zrn obeležene z izločki, ki so bili enake velikosti kot izločki znotraj zrn. Tudi po popuščanju pri najvišji temperaturi je ostala ohranjena razlika v mikrostrukturi, ki je nastala pri kaljenju. To pove, da je kalilna mikrostruktura morfološko zelo stabilna in so seveda stabilne tudi vse lastnosti, povezane z njenimi mikroskopskimi in submikroskopskimi značilnostmi. Po kaljenju z obeh višjih temperatur in popuščanju pri 760°C in višje je bila mikrostruktura podobna, kot na plamenski strani preje opisanih cevi iz istega jekla (**slika 9**).

S **slike 10** je razvidno, da velikost izločkov in razdalja med njimi rasteta praktično proporcionalno s temperaturo popuščanja vse do dvofaznega alfa + gama polja, ko se rast zmanjša. Izločki in razdalja med njimi so manjši po kaljenju s 1030°C kot po kaljenju z 940°C. Enačba (5) pravi, da je hitrost lezenja proporcionalna razdalji med izločki. Pričakovali bi torej, da bo hitrost lezenja po kaljenju s 1030°C in popuščanju pri 760°C približno 1,4 krat manjša kot po kaljenju z 940°C. S **slike 12**, ki prikazuje rezultate enakih preizkušanj kot **slika 1** (vendar za jeklo, termično obdelano v laboratoriju), pa lahko ugotovimo, da je dejanska razlika 3,5-kratna.



Slika 7: Pov. 2000x. Jeklo X20CrMoV121. Mikrostruktura po kaljenju s 1030°C in popuščanju pri 800°C. Trdota HB 237
Figure 7: Mag. 2000x, steel X20CrMoV121. Microstructure after quenching from 1030°C and tempering at 800°C. Hardness HB 237

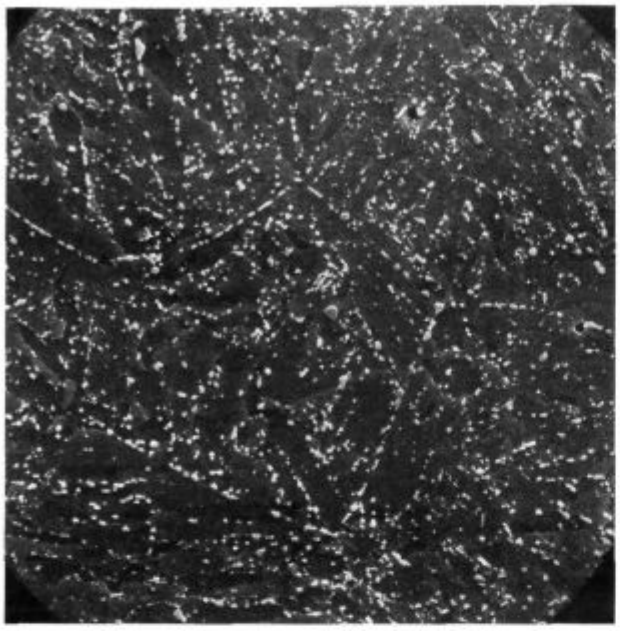
Trdnost in meja plastičnosti sta pri enakih drugih značilnostih odvisni od količine oziroma medsebojne oddaljenosti izločkov. Hornbogen[12] priporoča, da se za izračun povečanja meja plastičnosti DMP uporabi Ashbyeva enačba:

$$\Delta MP = 0{,}85 \cdot (3\ G\ b/2\pi\ L_T) \cdot \ln \cdot (d/x) \qquad (7)$$

d - premer izločkov
x - premer polja elastičnega vpliva dislokacije,
$x = 10^{-9}$ m

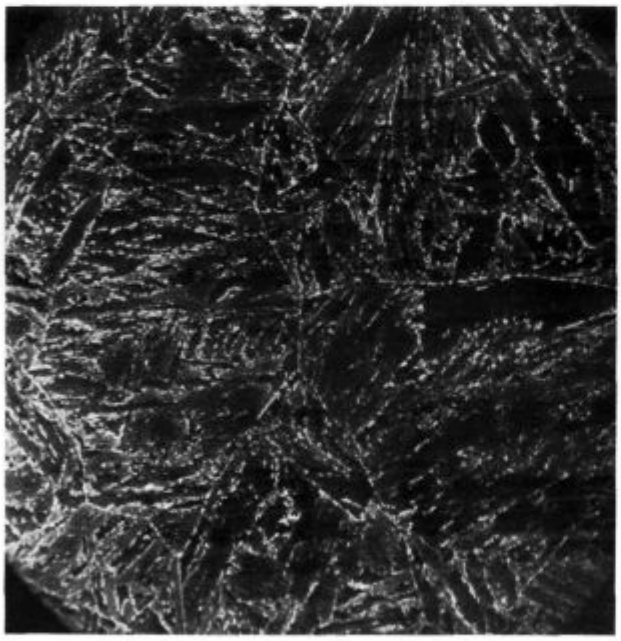
Za jeklo, ki je bilo po kaljenju popuščeno pri najnižji temperaturi in v katerem je razdalja $L_T = 2{,}65 \times 10^{-6}$ m in $d = 0{,}128 \times 10^{-6}$ m je prirastek meje plastičnosti 1,26 MPa, kar je mnogo manj od predpisane meje plastičnosti za jeklo X20CrMo121. To je ponoven dokaz, da za to jeklo nista pomembna toliko medsebojna oddaljenost in velikost karbidnih izločkov, temveč že omenjena morfologija mikrostrukture in podstrukture.

Trdota jekla se hitro zmanjšuje z naraščanjem temperature popuščanja do 760°C, doseže minimum pri cca 800°C in nato znova spet zraste (**slika 11**), čeprav zrasteta tudi velikost in medsebojna oddaljenost izločkov. Trdota je večja po kaljenju s 1030°C zaradi večje količine ogljika v raztopini v avstenitu. Pri duktilnih konstrukcijskih jeklih je trdota približno proporcionalna s trdnostjo oziroma z mejo plastičnosti, katere povečanje je obratno proporcionalno medsebojni oddaljenosti med precipitati. Po popuščanju pri 680 in 760°C je razmerje med medsebojno oddaljenostjo izločkov 2,65 / 2,94 = 0,90, razmerje trdot pa 245 / 307 = 0,8, torej manjše. Poleg povečanja trdote po popuščanju pri 840°C je ta



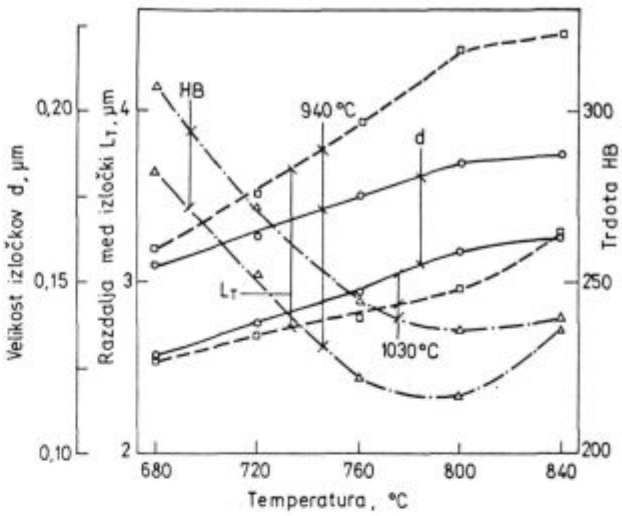
Slika 8: Pov. 2000x. Isto jeklo kot na **sliki 7**. Temperatura kaljenja 940°C in temperatura popuščanja 800°C. Trdota HB 217

Figure 8: Mag. 2000x. The same steel as in **figure 7**. Quenching temperature 940°C and tempering temperature 800°C. Hardness HB 217



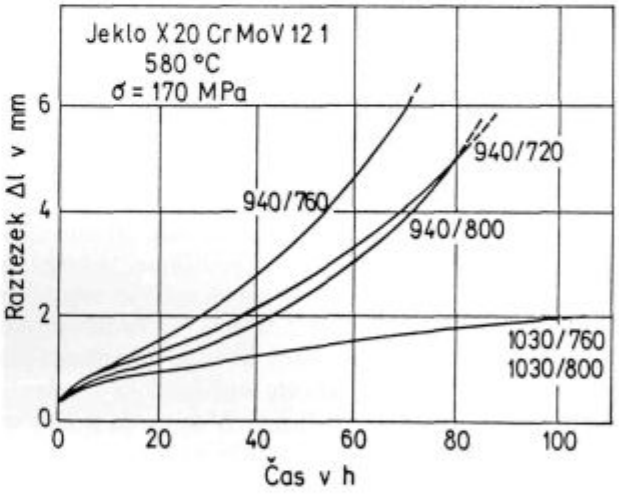
Slika 9: Pov. 2000x. Isto jeklo kot na **sliki 7**. Temperatura kaljenja 1030°C in temperatura popuščanja 760°C. Trdota HB 245

Figure 9: Mag. 2000x, the same steel as in **figure 7**. Quenching temperature 1030°C and tempering temperature 760°C. Hardness HB 245



Slika 10: Jeklo X20CrMoV121. Vpliv temperature popuščanja po kaljenju s 940 in 1030°C na trdoto, velikost in medsebojno oddaljenost karbidnih izločkov

Figure 10: steel X20CrMoV121. Influence of tempering temperature after quenching from 940 and 1030°C on hardness as well as size and mutual distance of carbide precipitates



Slika 11: Jeklo X20CrMoV121. Deformacija pri 580°C pri konstantni napetosti 170 MPa. Preizkušanci so bili kaljeni in popuščeni pri navedenih temperaturah

Figure 11: steel X20CrMoV121. Deformation at 580°C by constant stress of 170 MPa. The specimens were quenched and tempered at indicated temperatures

razlika posredna eksperimentalna potrditev prejšnjega sklepa, da lastnosti jekla niso v neposredni zvezi z velikostjo in medsebojno oddaljenostjo karbidnih izločkov.

Kot je bilo že omenjeno, so bili tudi na jeklu X20CrMoV121, ki je bilo termično obdelano v laboratoriju, izvršeni podobni preizkusi, kot na jeklu iz kotlovskih cevi iz eksploatacije in ki so prikazani na **sliki 1**. Rezultati preizkusov na laboratorijskih jeklih so prikazani na **sliki 11**. Po kaljenju s 1030 in 1070°C je odpornost proti deformaciji v vročem večja kot po kaljenju

z 940°C. Razmerje med oddaljenostjo izločkov po kaljenju z 940 in 1030°C in popuščanju pri 720°C je 3,51 / 2,94 = 1,19, razmerje hitrosti deformacije med 10. in 40. uro obremenitve pa je 0,43 / 0,16 = 2,68. Je mnogo večje in dokaz, da izločki niso neposredno primarni faktor odpornosti jekla X20CrMoV121 proti deformaciji z lezenjem pri statični obremenitvi. To potrjuje domnevo, da je odpornost tega jekla proti deformaciji pri temperaturah lezenja povezana s podstrukturo, ki nastane pri kaljenju in popuščanju in je, kot je bilo prej pokazano, povezana z mikrostrukturo, ki nastane pri kaljenju. Pomembne značilnosti obeh se pri popuščanju spremenijo, trdnostne lastnosti pa se poslabšajo bolj, kot je mogoče opredeliti iz sprememb v velikosti in medsebojni oddaljenosti precipitatov.

5 Razprava in sklepi

Vrsta izračunov in laboratorijskih dognanj kaže, da velikost in medsebojna oddaljenost karbidnih izločkov nista neposredna dejavnika trdnosti jekla X20CrMoV121 pri temperaturi uporabe v parnih kotlih. Prevladuje vpliv dejavnikov, ki jih ne razpoznamo z opazovanjem v optičnem in vrstičnem elektronskem mikroskopu in se pokažejo pri preizkusu določitve trdnosti jekla pri 100-urni obremenitvi, pri katerem je prelom posledica deformacije z lezenjem. Spremembe niso posledica zmanjšanja utrdilnega učinka zaradi elementov v trdni raztopini in tudi ne zaradi spremembe v velikosti zrn. Na osnovi eksperimentalnih dognanj sklepamo, da so povezane s spremembami na nivoju substrukture in kristalne mreže. Pri segrevanju pri 1030°C pred kaljenjem je v avstenitu ravnotežna koncentracija vrzeli 0,013%. Večji del teh vrzeli ostane ohranjen tudi po kaljenju. Pri premeni avstenit - martenzit nastane tudi mnogo dislokacij in notranjih napetosti. S. Reškovič[13] je eksperimentalno določila, da je bila po kaljenju jekla z 0,13% C, 0,75% Mn in 0,48% Nb s 1000°C gostota dislokacij cca $7x10^{13}/m^2$. To je za nekaj redov velikosti več, kot je bilo izračunano za preizkuse na **sliki 1**. Vse troje: veliko dislokacij, notranje napetosti in prenasičenost z vrzelmi, je vzrok za neravnotežno stanje, ki pospešuje procese v kristalni mreži kaljenega jekla, vse od preurejanja točkastih in linijskih napak do tvorbe izločkov. Blum in sodelavci[14] pišejo, da izločki karbida $M_{23}C_6$ stabilizirajo subzrna in zagotovijo večjo toplotno trdnost. Navajajo tudi, da v jeklih, ki imajo vanadij, niobij in dušik nastajajo izločki karbida oziroma nitrida vrste MC oziroma MN v notranjosti feritnih zrn in dodatno zasidrajo strukturo dislokacij. Zanimiva je domneva teh avtorjev, da popuščanje jekel z 9 do 12% kroma blizu temperature AC1 poveča časovno toplotno trdnost dovolj, da ohranijo stabilne lastnosti do 10^6 ur. Rezultati naših preizkusov na cevih iz vročega dela kotla te domneve ne potrjujejo.

Eggeler in sodelavci[15] navajajo, da nastane pri kaljenju jekla X20CrMoV121 s 1030°C latast in igličast martenzit in da karbidni precipitati zasidrajo meje subzrn. V kaljenem jeklu so našli 6×10^{13} mobilnih dislokacij/m^2, kar je blizu vrednosti, ki jo navaja vir[13]. V jeklu, ki je bilo deformirano 1 oziroma 12% pri 650°C pa 10^{13} mobilnih dislokacij/m^2, kar je mnogo več, kot je mogoče izračunati iz enačbe (6), vendar pa manj kot po kaljenju. Naša razlaga je, da so se dislokacije zaradi kombiniranega vpliva temperature in deformacije deloma izničile, deloma pa zasidrale. Zmanjšanje hitrosti deformacije po primarnem lezenju pripisujejo prav zmanjšanju števila mobilnih dislokacij. Največ in najhitreje nastajajo izločki po mejah avstenitnih zrn in na vmesnih površinah med martenzitnimi iglami in latami, ki so zato trdna ovira proti gibanju dislokacij in rasti subzrn.

Foldyna in sodelavci[16] navajajo, da nastajajo intermetalne spojine (Laves-ove faze) v vseh 9 - 12% Cr jeklih, ki imajo vsaj 1% Mo in se raztopijo pri 650°C, v jeklih z volframom pa se faza Fe_2W raztopi šele nad 700°C.

Halb[2] navaja, da nastajajo Laves-ove faze pri temperaturi eksploatacije v kotlih cca 600°C. Za jeklo z 0,11% C, 9% Cr, 0,47% Mo, 1,84% W in 0,2% V s 100000 urno časovno trdnostjo 132 MPa pri 600°C pravi, da nastaja Laves-ova faza Fe_2W že pri segrevanju 10000 in več ur nad 500°C in se raztopi nad 700°C.

Mikrostrukturne in mehanske preiskave jekla X20CrMoV121, ki je bilo izrezano iz visokotlačnega parnega kotla po več 10000-urnem obratovanju ali pa toplotno obdelano v laboratoriju kažejo, da:

- nastane pri kaljenju s 1030°C zelo izrazit igličast in latast habitus martenzita, ki je po kaljenju z 940°C mnogo manj razvit;
- da ostaja pri kratkotrajnem laboratorijskem popuščanju v veliki meri ohranjen začetni habitus martenzita z razporeditvijo precipitatov še pri temperaturi 800°C;
- da v vsem območju temperature popuščanja 680 do 840°C, ki se prekriva z intervalom, ki ga priporoča standard, najdemo nize precipitatov na mejah zrn in na mejah igel in lat v martenzitu v notranjosti zrn;
- da je v jeklu na dimni strani cevi še po več 10000-urnem delu v kotlu ohranjen začetni habitus martenzita in na njega vezana porazdelitev precipitatov karbidne faze, medtem ko je porazdelitev precipitatov na plamenski strani popolnoma spremenjena in ne kaže nobene podobnosti s porazdelitvijo na dimni strani;
- da je hitrost deformacije pri isti temperaturi in isti statični obremenitvi nekajkrat višja pri jeklu s plamenske kot pri jeklu z dimne strani iste cevi.

Iz eksperimentalnih rezultatov in iz citiranih virov je očitno, da je odpornost proti deformaciji z lezenjem odvisna predvsem od razporejenosti karbidnih izločkov znotraj martenzitnih zrn, ki je odvisna od mikromorfologije te faze. Odpornost proti deformaciji je velika, če najdemo precipitate po mejah zrn ter po mejah martenzitnih igel in lat, in je mnogo manjša, če najdemo precipitate po mejah zrn in enakomerno razporejene v njihovi notran-

josti, kljub temu da je velikost izločkov v obeh primerih le nekoliko različna. Drži torej razlaga, da hitra in preferenčna tvorba karbidnih izločkov v martenzitu stabilizira substrukturo, torej velikost in obliko subzrn, ki so neke vrste poligonizacijska zrna. Slabše lastnosti jekla po kaljenju z 940°C so posledica razlike v začetni mikromorfologiji martenzita. Prisotnost neraztopljenih zrn karbidne faze ima za posledico, da nastane pri kaljenju z 940°C martenzit z mnogo manj poudarjenim igličasto latastim habitusom, kot po kaljenju s 1030°C. Po kaljenju z 940°C je v martenzitu raztopljeno tudi manj atomov ogljika. Oboje, manj prenasičeni in drugačen martenzit sta razlog, da je precipitacija karbidne faze v kristalnih zrnih po kaljenju s 940°C manj učinkovita kot po kaljenju s 1030°C. To kaže, da je poligonizacijska struktura, ki je rezultat zasidranja dislokacij, neposredno povezana s habitusom martenzita.

Vse dosedaj zapisano nam dovoljuje sklep, da so preiskave mikrostrukture v optičnem in v vrstičnem elektronskem mikroskopu in meritve trdote le indikativen znak za obseg sprememb, ki jih je utrpelo jeklo, ki je bilo dalj časa na delovni temperaturi v parnem kotlu. To stanje enostavno in dovolj zanesljivo predstavi preizkus, v katerem pride do počasne deformacije zaradi statične obremenitve pri temperaturi, kateri so izpostavljene stene cevi pri obratovanju kotla. Da bi razumeli in dokazali mehanizem, ki povzroči, da se odpornost jekla proti statični deformaciji pri temperaturah obratovanja kotla bistveno spremeni, bo potrebno izvršiti nove preiskave v presevnem elektronskem mikroskopu, ki bodo odkrile spremembe v jeklu na nivoju substrukture, ki jih omogoči prerazporeditev precipitatov. Končno je mogoče na osnovi v tem članku zapisanega oceniti, da je bila temperatura na plamenski strani cevi, za katero se rezultati preizkušanja prikazani na **sliki 1**, 50 do 100°C višja kot na dimni strani cevi.

6 Literatura

[1] F. Vodopivec: *Kovine Zlitine Tehnologije*, 28, 1994, 45-52

[2] J. Hald: *Steel Research*, 67, 1996, 369-374

[3] W. Pitch: Plastizität bei Versetzungsblockierung durch angelagerte Fremdatomic v *W. Dahl und W. Pitch: Festigkeits - und Bruckverholten bei hoheren Temperaturen*, V. Stahleisen, Düsseldorf, 1980, 149-175

[4] H. A. Wriedt: *Metallurgical Transactions A*, 11A, 1980, 1731-1736

[5] R. M. German: *Sintering theory and practice*: J. Wiley, New York, 1996, 8

[6] C. A. Wert in R. M. Thomson: *Physics of Solids*, McGraw - Hill, New York, 1964, 49

[7] G. Sauthoff: Stabilität und Optimierung des Gefuges: *W. Dahl und W. Pitch: Festigkeit und Bruchverhalten bei höheren Temperaturen*, V. Stahleisen, Düsseldorf, 1980, 100-148

[8] E. Hornbogen: *Einfluss von Teilchen einer zweiten Phase auf das Zeitstandverhalten*, ibidem, 31-52

[9] C. Leymonie: *Les traceurs radioactifs en metallurgie physique*, Dunod, Paris, 1969

[10] J. Žvokelj, F. Vodopivec in D. Kmetič: Vpliv termične obdelave cevi in jekla X20CrMoV121 na dobo trajanja v uporabi. *Poročilo MI Ljubljana, št. C2-2557*, 1987

[11] J. Žvokelj in F. Vodopivec: Življenjska doba materialov v termoenergetskih napravah; *Poročilo MI Ljubljana, št. 89-010*, 1989

[12] Hornbogen: Festigkeitssteigerung durch Ausscheidung; *Grundlagen des Festigkeits und Bruckverhaltens*, Verlag Stahleisen, 1974, Düsseldorf, 86-100

[13] S. Rešković: Študij mehanizma precipitacije i rekristalizacije u području završnog oblikovanja mikrolegiranog čelika; *Disertacija*, Univerza v Zagrebu, 1997

[14] R. Blum, J. Hald, W. Bendick, A. Rosselet in J. C. Vaillant: *VGB. Kraftwerkstechnik*, 74, 1994, 641-650

[15] G. Eggeler, N. Nilsvang in B. Ilschner: *Steel Research*, 58, 1987, 97-103

[16] V. Foldyna, Z. Kubon, M. Filip, K. H. Mayer in C. Berger: *Steel Research*, 67, 1996, 375-381

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 369-375

Neporušne preiskave reaktorske tlačne posode v jedrski elektrarni Krško

Non-destructive Examinations of Reactor Pressure Vessel in the Nuclear Power Plant Krško

J. Vojvodič Gvardjančič[1], IMT Ljubljana
D. Korošec, Republiška uprava za jedrsko varnost, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Opisane so neporušne preiskave, uporabljene pri pregledu reaktorske posode v jedrski elektrarni Krško. Reaktorsko posodo tlačnovodnega jedrskega reaktorja smo preizkušali z neporušnimi metodami z notranje strani. Zvarjene spoje reaktorske posode smo pregledovali z daljinsko vodenim sistemom s specialnimi ultrazvočnimi glavami. Vizualni pregled notranjosti reaktorske posode smo opravili s tremi podvodnimi TV-kamerami s pripadajočo opremo za zapisovanje pregleda. Neporušna metoda z vrtinčnimi tokovi je bila uporabljena za kontrolo zvara med reaktorsko glavo in penetracijo.

Ključne besede: jedrska elektrarna, reaktorska posoda, vzdrževalna dela, neporušne preiskave, vizualni pregled, ultrazvočna metoda, metoda vrtinčastih tokov

The nondestructive examinations used during inservice inspection of the reactor pressure vessel in Nuclear power plant Krško are described. The reactor pressure vessel PWR type was examined on through its inside surface. The welds of reactor pressure vessel were examined using remote controlled special examination system with ultrasonic probes. Inside surface visual inspection was performed using underwater TV cameras and corresponding recording system. Eddy current nondestructive examination method was used for examination of the reactor vessel head penetrations.

Key words: nuclear power plant, reactor pressure vessel, maintenance, non destructive examination, visual control, ultrasonic testing, eddy current testing

1 Uvod

Varnost in razpoložljivost jedrskih elektrarn sta najvažnejši značilnosti, ki poleg ekonomičnosti opravičujeta njihovo obratovanje. Zaradi tega izvajamo med obratovanjem jedrske elektrarne in menjavo goriva številne preglede komponent, opreme in sistemov. Ugotavljamo tudi preostalo trajnost komponent z neporušnimi metodami med obratovanjem. V tki. "in-service inspection" sodijo tudi preiskave reaktorske posode. Vizualno kontrolo in ultrazvočne preglede reaktorske posode izvajamo po programu[1], ki je usklajen z zahtevami predpisov ASME XI.[1], ASME V.[2] in SNT-TC-1A[3]. Ti predpisi določajo in podajajo priporočila za specifična področja sistemov, kot so: zvarjeni spoji, vijačne zveze, obešala, navarjene obloge in podobno. To so elementi, ki so bili in bodo med 40-letnim projektno predvidenim obratovanjem jedrske elektrarne Krško večkrat pregledani z neporušnimi metodami.

2 Osnovni podatki o reaktorski posodi

Reaktorska posoda[2][1] je cilindrične oblike z zunanjim premerom 3692,8 mm, notranjim 3354 mm, višino 11900 mm, debelino 169,4 mm (v področju sredice) in ima polkroglasto dno. Osnovni material je SA 533-Gr.B.C1.1. Posoda je sestavljena iz kovanih zvarjenih segmentov in na notranji strani prevlečena z navarjeno oblogo iz nerjavnega jekla SA 308.

Na obodu posode sta po dve vstopni in dve izstopni odprtini ter dva priključka za varnostno vbrizgavanje vode. Na glavi reaktorske posode, ki je nanjo pritrjena s prirobnico, so nameščeni pogoni kontrolnih palic in priključek za odzračevanje reaktorske glave. Shema reaktorskega hladilnega sistema je razvidna s **slike 1**. Tesnjenje reaktorske glave je izvedeno s privijanjem stojnih vijakov in dvema "O" tesniloma, ki ležita v utorih prirobnice reaktorske posode. Na spodnjem delu posode so priključki za merjenje nevtronskega fluksa direktno v sredici. Glava reaktorske posode je hlajena z delom hladila, ki izstopa iz sredice. Med obratovanjem je temperatura reaktorske glave enaka temperaturi vročega kraka (324°C). Reaktorska posoda je prikazana na **sliki 2**.

3 Neporušne preiskave reaktorske posode

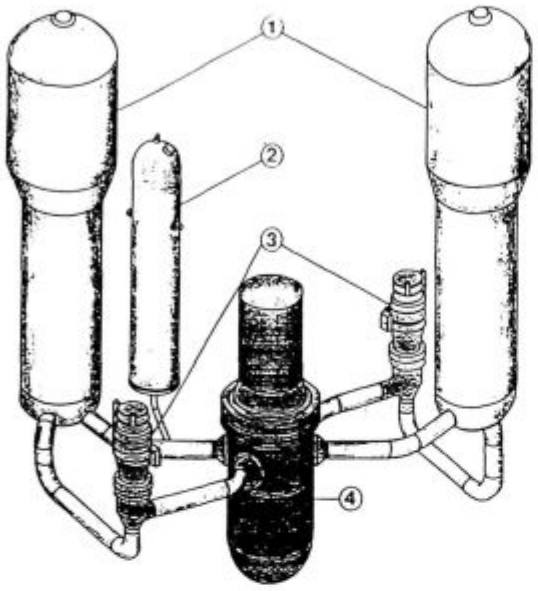
Reaktorsko posodo tlačnovodnega reaktorja navadno preizkušamo z neporušnimi metodami le z notranje strani. Izvedba meritev z notranje strani zahteva uporabo daljinsko vodenega sistema s specialnimi ultrazvočnimi glavami, s katerimi pregledujemo zvarjene spoje reaktorske posode, ki so kritični del reaktorske posode glede njene integritete.

Zvarjeni spoji reaktorske posode so prikazani na **sliki 3**. Prve ultrazvočne preiskave zvarjenih spojev na reaktorski posodi je izvedlo francosko podjetje Intercontrole. Uporabljena je bila specialna oprema MIS (Machine for

[1] Doc. dr. Jelena VOJVODIČ GVARDJANČIČ
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije
Lepi pot 11, 1000 Ljubljana

obratovalni parametri pri 100-odstotni moči :

$T_{vr.} = 324\ °C$
$T_{hl.} = 288\ °C$
$p = 157\ bar$
$pretok = 8967\ kg/s\ (zanka\ 1\ in\ 2)$



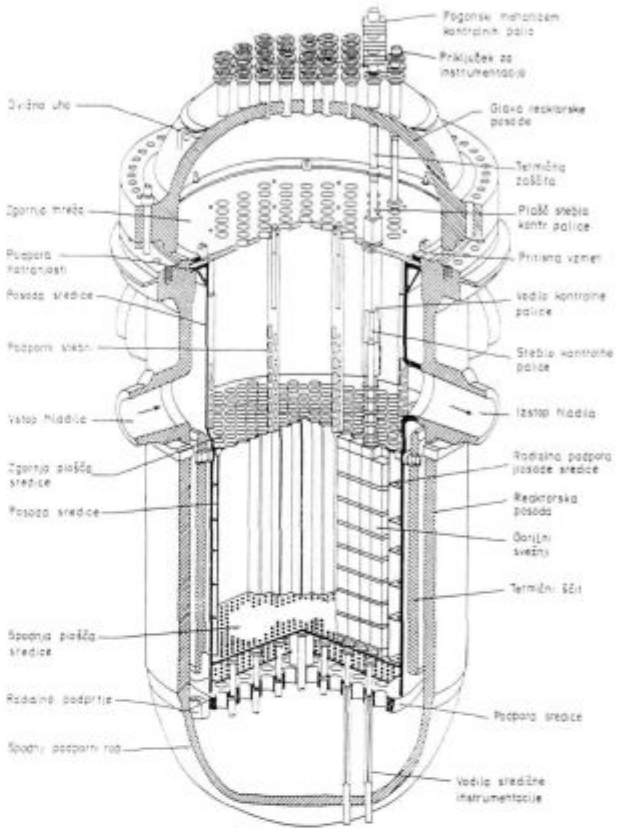
Legenda :

1-uparjalnik
2-tlačnik
3-glavne reaktorske črpalke
4-reaktor

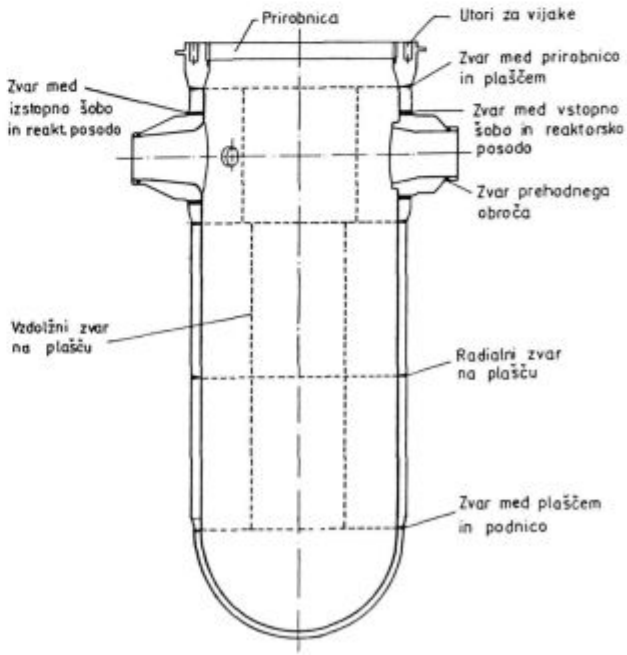
Slika 1: Reaktorski hladilni sistem
Figure 1: Reactor cooling system

In-service Inspection) z daljinskim upravljanjem za podvodno ultrazvočno kontrolo s fokusnimi UZ sondami. Poleg ultrazvočne preiskave[4] so uporabili tudi specialno opremo za vizualni pregled[5,6] notranjosti reaktorske posode. To opremo so sestavljale tri podvodne TV-kamere s pripadajočo opremo za zapisovanje pregleda. Sedaj opravlja kontrolo reaktorske posode podjetje Inetec iz Zagreba, ki uporablja za te namene najmodernejšo opremo in kontaktno ultrazvočno tehniko, ki jo je razvil Westinghouse. **Slika 4** prikazuje Inetec-ovo napravo[17] za pregledovanje vstopnih in izstopnih priključkov.

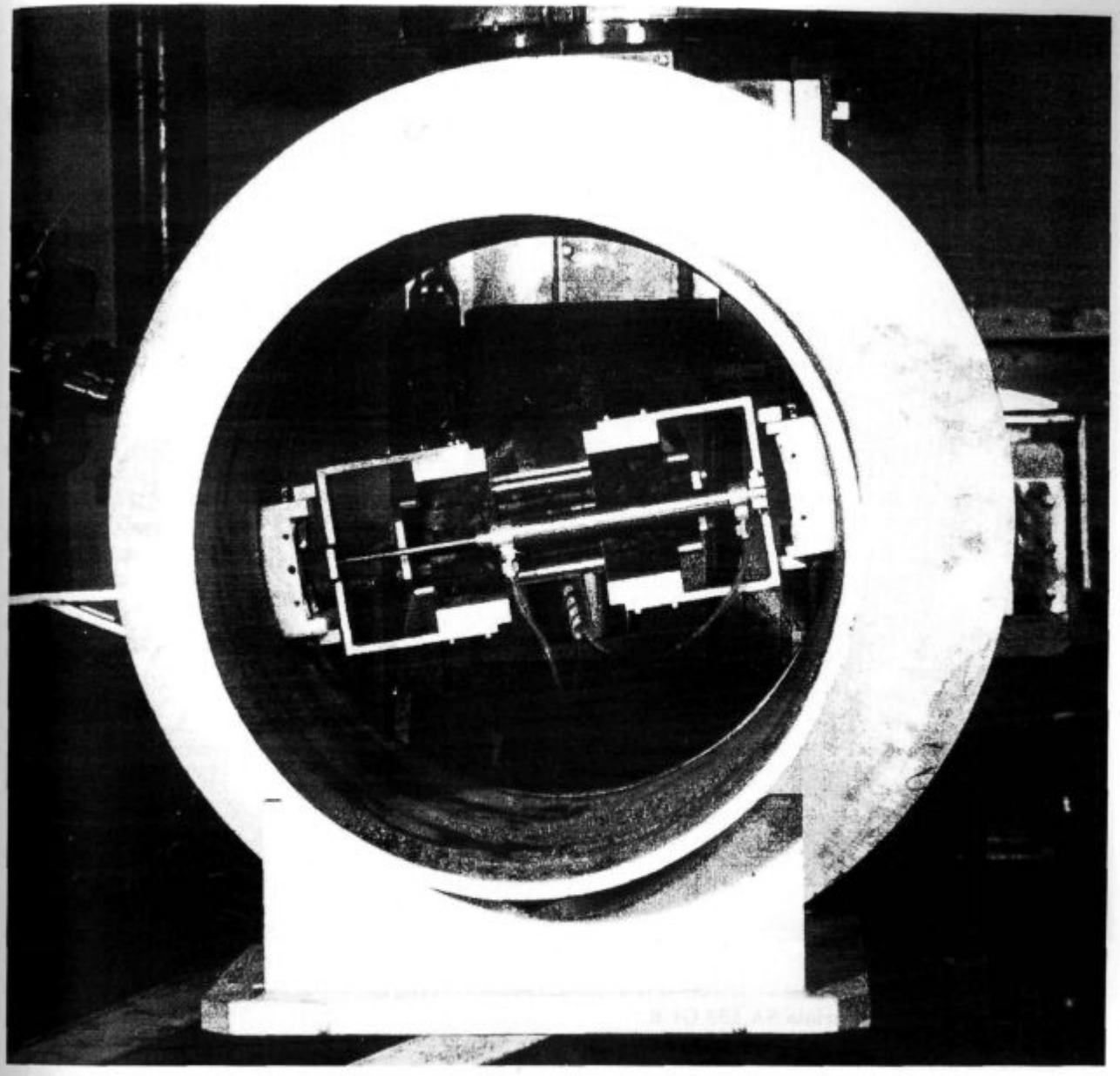
Pri odpiranju in zapiranju reaktorske posode so potrebne številne delovne operacije[7,8]. Glavna pripravljalna dela so: demontaža sistema[9] za odzračevanje reaktorske glave, montaža tesnila reaktorskega bazena in postavitev radiološkega ščita na glavo reaktorske posode. Po odvitju



Slika 2: Reaktorska posoda v jedrski elektrarni Krško
Figure 2: Reactor pressure vessel at the Nuclear Power Plant Krško



Slika 3: Zvarjeni spoji na reaktorski posodi
Figure 3: Welded joints of reactor pressure vessel

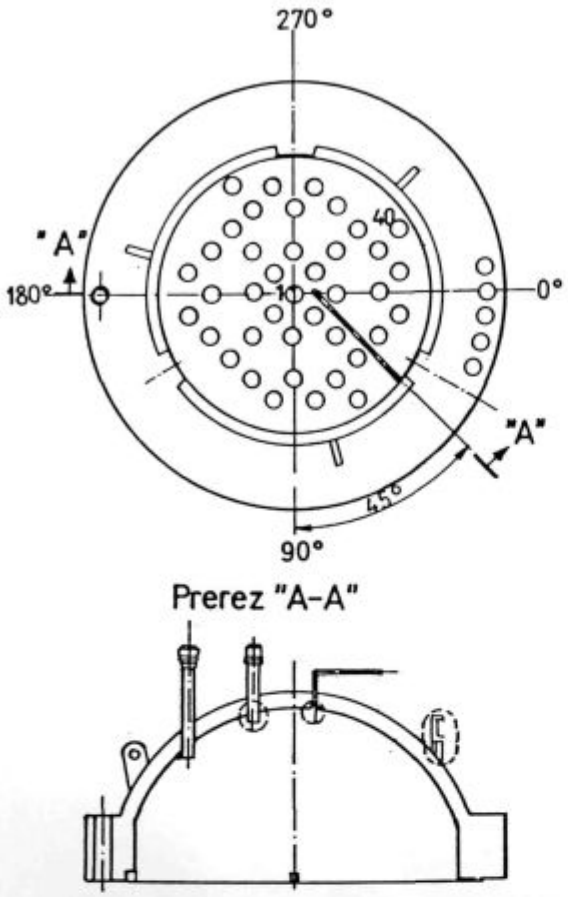


Slika 4: Inetec-ova naprava za pregledovanje vstopnih in izstopnih priključkov
Figure 4: Inetec contact tool nozzle end effector

48 vijakov reaktorske posode sledi vizualni pregled in čiščenje navojev. Vijake in izvrtine zanje pregledujemo z ultrazvočno metodo po programu ISI[10], dodatno pa še z metodo vrtinčnih tokov in vizualno.

Po tem programu so ultrazvočno kontrolirani tudi zvari v notranjosti posode ter vstopnih in izstopnih priključkov vroče in hladne veje primarnega hladila, opravi se vizualni pregled notranjosti reaktorske posode ter ultrazvočni pregled navojev v prirobnici posode. Ob koncu desetletnega obratovalnega ciklusa je bila pregledana tudi notranjost reaktorske posode in notranje podporne konstrukcije. Kontrolirani so bili tudi vsi zvari reaktorske posode in še posebej na mestih vstopnih in izstopnih priključkov. Prirobnici reaktorske posode in reaktorske glave sta bili vizualno pregledani med vsakim remontom. Na posameznih mestih namreč prihaja zaradi delovanja borove kisline, ki je v primarnem hladilu, do korozijskih jamičastih razjed, t. i. "pitting". Globino korodiranih mest ugotavljamo z jemanjem replik, take poškodbe pa saniramo z ročnim ali strojnim finim brušenjem.

Neporušna metoda z vrtinčnimi tokovi[11,12] je bila uporabljena leta 1995 za kontrolo zvara med reaktorsko glavo in penetracijo. V nekaterih elektrarnah tlačnovodnega tipa PWR v Franciji so bile ugotovljene ravno na teh mestih razpoke. Na zahtevo Republiške uprave za jedrsko varnost so bile te penetracije pregledane tudi v



Slika 5: Shema glave reaktorske posode s penetracijami
Figure 5: Scheme of reactor vessel head penetrations

naši jedrski elektrarni. Pregledanih je bilo vseh 40 penetracij, ki so prikazane na **sliki 5**.

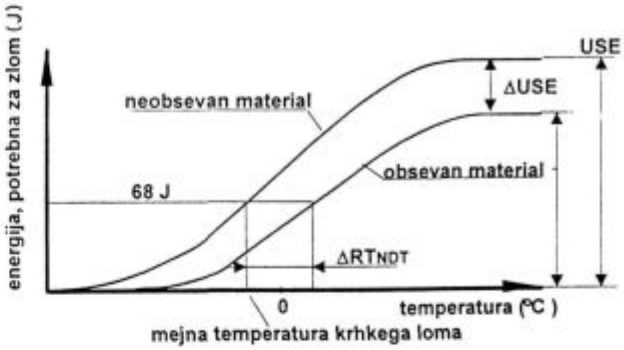
4 Mehanske lastnosti materiala SA 533 Gr B

Reaktorska posoda je izdelana iz jekla SA 533 Gr. B Cl.1. Spodnja in srednja plošča sta varjeni z elektrobločnim postopkom. Kemijska sestava jekla je podana v **tabeli 1**.

Tabela 1: Kemijska sestava jekla SA 533 Gr. B Cl.1 v mas.%

C	S	N	Co	Cu	Si	Mo	Ni
0.22	.013	.009	.013	0.07	0.29	0.58	0.60
Mn	Cr	V	P	Sn	Al	Ti	W
1.31	0.05	.009	.01	.004	0.024	<.01	<0.01

V reaktorski posodi se nahajajo tudi različni vzorci osnovnega materiala, ki jih periodično preizkušamo v laboratorijih. Na ta način kontroliramo material, ki je izpostavljen močnemu nevtronskemu sevanju, visoki temperaturi in tlaku. Nevtronski fluks bistveno vpliva na temperaturo prehoda krhkega v žilavi lom in na zgornji prag energije, potrebne za lom pri Charpyjevem preizkusu.

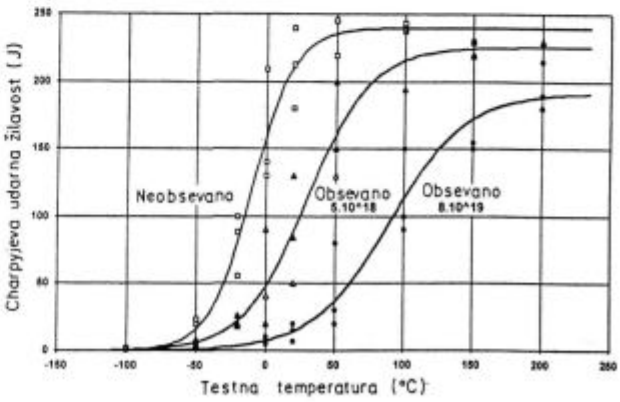


Slika 6: Vpliv nevtronskega sevanja na Charpyjevo temperaturo prehoda v krhko stanje
Figure 6: Typical effect of irradiation on the Charpy-V notch transition curve

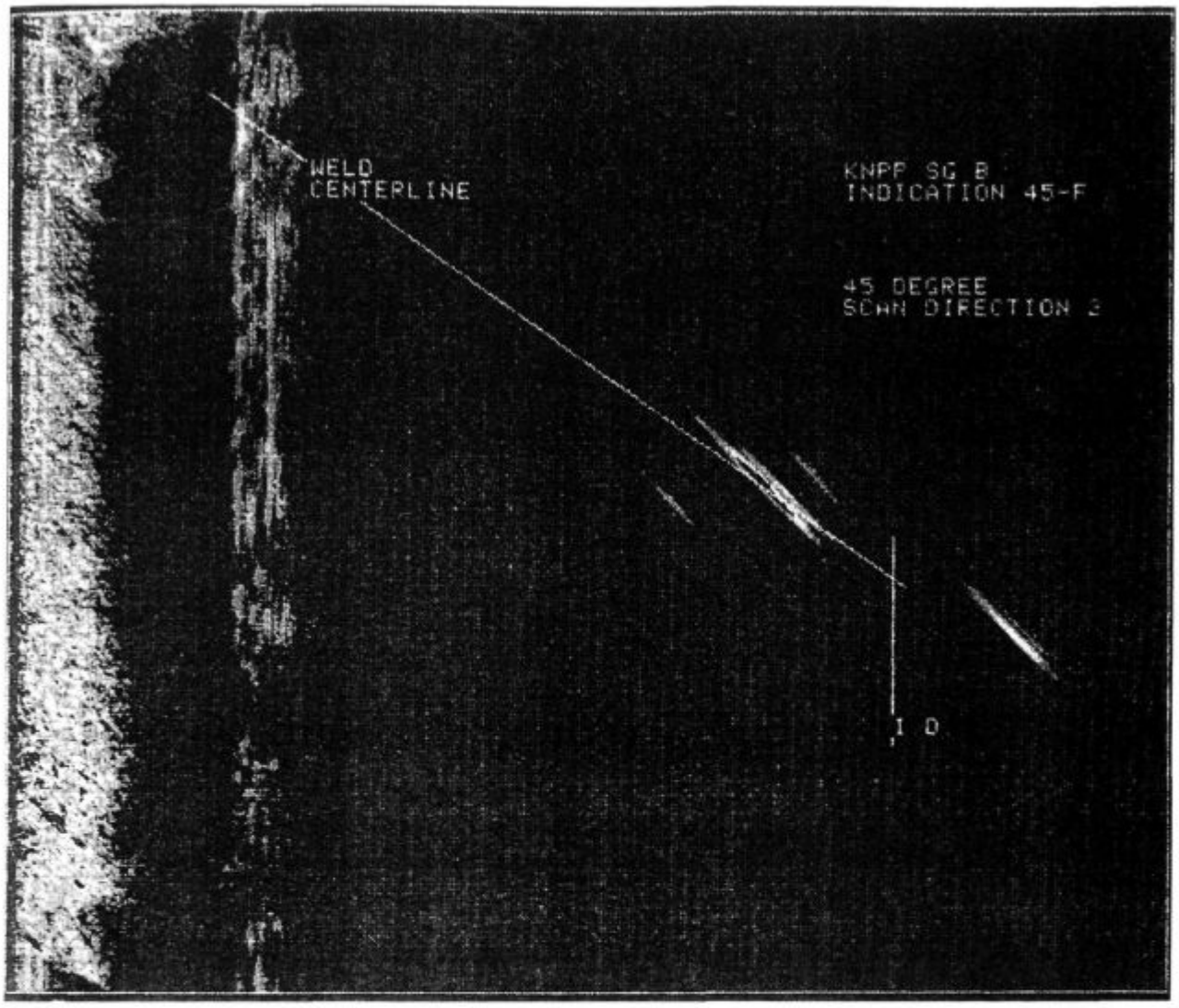
Slika 6 prikazuje vpliv nevtronskega sevanja[13,14,15] na temperaturo prehoda v krhko stanje. S **slike 6** je razvidno, da sevanje vpliva na zmanjšanje potrebne lomne energije, s tem pa se poviša temperatura, pri kateri je potrebna energija 68 J za zlom in pomeni referenčno vrednost temperature neduktilnega loma RT_{NDT}. Po predpisih ASME je zahtevano, da posoda nikoli ne zaide v območje krhkega loma, kadar je obremenjena s tlakom hladila in termičnimi napetostmi. **Slika 7** prikazuje zniževanje Charpyjeve udarne žilavosti v odvisnosti od temperature za različne vplive nevtronskega sevanja.

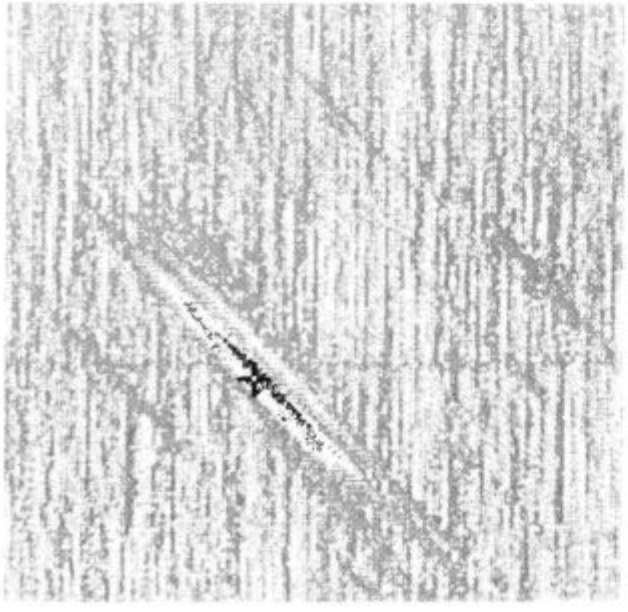
5 Rezultati in diskusija

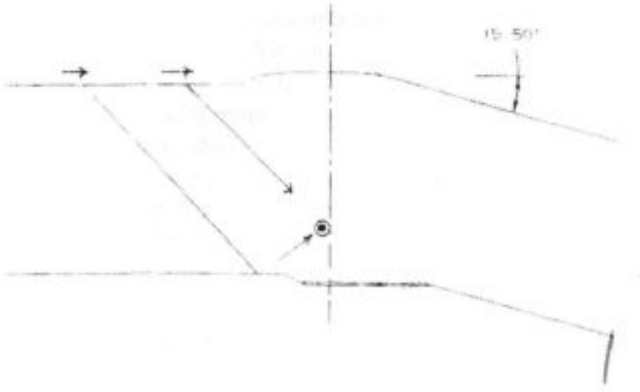
Na plašču reaktorske posode so bili ultrazvočno pregledani[16,18,20] tako obodni radialni zvari BW1, BW3 kot vzdolžni zvari BW 7,8,9,10. V zvaru BW3 so bile



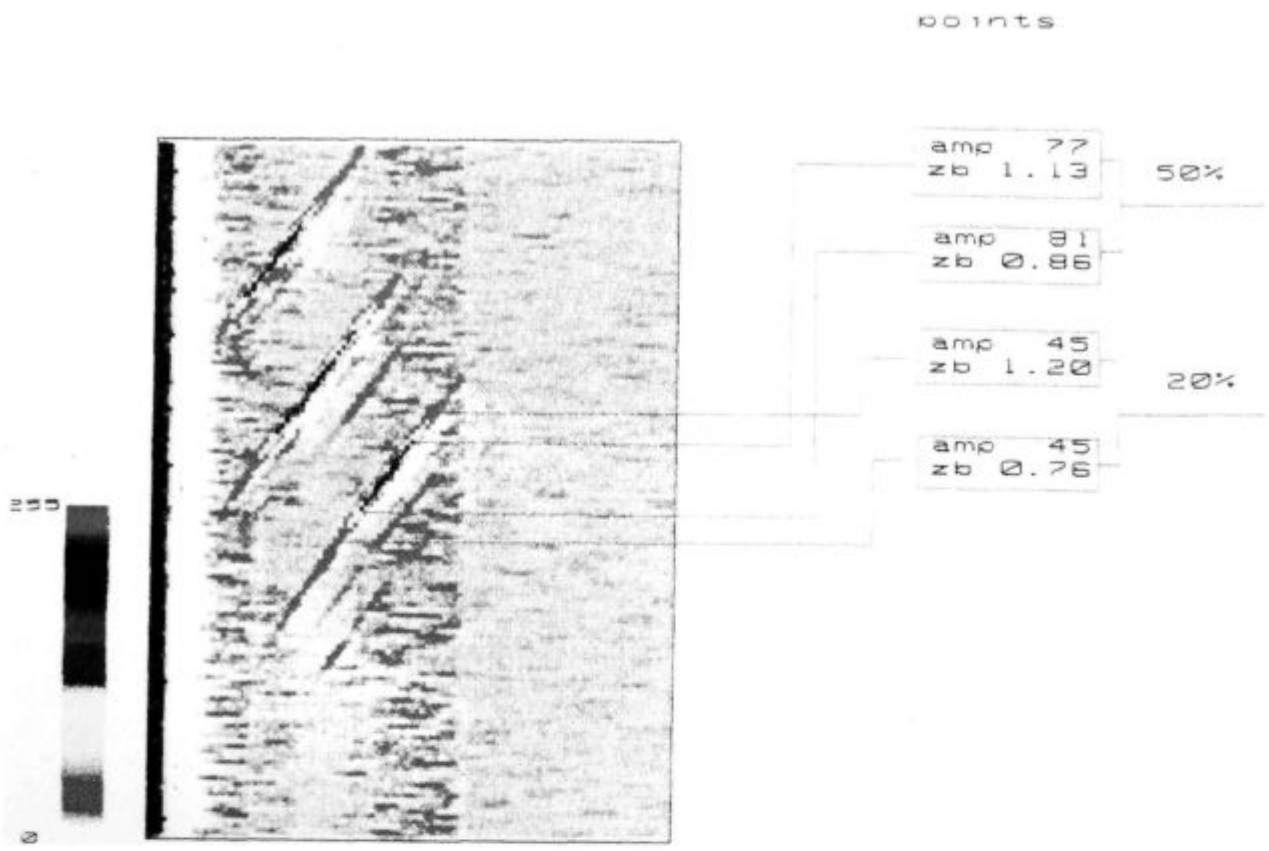
Slika 7: Vpliv nevtronskega sevanja na Charpyjevo udarno žilavost v odvisnosti od temperature
Figure 7: Typical effect of irradiation on the Charpy-V notch toughness vs. temperature







Slika 8: Prikaz indikacije v zvaru
Figure 8: Embedded volumetric flaw



Slika 9: Vrednotenje indikacije v zvaru s kotno sondo 70°
Figure 9: Apprecation of weld indication with 70° - shell scan

ugotovljene 3 indikacije, ki so bile tudi zaznamovane, lete pa so sprejemljive po predpisih ASME XI, tabela IWB-3510-1. Drugi zvari niso imeli indikacij, ki bi jih bilo potrebno zaznamovati.

Pregledani so bili tudi sočelni zvari, ki povezujejo odprtine s plaščem, ter zvari na spoju priključkov s koncem cevovoda. Zvari imajo oznake BW11,12,13. Na BW-12 sta bili ugotovljeni dve indikaciji, ki pa sta sprejemljivi. Na zvarih BW-11,13 ni bilo odkritih indikacij, ki bi jih bilo potrebno zaznamovati. Pri ultrazvočnem pregledu zvarov reaktorske posode na spoju šobe s koncem cevovoda je bilo na zvaru BW17 ugotovljenih 5 indikacij, ki so sprejemljive. Na BW19 je bila ugotovljena le ena indikacija, ki je tudi sprejemljiva po predpisih ASME XI., tabela IWB-3514-1. Tudi rezultati ultrazvočnega pregleda navojev v prirobnici reaktorske posode so sprejemljivi. **Slika 8** prikazuje indikacijo v zvaru reaktorske posode, **slika 9** pa izvrednotenje indikacije s kotno sondo 70°.

Vizualni pregled notranjosti reaktorske posode, ki je bil opravljen z daljinsko vodenim orodjem, ni pokazal nesprejemljivih indikacij. Pri vizualnem pregledu dna reaktorske posode, vključno s penetracijami, s podvodnim orodjem ROWER niso bile ugotovljene pomanjkljivosti.

Pri pregledu zvara na glavi reaktorske posode s penetranti ni bilo ugotovljenih napak. Neporušna metoda z vrtinčnimi tokovi[11,12] je bila uporabljena za kontrolo zvara med reaktorsko glavo in penetracijo; pregledanih je bilo vseh 40 penetracij. Meritve[19] je opravilo podjetje ABB-Reaktor GmbH, Mannheim. Pri pregledu ni bilo ugotovljenih indikacij, večjih od 5V. Ugotovljene so bile le manjše površinske indikacije z amplitudami 3 V, 2,44 V, 3,46 V, 2,27 V in 2,62 V. Torej ni bilo ugotovljenih nedopustnih napak.

Rezultati preiskav zvarjenih spojev so pokazali, da so vse ugotovljene indikacije v dopustnih mejah. V splošnem lahko sklenemo, da ni zaslediti rasti na že prej odkritih razpokah.

6 Sklep

Na osnovi izvedenega programa pregledov reaktorske posode, ki jih je izvedlo podjetje Inetec iz Zagreba, je ocenjeno, da so bile vse zabeležene indikacije v dovoljenih odstopanjih po predpisih ASME XI-IWB-3000. Integriteta pregledanih področij plašča reaktorske posode, prav tako področja zvarov na odprtinah, notranjih radijev in navojev v prirobnici izpolnjujejo zahteve meril sprejemljivosti.

Analiza signalov, zahteve za beleženje ter merila sprejemljivosti so v skladu z zahtevami predpisov ASME XI. in dokazujejo, da je reaktorska posoda glede svoje integritete primerna za nadaljnje varno obratovanje ob

upoštevanju z veljavno regulativo predpisanih obratovalnih omejitev.

7 Literatura

[1] ASME B & PV Code, Section XI, *Rules for In-service Inspection of Nuclear Power Plant Components*, Division 1, 1992

[2] ASME Section V, *Nondestructive Examination*, 1992

[3] SNT-TC-1A Personnel Qualification and Certification in Nondestructive testing, 1992

[4] Qualification of Ultrasonic Manual Equipment, *delovni postopek Inetec štev. ISP-UT-01-E*, rev. 2, 1991

[5] Visual Examination Procedure, *delovni postopek Inetec štev. ISP-VT-04-E*, rev. 1, 1991

[6] Remote Underwater Visual Examination of Reactor Vessel Interior, *delovni postopek Inetec štev. ISP-VT-03-E*, rev. 1, 1991

[7] Reactor Closure Head Removal and Instalation, *delovni postopek NEK štev. GMM 4.200*, rev. 0, 1992

[8] Reactor lower internals removal, *delovni postopek NEK štev. GMM 4.202*, rev. 0, 1992

[9] Postopek demontaže in montaže reaktorske posode, *delovni postopek NEK štev. QCP 9.001*, rev. 1, 1991

[10] *Priročnik za zagotovitev kakovosti Inštituta za kovinske materiale in tehnologije*, Rev. 2, 1994

[11] Eddy Current Procedure for Testing Vessel Head Penetrations Equiped with Thermal Sleeves - Diferential GAP Probe, *delovni postopek ABB štev. GBRA-031-246*, 1993

[12] Eddy Current Procedure for Testing Vessel Head Penetrations Equiped without Thermal Sleeves - Diferential MRPC Probe, *delovni postopek ABB štev. GBRA-031-2247*, 1993

[13] W. E. Pennel and W. R. Corwin, *Reactor Pressure Vessel Structural Integrity Research*, TN 37831, Oak Ridge National Laboratory, 1993

[14] C. Lefebvre et all, Neutron Fluence Management to Optimize Pressure Vessel Lifetime, *ASTM STP*, 1170, 1993, 311-320

[15] T. Varga and Q. C. Liu, Investigation on the Impact Strength and Toughness of A533 Grade B Composition Weld Metal Using Small Specimens, "Radiation Embrittlement of Nuclear reactor Pressure Vessel Steels", *ASTM STP*, 1170, 1993, 183-193

[16] Zbirna strokovna ocena remonta in menjave goriva 1995 v NE Krško, *Poročilo Elektroinštituta Milan Vidmar*, 1995

[17] Reactor Vessel In-service Inspection RV-ISI Tool Site Setup and Checkout Procedure, *delovni postopek Inetec štev. ISP-EC-01-E*, rev.1

[18] A Proposal to Krško NPP for the In-service Inspection of the Reactor Vessel, *Technical Part*, Inetec-Zagreb, 1994

[19] Non Destructive testing of RV Head Penetrations in NPP Krško-5/95, ABB Reaktor GmbH, *Final Report*, 1995

[20] Reactor Pressure Vessel In-service Inspection Report of the Krško Nuclear Power Plant, *INETEC*, Zagreb, 1995

[21] J. Vojvodič Gvardjančič, D. Pete: The inspection of the reactor pressure vessel in Nuclear Power Plant Krško, Slovenia, *Conference on Materials and Nuclear Power*, October-21-23, 1996, Bournemouth, UK, 395-399

Gruppenbild *ohne Dame*



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: 111 766 Vrag

Veitsch-Radex

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 377-385

Optimiranje priprave prahov za sintrane magnete Alnico

Optimizing of Sintered Alnico Magnets Powder Manufacture

B. Šuštaršič[1], V. Uršič, IMT Ljubljana
Z. Lengar, U. Bavdek, Magneti Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Analizirali smo sedanji postopek izdelave prahov za sintrane magnete Alnico vrste Simag 1500. Na osnovi rezultatov preiskav smo predložili izboljšave oziroma optimiranje tehnološkega postopka za stabiliziranje dimenzijskih, mehanskih in magnetnih lastnosti sintranih magnetov. Izdelana je bila tehnološka shema postopka, ki vsebuje vse potrebne kontrolne predpise. Predložene spremembe zahtevajo le delno korekcijo sedanjega postopka in manjše investicije. Te spremembe je možno uvesti takoj. Raziskave so tudi pokazale, da je v redno proizvodnjo možno uvesti ekonomsko, ekološko in tehnološko še ugodnejši postopek (litje v večje kovinske kokile) za izdelavo litih predoblikovancev. To zahteva celovitejše spremembe v proizvodnji sintranih magnetov, ki so vezane na večje investicije, tržne in druge ekonomske analize ter zato tudi zelo pomembne poslovne odločitve.

Ključne besede: magneti Alnico, izdelava prahov, analiza in optimiranje postopka, inženirske lastnosti prahov Alnico

The procedure of powder preparation for sintered Alnico magnets in the Magneti, Ljubljana, was analysed. On the basis of the results of investigations, suggestions for the improvement of the Alnico powder preparation procedure were proposed. A flow-chart of the complete technological procedure including all control prescriptions and procedures was prepared. The suggested improvements (a homogenization of smaller batches into a larger strictly controlled batch) are related primarily to the current procedure of Alnico powder preparation, and could be carried out directly. In addition, suggestions for global modification of technological powder preparation procedure are also given. These modifications (casting of larger preforms in metal moulds) require further investment and are therefore dependent on market and other commercial analyses, as well as on business decisions.

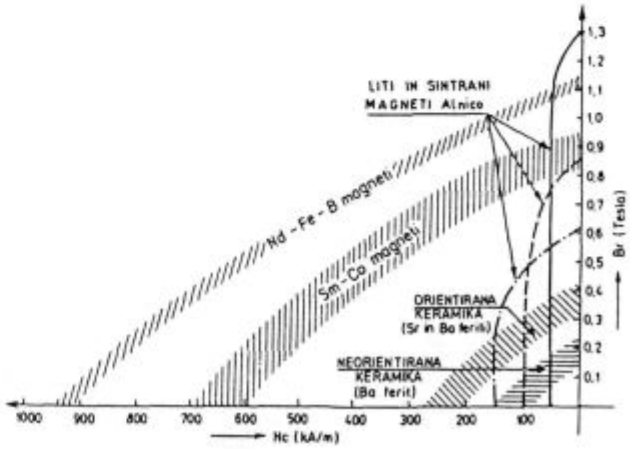
Key words: Alnico magnets, powder manufacturing, analysis and optimization of powder preparation, engineering properties of Alnico powders

1 Uvod

V svetu posvečajo precejšno pozornost trajnim magnetnim materialom, predvsem razvoju novih in izboljšavam tehnologije izdelave tako imenovanih super magnetov na osnovi redkih zemelj. Istočasno pa ne sme biti zanemarjeno tudi izpopolnjevanje tehnologije izdelave tržno še vedno zanimivih konvencionalnih vrst trajnih magnetov. Mednje sodijo poleg trdih Ba- in Sr-feritov tudi magnetne zlitine na osnovi Fe, Co, Ni in Al, ki so znane pod imenom magneti Alnico (**slika 1**). To velja še posebej za tovarno Magneti Ljubljana, kjer pomenijo liti in sintrani magneti Alnico nad 90% celotnega prihodka tovarne.

Tovarna kovinskih magnetov, Magneti Ljubljana, d.d. proda na tujih trgih, predvsem v Evropski skupnosti, približno 80% vseh svojih magnetov. Glavni kupci so v Nemčiji in Švici. Pomembni kupci magnetov za merilnike električne energije ("električne števce") so tudi v Turčiji in doma (Iskra števci). Ta tržišča zahtevajo vedno večjo kakovost magnetov pri nespremenjeni ali celo nižji ceni, kar od tovarne Magneti Ljubljana, d.d., zahteva nenehno izboljševanje tehnološkega procesa izdelave. Izvozno najzanimivejši so izdelki iz zlitine Alnico s tržnima imenoma Limag 500 (liti magneti) in Simag 1500 (sintrani magneti), namenjeni predvsem vgradnji v precizne merilne inštrumente, elektromotorje in v zadnjem obdobju tudi kot različni senzorji (na primer senzor hitrosti za sistem ABS v avtomobilih)[1].

Sintrani magneti Alnico pomenijo približno 25% celotne proizvodnje v tovarni Magneti Ljubljana, d.d. Priprava oziroma izdelava kovinskih prahov je prva faza v proizvodnji sintranih magnetov (**slika 2**). Zato je zelo pomembna. Slabe vhodne surovine, nezadovoljiv nadzor procesa in kontrola kovinskega prahu povzročijo prevelika nihanja kvalitete pri stiskanju ter sintranju, s tem pa nepopravljivo odstopanje od zahtevanih lastnosti, drago prebiranje ali celo izmeček. Priprava prahov je bila



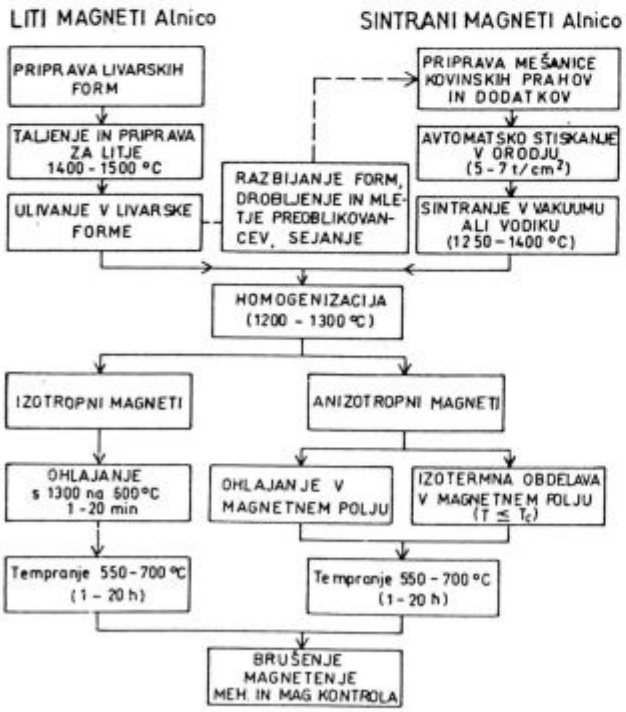
Slika 1: Značilne razmagnetilne krivulje nekaterih najpomembnejših trdomagnetnih materialov

Figure 1: Typicl demagnetisation curves of some the most important hard magnetic materials

[1] Mag. Borivoj ŠUŠTARŠIČ
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije
Lepi pot 11, 1000 Ljubljana

v preteklosti premalo upoštevana. Šele predhodne raziskave vpliva sintranja in termomagnetne obdelave, kasneje pa tudi študij nove direktne priprave prahov z vodno atomizacijo[2,3], so pokazale, da lahko pravilno izbran in dobro voden proces izdelave prahov odločilno vpliva na kakovost naslednjih faz izdelave magnetov in s tem tudi na njihove magnetne ter mehanske lastnosti. Rezultati predhodnega projekta[3], ki je natančno opredelil možnosti za uvedbo vodne in delno tudi plinske atomizacije, so pokazali, da je atomizirani prah končne sestave slabo stisljiv in je sedanji način izdelave predzlitin z dodatkom mehkega prahu Fe nujen tudi v tem primeru. Uvedba nove, direktne izdelave prahov, primerne za pripravo magnetov Alnico z atomizacijo, bi zahtevala tudi velika investicijska vlaganja (nabava industrijskega atomizerja s pripadajočim induktivnim talilnim sistemom). Stroški uvedbe nove tehnologije bi še precej narasli pri upoštevanju dodatnih sprememb in prilagoditev celotne proizvodne linije na novo tehnologijo. Zadržek za uvedbo priprave prahov z atomizacijo se je pojavil tudi pri oceni potrebnih količin izdelanega prahu. Te so zaenkrat še premajhne za ekonomično izdelavo z atomizacijo. Čeprav so raziskave pokazale približno 5% izboljšanje lastnosti in približno 20% povečanje izkoristka magnetov za zahtevnejše tuje naročnike, je bilo odločeno, da zaenkrat prehod na novo tehnologijo še ne bi bil racionalen.

Zaradi teh ugotovitev smo pričeli razmišljati, da bi podobne, vendar ekonomsko ugodnejše učinke morda dosegli s sistematično analizo sedanjega postopka priprave prahov in na njeni osnovi izvedli optimizacijo. Zato je IMT, Ljubljana ob podpori tovarne predložil predlog projekta, ki naj bi ugotovil vpliv posameznih faz priprave prahov na lastnosti sintranih magnetov Alnico. Predlog je bil sprejet in ta prispevek pomeni povzetek opravljenega dela ter rezultatov projekta, ki ga je finančno podprl tudi MZT in tovarna Magneti Ljubljana, d.d.



Slika 2: Shematični prikaz poteka izdelave litih in sintranih izotropnih in anizotropnih magnetov Alnico

Figure 2: Flow-chart of the manufacturing steps of cast and sintered isotropic and anisotropic Alnico magnets

2 Eksperimentalno delo

V okviru projekta smo izvajali naslednje praktično delo: analizirali smo sedanji tehnološki postopek priprave prahov (taljenje, ulivanje v forme, ohlajanje, razbijanje in čiščenje form, drobljenje, mletje in sejanje), izvajali smo poskuse za določitev vpliva hitrosti ohlajanja form, poskuse litja v kovinske kokile, ugotovili smo inženirske lastnosti mešanic Alnico in analizirali njihovo nihanje v redni proizvodnji.

3 Rezultati in diskusija

3.1 Analiza sedanjega postopka priprave prahov

Pri spremljanju izdelave prahov smo ugotovili, da je v skladu z veljavnimi tehnološkimi predpisi. Uvesti pa bi bilo treba nekaj novih proizvodnih in kontrolnih postopkov za zagotovitev večjega nadzora in stabilnosti procesa, kar bo povedano v nadaljevanju.

Analize porazdelitve elementov na mikroanalizatorju v ulitih predoblikovancih so pokazale nekatere nehomogenosti in večjo množino vključkov. Predvsem so problematični Nb, Al, Ca, S, Mn in Mg. Očitna je relativno visoka vsebnost MnS in alumosilikatnih vključkov. Podobno je z relativno velikimi izločki Nb karbonitrida po mejah zrn. Zato bo treba pretehtati količino in način dodajanja Nb ter Mg in Al med pripravo taline ter poostreno kontrolirati kemijsko sestavo osnovnih surovin. Alumosilikatni vključki izvirajo predvsem iz obzidave peči, žlindre in form. Sedanja tehnologija je iz tega stališča problematična. Zato je bilo treba razmisliti o smotrnosti spremembe tehnologije za pripravo prahov. Tu se pokažeta predvsem dve možnosti:

- neposredna izdelava prahov z atomizacijo in
- litje v večje kovinske kokile (ingoti, gredice, debelejše palice)

Zadržki za uvedbo atomizacije so bili navedeni že uvodoma. V nadaljevanju pa navajamo rezultate litja v kovinske kokile.

3.2 Preizkusi litja v kovinske kokile

Preliminarne preizkuse litja v kovinske kokile smo izvedli z namenom, da bi potrdili osnovne predpostavke o prednostih te tehnologije in ugotovili možnosti za njeno uvedbo v redno proizvodnjo. Izdelane so bile kovinske kokile (ϕ 45 x 80 mm), v katere smo pri standardnih pogojih taljenja in litja vlili predzlitino Alnico

1500 CoTiAl. Ulite predoblikovance smo ročno, s kladivom razbili v drobne koščke, primerne za mletje. Le-to smo izvedli v krogličnem mlinu na IMT. Sledilo je še odsejanje pregrobe frakcije na 125 µm situ. Nato smo mleti in presejani predzlitini dodali po standardnem postopku predpisano količino komercialnih prahov ter v turbulentnem mešalniku pripravljeno mešanico, stisnili v surovce.

Te smo v tovarni sintrali, jih termomagnetno in mehansko obdelali po standardnem postopku, predpisanem za material Simag 1500, ter izmerili magnetne lastnosti izdelanih magnetov (velikosti ϕ 8x8 mm). Te magnetne lastnosti (remanenca B_r = 800-850 mT, koercitivnost H_{CB} = 128-132 kA/m in energijski produkt $(BH)_{max}$ = 44-50 kJ/m^3; glej tudi **sliko 3**) so za preliminarne preizkuse več kot zadovoljive.

Preiskusi so pokazali, da prehod na litje v večje kovinske kokile ni problematičen, kar se tiče magnetnih lastnosti, in da je po tem postopku možno izdelati kakovostne sintrane magnete. Prehod na litje v kovinske kokile ima tudi druge pozitivne učinke (manjša ekološka obremenitev okolja in predvidoma enostavnejši ter zato cenejši postopek).

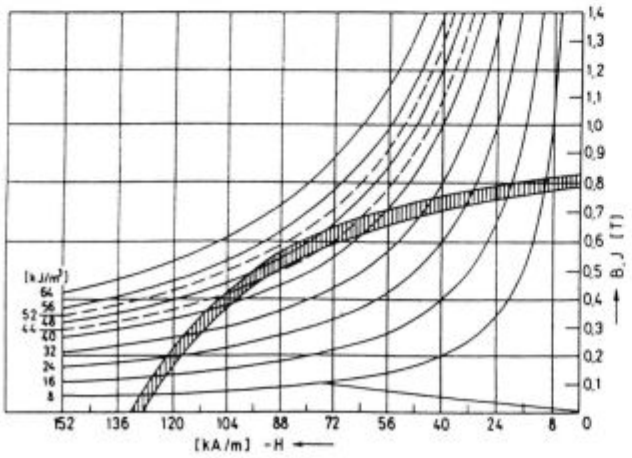
3.3 Določitev vpliva hitrosti ohlajanja form

Na potek drobljenja in mletja ulitih predoblikovancev vplivajo njihove trdnostne lastnosti (predvsem trdota in tlačna trdnost). Le-te pa so odvisne pri dani kemični sestavi le od hitrosti ohlajanja. Zložaj peščenih form tvori grozd ulitkov, ki se ohlajajo po višini in preseku z zelo različno hitrostjo. Pri prehodu na litje v kovinske forme (kokile) se bo le-ta nedvomno povečala in izenačila pri pravilni izbiri velikosti in razporeda kovinskih kokil. Zato smo analizirali tudi vpliv razmer pri ohlajanju zložaja form na drobljenje in mletje. Izbrali smo tri možne načine ohlajanja: hitro (ohlajanje form z vodnim curkom, takoj po ulivanju), normalno (sedanji postopek) in počasi (izolacija form s tervolom).

Po razbijanju zložaja smo vzeli vzorce za analize iz njegove sredine in roba. Drobili in mleli smo jih po ustaljenem postopku tovarne Magneti Ljubljana, d.d. in v krogličnem mlinu na IMT. Pri prahovih smo ugotovili velikostno porazdelitev delcev s sejalno analizo, tekočnost in nasipno gostoto. Pri predoblikovancih pa smo ugotovili trdoto in tlačno trdnost ter izdelali vzorce za metalografski pregled in kemično analizo (porazdelitve elementov) z mikroanalizatorjem. Meritve trdot so pokazale, da so najtrši izolirani vzorci. Ti so imeli v povprečju tudi največjo tlačno trdnost. Najmehkejši so bili hitro (vodno) ohlajeni, vzeti z roba forme. V povprečju pa je trdota hitro in normalno ohlajenih vzorcev enaka. Razlog za to je verjetno, da je bilo med preizkusi težko zagotoviti povsem enake razmere ohlajanja površine in sredice forme z vodnim curkom. Razlike v trdoti in tlačni trdnosti so bile med vzorci, vzetimi z roba, in tistimi iz sredine relativno velike, kar kaže na strukturno in kemijsko nehomogenost materiala po preseku zložaja. Velik raztros trdote in tlačne trdnosti je verjetno posledica velikih razlik v hitrostih ohlajanja med robom in sredino.

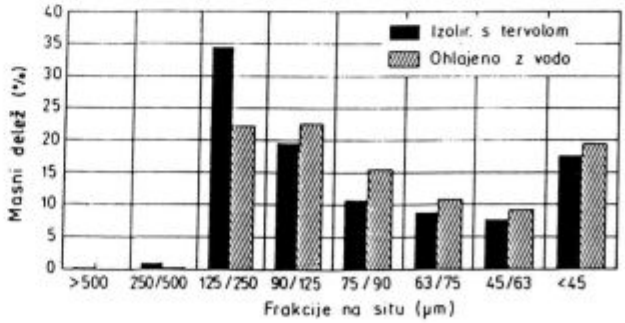
Iz meritev trdot in tlačne trdnosti lahko sklepamo, da so se pri mletju v Magnetih Ljubljana, d.d., najugodneje mleli hitro ohlajeni vzorci, kar so pokazale tudi sejalne analize (**slika 4**), saj smo pri le-teh dobili največji delež fine frakcije (≤ 45 µm) in najmanjši delež grobe frakcije (125-250 µm).

Kljub relativno očitnim razlikam trdote in tlačne trdnosti pa metalografski pregled vzorcev na optičnem mikroskopu ni pokazal bistvenih in pričakovanih mikrostrukturnih razlik med vzorci, ki so bili ohlajeni na različne načine. Očitno je, da so bile te razlike vidne šele pri večjih povečavah, za kar pa bi bilo potrebno opraviti tudi analize z vrstičnim in presevnim elektronskim mikroskopom. Povprečna velikost zrn je bila pri vseh vzorcih približno enaka (200 do 300 µm). Lita struktura je bila monofazna z že opaznimi izločki Nb karbonitrida in



Slika 3: Raztros razmagnetilnih krivulj magnetov Alnico Simag 1500, izdelanih po postopku litja predzlitine v kovinske kokile

Figure 3: Dissipation of demagnetisation curves of Alnico magnets, type Simag 1500, manufactured by casting of larger preforms in metal moulds



Slika 4: Sejalna analiza drobljenih in mletih predoblikovancev iz predzlitine Alnico PL 1500 CoTiAl v odvisnosti od hitrosti ohlajanja zložaja peščenih form

Figure 4: Sieving analysis of Alnico powders prepared by milling and grinding of PL 1500 CoTiAl preforms for different cooling conditions of sets of sand moulds

vključki. Pri hitro ohlajenih vzorcih smo opazili tudi največ razpok po mejah med zrni in preko njih zaradi hitrega ohlajanja z vodo. Tudi analiza porazdelitve elementov z mikroanalizatorjem ni pokazala bistvenih razlik med vzorci. Povsod so se pojavljali že omenjeni vključki in izločki Nb karbonitrida po mejah zrn.

Iz analiz lahko sklepamo, da bi bil najugodnejši način hitro ohlajanje form za povečanje učinkovitosti mletja. Vendar razlike niso tako očitne, da bi se izplačalo opustiti sedanji način ohlajanja. Večjo hitrost ohlajanja in s tem večji vpliv hitrega ohlajanja na učinek drobljenja (in tudi kemično homogenost) lahko pričakujemo pri litju v manjše kovinske kokile. Še večji učinek pa ima postopek izdelave prahov z atomizacijo, kjer se delci ohlajajo s hitrostjo do 10^6 K/s.

Analiza je tudi pokazala, da je granulometrična sestava mletih predzlitin očitno odvisna od razmer pri ohlajanju. V redni proizvodnji ni nujno, da so vedno enake (različna velikost zložaja, nihanje temperature litja, trajanje odstajanja zložajev po litju oziroma čas od litja do razbijanja zložaja form ni vedno enak, način razbijanja zložaja ni vedno enak, različne klimatske razmere pri ohlajanju v delavnici - zima/poletje itd.). Iz tega sledi, da bo treba tudi takšne, navidez malenkostne podrobnosti v tehnološkem postopku ovrednotiti s predpisi in dejansko izvajanje postopkov v redni proizvodnji tudi strogo nadzorovati.

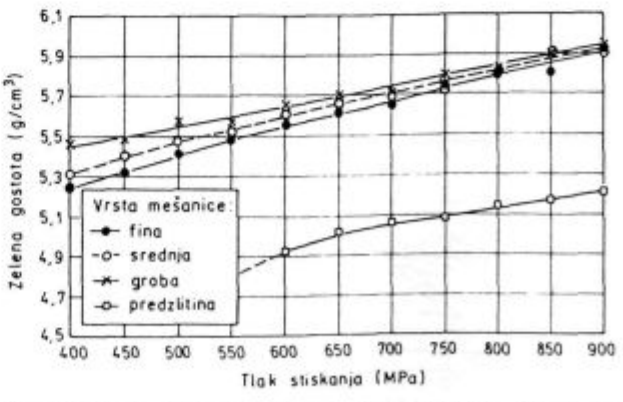
3.4 Določitev inženirskih lastnosti mešanic

Inženirske lastnosti mešanice so uporabne (tehnološke) lastnosti, ki nam povedo, kako se bo prah kot celota vedel med nadaljnjo obdelavo (transport, zgoščevanje), in so odvisne predvsem od velikosti in oblike delcev. To pa je definirano z izdelavo prahu. V različno velikih delcih se ponavadi skriva tudi mikrostrukturna in kemijska nehomogenost. Ker velikost delcev ni konstantna, temveč imamo pri realnih prahovih vedno opravka z neko velikostno porazdelitvijo govorimo o granulometrični sestavi mešanice. Ugotovitev optimalne (ne pa tudi v vseh ozirih najboljše) granulometrične sestave mešanic pomeni iskanje kompromisa znotraj možnega. To pa so v našem primeru sedanje razmere pri izdelavi prahu. Ugotovili smo, da imamo na razpolago zelo malo maneverskega prostora, saj je v končni mešanici le približno 50% prahu, ki ga izdelujemo v tovarni. Tega deleža praktično tudi ne moremo bistveno povečati, ker bi lahko korenito zmanjšali stisljivost mešanice. Preostane nam torej le, da poizkušamo ugotoviti vpliv granulometrične sestave na osnovne inženirske lastnosti mešanice, da ugotovimo, ali so le-te v okviru splošnih PM meril za dober prah, ter poizkušamo v sedanjem postopku zagotoviti zoženje nihanja vsebnosti posameznih frakcij v celokupni granulometrični sestavi mešanice. Poleg te je seveda pomembna tudi oblika delcev. Vpliv le-te na inženirske lastnosti je splošno znan in smo ga za primer prahov Alnico obdelali že v naših predhodnih raziskavah[2,3]. Sedanji postopek drobljenja in mletja daje prahove z ostrorobimi delci nepravilnih oblik z ravnimi ploskvami, ki so praviloma dobro stisljivi. Slabo stisljivi plinsko atomizirani prahovi imajo delce skorajda idealno krogline oblike. Vodno atomizirani delci pa so nepravilne oblike, z zaobljenimi in močno oksidiranimi površinami. Stisljivost le-teh je praviloma nekje med mletimi in plinsko atomiziranimi. Kljub tem razlikam pa smo pri naših raziskavah vplivni parameter oblike zanemarili, saj v sedanjem postopku lahko obliko delcev privzamemo kot konstantno.

Da bi ugotovili, kako vpliva granulometrična sestava predzlitin in mešanic končne sestave na inženirske lastnosti (stisljivost, zelena trdnost, sinterabilnost itd.), smo iz redne proizvodnje vzeli povprečni vzorec (cca 5 kg) mešanice končne sestave. Vzorec smo presejali na posamezne frakcije in nato iz njega naredili tri mešanice z različno granulometrično sestavo (groba, srednja in fina). Groba oziroma fina mešanica naj bi predstavljala zgornjo oziroma spodnjo mejo granulometričnih sestav, ki se pojavljajo v redni proizvodnji (analiza šarž, izdelanih v zadnjih dveh letih), srednja pa neko povprečje. Naj opozorimo, da smo tu storili napako, saj smo razsejali mešanico končne sestave, ne pa predzlitine (na katere granulometrično sestavo lahko vplivamo). To je kasneje vplivalo tako, da so imele mešanice različno končno kemijsko sestavo. Zato smo v drugem letu poizkuse ponovili.

Izbrane mešanice smo stisnili pri tlakih od 400 do 900 MPa v preizkusne valjčke velikosti ≈ ϕ 11,5x12 mm ter izmerili njihovo zeleno gostoto in trdnost. Valjčke smo nato sintrali v standardnih razmerah, ugotovili sintrano gostoto ter jih termomagnetno in mehansko obdelali. Končno je sledila še ugotovitev njihovih magnetnih lastnosti.

Poleg standardnih sejalnih analiz smo zato, da bi natančneje ugotovili velikostno porazdelitev delcev znotraj najfinejše frakcije (≤ 45 μm), izdelali tudi veli-



Slika 5: Odvisnost dosežene zelene gostote od tlaka stiskanja za vzorce, izdelane iz izbranih mešanic končne sestave Alnico 1500 CoTiAl in predzlitine PL1500

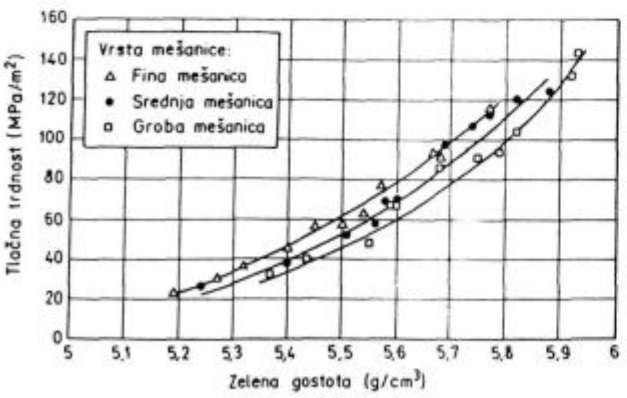
Figure 5: Obtained green densities vs. compaction pressure for powder mixtures of Alnico 1500 CoTiAl with final chemical composition and prealloyed powder mixtures of PL1500

kostne porazdelitve izbranih mešanic z laserskim granulometrom (HR 850, Cilas-Alcatel).

Največja zelena gostota je bila dosežena pri grobi mešanici (**slika 5**) pri vseh preizkusnih tlakih stiskanja, iz česar bi lahko sklenili, da je stisljivost grobe mešanice najboljša. Vendar moramo stisljivost mešanice obravnavati tudi v luči dosežene zelene trdnosti, ki pa je najvišja pri fini mešanici (**slika 6**). Z naraščajočim tlakom stiskanja se razlike med mešanicami v doseženi gostoti in trdnosti zmanjšujejo. Tako lahko ugotovimo, da je potreben minimalen tlak stiskanja za doseganje primerne zelene gostote (nad 5,8 g/cm^3) 750 MPa (7,5 t/cm^2). Vse tri izbrane mešanice imajo namreč v teh razmerah stiskanja zadovoljivo zeleno gostoto in trdnost.

Na diagramu **slike 5** je podana tudi zelena gostota v odvisnosti od tlaka stiskanja za samo predzlitino Alnico PL 1500. Vidimo, da je stisljivost predzlitine izredno slaba, enako velja tudi za njeno zeleno trdnost (šele vzorci, stisnjeni pri tlakih nad 650 MPa, se zadovoljivo držijo skupaj) in samo dodatek drobnih komercialnih prahov (CoTiAl, Ni in predvsem mehko Hoegenaes Fe) daje mešanicam primerno zeleno gostoto in trdnost. Te ugotovitve je potrebno upoštevati pri pripravi zlitin končnih sestav. Kljub mnogim prednostim, ki bi jih dala priprava takšnih zlitin, je njihova uporabnost omejena s slabo zeleno gostoto in predvsem trdnostjo.

Pri obravnavanju inženirskih lastnosti izbranih mešanic je treba upoštevati že omenjeno "lepotno" napako, nastalo s pripravo mešanic. Fina mešanica vsebuje namreč večji delež dodanih komercialnih prahov, groba pa manjši, saj so dodani prahovi praviloma finejši od mlete predzlitine. To se je pokazalo pri zahtevani končni kemični sestavi, ki je bila ugotovljena pozneje, po sintranju vzorcev. Posledično so bile tudi magnetne lastnosti nezadovoljive, kar je razumljivo z ozirom na velika odstopanja v kemični sestavi.



Slika 6: Odvisnost dosežene zelene trdnosti od zelene gostote za vzorce, izdelane iz izbranih mešanic končne sestave Alnico 1500 CoTiAl

Figure 6: Green density vs. green strength of samples prepared from selected powder mixtures of Alnico 1500 CoTiAl with final chemical composition

Ugotavljanje odvisnosti sintranih gostot od tlaka stiskanja (zelene gostote) za vse tri izbrane mešanice je pokazalo, da je dosežena končna sintrana gostota le malo odvisna od izhodne zelene gostote. To dejstvo nas je presenetilo, saj smo pričakovali njen izrazitejši vpliv na končno sintrano gostoto pri danih (standardnih) razmerah sintranja. Vendar je kljub navidezno majhnemu vplivu zelena gostota zelo pomembna. Višje zelene gostote namreč pomenijo manjše skrčke in zato lažje držanje dimenzijskih toleranc izdelkov v redni proizvodnji. Visoke zelene gostote pa seveda zahtevajo bolj zmogljive stiskalnice in kvalitetna orodja. Obstojnost orodij je zato krajša. Višje zelene gostote imajo tudi neposreden vpliv na mikrostrukturo in s tem na magnetne lastnosti. Kljub navidezno enaki končni sintrani gostoti je pri vzorcih z večjo zeleno gostoto pričakovati bolj enakomerno, drobnozrnato mikrostrukturo z enakomerno porazdelitvijo drobnih por.

Najvišje sintrane gostote so bile dosežene pri tlakih med 700 in 850 MPa. Fina in srednja mešanica sta dosegali zadovoljive nivoje sintranih gostot, medtem ko so bile sintrane gostote grobe mešanice absolutno prenizke. To lahko pripišemo že prej omenjenemu dejstvu, da je delež dodanih komercialnih prahov pri grobi mešanici najnižji. Tako se je pri fini, kot tudi pri srednji mešanici pojavljal pri tlaku 650 MPa (pri grobi pa pri 550 MPa) rahel padec sintrane gostote. Tega pojava zaenkrat ne znamo razložiti. Zato bi bile potrebne dilatometrične in DTA-preiskave sintranja. Pri tlakih stiskanja nad 850 MPa smo ponekod opazili že rahel padec sintrane gostote. Za to je verjeten vzrok visok tlak, ki poveča možnost pojavljanja plastnih razpok. Zato v redni proizvodnji tudi s previsokimi tlaki ne gre pretiravati.

Ker smo pri prvih poskusih ugotovili, da se je s presejavanjem mešanice končne sestave in tvorbo novih mešanic z različno granulometrično sestavo močno spremenila kemična sestava, smo v drugem letu projekta poskuse ponovili. Na novo smo pripravili tri granulometrične sestave mešanic (grobo, srednjo in fino), ki pa so temeljile na presejavanju predzlitine in formiranju treh vrst mešanic (predzlitin z različno granulometrično sestavo, ki pomenijo skrajne meje in neko povprečje granulacij), ki se v tovarni pojavljajo v redni proizvodnji prahov predzlitin. Tako smo dobili tri nove mešanice z različno granulometrično sestavo. V primerjavi s prejšnjimi so imele le-te manjše povprečne velikosti delcev in so se glede na njihovo velikostno porazdelitev tudi medsebojno manj razlikovale (**slika 7**). To potrjuje našo trditev, da lahko s spreminjanjem granulometrične sestave predzlitine le delno (relativno malo) vplivamo na končno granulometrično sestavo mešanice. Potrjene so tudi naše predhodne ugotovitve, da dodatek komercialnih prahov zmanjša povprečno velikost delcev, kar vpliva na zvišanje nasipne gostote in poslabšanje tekočnosti. Na **sliki 8** podajamo samo za predstavo histogram velikostne porazdelitve srednje mešanice končne sestave, dobljene z laserskim granulometrom. Dobro je vidna nepravilna

("večgrba") oblika krivulje velikostne porazdelitve delcev, ki je posledica mešanja prahov z različno velikostno porazdelitvijo in različno povprečno velikostjo delcev.

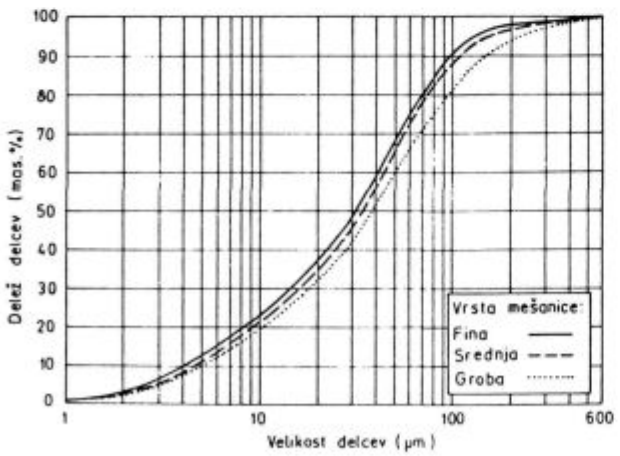
Pripravljene mešanice smo zopet stisnili v preizkusne valjčke ter določili njihovo zeleno gostoto in tlačno trdnost. Valjčke smo nato sintrali v standardnih razmerah ter jih termomagnetno in mehansko obdelali v standardnih razmerah v tovarni. Končno je sledila še določitev njihovih magnetnih lastnosti. Razmere pri stiskanju izbranih mešanic so bile enake kot pri prvih preizkusih. Stisljivost teh mešanic je bila kljub nekoliko drugačni kemični in granulometrični sestavi mešanic po absolutni vrednosti podobna stisljivosti tistih, ki smo jih pripravili za izvedbo prvih preizkusov. Zopet je imela najvišjo gostoto pri vseh tlakih stiskanja groba mešanica, najvišjo zeleno trdnost pa fina. Tlačno trdnost surovcev smo ugotovili za vse izbrane tlake stiskanja in dobili nelinearno odvisnost. Obe odvisnosti se dobro ujemata s splošnimi literaturnimi podatki[4-6] o vplivu velikosti delcev na zeleno gostoto in trdnost. Iz zgornjega lahko sklenemo, da stisljivost in tlačno trdnost surovcev določa dodatek komercialnih prahov (predvsem mehkega Fe Hoegenaes), sprememba granulometrične sestave predzlitine pa jo v okviru nihanj proizvodnega postopka (groba ⇔ fina) le rahlo modificira.

Tako kot je z zgornjimi preiskavami postalo očitno, da spremembe (v okviru sedanjega postopka) granulometrične sestave mešanice relativno malo vplivajo na njene inženirske lastnosti, pa je po meritvah magnetnih lastnosti magnetov postalo jasno, da je pravilna kemična sestava znotraj relativno ozkih meja odločilen faktor za dobre magnetne lastnosti. Do tega sklepa smo prišli na osnovi dejstva, da so bile magnetne lastnosti magnetov, izdelanih iz vseh treh mešanic, ponovno slabe, tudi pri tistih magnetih, ki so bili stisnjeni na predpisano zeleno gostoto. Zopet smo izvedli kemično analizo magnetov in ugotovili, da pri vseh mešanicah le-ta odstopa od predpisa. Zastavili smo si dve možni vprašanji: ali je bila korekcija kemične sestave izvedena nepravilno (napaka pri zatehtavanju dodatka komercialnih prahov), ali pa je že samo razsejavanje predzlitin, podobno kot v prvem primeru, privedlo do nedopustnega odstopanja od predpisane kemične sestave.

Analiza je pokazala, da za nepravilno kemijsko sestavo ni bilo krivo nihanje sestav po posameznih frakcijah predzlitine, temveč premalo natančno izvedena korekcija na končno sestavo. Šele v tretje nam je uspelo s pravilno korekcijo izdelati mešanice, ki so po sintranju dale tudi željene oziroma zahtevane končne magnetne lastnosti (B_r = 0,82-0,85 T, $_BH_c$ = 132-136 kA/m in $(BH)_{max}$ = 49-52 kJ/m^3). S tem smo potrdili ugotovitve, da je za dobre magnetne lastnosti kot izhodišče odločilna pravilna kemijska sestava mešanice v zelo ozkih tolerancah. Kako ozke so te tolerance, pa bo potrebno ugotoviti s sistematičnimi laboratorijskimi preizkusi spreminjanja osnovne kemijske sestave in dodatkov.

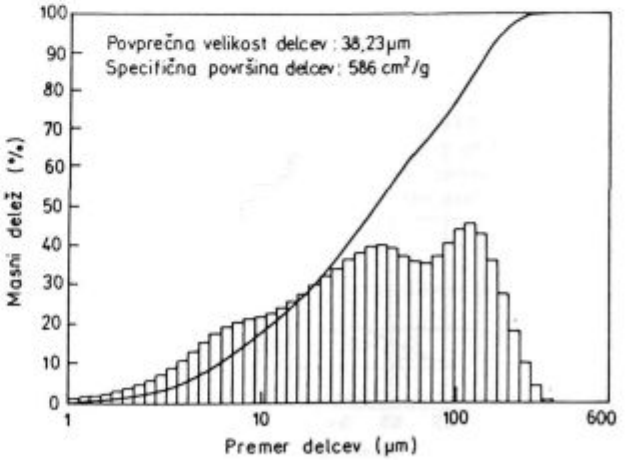
Iz zgornjega lahko povzamemo:

- mešanic končne sestave ne smemo sejati na posamezne frakcije in jih potem združevati ter tako tvoriti želeno granulometrično sestavo mešanice. Posamezne komponente mešanice (Ni, Fe, CoTiAl ali TiH prah oziroma predzlitina) imajo namreč vsaka posebej drugačno velikostno porazdelitev delcev. Najbolj grob dodatek k predzlitini je Fe Hoegenaes (d_{50} ≈ 45 µm), medtem ko sta CoTiAl (d_{50} ≈ 17 µm) in Ni (d_{50} ≈ 11 µm) zelo drobna.
- sestava predzlitine se po posameznih frakcijah bistveno ne razlikuje po kemijski sestavi in bi lahko samo predzlitino pripravljali s sejanjem v želeno granulometrično sestavo. Ker pa je v mešanici končne sestave predzlitine le cca 50%, je to presejavanje relativno neučinkovito. Razen rahlega nihanja



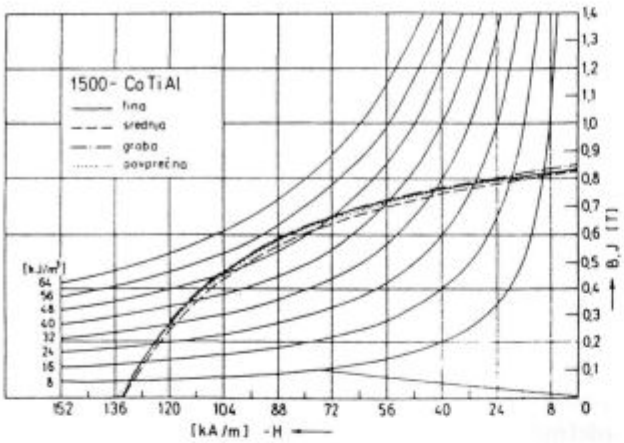
Slika 7: Krivulje kumulativnih velikostnih porazdelitev delcev grobe, srednje in fine mešanice končne sestave Alnico 1500 CoTiAl, dobljena z laserskim granulometrom

Figure 7: Cumulative powder particle size distributions of rough, middle ad fine powder mixture of Alnico 1500 CoTiAl with final chemical composition, determined with laser particle size analyzer



Slika 8: Histogram in krivulja kumulativne velikostne porazdelitve delcev srednje mešanice končne sestave Alnico 1500 CoTiAl, dobljena z laserskim granulometrom

Figure 8: Histogram and cumulative powder particle size distribution of "middle" Alnico 1500 CoTiAl powder mixture with final chemical composition, determined with laser particle size analyzer



Slika 9: Razmagnetilne krivulje magnetov Alnico Simag 1500, izdelanih iz fine, srednje in grobe mešanice Alnico 1500 CoTiAl. Mešanica s povprečno granulometrično sestavo pa pomeni povprečje v proizvodnji izdelanih mešanic

Figure 9: Demagnetisation curves of sintered Alnico magnets type Simag 1500, manufactured from fine, middle, rough and average powder mixture of Alnico 1500 CoTiAl. Average powder mixture means mixture with the average granulometric composition obtained in the production

vsebnosti Ni in Ti pri drobnejših frakcijah ni opaznih razlik v kemijski sestavi.

- magnetne lastnosti so zelo malo odvisne od granulometrične sestave predzlitine oziroma mešanice (**slika 9**).

V tovarni Iskra Feriti, Ljubljana so pred kratkim nabavili relativno drago, a izredno koristno napravo za polavtomatsko določevanje inženirskih lastnosti keramičnih in kovinskih prahov za center za testiranje prahov (model PTC-02DT-[7]). S to moderno napravo lahko v 10 minutah dobijo celo vrsto podatkov in diagramov, ki opisujejo lastnosti prahu, prašne mešanice ali granulata. Naprava omogoča meritev nasipne in stresane gostote, tekočnosti (nasipnega kota), koeficienta kompaktibilnosti, drsnega koeficienta, radialnega in aksialnega koeficienta ekspanzije, tlačno trdnost surovca in njegovo kohezivnost. Z napravo je mogoče torej ugotoviti celo vrsto lastnosti tako kot s konvencionalnimi standardiziranimi postopki[8] in tudi takšnih (ekspanzijski koeficient po višini, drsni koeficient, kohezivnost itd.), ki jih ni možno ugotoviti brez dodatne vgraditve senzorjev na stiskalnico in orodje za stiskanje, ker se le te določajo neposredno med stiskanjem surovca v orodju. Tako smo se odločili, da v okviru našega projekta izkoristimo novo možnost testiranja prašnih mešanic in dobljene rezultate tudi primerjamo s tistimi dobljenimi na konvencionalni način.

Na novi napravi smo testirali mešanice (grobo, srednjo in fino), pripravljene v zadnji seriji preizkusov. V **tabeli 1** so zbrane povprečne vrednosti rezultatov, dobljene za posamezne lastnosti v centru za testiranje prahov na modelu PTC-02DT-X. Rezultati se dobro ujemajo s tistimi, dobljenimi na konvencionalni način. Ugotavljamo, da tudi te preiskave kažejo največjo zeleno gostoto ρ_{od} pri grobi mešanici in največjo zeleno trdnost σ_s pri fini (glej tudi diagrama na **slikah 10 in 11**).

Nasipne in stresane gostote (ρ_n in ρ_s) so v okviru tistih, ki smo jih ugotovili s standardiziranim postopkom. Vrednosti tudi ne odstopajo od podatkov, ki jih navaja literatura[4] za Fe-Co-Ni prahove z nepravilno oblikovanimi delci.

Kot merilo tekočnosti se z napravo določa nasipni kot β, ki je največji pri grobi mešanici. Prava tekočnost (merjenje časa pretakanja 50 g prahu skozi lijak z definiranim premerom ustja[8]) je pri vseh mešanicah končne sestave enaka neskončno, saj nobena od mešanic ne teče skozi lijak. Kot nasipanja $\beta = 0°$ pomeni idealno tekočnost, kot $\beta = 90°$ pa, da imamo opravka s trdnim telesom (popolna nezmožnost tečenja). Prahove s kotom nasipanja $\beta \leq 30°$ smatramo kot dobro tekoče. Iz tega lahko sklenemo, da so naše mešanice Alnico slabo tekoče in zato manj primerne za transport ter polnjenje orodja med stiskanjem.

Drsni koeficient η je merilo za trenje med delci prahu in steno orodja med stiskanjem ter je rahlo odvisen od zelene gostote[9]. Giblje se v območju med vrednostima $\eta = 0$ (neskončno veliko trenje) in $\eta = 1$ (ni trenja). Prahove z drsnim koeficientom $\eta \geq 0{,}7$ (polirano orodje WC-H15/TD#1) smatramo kot dobre in zaželene. Od tod sledi, da je drsni koeficient naših mešanic dober za predpisano vrsto materiala in kvaliteto obdelave (hrapavost) orodja.

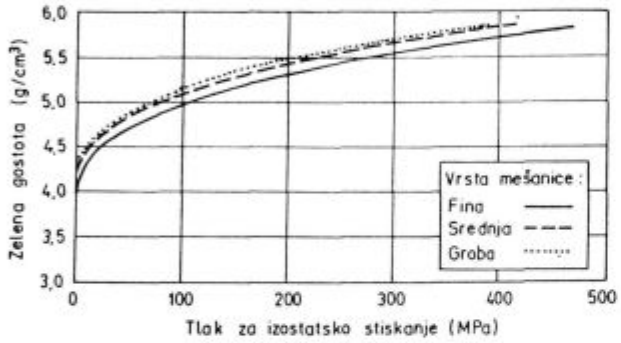
Koeficient kompaktibilnosti (stisljivosti) α je materialna konstanta in nam pove, kakšna je sposobnost prahu za zgoščevanje[9]. Dejansko je merilo za interakcijo med prašnimi delci med stiskanjem. Prahovi z visokim α so mehki in jih lahko stiskamo do visokih gostot pri relativno majhnih tlakih. Na α neposredno vpliva vrsta prahu ter oblika in velikost delcev. Naše mešanice imajo $\alpha = 0{,}13$, kar pomeni, da so trde in zanje potrebujemo relativno visoke tlake, zato da jih zgostimo.

Tabela 1: Inženirske lastnosti mešanic Alnico Simag 1500 CoTiAl, določene v centru za testiranje prahov na modelu PTC-02DT-X
Table 1: Engineering properties of Alnico Simag 1500 CoTiAl powder mixtures determined with Powder Testing Centre, model PTC-02DT-X

Vrsta in oznaka mešanice	ρ_n	ρ_s	ρ_{gd} (g/cm^3)	ρ_{od}	Drsni koef.η	Koefic. komp.α	Kohez. C	σ_s (MPa)	Ekspanz. (%) e_r	e_a	Nasip. kot β
Fina	3,48	4,04	5,82	5,52	0,794	0,127	2,07	58	0,74	3,88	58°
Srednja	3,47	4,19	5,84	5,56	0,778	0,131	2,03	55	0,70	3,70	56°
Groba	3,59	4,26	5,86	5,58	0,786	0,128	2,16	51	0,66	3,54	61°

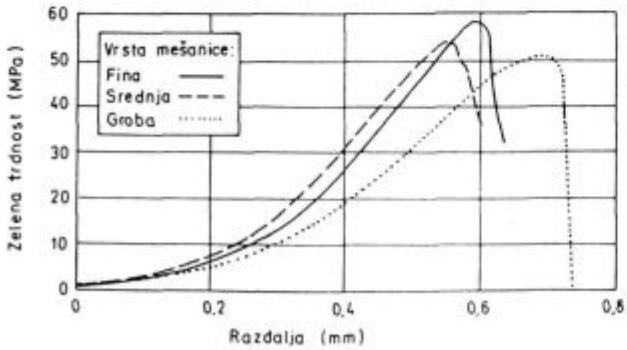
Kohezivnost surovca C je razmerje med njegovo zeleno trdnostjo in maksimalno silo trenja, nastalo med stiskancem in steno orodja. Je neposredno merilo za nagnjenost stiskancev k tvorbi plastnih in drugih razpok med njihovim izmetavanjem iz orodja. Če je $C \leq 1$ (sila trenja je večja, kot je zelena trdnost surovca) potem bo surovec med izmetavanjem razpokal. Za naše mešanice Alnico smo ugotovili, da je $C \geq 2$. Od tod sledi, da imajo mešanice Simag 1500 CoTiAl dobro kohezivnost ter niso problematične pri izmetavanju surovcev iz orodja ter nadaljnjem ravnanju z njimi (prelaganje, transport).

Radialna in aksialna ekspanzija surovca (e_r in e_a) nam povesta, kakšna je njegova elastična (sprostitvena) deformacija po razbremenitvi. Iz znanih podatkov lahko izračunamo, kakšna je bila gostota stiskanca v orodju ρ_{gd}, če poznamo zeleno gostoto surovca zunaj orodja ρ_{od} ($\rho_{gd} = \rho_{od} \cdot e_r^2 \cdot e_a$). Iz rezultatov za naše mešanice (**tabela 1**) je razvidno, da se stiskanci pri izmetavanju iz orodja relativno malo raztegnejo po premeru in bistveno bolj po višini. To kaže na relativno veliko anizotropijo, nastalo zaradi sile stiskanja.



Slika 10: Odvisnosti zelene gostote od izostatskih tlakov stiskanja za vzorce, izdelane iz izbranih mešanic končne sestave Alnico 1500 CoTiAl, dobljene v centru za testiranje prahov, na modelu PTC-02DT-X

Figure 10: Green density vs. isostatic pressure of compaction for samples prepared from selected mixtures with final chemical composition Alnico 1500 CoTiAl, determined with Powder Testing Centre, model PTC-02DT-X



Slika 11: Odvisnosti zelene trdnosti od pomika (σ-ε diagram za surovce), dobljene v centru za testiranje prahov, na modelu PTC-02DT-X, pri stiskanju vzorcev, izdelanih iz izbranih mešanic končne sestave Alnico 1500 CoTiAl

Figure 11: Green density vs. distance (deformation; σ-ε diagram for green parts), determined with Powder Testing Centre, model PTC-02DT-X, obtained during compaction of samples of selected powder mixtures with final chemical composition Alnico 1500 CoTiAl

Na osnovi izvedenih preiskav in analiz smo podali predlog kontrolnih predpisov za osnovne inženirske lastnosti predzlitine 1500 CoTiAl ter mešanice končne sestave. Vse preiskave so standardizirane po ameriškem standardu MPIF[8] ter tudi po ISO in DIN.

3.5 Nihanje inženirskih lastnosti prahov v redni proizvodnji

V okviru projekta smo analizirali nihanje inženirskih lastnosti prahov (predzlitin in mešanic končne sestave), izdelanih v redni proizvodnji v zadnjih dveh letih. Analize so nam omogočile vpogled v dejansko stanje in so nam rabile tudi za pripravo predloga kontrolnih predpisov za morfološke lastnosti (delež posameznih frakcij, tekočnost, nasipna gostota, povprečna velikost delcev itd.) sejanih predzlitin in mešanic. Iz zbranih in statistično obdelanih podatkov smo ugotovili precej velik raztros po drobljenju in mletju ter njegovo zmanjšanje po dodatku (≈ 50%) finejših komercialnih prahov na račun povečanega deleža raztrosa najdrobnejše frakcije (≤ 45 μm). Po dodatku komercialnih prahov se je zmanjšala tekočnost in rahlo povečala nasipna gostota. Nihanje nasipne gostote mešanic od 4,35 do 4,45 g/cm^3 pomeni v proizvodnji nihanje končne višine izdelkov (pri stiskanju na konstantno gostoto) oziroma nihanje zelene gostote stiskancev (pri stiskanju na konstantno višino izdelka) pod 2,5% (preračunano na stisnjene izdelke z zeleno gostoto 5,85 g/cm^3). Navadno je dejanski proces stiskanja nekje vmes, zaradi elastične deformacije orodja (pestičev) in elasto/plastične deformacije prahu. Tako tudi kombinacija obeh procesov ne daje nihanja obeh vrednosti, ki bi presegla to vrednost. V metalurgiji prahov so dimenzijske tolerance pod 3% nekaj navadnega. Za bolj zahtevne izdelke pa so le-te pod 1%. V tem primeru lahko ugotovimo, da je sedanje nihanje nasipnih gostot preveliko. Tu bi se izrazito pokazalo zmanjšanje nihanja kvalitete ob uvedbi homogenizacije v večjo šaržo. Homogenizacija v večjo (naprimer 800 kg) šaržo bi povečala tudi homogenost kemijske sestave. Vsebnost komercialnih prahov za korekcijo do končne sestave je cca 50 mas.%. Iz tega je razvidno, da na končno granulometrično sestavo mešanice lahko s sedanjim postopkom izdelave prahov vplivamo samo delno. Pomemben je zato tudi nadzor nad granulometrično sestavo in morfologijo komercialno dobavljenih surovin (prahov). Uvedba stalne kontrole in statistična obdelava gibanja morfoloških lastnosti predzlitin in mešanic ter povratno ukrepanje v proizvodnji pa se zdi nujna.

Analiza zaporedno kontrolirane šarže (drobljenje ⇒ mletje ⇒ sejanje) kaže, da je po drobljenju povprečna velikost delcev ≈ 400 μm, delež delcev pod 125 μm je 20%, delež delcev večjih od 650 μm, pa tudi ≈ 20%. Zato je bila predložena uvedba standardnega 500/750

μm sita za drobilnikom. To bi omogočalo takojšnje vračanje pregrobe frakcije v drobilnik in nadzor kakovosti drobljenja (redno vzdrževanje drobilnika).

Iz zgornjega sledi, da v sedanjemu postopku priprave prahov niso potrebne večje spremembe. Priporočamo uvedbo homogenizacije v večje šarže, vhodno kontrolo lastnosti dobavljenih komercialnih prahov, uvedbo dodatnega kontrolnega sita za drobljenjem in končno kontrolo kvalitete prahu pred uporabo v oddelku stiskanja.

4 Sklepi

- Analizirali smo sedanji postopek izdelave prahov za sintrane magnete Alnico tipa Simag 1500. Na osnovi rezultatov preiskav smo predložili izboljšave oziroma optimiranje sedanjega tehnološkega postopka za stabiliziranje dimenzijskih, mehanskih in magnetnih lastnosti sintranih magnetov.
- Analiza nihanja granulometrične sestave in drugih lastnosti mešanic, izdelanih v redni proizvodnji, kaže, da je po sedanjem postopku možno stiskati magnete z dimenzijskimi tolerancami pod 3%.
- Zoženje toleranc (na cca 1%) lahko dosežemo z združevanjem talilniških (mlevskih) šarž v večje homogene enote, ki pa jih je treba pred uporabo v redni proizvodnji kontrolirati po predpisih.
- Presejavanje mešanic končne sestave v posamezne velikostne razrede in tvorba mešanice z novo granulometrično sestavo povzroči nedopustno velike spremembe kemične sestave in s tem tudi močno poslabšanje končnih magnetnih lastnosti.
- Ugotovljena je bila zveza med granulometrično sestavo mešanic in njihovimi inženirskimi lastnostmi.
- Prvič so bile ugotovljene nekatere inženirske lastnosti mešanic Alnico, ki opisujejo njihovo vedenje med stiskanjem in v njihovi luči je obravnavana kakovost mešanic.
- Izdelana je bila tehnološka shema postopka, ki vključuje vse potrebne kontrolne predpise.
- Preiskusi so pokazali, da hitrost ohlajanja predoblikovancev vpliva na njihovo mlevnost. Najboljše se meljejo hitro ohlajeni/strjeni predoblikovanci.
- Zaradi litja v peščene forme je v predoblikovancih in posledično tudi v sintranih magnetih povečana vsebnost alumosilikatnih vključkov ter drugih nečistoč. Zato svetujemo prehod na litje predoblikovancev v kovinske kokile.
- Preiskusi so pokazali, da je z litjem v kovinske kokile možno izdelati kakovostne sintrane magnete.
- Pred začetkom uvajanja tehnologije litja v kovinske kokile je treba še: izbrati najprimernejši material za izdelavo kokil, ugotoviti maksimalno velikost in maso kokile, ki bi še omogočala drobljenje ulitkov v sedanjem drobilniku, pretehtati obremenjenost in iz tega izhajajočo obstojnost kovinskih kokil, ugotoviti možnosti izdelave polavtomatskega sistema za litje v kovinske kokile in cenovno ovrednotiti potrebno investicijo za uvedbo tega postopka, kakor tudi primerjalno izračunati ceno 1 kg izdelane litine po novem in sedanjem postopku.

5 Literatura

[1] M. Hanada et al.: Development of a PM sensor ring for use in an ABS (Antiblock Brake System), *Metal Powder Report*, oktober 1989, 695-698

[2] B. Šuštaršič: Lastnosti kovinskih prahov, izdelanih z vodno atomizacijo, *magistrsko delo*, FNT, Univerza v Ljubljani, april 1993

[3] B. Šuštaršič et al.: Razvoj atomiziranih prahov za Alnico magnete, *poročila IMT Ljubljana, zaključno poročilo o delu na RR projektu RP 42-6102-92/93*, december 1993, 1-41

[4] E. Klar et al., *Metal Handbook*, 9th Edition, Powder Metallurgy, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, USA, 7, 1984

[5] R. M. German: *Powder Metallurgy Science*, MPR Publishing services, Shrewsbury, 1989

[6] R. M. German: *Particle Packing Characteristics*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, USA, 1992

[7] Karol Z. Korczak: *Powder Testing Center, Model PTC-02DT-X*, opis naprave in navodila za uporabljanje naprave pri določevanju morfoloških lastnosti kovinskih in keramičnih prahov, KZK Powder Technologies Corp., Cleveland, Ohio, USA, 1996

[8] MPIF: *Standard Test Methods for Metal Powders and Powder Metallurgy Products*, Metal Powder Industries Federation, Edition 1985/1986, Princeton, New Jersey, USA

[9] S. Gasiorek, K. Z. Korczak, K. K. Kaminski: Compressibility of metal powders, *Advances in Powder Metallurgy*, 1, 1989, 1-10

THE IUVSTA PRIZE

Purpose

To recognize and encourage outstanding internationally-acclaimed research in the fields of interest to the International Union for Vacuum Science, Technique and Applications (IUVSTA).

Eligibility

The nominee must have accomplished outstanding experimental and/or theoretical research in vacuum science, technique or applications within the ten years preceding the year in which the award is made. Special consideration will be given to nominees currently engaged in an active career of research. Neither nominees nor nominators are required to be members of IUVSTA member societies. The award will normally be given to an individual; however, in exceptional cases involving team research, multiple awards may be given. The prize will be granted without further restriction except that current officers and members of the Executive Council and Standing Committees are not eligible. Judges for the Prize will be a committee appointed by the IUVSTA President and chaired by the IUVSTA Scientific and Technical Director. The decision of this panel is final.

Nature of the Prize

The Prize consists of a cash award, a struck medal and a certificate setting forth the reasons for the award. The Prize will be conferred at intervals of not less than three years. Reasonable travel expenses of the awardee to the meeting at which the Prize is presented shall be agreed upon and reimbursed. Endowment for the Prize is provided by generous donations from ANELVA; Balzers and Leybold Holding AG; Intevac; Physical Electronics; ULVAC; TAV; Varian Associates; VAT.

Submission Procedure

Complete package should be mailed to:

Dr. M. -G. Barthes-Labrousse
IUVSTA Scientific Secretary
Centre d'Etudes de Chimie-Metallurgique
15, rue Georges Urbain,
F-94407 Vitry, Cedex, France

Deadline for submission: All nominations and supporting letters must be postmarked on or before January 31, 1998 and received by February 15, 1998.

Nomination Letter. The letter nominating an individual for the Prize must describe the work for which the award is proposed, and indicate the role the work has played in solving particular scientific or technological problems. The significance of these problems and the impact of the nominee's accomplishments on the field should be discussed. If the work was performed in collaboration with others the contributions of the nominee should be clearly stated. A proposed citation, i.e., a one-sentence synopsis of the reason for selecting the nominee, and a list of individuals sending supporting letters should also be included. The nominating letter should not exceed two pages in length, but be as detailed as possible to allow judges who are expert in other fields to evaluate the nominee's contributions. *For any one award cycle, an individual can submit only one nomination or supporting letter.*

Description of Research Highlights. A summary of research accomplishments citing key papers and patents must be included (maximum of two pages). The purpose is to document the scope of a nominee's technical career, placing in context the specific work being cited in the nomination.

Biographical Materials. A Curriculum Vitae or biographical sketch of the nominee and a list of publications and patents must be given.

Supporting Letters. A minimum of three and a maximum of five supporting letters must be arranged by the nominator. *The supporting letters must be written by individuals in at least three different countries.* Typically they should not exceed one page. Their main purpose is to endorse the nomination and to provide additional evidence of the nominee's accomplishments. The supporting letters should be written by individuals at institutions other than that of the nominee.

Endorsement letter from President of National Society. Since IUVSTA is a union of societies, we require that a letter signed by a IUVSTA member society President or Chairperson must accompany the nomination packet. Multiple nominations endorsed by a single society are allowed.

For further information, please contact:
Dr. MG BARTHES
CNRS-CECM
15 rue Georges Urbain
94407 Vitry cedex - France

email: barthes@glvt-cnrs.fr
Fax: 33 1 46 75 04 33
Tel: 33 1 46 87 35 93

or see the IUVSTA www site: http://www.vacuum.org/iuvsta

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 387-389

Izboljšanje kakovosti gredic kvadrat 180 mm z omejitvijo ohlajanja

Quality Improvement of Billets Square 180 mm with Cooling Limitation

G. Manojlović[1], SŽ, Metal Ravne - PE Štore

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Raziskava vpliva omejitve ohlajanja gredic z izolacijskim tunelom na kakovost površine in notranjosti kontinuirano odlitih gredic 180 x 180 mm.

Ključne besede: jeklo, konti naprava, gredice, izolacija, hitrost odlivanja, temperatura, kakovost

The limitation effect of cooling of continuously cast billets square 180 mm with an insulating tunnel on quality of their surface and interior was investigated.

Key words: steel, continuous casting machine, billets, insulation, casting speed, temperature, quality

1 Uvod

Pri kontinuiranem odlivanju gredic dimenzij 180 x 180 mm z optimalnimi parametri odlivanja so bile le-te pred ravnalnimi stroji ohlajene pod temperaturo plastične deformacije, ki bi omogočala njihovo ravnanje iz polmera 6/11 m brez razpok na robovih zgornjih ploskev. Za kakovostno odlivanje gredic naj bi bil skupni raztezek na vseh ravnalnih točkah max. 1,2%. V konkretnem primeru je ta raztezek pri prvi točki ravnanja 0,682% in pri drugi 0,818%, skupaj 1,5%. Da bi se izognili površinskim napakam, smo povečali hitrosti odlivanja in na ta način dosegli temperaturo gredic pred ravnalnimi stroji cca 1130°C, kar je zadoščalo za ravnanje brez robnih razpok. Nasprotno pa so bile bolj ali manj izrazite notranje napake v gredicah: lunkerji, razpoke na meji tekočega korena, majhni lunkerji kot posledica strjevanja mini ingotov in porozna sredina. Za jekla, manj občutljiva za površinske razpoke, in lažje varljiva jekla smo iskali kompromisne rešitve pri odlivanju, medtem ko smo prenehali odlivanje bolj zahtevnih jekel v gredice 180 in 220 mm^2.

Za odpravo težav smo, poleg vrste ukrepov, izdelali tudi izolacijske tunele na transportni poti gredic pred ravnalnimi stroji **(slika 1)**.

2 Eksperimentalno delo

Izhajajoč iz znanega dejstva, da nižje hitrosti odlivanja zmanjšujejo notranje napake, smo iskali rešitve, kako pri polmeru naprave 6/11 m pripeljati gredice v ravnalne stroje z zadostno in enakomerno temperaturo na njihovi površini. Izdelali smo 3,2 m dolge izolacijske tunele in jih postavili v spodnji del sekundarne cone hlajenja, pred ravnalnimi stroji. S tem smo omejili ohlajanje gredic v tem območju in izboljšali enakomernost temperature na površini. To je omogočilo znižanje hitrosti odlivanja za 15% do 20% ob nezmanjšani temperaturi gredic v ravnalnih strojih. Med odlivanjem smo spremljali vse pomembne parametre, od medponovce do razreza gredic na škarjah. Sproti smo merili temperature površine gredic pred ravnalnimi stroji in pred škarjami ter kontrolirali stanje površine. Za potrebe preiskav smo izdelali vrsto vzdolžnih in prečnih presekov gredic, odlitih vzporedno z izolacijo in brez nje. Ravno tako smo kontrolirali površino in notranjost valjancev iz tako odlitih gredic. Rezultati so bili v mejah pričakovanja, saj so se bistveno zmanjšale notranje napake v gredicah, ne da bi se poslabšala njihova površina.

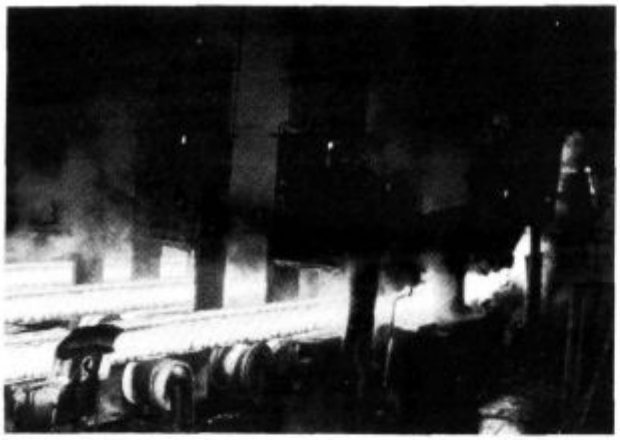
Rezultate smo po obdelavi uporabili za spremembo tehnologije odlivanja na konti napravi.

Na **sliki 2** je prikazano odlivanje z različnimi hitrostmi in temperaturami vsake žile. Na tretji liniji je bil izolacijski tunel. Prva linija, skrajno levo, je imela



Slika 1: Izolacija na 3. liniji
Figure 1: Insulation on the CCM third strand

[1] Gojko MANOJLOVIĆ, dipl. inž.
SŽ METAL Ravne, PE Štore
Železarska 3, 3220 Štore



Slika 2: Naprava med odlivanjem
Šarža 23599
Jekla 42CrMo4
180 x 180 mm
T_m = 1532°C
V_1 = 1,6 m/min., T_1 = 1165°C
V_2 = 1,4 m/min., T_2 = 1145°C
V_3 = 1,2 m/min., T_3 = 1130°C
Figure 2: CCM during casting
Heat No. 23599
Steel grade 42CrMo4
Square 180 mm
T_m = 1532°C
V_1 = 1,6 m/min., T_1 = 1165°C
V_2 = 1,4 m/min., T_2 = 1145°C
V_3 = 1,2 m/min., T_3 = 1130°C

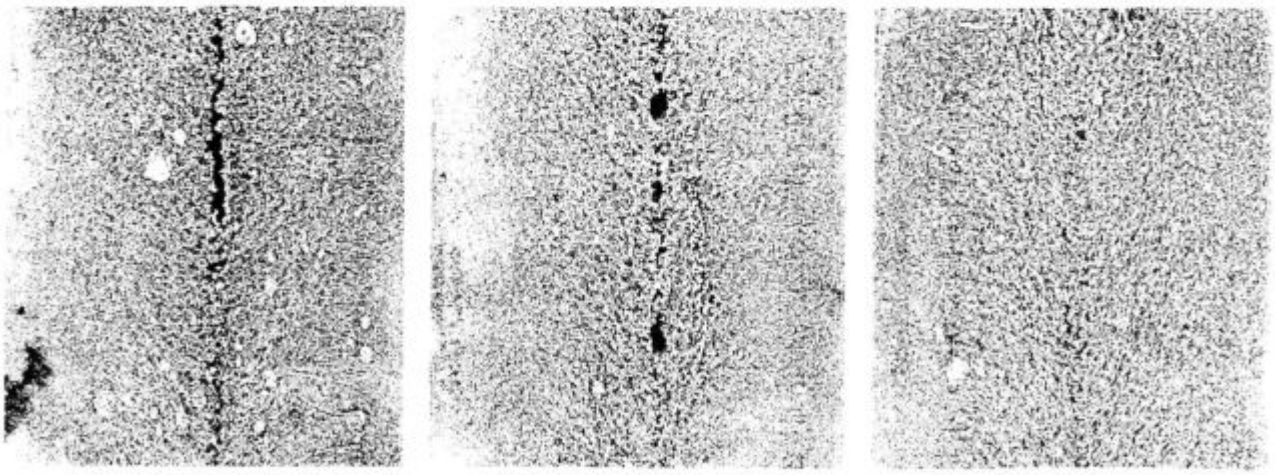
hitrost 1,6 m/min, druga 1,4 m/min in tretja z izolacijo, 1,2 m/min. Tudi na pogled so opazne temperaturne razlike med linijami, ki so v sorazmerju s hitrostmi odlivanja, inteziteto ohlajanja in prispevkom izolacije na tretji liniji.

Po odrezu gredice na škarjah je bila vidna minimalna temperaturna razlika po preseku gredice, odlite z izolacijo, medtem ko je ta razlika občutna pri gredicah, odlitih brez izolacije. V sredini gredice je navadno vidna močno svetleča se lisa, ki ustreza komaj strjeni sredini. To pomeni, da se temperatura gredice izenači po preseku zaradi izolacije in nižje hitrosti odlivanja.

Na **sliki 3** so prikazani Baumann-ovi odtisi vzdolžnih presekov gredic, odlitih z različnimi hitrostmi, in z izolacijo tretje linije. Gre za vzorce iz šarže št. 23599 (**slika 2**). Obe sliki prikazujeta "šolski primer" vpliva temperature gredice in hitrosti odlivanja na kakovost notranjosti gredic.

Preiskave vpliva izolacije na kakovost gredic smo naredili tudi na presekih gredic 140x140 in 220x220 mm. V vseh primerih so nedvomni pozitivni učinki, s tem da so večji pri večjih formatih gredic, kjer so sicer napake večje. Slaba stran uporabe izolacije linij je večja obremenitev izoliranega dela vodila gredic, ki pa smo ga rešili z izdelavo vodil z notranjim hlajenjem.

Po teh preiskavah in izboljšavah na vodilih gredic smo izdelali izolacijo na vseh treh linijah konti naprave in ustrezno spremenili tehnologijo odlivanja. Ta se redno uporablja pri odlivanju gredic 180x180 mm, ki je glavna usmeritev bodoče proizvodnje.



1. žila, V=1,6 m/min 2. žila, V=1,4 m/min 3. žila, V=1,2 m/min

Slika 3: Baumannovi odtisi vzdolžnih presekov gredic
Šarža št.: 23599
Jeklo: 42CrMo4
Presek: 180x180 mm
1st strand, V1=1.6 m/min 2nd strand, V2=1.4 m/min 3rd strand, V3=1.2 m/min
Figure 3: Sulphur prints of billet longitudinal cross-sections
Heat No. 23599
Steel grade 42CrMo4
Square 180 mm

3 Sklep

Z izolacijo linij pred ravnalnimi stroji v dolžini 3,2 m smo omejili ohlajevanje gredic za cca 40°C, kar je omogočilo znižanje hitrosti odlivanja do 20%. S tem se je izboljšala kakovost notranjosti gredic brez posledic za površino.

V skladu s tem je bila spremenjena tehnologija odlivanja na konti napravi, ki se redno uporablja in daje dobre rezultate pri odlivanju gredic 180x180 mm.

Raziskave so tudi potrdile potrebo po modernizaciji nekaterih delov konti naprave, ki bodo dodatno prispevali h kakovostnemu odlivanju najzahtevnejših jekel sedanjega programa in k osvajanju nekaterih drugih vrst jekel, ki jih do sedaj še nismo izdelovali v jeklarni v Štorah.

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 391-395

Optimizacija procesnih parametrov pri kontinuiranem ulivanju jekla v železarni ACRONI Jesenice

Optimization of Process Parameters in Continuous Casting of Steel at the Steelwork ACRONI Jesenice

B. Filipič[1], IJS Ljubljana in Fakulteta za strojništvo Ljubljana
B. Šarler, Fakulteta za strojništvo Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Opis postopka za ugotovitev optimalnih vrednosti procesnih parametrov livne naprave s pomočjo evolucijskega računanja. Opisano je fizikalno ozadje šestih empiričnih metalurških meril ohlajanja pri kontinuiranem ulivanju jekla. Problem optimalne nastavitve procesnih parametrov je formuliran kot minimizacijski problem, ki temelji na analitičnem zapisu meril ohlajanja in izračunanem temperaturnem polju slaba. Za reševanje tega problema je uporabljen genetski algoritem. Ta preiskuje nabore vrednosti procesnih parametrov s hevristiko, ki se zgleduje po načelih evolucije v bioloških sistemih, vrednotenje naborov pa poteka z numerično simulacijo ulivanja. Optimizacijski postopek in dobljeni rezultati so prikazani pri ulivanju nerjavnega jekla AISI 304 z dimenzijami slaba 1,06 m x 0,2 m.

Ključne besede: kontinuirano ulivanje, metalurška merila ohlajanja, numerična optimizacija, genetski algoritem

An evolutionary computation approach to process parameter optimization in continuous casting of steel is presented. Physical background of six empirical metallurgical criteria of slab cooling is introduced. The problem of finding optimal parameter values is stated as a minimization problem based on the analytical form of the cooling criteria and on computed temperature field of the slab. To solve the optimization problem, a genetic algorithm is employed. The algorithm explores process parameter settings heuristically by applying the principles of biological evolution. Parameter settings are evaluated through numerical simulation of the casting process. The optimization procedure is shown along with the results obtained for continuous casting of stainless steel AISI 304 with slab dimensions 1,06 m x 0,2 m.

Key words: continuous casting, metallurgical cooling criteria, numerical optimization, genetic algorithm

1 Uvod

Kontinuirano ulivanje jekla je uveljavljen metalurški postopek, ki se uporablja v proizvodnji različnih jeklenih polizdelkov. Na njihovo kvaliteto vpliva veliko dejavnikov, med njimi zlasti sestava in čistost taline, intenzivnost izcej, notranja in zunanja razpokanost, poroznost ter pravilne dimenzije. Kvaliteto kontinuirano ulitih proizvodov zato zagotavljamo in izboljšujemo na osnovi podrobnega razumevanja procesa, s spremljanjem in regulacijo procesnih parametrov ter z ustrezno organizacijo dela[1].

Nastavitev procesnih parametrov v sodobnih livnih napravah temelji na empiričnem znanju in modeliranju. Na podlagi izkušenj pri kontinuiranem ulivanju jekel so se izoblikovala empirična metalurška merila ohlajanja[2], ki omejujejo variacije temperaturnega polja slaba glede na želeno kvaliteto proizvoda. Iz izračuna temperaturnega polja slaba ter metalurških meril ohlajanja pa lahko sklepamo na dobro ali slabo nastavitev procesnih parametrov livne naprave.

Za livno napravo ACRONI Jesenice smo razvili programski sistem za ugotavljanje optimalnih vrednosti procesnih parametrov[3]. Sistem sestavljata numerični simulator livne naprave in optimizacijski postopek. Simulator livne naprave omogoča analizo sedanjega načina ohlajanja slaba, študije alternativnih nastavitev procesnih parametrov in njihovo optimiranje. Kot optimizacijski postopek je uporabljen genetski algoritem. Ta hevristično preiskuje prostor parametrov in aktivira simulator, ki nastavitve parametrov vrednoti. Na ta način sistem postopno izboljšuje nastavitve procesnih parametrov glede na empirična metalurška merila. Podoben, a manj splošen sistem je znan iz literature[4]. Omogoča le optimiranje nastavitev ohlajanja s prhami in za razliko od našega sistema temelji na gradientni optimizacijski metodi.

Razviti numerični postopek za izračun temperaturnega polja slaba je bil podrobno opisan v predhodni objavi[5], v tem prispevku pa opisujemo empirična metalurška merila ohlajanja slaba in njihovo fizikalno ozadje, optimizacijski problem, prostor iskanja optimalne nastavitve procesnih parametrov, uporabljeni genetski algoritem in dosedanje rezultate optimiranja.

2 Metalurška merila ohlajanja slaba

Empirična metalurška merila ohlajanja slaba pri kontinuiranem ulivanju jekla se uveljavljajo v praksi kot merila za obvladovanje procesa ulivanja in zagotavljanje kvalitete ulitih izdelkov. Podajamo fizikalno ozadje meril in njihovo matematično obliko, razvito posebej za livno napravo ACRONI Jesenice[6]:

- Največja dovoljena dolžina kapljevinskega korena

Največja dovoljena dolžina kapljevinskega korena (ali metalurška dolžina) je merilo, ki vpliva na notranjo

[1] Dr. Bogdan FILIPIČ
Inštitut Jožef Stefan, Odsek za inteligentne sisteme
Jamova 39, 1000 Ljubljana

razpokanost proizvoda in varnost procesa. Nekatere vrste jekel (navadno visoko legirane) je potrebno ravnati v popolnoma strjeni obliki, tako da je največja dolžina kapljevinskega korena omejena s točko ravnanja livne naprave. Druge vrste jekel (navadno nizko legirane) se lahko ravnajo tudi v ne povsem strjeni obliki. Pri teh določa največjo dolžino kapljevinskega korena lega rezalne naprave oziroma največji ferostatični tlak, ki ga je sposoben zdržati strjeni del slaba ob podpori valjčnic. Matematično ima merilo obliko:

$$c_1 = \int_{\Omega(z_{POOL}, z_{CUT})} [C^+(\frac{T-T_S}{T_S})]^2 \, d\Omega. \qquad (1)$$

Z z_{POOL} je označena največja dovoljena dolžina kapljevinskega korena, z z_{CUT} dolžina, pri kateri režemo slab, z $\Omega(z_{POOL},z_{CUT})$ pa področje slaba, omejeno z definiranima dolžinama. T je temperatura slaba, T_S solidus temperatura jekla, funkcija C^+ pa ima obliko:

$$C^+(x) = \begin{cases} x; & x \geq 0 \\ 0; & x < 0 \end{cases}. \qquad (2)$$

Red velikosti največje dolžine kapljevinskega korena je pri kontinuiranem ulivanju jekla 10 m.

- Največje dovoljeno ohlajanje površine slaba na enoto časa med ohlajanjem s prhami

Ohlajanje površine slaba povzroča natezne napetosti na njegovi površini, ki lahko tvorijo nove ali povečajo stare površinske razpoke. Matematično ima merilo obliko:

$$c_2 = \int_{\Gamma(z^-_{SPRAY}, z_{CUT})} [C^+(\frac{\partial T}{\partial t}_{min} - \frac{\partial T}{\partial t})]^2 \, d\Gamma. \qquad (3)$$

Z z^-_{SPRAY} je označena dolžina, na kateri se začne ohlajanje slaba s prhami, z $\Gamma(z^-_{SPRAY},z_{CUT})$ pa površina slaba, omejena z definiranima dolžinama. Pri tem ima količina $\partial T/\partial t_{min}$ značilno vrednost –1 K/s.

- Največje dovoljeno ponovno segrevanje površine slaba na enoto časa med ohlajanjem s prhami

Ponovno segrevanje površine slaba povzroča natezne napetosti na medfaznem robu, ki lahko tvorijo nove ali povečajo njegove stare notranje razpoke. Matematično ima merilo obliko:

$$c_3 = \int_{\Gamma(z^-_{SPRAY}, z_{CUT})} [C^+(\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial T}{\partial t}_{max})]^2 \, d\Gamma. \qquad (4)$$

Pri tem ima količina $\partial T/\partial t_{max}$ značilno vrednost +1K/s.

- Najnižja dovoljena temperatura površine slaba v točki ravnanja

Ravnanje slaba inducira tlačne napetosti v delu slaba, ki je bližji notranjemu loku livne naprave, in natezne napetosti v delu slaba bliže zunanjemu loku. Prečne razpoke površine slaba zaradi ravnanja preprečimo tako, da naravnamo temperaturo njegove površine v točki ravnanja nad spodnjo mejo duktilnosti materiala. Takšna temperatura prav tako ugodno vpliva na trajnost ravnalnih valjčnic. To lahko zapišemo v matematični obliki takole:

$$c_4 = \int_{\Gamma(z^-_{UNB}, z^+_{UNB})} [C^+(\frac{T_{duc}-T}{T_{duc}})]^2 \, d\Gamma. \qquad (5)$$

Z z^-_{UNB} in z^+_{UNB} sta označeni dolžini, med katerima se slab ravna iz ukrivljene v ravno obliko. Količina T_{duc} ima značilno vrednost 1300 K.

- Največje negativno odstopanje temperature površine slaba pri dani osni legi med ohlajanjem s prhami

Vogali slaba zahtevajo manj hlajenja kot sredine stranic. Prevelike variacije temperature vzdolž stranice slaba povzročajo vzdolžne površinske razpoke. V matematični obliki je merilo:

$$c_5 = \int_{\Gamma(z^-_{SPRAY}, z^+_{SPRAY})} [C^+(\frac{T_{min}(z)-T}{T_{avg}})]^2 \, d\Gamma. \qquad (6)$$

Z z^+_{SPRAY} je označena dolžina, pri kateri se konča ohlajanje slaba s prhami. Funkcija $T_{min}(z)$ je definirana kot:

$$T_{min}(z) = T_{avg}(z) - \Delta T_{min}, \qquad (7)$$

kjer je $T_{avg}(z)$ povprečna temperatura površine slaba pri dani dolžini. Značilna vrednost za ΔT_{min} = 100 K.

- Največje pozitivno odstopanje temperature površine slaba pri dani osni legi med ohlajanjem s prhami

Fizikalno ozadje merila je enako kot prej. V matematični obliki ga lahko zapišemo:

$$c_6 = \int_{\Gamma(z^-_{SPRAY}, z^+_{SPRAY})} [C^+(\frac{T-T_{max}(z)}{T_{avg}})]^2 \, d\Gamma. \qquad (8)$$

Funkcija $T_{max}(z)$ je definirana kot:

$$T_{max}(z) = T_{avg}(z) + \Delta T_{max}. \qquad (9)$$

Značilna vrednost za ΔT_{max} = 100 K.

Metalurška merila so bila razvita na podlagi izkušenj, podatkov iz dostopne literature[2], analize konstrukcijskih značilnosti livne naprave ACRONI Jesenice in inženirskih ocen. Parametre, ki nastopajo v metalurških merilih ohlajanja slaba, skupaj z njihovimi vrednostmi povzema **tabela 1**.

Z opisanimi metalurškimi merili ohlajanja je nadgrajen simulator livne naprave. Ta izračuna za podane parametre kontinuiranega ulivanja temperaturno polje slaba[5], nato pa ugotovi izpolnjenost metalurških meril. Pričakujemo, da bo uporaba simulatorja livne naprave v povezavi s sistemom zapisovanja in zajemanja podatkov definirana merila še dopolnila.

3 Optimizacijski problem

Pravilno nastavitev procesnih parametrov formuliramo kot optimizacijski problem:

$$f = \sum_{j=1}^{6} K_j \bar{c}_j \rightarrow 0, \qquad (10)$$

Tabela 1: Značilne vrednosti parametrov, ki nastopajo v metalurških merilih ohlajanja slaba za livno napravo ACRONI Jesenice
Table 1: Typical values of parameters appearing in metallurgical cooling criteria for the ACRONI Jesenice continuous caster

parameter	vrednost
z_{CUT}	21,493 m
z_{POOL}	15,634 m
z^-_{SPRAY}	0,352 m
z^+_{SPRAY}	15,634 m
z^-_{UNB}	15,634 m
z^+_{UNB}	17,354 m
$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{min}$	−1 K/s
$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{max}$	1 K/s
ΔT_{min}	100 K
ΔT_{max}	100 K
T_{duc}	odvisno od vrste jekla (1300 K za AISI-304)
T_S	odvisno od vrste jekla (1672 K za AISI-304)

kjer so $\bar{c}_j$, j=1 ... 6, normalizirane vrednosti metalurških meril, izračunane z izrazom:

$$\bar{c}_j = \frac{c_j - c_j^{min}}{c_j^{max} - c_j^{min}}. \qquad (11)$$

Pri tem c_j^{min} in c_j^{max} pomenita spodnjo in zgornjo mejo vrednosti metalurškega merila c_j. Ocenimo ju empirično z ovrednotenjem ustreznega števila nastavitev procesnih parametrov.

Koeficienti K_j, j = 1 ... 6, v enačbi (10) označujejo relativno pomembnost posameznega merila v primerjavi z drugimi. Njihove vrednosti so določene izkustveno. Navadno uporabljamo vrednosti koeficientov $K_1 = 10$ in $K_2 = K_3 = K_4 = K_5 = K_6 = 1$.

4 Prostor iskanja optimalne nastavitve procesnih parametrov

V livni napravi ACRONI Jesenice so procesni parametri: sestava taline, format slaba, temperatura ulivanja, hitrost ulivanja, nivo taline v kokili, frekvenca nihanja kokile, livni prašek, pretoki vsake izmed štirih stranic kokile, vstopna temperatura hladila primarnega ohlajevalnega sistema, pretoki prh dvanajstih sekundarnih ohlajevalnih sistemov in vstopna temperatura hladila sekundarnega ohlajevalnega sistema.

V sedanji izvedbi optimizacijskega postopka[7] upoštevamo 14 procesnih parametrov (**tabela 2**). Njihove optimalne vrednosti iščemo v prostoru, določenem na podlagi inženirskih ocen in konstrukcijskih značilnosti livne naprave. Za vsak procesni parameter sta bili določeni spodnja in zgornja meja, tako dobljeni intervali dopustnih vrednosti pa so bili nato enakomerno razdeljeni v korake. Kot izhodišče za določitev intervalov dopustnih vrednosti je bila uporabljena sedanja empirična nastavitev procesnih parametrov. Spodnje in zgornje meje vrednosti parametrov so bile dobljene z ustreznim zmanjšanjem oz. povečanjem sedanjih vrednosti. Delitev vrednosti parametrov na korake je bila izvedena tako, da izbrani koraki pomenijo fizikalno smiselne spremembe vrednosti parametrov, ki jih je še mogoče zaznati s procesnimi instrumenti na livni napravi. Prostor iskanja optimalnih vrednosti obravnavanih procesnih parametrov povzema **tabela 2**.

Tabela 2: Značilen prostor iskanja optimalnih vrednosti procesnih parametrov za livno napravo ACRONI Jesenice
Table 2: Typical search space explored in optimizing proces parameters of the ACRONI Jesenice continuous caster

procesni parameter	merska enota	spodnja meja	zgornja meja	delitveni korak
temperatura ulivanja	K	1752	1762	2,5
hitrost ulivanja	m/min	0,9	1,1	0,05
pretok prh sistema 01	l/min	110	150	10
pretok prh sistema 02	l/min	70	110	10
pretok prh sistema 03	l/min	190	270	10
pretok prh sistema 04	l/min	150	210	10
pretok prh sistema 05	l/min	95	135	10
pretok prh sistema 06	l/min	110	150	10
pretok prh sistema 07	l/min	65	85	10
pretok prh sistema 08	l/min	70	110	10
pretok prh sistema 09	l/min	55	75	10
pretok prh sistema 10	l/min	60	100	10
pretok prh sistema 11	l/min	50	70	10
pretok prh sistema 12	l/min	50	70	10

S širino intervala in delitvenim korakom je za vsak parameter določeno število vrednosti, ki jih lahko zavzame v optimizacijskem postopku. Parametre obravnavamo kot medsebojno neodvisne. Skupno število možnih nastavitev parametrov je zato enako produktu števil možnih vrednosti pri vseh parametrih.

5 Genetski algoritem za optimiranje procesnih parametrov

Genetski algoritem[8,9] je stohastična preiskovalna in optimizacijska metoda. Pri iskanju rešitev uporablja hevristiko, ki posnema načela biološke evolucije. Z genetskim algoritmom rešujemo problem tako, da simuliramo evolucijo rešitev. Začetno množico (populacijo) rešitev ponavadi generiramo naključno. Njene člane ovrednotimo, t.j. ugotovimo, kako dobro rešujejo dani problem. Sledi simulirana evolucija, ki poteka v iterativnih korakih, imenovanih generacije. V vsaki generaciji učinkujeta na populacijo selekcija in variacija. Prva zagotavlja multipliciranje uspešnejših članov populacije, ki pomenijo boljše rešitve, v fazi variacije pa delujejo na populacijo operatorji, ki iz posameznih rešitev ali njihovih parov tvorijo naslednike. Te ovrednotimo, nato izvedemo novo iteracijo.

Postopek se izvaja, dokler ni izpolnjen ustavitveni pogoj. Ta je lahko definiran na različne načine. Postopek ustavimo bodisi po vnaprej predpisanem številu iteracij

ali potem, ko kvaliteta rešitev doseže želeno vrednost (algoritem konvergira), ali pa potem, ko se kvaliteta rešitev po določenem številu iteracij več ne izboljša. Za končno rešitev privzamemo najboljšo rešitev, ki jo je algoritem med izvajanjem odkril. Ta ne pripada nujno končni populaciji.

Genetski algoritmi so primerni za implementacijo na vzporednih računalnikih, za njihovo uporabo pa je posebej ugodno, da ne zahtevajo posebnih lastnosti problemskega prostora, kot sta zveznost ali odvedljivost, in dodatnih informacij o rešitvah, kot so vrednosti odvodov ipd. Zato so zlasti primerni za reševanje nalog, pri katerih zaradi nelinearnosti, nezveznosti, multimodalnosti in drugih neugodnih lastnosti tradicionalne optimizacijske metode odpovedo. Genetski algoritmi so bili že uspešno uporabljeni pri reševanju različnih realnih optimizacijskih nalog[10].

Osnovni genetski algoritem za numerično optimizacijo je bil za potrebe optimiranja procesnih parametrov livne naprave ACRONI dopolnjen z naslednjimi elementi:

- Generiranje začetnih rešitev in njihovo variiranje sta bila prirejena tako, da zagotavljata preiskovanje vrednosti parametrov znotraj predpisanega prostora, t.j. upoštevata intervale dopustnih vrednosti in delitvene korake.
- Genetski algoritem je bil integriran s simulatorjem livne naprave in v integriranem sistemu nastopa kot nadzorni program, ki pripravi ustrezno vhodno datoteko za simulacijo, aktivira simulator in po izvedeni simulaciji iz izhodne datoteke prebere vrednosti metalurških meril.
- Med optimizacijskim postopkom gradi algoritem bazo podatkov o že opravljenih simulacijah kontinuiranega ulivanja. V njej so shranjene vrednosti procesnih parametrov in zanje izračunane vrednosti metalurških meril. Namen shranjevanja teh podatkov je izogniti se ponavljanju simulacijskih izračunov za enake nastavitve parametrov, do katerih bi sicer prihajalo med optimizacijskim postopkom, še posebej v fazi konvergiranja rešitev. Uvedba baze podatkov in z njo povezani prihranki računskega časa so smiselni zaradi velike časovne zahtevnosti simulacije. Zbrani podatki omogočajo tudi naknadne analize izračunov in preverjanje nastavitev parametrov.

Iskanje optimalne nastavitve procesnih parametrov s tako dopolnjenim algoritmom poteka na naslednji način:

1. Generiramo začetno množico nastavitev procesnih parametrov.
2. Ovrednotimo nastavitve z numerično simulacijo postopka ulivanja.
3. Kot rezultat shranimo nastavitev parametrov z najnižjo vrednostjo f.
4. Verjetnostno izberemo podmnožico nastavitev z nizko vrednostjo f.
5. Tvorimo nove nastavitve s kombiniranjem parov obstoječih nastavitev (križanje).
6. Nastavitve modificiramo z naključnimi spremembami (mutacija).
7. Ovrednotimo dobljene nastavitve z numerično simulacijo postopka ulivanja.
8. Če se je vrednost f znižala, kot rezultat shranimo novo nastavitev parametrov z najnižjo vrednostjo f.
9. Če je število iteracij manjše od predpisanega, se vrnemo na korak 4.

Pri tem je f stroškovna funkcija za vrednotenje nastavitev procesnih parametrov, definirana z izrazoma (10) in (11). Nastavitve procesnih parametrov so v algoritmu predstavljene kot realni vektorji, za njihovo variiranje pa uporabljamo operatorje križanja in mutacije, prilagojene za genetske algoritme z realnim kodiranjem rešitev[11].

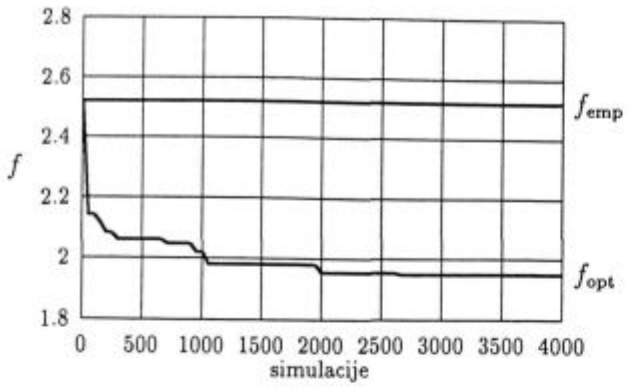
6 Optimiranje ulivanja jekla AISI-304 in rezultati

Z razvitim optimizacijskim sistemom smo izvedli poskusno optimiranje procesnih parametrov kontinuiranega ulivanja nerjavnega jekla AISI-304 z dimenzijami slaba 1,06 m x 0,20 m. Preizkus je obsegal tri faze:

- začetno naključno generiranje in vrednotenje nastavitev parametrov, katerega namen je bil preveriti pravilnost delovanja simulatorja,
- sistematično preiskovanje prostora parametrov, katerega namen je bil ugotoviti odvisnosti metalurških meril od posameznih procesnih parametrov,
- optimiranje procesnih parametrov z genetskim algoritmom, katerega namen je bil preveriti pravilnost delovanja optimizacijskega postopka in ugotoviti možnosti izboljšanja sedanje izkustvene nastavitve parametrov pri kontinuiranem ulivanju jekla AISI-304.

V fazi naključnega generiranja in vrednotenja nastavitev parametrov je bilo opravljenih preko 3000 simulacij procesa pri različnih nastavitvah parametrov. Pri tem niso bile ugotovljene nepravilnosti delovanja simulatorja, rezultati izračunov pa so bili fizikalno smiselni. Simulator je bil verificiran s primerjavo izračuna in meritev temperatur površine slaba pri izstopu iz vodne komore. Ujemanje izračunanih in izmerjenih temperatur je bilo ±25 K, kar simulator uvršča ob bok podobnim[12]. Nadaljnje meritve bodo omogočile primerjavo izračunanih in izmerjenih temperatur v več točkah vzdolž slaba.

Osnova sistematičnega preiskovanja prostora parametrov v drugi fazi je bila sedanja empirična nastavitev procesnih parametrov. Za vsak parameter smo opravili zaporedje enajstih izračunov, pri čemer smo njegovo vrednost enakomerno povečevali od predpisane spodnje do zgornje meje (glej **tabelo 2**), drugi parametri pa so imeli vrednost, ki se sedaj uporablja v praksi. Rezultati teh izračunov so pokazali odvisnosti (naraščanje, upadanje) vrednosti metalurških meril od posameznih parametrov in ponovno potrdili pravilnost odzivanja simulatorja na spreminjanje procesnih parametrov.



Slika 1: Optimirana nastavitev procesnih parametrov (f_{opt}) v primerjavi s sedanjo empirično nastavitvijo (f_{emp})
Figure 1: Optimized process parameter setting (f_{opt}) compared with current empirical setting (f_{emp})

V tretji fazi je bila izvedena poskusna optimizacija procesnih parametrov z genetskim algoritmom. Podmnožico petdesetih najboljših nastavitev, dobljenih v predhodnih izračunih, smo uporabili za začetno populacijo in optimizacijski postopek izvajali 80 generacij. **Slika 1** prikazuje postopno izboljševanje vrednosti stroškovne funkcije f med optimiranjem. Dobljena optimirana nastavitev procesnih parametrov ima vrednost stroškovne funkcije $f_{opt} = 1,94$, kar pomeni znatno izboljšanje dosedanje empirične nastavitve ($f_{emp} = 2,52$).

Iz optimiranih vrednosti parametrov izhaja, da je za boljše izpolnjevanje metalurških meril ohlajanja slaba potrebno rahlo zmanjšati hitrost ulivanja in pretoke hladilnih prh v zaključnem delu sekundarnega sistema hlajenja. Ti rezultati so v jeklarni Bela v preverjanju z vidika učinkov na kvaliteto proizvoda in stroškov. Na osnovi ugotovitev uporabnikov nameravamo optimizacijski postopek in vgrajena metalurška merila po potrebi izpopolniti in uporabiti za optimiranje parametrov ulivanja drugih vrst jekel, ki jih proizvaja jeklarna.

7 Sklep

Razvit in računalniško izveden je sistem za optimiranje procesnih parametrov livne naprave ACRONI Jesenice. Ključna elementa sistema sta numerični simulator livne naprave in genetski algoritem kot optimizacijska metoda. Elementa sta integrirana v enovit programski sistem, v katerem genetski algoritem preiskuje prostor parametrov, za vrednotenje nastavitev parametrov pa aktivira simulator. To je tudi v mednarodnem merilu pionirsko delo v uporabi genetskih algoritmov pri optimiranju parametrov kontinuiranega ulivanja.

Sistem je bil preizkušen pri optimiranju procesnih parametrov ulivanja jekla AISI-304. Pri tem se je izkazalo, da je zaradi računske zahtevnosti simulacije kontinuiranega ulivanja računalniška optimizacija procesnih parametrov sicer časovno zahtevna, vendar možna in smiselna, saj je eksperimentiranje z nastavitvami v praksi povezano z neprimerno večjimi stroški. Dosedanji rezultati že nakazujejo možnost izboljšanja nastavitve procesnih parametrov.

Del sistema je prerasel laboratorijsko fazo razvoja in je bil maja 1997 predan tehnologom jeklarne Bela. Pričakujemo, da se bo z uporabo sistema v praksi potrdila njegova koristnost pri izboljševanju kvalitete ulitih izdelkov. Nadaljnje delo na tem področju pa bo izpopolnjevanje optimizacijskega postopka in njegova uporaba pri ulivanju različnih vrst jekel.

Zahvala

Avtorja se zahvaljujeta železarni ACRONI Jesenice za financiranje tega dela v okviru projekta *Modeliranje kontinuiranega ulivanja jekla* ter Ministrstvu za znanost in tehnologijo Republike Slovenije za financiranje projektov *Modeliranje kontinuiranega ulivanja* in *Evolucijsko računanje v optimizaciji in identifikaciji sistemov* ter sofinanciranje mednarodnega projekta COST-512: *Modelling in Materials Science and Processing*.

8 Literatura

[1] W. R. Irwing, *Continuous Casting of Steel*, The University Press, Cambridge, 1993
[2] E. J. Laitinen, On the simulation and control of the continuous casting process, *Technical report 43*, Department of Mathematics, University of Jyväskilä, Finland, 1989
[3] B. Filipič, B. Šarler, E. Šubelj, Evolutionary optimization of continuous casting at the ACRONI (Slovenia) steelworks, *EvoNews*, December 1996, 2, 16-18
[4] P. Neittaanmäki, On the control of cooling during continuous casting, *Numerical Methods in Thermal Problems*, Vol. IV, R. W. Lewis, K. Morgan (ur.), Proceedings of the Fourth International Conference held in Swansea, U.K., 1985
[5] B. Šarler, Numerični postopek za izračun temperaturnega polja brame pri kontinuiranem ulivanju jekla, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 30, 1996, 217-223
[6] B. Šarler, B. Filipič, Simulator livne naprave ACRONI Jesenice: metalurška merila ohlajanja brame, *Delovno poročilo BS-BF/1996/01*, LFDT, Fakulteta za strojništvo, Univerza v Ljubljani, avgust 1996
[7] B. Filipič, B. Šarler, Optimizacija procesnih parametrov livne naprave ACRONI Jesenice: optimizacijska metoda in začetni rezultati, *Delovno poročilo BS-BF/1996/01*, LFDT, Fakulteta za strojništvo, Univerza v Ljubljani, september 1996
[8] D. E. Goldberg, *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1989
[9] M. Mitchell, *An Introduction to Genetic Algorithms*, MIT Press, Cambridge, MA, 1996
[10] L. Davis (ur.), *Handbook of Genetic Algorithms*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991
[11] Z. Michalewicz, C. Z. Janikow, Genetic algorithms for numerical optimization, *Statistics and Computing*, 1, 1991, 75-91
[12] M. Rappaz, M. Kedro (ur.), *Modelling in Materials Science and Processing*, Proceedings of the General COST 512 Workshop, Davos, Switzerland, 1996

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 397-402

Nova eksperimentalna metoda za določevanje obrabe orodij v laboratoriju

New Experimental Method for Laboratory Testing of Wear

V. Nardin[1], M. Terčelj, R. Turk, T. Rodič, Oddelek za materiale in metalurgijo, NTF, Univerza v Ljubljani

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Razvili smo računalniško vodeno delovno celico za preizkušanje obrabe orodij pri vročem utopnem kovanju. Testna naprava je bila konstruirana tako, da jo lahko vgradimo v fizikalni simulator Gleeble 1500. Delovno celico sestavlja indukcijski sistem za segrevanje vzorcev z avtomatsko kontrolo temperature ter pnevmatski sistem za vodenje vzorcev iz vročega šaržerja skozi čeljusti z orodjem v zbiralno posodo. Sistem zagotavlja konstantne razmere za več tisoč ciklov, hkrati pa natančno in selektivno kontrolo vseh parametrov, kot so: sila, hitrost naraščanja sile, stopnja deformacije in hitrost deformacije ter temperatura vzorcev in orodja za vsak udarec čeljusti v podajane vzorce. Predstavljen je sistem za testiranje obrabe in meritve obrabe orodij za nekatere laboratorijske pogoje.

Ključne besede: obraba orodij, laboratorijsko preizkušanje obrabe orodij, fizikalna simulacija utopnega kovanja

The computer controlled equipment for testing wear of tool in warm and hot forging dies has been developed. Wear testing set up has been designed for the update Gleeble 1500 physical simulator. Testing equipment consisted of an external induction heating system and a new working cell with computer controlled pneumatic sample manipulating system. Laboratory testing of wear using different tools and different testing parameters is presented.

Key words: wear of tool, wear test, physical simulation of hot die forging

1 Uvod

Obraba orodij pri vročem utopnem kovanju vpliva na trajnost orodij, s tem pa posredno na produktivnost, kvaliteto ter ceno kovanih izdelkov. Zaradi tega je velik interes industrije, da se razvije primerna eksperimentalna metoda, s katero bi lahko ugotavljali vpliv tehnoloških parametrov na obrabo orodij, hkrati pa bi bila testna metoda primerna tudi za študij kinetike obrabe. S selektivnim spreminjanjem vplivnih parametrov pri konstantnih laboratorijskih razmerah, lahko ugotovimo zvezo med obrabo orodij in termomehanskimi parametri.

Fenomenološko ozadje obrabe je v literaturi[1-5] dobro opisano, medtem ko so testne metode bolj ali manj pomanjkljive. Še najbolj se je fizikalni simulaciji utopnega kovanja približal Schliephake[1]. Kljub dobri sistematiki in spreminjanju nekaterih osnovnih parametrov, ki vplivajo na obrabo orodij, pa omenjeni avtor ni mogel spreminjati preoblikovalne sile, hitrosti sile ter kontaktnega časa. Zaradi različnih načinov laboratorijskega testiranja obrabe orodij, rezultati različnih avtorjev niso primerljivi, še manj pa lahko na osnovi le-teh napovedujemo trajnost orodij pri različnih industrijskih procesih. Pač pa vsak od omenjenih avtorjev prispeva k razumevanju nekaterih procesov obrabe in usmerja raziskovalce k primernejšim eksperimentalnim rešitvam.

Na našem oddelku smo razvili popolnoma avtomatiziran in računalniško voden preizkus za določevanje obrabe orodij pri toplem utopnem kovanju, s katerim lahko kontroliramo in spreminjamo vse osnovne parametre, ki vplivajo na obrabo orodij. Ta trenutek smo po zmogljivostih in uporabnosti našega sistema presegli vse v evropski literaturi nam znane sisteme za laboratorijsko testiranje obrabe orodij[1-7]. Naša osnovna ideja je bila, da izkoristimo kapacitete fizikalnega simulatorja Gleeble 1500 in ga nadgradimo z indukcijskim sistemom za hitro ter kontinuirano segrevanje velikega števila vzorcev ter sistemom za avtomatsko manipulacijo vzorcev od vročega šaržerja, skozi čeljusti z orodjem do zbiralne posode za deformirane vzorce.

2 Mehanizmi obrabe in zahtevani pogoji, ki smo jih upoštevali pri načrtovanju laboratorijske naprave

Osnovne mehanizme obrabe orodja pri toplem utopnem kovanju lahko razdelimo v naslednje skupine[1]:

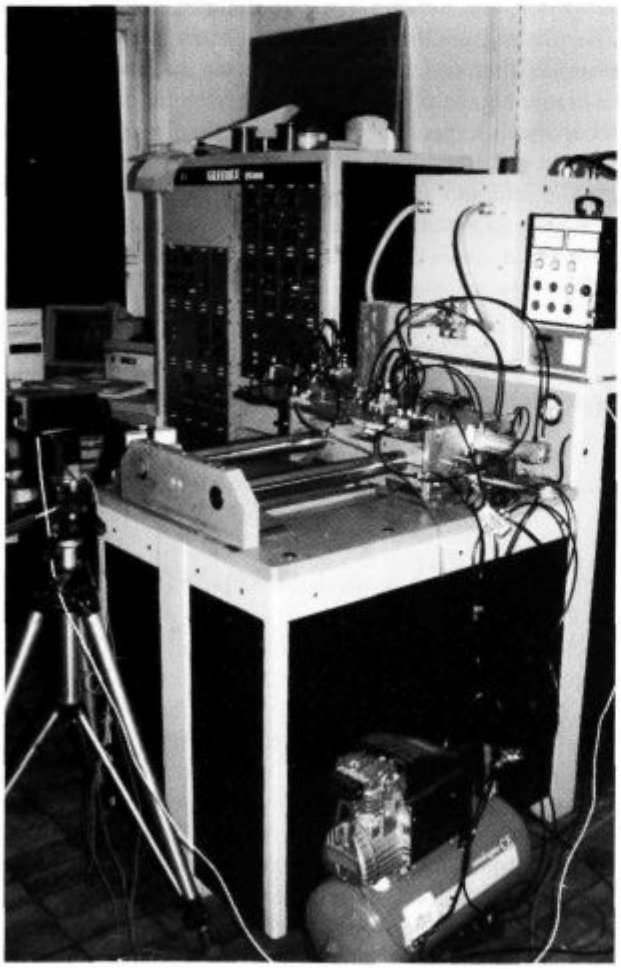
- adhezija
- abrazija
- tribokemične reakcije ali korozija
- utrujenost

Adhezija in abrazija (ter manjši del obrabe zaradi utrujenosti) sta pogojeni s plastično deformacijo[1,2]. Adhezija je razložena z zvarjenjem hribčkov neravnih površin orodja in kovanega materiala, ki se kasneje zaradi drsenja lahko odlomijo. Obrabo zaradi abrazije povzroči odrezavanje mehkejših delčkov površine orodja s tršimi delci kovanega materiala, z že odlomljenimi delci orodja ali s trdimi delci oksidov. Večja kot je drsna dolžina, več časa trši delci odrezavajo izpostavljene dele orodja in hitrejša je obraba. Orodju se spreminja hrapavost površine in po večjem številu udarcev dimenzije orodja več ne ustrezajo zahtevanim tolerancam. Zaradi izmeničnih termičnih in mehanskih obremenitev prihaja

[1] Vladimir NARDIN, dipl. inž. met.
NTF-OMM, Univerza v Ljubljani
Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana

do utrujenosti materiala. Pri udarcih hladnega orodja v vroč kovani material je orodje izpostavljeno velikim termičnim obremenitvam, hkrati pa je orodje obremenjeno z velikimi tlačnimi in nateznimi obremenitvami. Na površini orodja se po določenem številu udarcev orodja v vroče vzorce pojavijo termične razpoke, ki se širijo in lahko povzročijo večje lokalne porušitve materiala. Zaradi visokih temperatur se na najbolj obremenjenih mestih orodja spreminja mikrostruktura in trdota, zaradi oksidacije pa tudi sestava površine. Če so orodja prevlečena z zaščitnimi oksidnimi plastmi, le-te sčasoma razpokajo in se začnejo luščiti, na novo nastali delci pa sodelujejo pri uničevanju površine orodja.

Večina avtorjev (Schliephake[1], Mroz in Stupkiewitz[2], Hansen[3]) meni, da je pri industrijskih razmerah utopnega kovanja abrazija glavni mehanizem obrabe orodja. S stališča eksperimentalne tehnike in laboratorijskih meritev velja poudariti, da je zelo težko ali skoraj nemogoče spremljati in meriti delež obrabe, ki ga povzroči samo en izmed glavnih mehanizmov. Adhezija, abrazija, korozija in tribokemične reakcije se pri visokih temperaturah in velikih mehanskih obremenitvah med sabo prekrivajo. Naš osnovni namen je bil razviti tako testno metodo, s katero bomo lahko selektivno spreminjali parametre, ki vplivajo na obrabo orodij in določevali vpliv posameznih parametrov na hitrost celotne obrabe.



Slika 1: Sistem za preizkušanje obrabe orodij v laboratoriju
Figure 1: Testing system for wear test

3 Eksperimentalna tehnika

Sistem za določevanje obrabe v laboratoriju sestavljajo naslednje naprave:

a) fizikalni simulator Gleeble 1500, ki je osnovna testna naprava, hkrati pa določa konstrukcijo vseh drugih enot
b) delovna celica z vodili za avtomatsko vodenje vzorcev, ki jih poganja pnevmatski sistem
c) indukcijski sistem za kontinuirano segrevanje vzorcev z avtomatsko regulacijo temperature
d) sistem za vodno hlajenje vseh, temperaturi izpostavljenih vodil in orodja

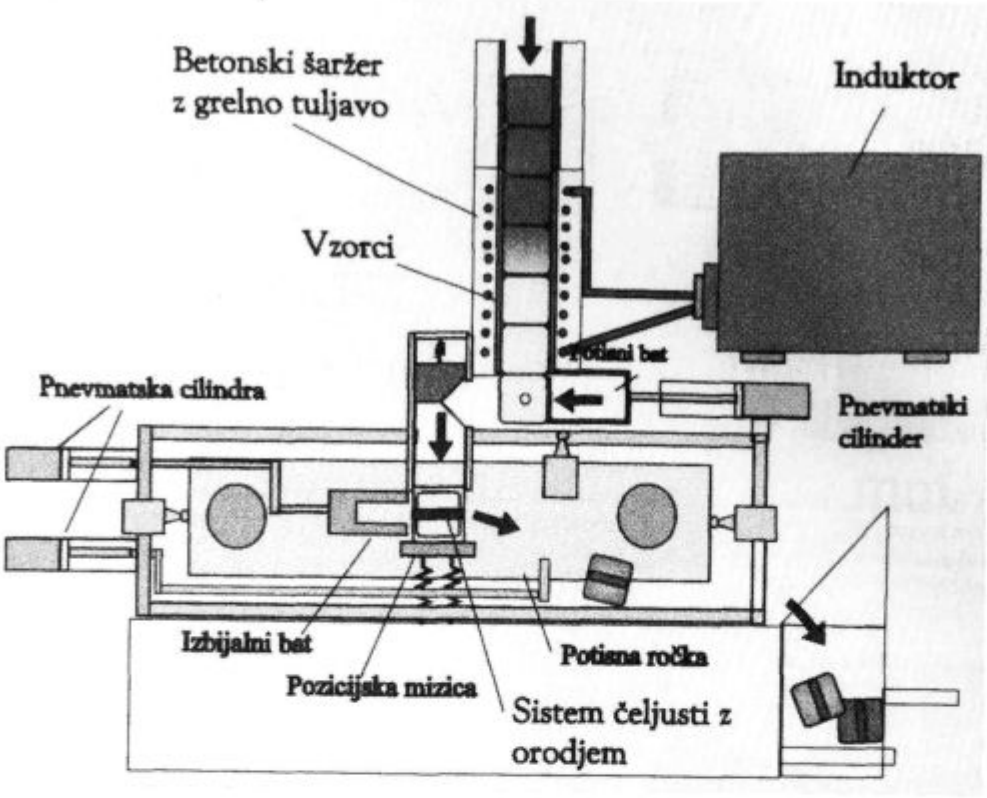
Postopek preizkušanja: Vzorce segrevamo v posebnem betonskem šaržerju, v katerega je vgrajena tuljava induktorja. Temperaturo vzorcev meri pirometer, ki preko kontrolne enote uravnava moč generatorja IG 20/30 HY. Program v kontrolni enoti MTR-700 je tako napisan, da preprečuje staljenje vzorcev v primeru kakršnegakoli zastoja, prav tako pa mora reakcijski čas upoštevati vse lastnosti materiala vzorcev, induktorja in generatorja ter delovnega cikla. Temperaturo orodja merimo ločeno z termoelementi merilnega sistema Gleeble 1500.

Ko se prvi potisni bat delovne celice odmakne, odpre vroč šaržer, iz katerega segret vzorec pade v vodno hlajene bakrene tračnice. Prvi bat ga potisne v vertikalno vodilo, skozi katerega pade na delovno mizico pod čeljusti z orodjem, ki določa horizontalni položaj vzorca pred deformacijo. Sledi računalniško vodena deformacija vzorca ter dvostopenjski izmet vzorca v zbiralno posodo. Delovanje treh pnevmatskih cilindrov uravnavajo stikala, pritrjena na delovnem batu fizikalnega simulatorja. Računalniški program določa časovni položaj bata ter s tem vklapljanje in izklapljanje pneumatskih stikal.

Število ciklov (število udarcev orodja v podajane vzorce) je odvisno od pogojev preizkušanja in od hitrosti obrabe orodja. Nekatera nekvalitetna in mehkejša orodna jekla (W.NR. 1.2008) so zdržala v navadnih razmerah utopnega kovanja le nekaj sto udarcev, kvalitetna ali vodno hlajena orodja (W.NR 12344) so ostala nepoškodovana tudi po nekaj tisoč udarcih.

4 Laboratorijsko preizkušanje obrabe orodij in rezultati

Za zagon sistema, preizkušanje računalniškega programa, nastavitev stikal, določitev potisnih in prostih poti vzorcev, izračun parametrov segrevanja ter določanje posameznih korakov delovnega cikla smo uporabili enostavne geometrije orodja, mehke materiale in daljše čase posameznih korakov. Po nekaj sto preliminarnih udarcih pri različnih pogojih, smo določili konstante de-



Slika 2: Shematična predstavitev preizkušanja obrabe orodij in smeri vodenja vzorcev od vročega šaržerja preko čeljusti s preizkušanim orodjem do zbiralne posode

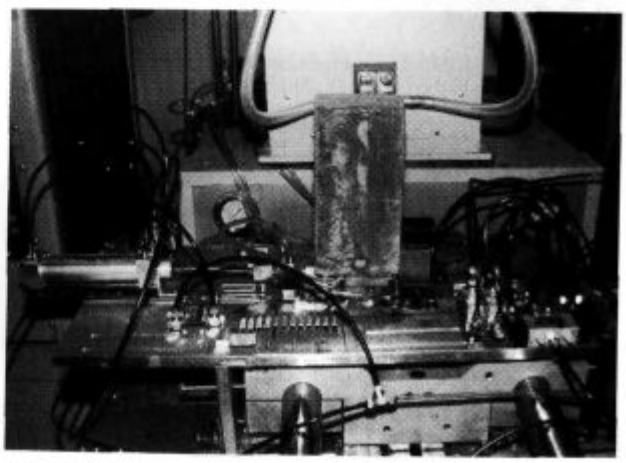
Figure 2: Schematic presentation of wear test and paths of specimen from hot charger through working cell and tool system towards the deposit box

lovne celice, program segrevanja in vzdrževanja temperature ter maksimalne sile, deformacije in hitrosti deformacije za različne pogoje testiranja. Če smo spremenili geometrijo ali material orodja ali geometrijo vzorcev smo še enkrat preverili vse parametre preizkušanja. Zaradi poenostavitve in hitrega izračuna napetosti je začetna geometrija vzorcev ustrezala dimenzijam preizkušancev za ploski tlačni test (**slika 3a**). Primernejše in bolj zahtevne geometrije orodja smo razvili z upoštevanjem deformacijskih in napetostnih pogojev pri vročem utopnem kovanju. Z metodo končnih elementov smo za vsako geometrijo orodja simulirali celoten potek deformacijske faze ter izračunano integralno preoblikovalno silo primerjali z izmerjenimi vrednostmi. Primer izračuna razporeditve primerjalnih deformacij po Misesu za deformacijo vzorcev s tremi različnimi laboratorijskimi orodji prikazuje **slika 4a-c**.

Sistematično selektivno določevanje obrabe pri konstantnih razmerah smo začeli izvajati z orodnim jeklom W.NR. 1.2008. Po 200 udarcih v vzorce, segrete na 950°C, se je orodje plastično deformiralo oziroma je bil material neprimeren.

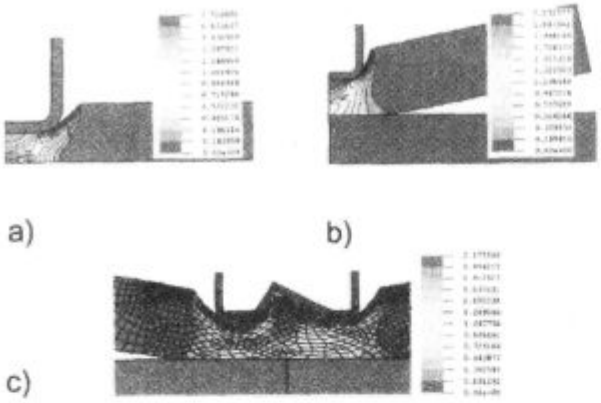
Več serij pri različnih pogojih smo izvedli z laboratorijskimi orodji iz orodnega jekla za delo v vročem WN.R. 1.2344 (0.4 C, 1.05 Si, 0.4 Mn, 5.15 Cr, 1.35 Mo, 1.00 W). Vsa orodja so bila toplotno obdelana do trdote 43 HRC. Prvo serijo udarcev smo izvedli pri temperaturi vzorcev 950°C, temperaturi orodja 20°C (temperatura je bila merjena med testom 1 mm od preoblikovalne površine), s preoblikovalno silo 50 kN, hitrostjo naraščanja preoblikovalne sile 70 kN/s, ter maksimalno deformacijo vzorcev 0.35.

Ker je bilo orodje vodno hlajeno, se njegova geometrija po 1250 udarcih ni spremenila (**slika 6**), zanemarljvi pa se bili tudi drugi sledovi obrabe. Kljub temu pa so meritve trdote površine vzdolž uporabljenega orodja pokazale razliko. Podobno kot temperaturni gradient se je spremenila tudi trdota, in sicer od začetnih 43

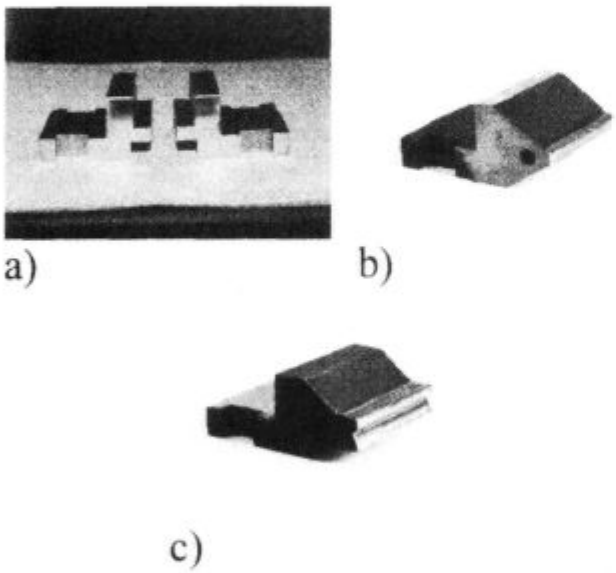


Slika 3: Delovna celica za preizkušanje obrabe orodij, pritrjena na fizikalni simulator Gleeble 1500

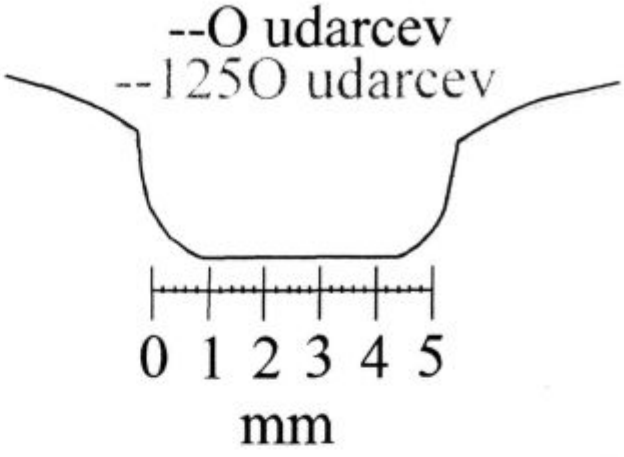
Figure 3: The wear test working cell installed on Gleeble 1500



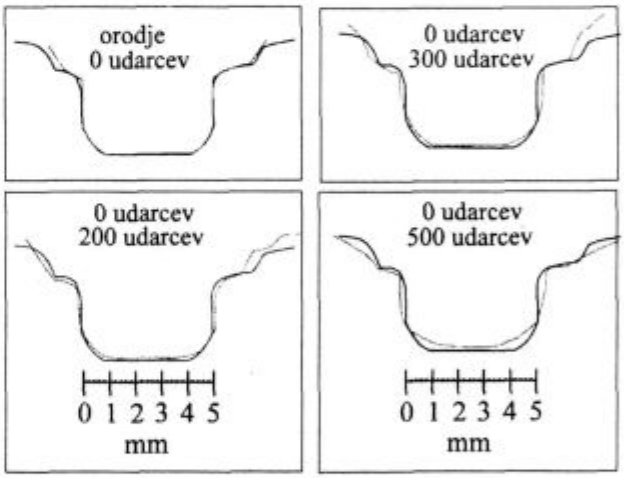
Slika 4: Izračun ekvivalentnih deformacij po Misesu za tri različna orodja in laboratorijske razmere z uporabo FEM
Figure 4: FEM calculation of equivalent Mises strain for three different tool geometries and laboratory condition



Slika 5: Tri različne geometrije laboratorijskih orodij za preizkušanje obrabe
Figure 5: Three different tool geometries for wear test



Slika 6: Začetna kontura preizkušanega orodja in kontura po 1250 udarcih. Material: orodno jeklo za delo v vročem W.NR. 1.2344 (0.4 C, 1.05 Si, 0.4 Mn, 5.15 Cr, 1.35 Mo, 1.00 W). Parametri preizkušanjas: temperatura vzorcev = 950°C, temperatura orodja = 20°C, F = 50 kN, F/t = 70 kN/s
Figure 6: Starting tool contour and tool contour after 1250 strokes. Tool material: W.NR. 1.2344 hot working tool steel (0.4 C, 1.05 Si, 0.4 Mn, 5.15 Cr, 1.35 Mo, 1.00 W). Testing parameters: specimen temp. = 950°C, tool temp. = 20°C, F = 50 KN, F/t = 70 KN/sec

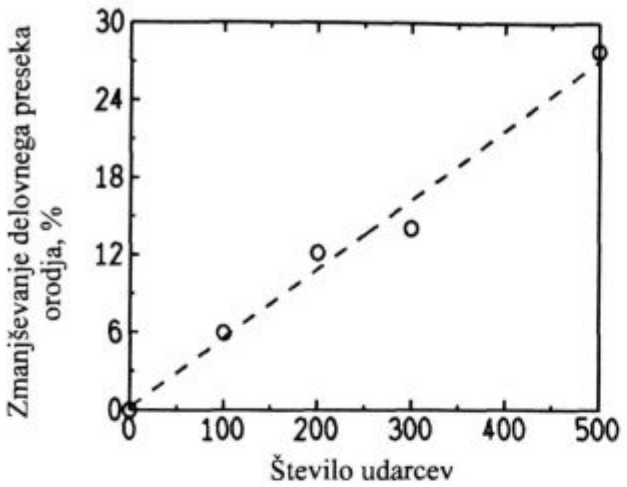


Slika 7: Začetni presek orodja in primerjava le-tega s preseki orodij po 200, 300 in 500 udarcih. Material orodja: orodno jeklo za delo v vročem (0.4 C, 1.05 Si, 0.4 Mn, 5.15 Cr, 1.35 Mo, 1.00 W). Parametri preizkušanja: temepratura vzorcev = 1050°C, temperatura orodja = 320°C, F =50 kN, F/t = 70k N/s
Figure 7: Starting tool contour compared to tool contours after 200, 300 and 500 strokes. Tool material: hot working tool steel (0.4 C, 1.05 Si, 0.4 Mn, 5.15 Cr, 1.35 Mo, 1.00 W). Testing parameters: specimen temp. = 1050°C, tool temp. = 320°C, F = 50 KN, F/t = 70 KN/sec

HRC na robu do 35 HRC v sredini, kjer je bila tudi največja toplotna obremenitev.

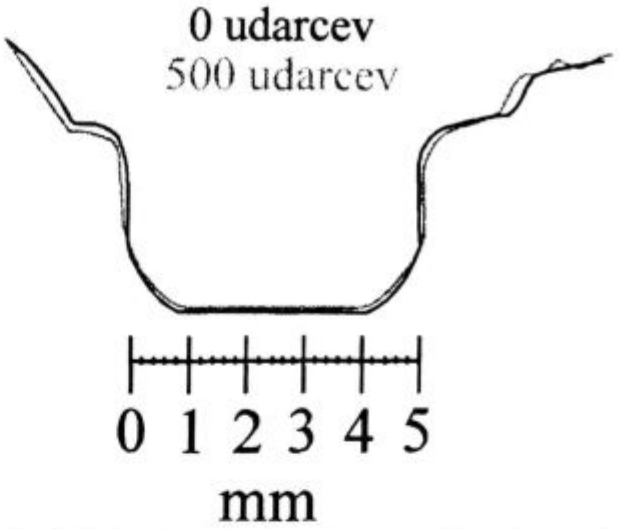
Da bi povečali termične in mehanske obremenitve orodja, hkrati pa preprečili plastično deformacijo, smo povišali temperaturo vzorcev na 1050°C in povečali zaokrožitve na orodju (**slika 4b in slika 5b**). Pogoji preizkušanja so bili: preoblikovalna sila = 50 KN, hitrost naraščanja sile = 70 kN/s, maks. deformacija vzorcev = 0.5. Pri teh pogojih smo izvedli dve seriji udarcev. Edina razlika, ki pa se je kasneje izkazala za bistveno, je bila temperatura orodja. Ko smo orodje vodno hladili in merjena temperatura med preizkušanjem ni presegla 20°C, je orodje preneslo 500 udarcev skoraj brez poškodb, pri drugi seriji, ko pa je temperatura na mestu meritve dosegla 320°C, se je orodje po 500 udarcih močno obrabilo. Primerjavo izmerjenih kontur za obe seriji prikazuje **slika 8**.

Podobne rezultate smo dosegli tudi pri preizkušanju orodij iz mehkejših materialov na temperaturah 1000°C in 1050°C. Višja kot je bila temperatura vzorcev, hitreje



Slika 8: Sprememba delovnega preseka preizkušanega orodja po 100, 200, 300 in 500 udarcih. Material orodja: orodno jeklo za delo v vročem (0.4 C, 1.05 Si, 0.4 Mn, 5.15 Cr, 1.35 Mo, 1.00 W). Parametri preizkušanja: temepratura vzorcev = 1050°C, temperatura orodja = 320°C, F = 50 kN, F/t = 70 kN/s

Figure 8: Loss of tool crosssection after 100, 200, 300 and 500 strokes during wear test. Tool material: hot working tool steel (0.4 C, 1.05 Si, 0.4 Mn, 5.15 Cr, 1.35 Mo, 1.00 W). Testing parameters: specimen temp. = 1050°C, tool temp. = 320°C, F = 50 KN, F/t = 70 KN/sec



Slika 9: Začetna kontura orodja in kontura orodja po 500 udarcih. Material orodja: orodno jeklo za delo v vročem (0.4 C, 1.05 Si, 0.4 Mn, 5.15 Cr, 1.35 Mo, 1.00 W), parametri preizkušanja: temperatura vzorcev = 1050°C, temperatura orodja = 20°C, F = 50 kN, F/t = 70 kN/s

Figure 9: Starting tool contour compared to tool contours after 500 strokes. Tool mat.: hot working tool steel (0.4 C, 1.05 Si, 0.4 Mn, 5.15 Cr, 1.35 Mo, 1.00 W). Testing parameters: specimen temp. = 1050°C, tool temp. = 20°C, F = 50 KN, F/t = 70 KN/sec

se je orodje obrabljalo. Poleg temperature vzorcev in temperature površine preizkušanega orodja na hitrost obrabe vpliva tudi kontaktni čas med orodjem in vročim vzorcem. Že nekaj desetink sekunde zadrževanja orodja v stiku z vročim, deformiranim vzorcem, pospeši obrabo.

Čeprav smo razvili zelo precizno metodo preizkušanja obrabe orodij, smo se zaenkrat osredotočili na merjenje celotne obrabe, to je geometrije in hrapavosti površine orodja. Z drugimi preiskavami kot je SEM, pa je mogoče natančneje ugotoviti, kateri izmed glavnih mehanizmov obrabe pri določenih pogojih prevladuje. Na osnovi industrijskih in laboratorijskih meritev ter z numeričnimi metodami, lahko računalniško simuliramo preoblikovalne faze industrijskega procesa in določimo kritične točke, kjer na orodju nastopajo največje termomehanske obremenitve.

Z uporabo opisanega sistema za določevanje obrabe ter rezultati omenjenih simulacij, lahko izvedemo realno fizikalno simulacijo industrijskega procesa utopnega kovanja. S kontroliranim spreminjanjem parametrov laboratorijske simulacije in z upoštevanjem industrijskih zahtev, lahko hitro izboljšamo nekatere tehnološke parametre.

5 Sklep

Predstavljena metoda za preizkušanje obrabe orodij pri pogojih vročega utopnega kovanja omogoča selektivno spreminjanje parametrov preoblikovanja pri konstantnih laboratorijskih razmerah. Bistvena prednost laboratorijskega preizkusa je popolna avtomatizacija in računalniško krmiljenje vseh faz posameznega cikla ter kontinuirano merjenje sile, hitrosti naraščanja sile, stopnje deformacije, temperature vzorcev in temperature orodja. Zaradi kratkega časa enega cikla, ki je v povprečju 4 sekunde, je mogoče izvesti tudi več tisoč udarcev v enem dnevu. Laboratorijsko orodje lahko izpostavimo podobnim pogojem, kot nastopajo v industriji ali pa ekstremnim pogojem, ki obrabo pospešijo. Preizkus je zelo primeren za preizkušanje različnih orodnih materialov, različnih toplotnih in površinskih obdelav, geometrij orodij itd, zaradi svoje natančnosti in praktično neizčrpnih možnosti selektivnega spreminjanja termomehanskih parametrov pa je namenjen tudi študiju kinetike obrabe.

Prvi rezultati so pokazali, da temperatura kovanega materiala ter kontaktni čas in s tem temperatura orodja močno vplivajo na hitrost obrabljanja orodja. V laboratorijskih razmerah se je orodje kljub večji sili, potrebni za enako stopnjo deformacije, pri temperaturi 1000°C obrabilo manj kot pa pri 1050°C. Izkazalo se je tudi, da je orodje zelo občutljivo na kontaktni čas, ki naj bi bil čim krajši. Na obrabo orodij pri utopnem kovanju torej vlivajo:

a) lokalni kontaktni pritiski med kovanim materialom in orodjem
b) relativni zdrs ali dolžina zdrsa med kovanim materialom in orodjem
c) temperatura kovanega materiala
d) kontaktni čas med kovanim materialom in orodjem
e) temperatura površine orodja
f) mehanske lastnosti orodja ter temperatura popuščanja toplotno obdelanega orodja

g) mazivo

Obrabo močno zmanjšujejo oksidne, nitridne, metalne in druge prevleke površine orodja, ki pa jih zaenkrat še nismo preskusili, sicer bi raziskava postala preobsežna. Osnovni namen nadaljnjih preskušanj bo oblikovanje odnosa med vplivnimi parametri in hitrostjo obrabe orodij.

Predstavljena fizikalna simulacija je osnova za gradnjo podatkovne baze o obrabi orodij pri vročem utopnem kovanju. Skladno z uporabo numeričnih metod, industrijskih meritev in obdelavo baze podatkov z metodo nevronskih mrež, bo napovedovanje trajnosti orodij naposled postalo resničnost.

6 Literatura

[1] U. Schliephake: Analyse des Werkzeugverschleisses beim Gesenkschmieden, *Fortschr.-Ber. VDI Reihe 2 Nr 306*. Düsseldorf: VDI-Verlag 1994

[2] Z. Mroz and S. Stupkiewicz: An Anisotropic friction and Wear Model. *Int. J. Sol. Struct.*, 31, 1113-1131

[3] U. Horlacher: *Prüfung des Einflusses von Schmierstoffadditiven auf das Tribsystem bei der Kaltmassivumformung*, Springer Verlag, 1989

[4] Lim, S. C. Ashby: Wear-mechanism maps, *Acta Metall.*, 35, 1987, 1, 1-24

[5] P. H. Hansen, *Analysis of wear distribution in forging dies. Ph. D. thesis*, Technical University of Denmark, Publication No. MM.91.06

[6] M. S. Loveday and T. B. Gibbons: *Harmonisation of Testing Practice for High Temperature Materials*, Elsevier Applied Science 1992

[7] P. F. Bariani, et all.: Wear in Hot and Warm Forging: Design and Validation of a New Laboratory test, *Annals of the CIRP*, Vol.45/1, 249-254

[8] E. Rabinowicz: *Friction and Wear of Materials*, John Willey & Sons.Inc., 1995

[9] V. Nardin, M. Terčelj, R. Turk: *Design of a Gleeble Wear Test, STEEL STRIP 496*, VB-Tehnicka univerzita Ostrava, Czech Republic, 332-336

[10] R. Turk, I. Peruš, V. Nardin: *A new Procedure for Flow Curves Calculation, STEEL STRIP 496*, VB-Tehnicka univerzita Ostrava, Czech Republic, 340-344

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 403-407

Konstrukcijski materiali in tehnike spajanja

Structural Materials and Joining Processes

G. Rihar[1], Institut za varilstvo, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Da bi zmanjšali lastno maso nosilnih konstrukcij in čim bolje izkoristili porabljena gradiva, iščemo nove materiale, ki bodo imeli čim boljše mehanske lastnosti ter jih je mogoče spajati v zanesljive in trdne zveze. Tudi v bodoče bo ostalo jeklo, ki ima dobro nosilnost in nizko ceno, najpomembnejši konstrukcijski material. Zvarni spoj po trdnosti prekaša vse druge načine neločljivega spajanja, zato bodo za izdelavo konstrukcij prišli v poštev le materiali, ki jih bo mogoče variti v tako trdne spoje, da bodo izkoriščene vse dobre lastnosti osnovnega materiala. Vedeti pa moramo, da ima varjenje v primerjavi z razvojem novih materialov manj možnosti. Nikoli se ne bomo mogli izogniti lokalnemu segrevanju na visoko temperaturo in hitremu ohlajanju, kar ima za posledico neugodno strukturo zvarnega spoja.

Ključne besede: konstrukcijski materiali, zvarni spoji, varjenje, lepljenje, lastnosti zvarov

In order to reduce the own weight of supporting structures and to make the best use of the materials applied, new materials are searched which should have mechanical properties as good as possible and would still permit the making of reliable and durable joints. Steel is characterized by high bearing strength and low price, and will remain the most important structural material also in future. Welded joints, due to their strength, surpass all other methods of permanent joining; therefore, only the materials permitting high-strength joints making use of the good properties of the parent metal will be taken into consideration in engineering design. One should be aware that with the development of new materials, welding will have less chances left. Local heating to a high temperature and high cooling rates, the result of which is an unfavourable structure in the welded joint, can namely never be avoided.

Key words: structural materials, welded joints, welding, adhesive bonding, weld properties

1 Uvod

Z razvojem novih tehnologij za proizvodnjo in predelavo kovin pridobivajo nekateri materiali, ki so bili v glavnem poznani že prej, uporabno vrednost. Govorimo o novih materialih, ki jih uporabljamo v različne namene. Poleg materialov za površinske prevleke, delo pri visoki temperaturi ter delovne površine orodij so pomembni tudi tisti za izdelavo nosilnih konstrukcij, o katerih bomo govorili. Pri tej skupini materialov ustrezna tehnologija spajanja sestavnih delov v celoto šele omogoča njihovo uporabo. Nenadomestljivi so za izdelavo dvigal, železniških in cestnih vozil, ladij, procesne opreme, cevovodov, tlačnih posod, strojev, pa tudi mostov in zgradb. Prav tako je nenadomestljivo tudi varjenje, kajti le redko lahko uporabimo druge načine spajanja.

2 Novi materiali

V zadnjem času veliko govorimo na splošno o novih materialih. Z ozirom na uporabo jih lahko razdelimo v nekaj skupin:

- trde prevleke za površine, ki morajo biti čim odpornejše proti obrabi
- materiali, ki jih uporabljamo v težkih delovnih razmerah, pri visokih in nizkih temperaturah, v agresivnih medijih
- materiali za orodja
- materiali za izdelavo nosilnih konstrukcij.

Glede na veliko porabo imajo slednji prav gotovo velik gospodarski pomen. Pričakujemo lahko, da se bodo pojavili novi konstrukcijski materiali z vse boljšimi lastnostmi. Mišljene so predvsem visoka napetost tečenja, dobra žilavost, odpornost proti pokljivosti in krhkem lomu, pa tudi dobra varivost.

Če pogledamo v preteklost, lahko ugotovimo, da smo često preveč pričakovali od novih materialov. Mnogi so napovedovali, da bodo novi materiali nadomestili nekatere klasične, ki jih človeštvo uporablja že več sto let. Postavimo si lahko naslednja vprašanja:

- Ali bo jeklo ostalo najpomembnejši material za konstrukcije?
- V katere smeri bo potekal razvoj novih konstrukcijskih jekel?
- Kakšno perspektivo imajo lahke kovine, kot so aluminijeve in titanove zlitine?
- Kakšne so možnosti uporabe kompozitnih materialov?

Pri iskanju odgovorov na ta vprašanja moramo upoštevati nekatere dejavnike, kot so:

- proizvodni stroški
- lastnosti materiala
- možnosti spajanja v neločljivo zvezo.

Ena od karakteristik, na osnovi katerih presojamo uporabnost konstrukcijskih materialov, je razmerje (K_1) med zgornjo napetostjo tečenja (R_{eH}) in gostoto materiala (ρ).

$$K_1 = \frac{R_{eH}}{\rho} \text{ (J/kg)} \qquad (1)$$

Ta je npr. za:

[1] Doc. dr. Gabriel RIHAR
Institut za varilstvo
Ptujska 19, 1000 Ljubljana

- osnovno konstrukcijsko jeklo (S 235) = $30 \cdot 10^3$ J/kg
- kakovostno konstrukcijsko jeklo (S 355) = $45 \cdot 10^3$ J/kg
- visokotrdnostno jeklo (S 890 QL1) = $128 \cdot 10^3$ J/kg
- AlMg5 (poltrdo) = $98 \cdot 10^3$ J/kg
- AlCu4SiMg (izločevalno utrjeno) = $166 \cdot 10^3$ J/kg

Še boljši pokazatelj ekonomske vrednosti materiala za konstrukcije pa je kvocient (K_2) med dopustno napetostjo (σ_{dop}) in gostoto (ρ) ter ceno materiala (C), ki ga lahko izračunamo šele, ko smo določili dopustne napetosti na posameznih elementih konstrukcije.

$$K_2 = \frac{\rho_{dop}}{\rho \cdot C} \text{ (J/kg, SIT)} \qquad (2)$$

Napovedovanje razvoja je često nehvaležno. Težko bi bilo oporekati trditvi, da bo jeklo tudi v bodoče ostalo najpomembnejši material za konstrukcije. Navedemo lahko nekaj najpomembnejših razlogov:

- nizki proizvodni stroški
- z legiranjem, toplotno in mehansko obdelavo dobimo izvrstne lastnosti
- z varjenjem spajamo jekla v trdne zveze.

Jeklu lahko resno konkurira le železobeton, ki pa je kompozit jekla in mineralnih snovi. Predvsem zaradi nizke cene in širokih možnosti oblikovanja često dajemo pri gradnji stavb in mostov prednost železobetonu.

Zaradi večjih proizvodnih stroškov aluminijeve zlitine ne morejo v večji meri konkurirati jeklu. Uporabljajo se predvsem za konstrukcije, pri katerih sta lastna masa in korozijska odpornost bistvenega pomena.

Titanove zlitine imajo zelo dobre lastnosti. Odlikuje jih nizka gostota, so odporne proti koroziji, s toplotno obdelavo pa jih lahko poboljšamo. Zaradi tega so titan, ki ga je v zemeljski skorji več kot železa, proglasili za kovino bodočnosti. Za pridobivanje potrebujemo veliko energije, zato se titan in zlitine uporabljajo predvsem tam, kjer izdelek prenese visoko ceno. Titanove zlitine se uporabljajo v vojaškem letalstvu in raketni tehniki, za civilno letalstvo pa so predrage.

V zadnjem času veliko govorimo o kompozitih, ki imajo zelo dobre lastnosti, predvsem v smeri ene osi, zato so primerni za izdelavo nosilcev. Širšo uporabo kompozitov zaenkrat ovirata visoka cena in slaba varivost[1].

V zadnjem času prihajajo na trg nova konstrukcijska jekla, ki jih odlikujejo visoka napetost tečenja, dobra žilavost in zadovoljiva varivost. Pri izdelavi teh jekel uporabljamo nekatere znane postopke, razvijajo pa tudi nove. Poznamo celo vrsto novih jekel, ki imajo naslednje skupne značilnosti:

- majhno vsebnost ogljika
- majhno vsebnost legirnih elementov
- čim manjša kristalna zrna
- visoko napetost tečenja.

Pri proizvodnji uporabljamo:

- hitro ohlajanje (kaljenje, poboljšanje)
- termomehansko obdelavo
- ponovčno rafinacijo
- zmanjševanje kristalnega zrna.

Pričakujemo lahko razvoj novih jekel, pri katerih bomo z manjšo vsebnostjo ogljika in legirnih elementov dosegli še boljše lastnosti. S kontrolirano toplo predelavo (termomehansko obdelavo) bomo že v fazi valjanja dosegli ugodno strukturo. Novi postopki rafinacije bodo omogočili izdelavo še čistejših jekel. Uporabljali bomo tudi izločevalno utrjanje[2].

Varilna stroka bo morala slediti razvoju v jeklarstvu, kajti le tako bodo nova jekla dobila svoje mesto v proizvodnji konstrukcij.

3 Primerjava tehnik spajanja

Konstrukcije so navadno sestavljene iz več elementov, ki jih med seboj neločljivo povezujemo. Za spajanje mineralnih in keramičnih elementov uporabljamo v gradbeništvu malto in cement. Organske in sintetične materiale lepimo, kovinske materiale pa navadno varimo in spajkamo. Kovinske konstrukcije izdelujemo praviloma iz toplo in hladno valjanih polizdelkov, ki jih spajamo v celoto z varjenjem, lepljenjem in spajkanjem.

Če primerjamo vse tri načine neločljivega spajanja, ugotovimo, da varjeni spoji po trdnosti prekašajo spajkane in lepljene spoje.

Varjenje ima še nekaj prednosti:

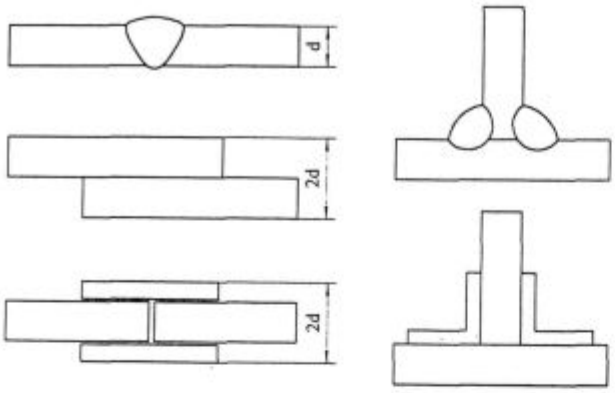
- je produktiven način spajanja
- spoj nastane v nekaj sekundah
- z varjenjem lahko tudi spenjamo
- ne zahteva natančne priprave
- z varjenjem izpolnimo velike praznine
- spoj prenese visoke temperature.

Lepljenje ima glede izvedbe sicer nekatere prednosti pred varjenjem. Za vezavo ne uporabljamo toplotne energije. Že sedaj z lepljenjem izdelujemo lahke konstrukcije iz tanke pločevine, kjer lahko uporabljamo prekrovne spoje, npr. v letalski industriji. Pri izdelavi avtomobilskih karoserij se lepljenje tudi že uveljavlja[3].

Zaradi razmeroma majhne trdnosti lepljenega sočelnega spoja uporabljamo prekrovne spoje, ki pa imajo znatno večje dimenzije kot varjeni sočelni spoji (**slika 1**).

Na vprašanje, ali bomo kdaj iznašli tako dobra lepila, da bodo lahko konkurirala varjenju, danes ni mogoče odgovoriti. Vsekakor pa bi z razvojem močnejših lepil omogočili tudi uporabo novih materialov. Omejeni ne bi bili več s pogojem, da mora biti material dobro variv. Za izdelavo nosilnih konstrukcij bi npr. lahko uporabili jekla za poboljšanje, utrjene aluminijeve zlitine in kompozite.

Že dolgo so poznani različni postopki varjenja kompozitov[4,5]. V strokovnem tisku je največ poročil o poskusih varjenja SiC/Al-MMC[6,7]. Zvarni spoji pa v glavnem ne dosegajo trdnosti osnovnega materiala. Zaradi heterogene strukture kompozitov tudi ni mogoče pričakovati večjih uspehov.



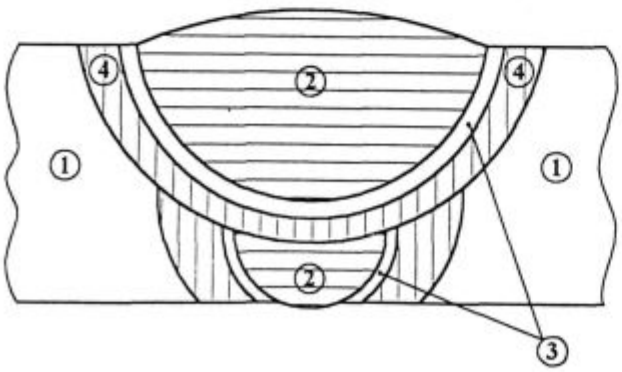
Slika 1: Primerjava sočelnega zvarnega spoja s prekrovnim lepljenim ali spajkanim spojem
Figure 1: Comparison of a butt welded joint with adhesive-bonded or brazed lap welded joints

Dokler bo jeklo najpomembnejši konstrukcijski material, bo talilno varjenje najpomembnejši postopek spajanja. Uporaba novih visokotrdnostnih materialov bo zato v veliki meri odvisna prav od razvoja varilne stroke. Ta pa ima v primerjavi z razvojem novih kovinskih materialov na voljo manj razvojnih možnosti.

4 Pomen zvarnega spoja

Varjena konstrukcija je heterogena zgradba iz osnovnega materiala in zvarnega spoja. Če primerjamo obe stanji, lahko ugotovimo, da je osnovni material izdelek visoke tehnologije, ki ga lahko na različne načine toplotno in mehansko obdelamo. Na drugi strani pa je zvarni spoj ročni izdelek, katerega kakovost je v veliki meri odvisna od pogojev dela in usposobljenosti osebja.

Na strukturo zvarnega spoja lahko le delno vplivamo. Zaradi hitrih toplotnih sprememb pri varjenju nastanejo v zvaru in toplotno vplivanem področju različne strukture **(slika 2)**; pojavljajo se tudi take, ki močno poslabšujejo



Slika 2: Heterogena struktura zvarnega spoja: 1 - osnovno stanje, 2 - lito stanje, 3 - delno pretaljeno področje, 4 - tolplotno obdelano stanje
Figure 2: Heterogeneous structure of welded joint: 1 - basic condition, 2 - as-cast condition, 3 - partially remelted zone, 4 - heat-affected zone

mehanske lastnosti zvarnega spoja, kot npr. grobo zrno, Widmannstättnova struktura, martenzit. Njihovega nastanka pogosto ne moremo preprečiti, lahko le skušamo zmanjšati njegov obseg. Pri vseh načinih talilnega varjenja potekajo v principu procesi na enak način, zato tudi razvoj novih izvirov toplotne energije, od katerih pogosto pričakujemo preveč, ne bo prinesel revolucionarnih novosti.

Poleg tega pa se v zvarnih spojih vedno pojavljajo napake, kot so nekovinski vključki, pore, razpoke in zlepi, ki povečujejo tveganje. S poznanimi neporušnimi preiskovalnimi metodami sicer lahko odkrijemo nekatere napake, marsikatera pa ostane neodkrita.

Z vsemi temi težavami, ki spremljajo varjenje, moramo računati tudi v bodoče. Na drugi strani pa lahko pričakujemo, da bodo na trg prihajali novi kovinski materiali z vse boljšimi mehanskimi lastnostmi. Varilna stroka se bo tako srečala z novimi nerešenimi vprašanji in vse višjimi zahtevami po kakovosti zvarnih spojev[8].

5 Mehanske lastnosti zvarnega spoja

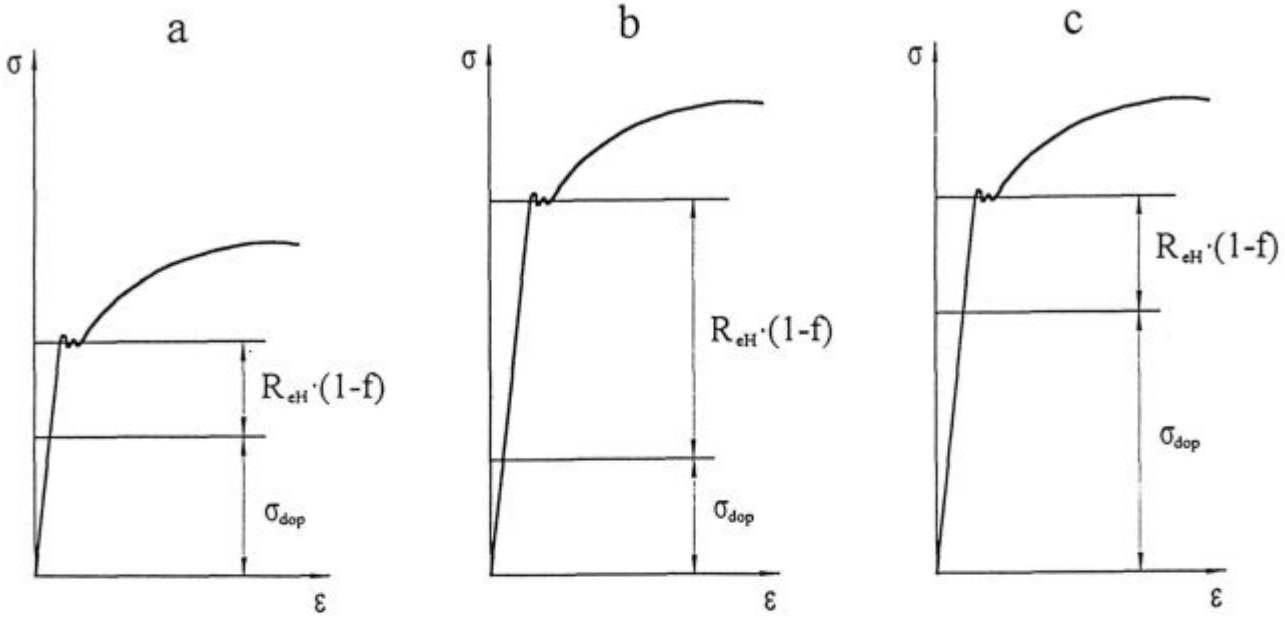
Dopustno obremenitev varjene konstrukcije v veliki meri pogojujejo mehanske lastnosti spojev. Trdnostni izračun nosilnih delov konstrukcij namreč temelji na napetosti tečenja (R_{eH}), ki pomeni zgornjo teoretično mejo, do katere je mogoče obremeniti material. Z varnostnim faktorjem (f) pa nato zmanjšamo obremenitev do dopustne napetosti (σ_{dop}).

Varnostni faktor med drugim upošteva tudi oslabitev konstrukcije zaradi spojev **(slika 3)**. Zato je sposobnost materiala za spajanje v neločljivo zvezo tako pomembna lastnost. Na primer materialov, ki imajo sicer visoko trdnost, pa so slabo varivi, ni mogoče dobro izkoristiti, kajti s slabim spojem izničimo sicer dobre lastnosti osnovnega materiala.

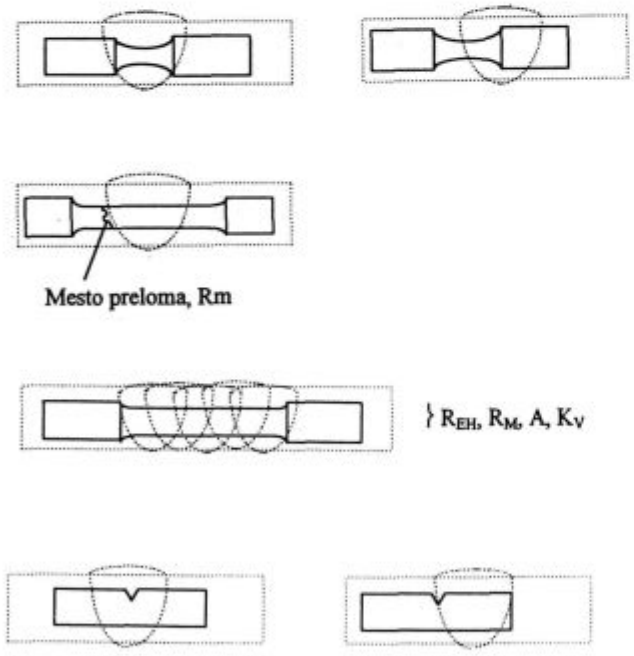
Mehanske lastnosti zvarnega spoja navadno preverjamo z nateznim preizkusom. Če pride do porušitve zunaj zvara, sklepamo, da je le-ta boljši od osnovnega materiala. V mnogih primerih pomeni takšna ugotovitev grobo poenostavljanje.

Pogosto je merilo kakovosti zvarnega spoja kar natezna trdnost. Druge mehanske lastnosti zvarnega spoja namreč težko izmerimo. Zvarni spoj je heterogena tvorba, zato je npr. izmerjena vrednost udarne žilavosti močno odvisna od odvzema vzorca. Zaradi kratke merilne dolžine pa ne moremo točno izmeriti napetosti tečenja in raztezka spoja. Pomagamo si z mehanskimi lastnostmi čistega vara, ki jih sicer lahko izmerimo, so pa bolj pokazatelj lastnosti dodajnega materiala kot pa zvarnega spoja[5].

Mehanske preiskave zvarnih spojev, ki jih danes največ uporabljamo, so bile razvite za preskušanje homogenih materialov. Zvarni spoj pa je sestavljen iz različnih struktur, ki se lahko med seboj močno razlikujejo, zato je izmerjena vrednost često odvisna od odvzema vzorca **(slika 4)**.



Slika 3: Dopustne napetosti za: a - osnovno jeklo, b - poboljšano jeklo, c - mikrolegirano drobnozrnato jeklo
Figure 3: Maximum safety stresses regarding: a - base steel, b - heat-treatment steel, c - micro-alloyed fine-grained steel



Slika 4: Možni načini odvzem vzorcev za mehanske preiskave
Figure 4: Some methods of sampling for mechanical testing

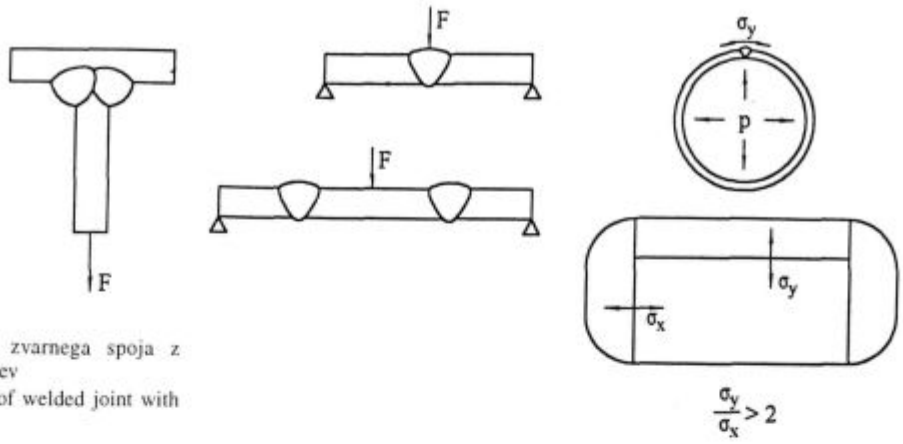
Po klasičnem načinu razmišljanja naj bi pri varjenih konstrukcijah mehanske lastnosti zvarnega spoja dosegale lastnosti osnovnega materiala. Ta pogoj mora biti izpolnjen le takrat, kadar se zvarni spoji nahajajo v področju maksimalnih nateznih napetosti, npr. vzdolžni spoji na tlačnih posodah in cevovodih ter sočelni zvari v področju maksimalne natezne obremenitve. V mnogih primerih pa lahko s premišljeno zasnovo konstrukcije zvarne spoje namestimo na manj obremenjena mesta (**slika 5**). V takih primerih ni potrebno, da imajo zvarni spoji tako visoko trdnost kot osnovni material, morajo pa biti žilavi in brez takih napak, ki bi povzročale zarezne učinke.

Primernejši način preskušanja mehanskih lastnosti zvarov je merjenje lomne žilavosti. Poskusi temeljijo na principih lomne mehanike. Preučujemo predvsem način porušitve spoja. Merimo odpornost materiala proti širjenju razpoke, ki v končni fazi pripelje do porušitve. Omenjeni preskusi sicer dajo boljše podatke o zvarnem spoju, žal pa so razmeroma zapleteni.

6 Sklep

Pri razvoju novih konstrukcijskih materialov in tehnik spajanja bo tudi v bodoče potrebno računati na nekatera dejstva, ki bodo predstavljala meje, v okviru katerih bo potrebno iskati rešitve. Čeprav je napovedovanje pogosto nehvaležno, naj omenimo najpomembnejše smeri razvoja:

- Tudi v bodoče bo jeklo najpomembnejši material za izdelavo nosilnih konstrukcij. S skrbno toplotno obdelavo in legiranjem bo mogoče izdelati jekla z vse boljšimi mehanskimi lastnostmi.
- Talilno varjenje bo najpomembnejši postopek spajanja. Lepljenje in spajkanje se bosta uporabljala v manjšem obsegu.



Slika 5: Lokacija zvarnega spoja z ozirom na obremenitev
Figure 5: Location of welded joint with regard to load

- Pri talilnem varjenju se ne bo nikoli mogoče izogniti lokalnemu segrevanju na visoko temperaturo in hitremu ohlajanju ter litemu stanju, kar bo tudi v bodoče največja ovira pri doseganju dobrih lastnosti spoja.
- Uveljavili se bodo novi izviri toplotne energije, varilne procese pa bodo še v večji meri vodili mikroprocesorji. Vse to pa bo pomenilo za varilno stroko le boljše orodje, s katerim bo mogoče dosegati večjo natančnost.
- Cilj raziskav naj bi bil najti take konstrukcijske materiale, ki bi imeli čim boljše lastnosti že v litem stanju. Biti pa bi morali čim manj občutljivi za lokalno pregrevanje.
- Dobre mehanske lastnosti bo torej potrebno doseči predvsem z legiranjem in zmanjševanjem nečistoč ter oligoelementov, manj pa z zapletenimi načini toplotne obdelave in hladno deformacijo.
- Uporaba kompozitov in toplotno obdelanih materialov bi omogočila šele iznajdba močnejših lepil, na kar pa v bližnji bodočnosti še ne moremo računati.

7 Literatura

[1] W. Tillmann, E. Lugscheider: Möglichkeiten des stoffschlüssigen Fügens metallischer Verbundwerkstoffe - eine Übersicht. *Schweissen und Schneiden*, 46, 1994, 11, 543-549
[2] T. Varga: Safety of Welded Modern High Strength Steel Constructions in particular Bridges. (1996 Houdremont Lecture). *Offprint from the Proceedings of the International Conference on Welded Structures in particular Welded Bridges*, Budapest 1996
[3] M. Wörner: Neuerungen und Entwicklungen bei der schweisstechnischen Instandsetzung von PKW-Karosserien. *(DVS Berichte Band 162)*. DVS Verlag GmbH, Düsseldorf 1994, 224 - 228
[4] M. S. Hersh: Resistance Welding of Metal Matrix Composite. *Welding Journal*, 47, 1968, 9, 404s-409s
[5] J. R. Kennedy: Microstructural Observations of Arc Welded Boron-Aluminium Composits. *Welding Journal*, 52, 1973, 3, 120-124
[6] J. S. Ahearn, C. Cooke, S. G. Fishman: Fusion Welding of SiC-Reinforced Al Composite. *Metal Construction*, 14, 1982, 4, 192-197
[7] J. D. Devletian: SiC/AL Metal Matrix Composite Welding by a Capacitor Discharge Process. *Welding Journal*, 66, 1987, 6, 33-39
[8] Neues in der Schweisstechnik 1994. *Schweissen und Schneiden*, 47, 1995, 5, 366-433

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 409-411

Legirani praški za navarjanje z večžično elektrodo

Alloyed Fluxes for Surfacing with Multiple - Wire Electrode

R. Kejžar[1], B. Kejžar, Fakulteta za strojništvo, Univerza v Ljubljani

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Navarjanje pod legiranimi aglomeriranimi praški omogoča, da konstrukcijska nelegirana in malo legirana jekla enoslojno oplatimo z močno legiranimi nanosi. Razredčenje navara, ki ga povzroči taljenje osnovnega materiala, in odgorevanje legirnih elementov nadomestimo z dodatnim legiranjem preko varilnega praška, ki je pri omenjenih navarjanjih tudi glavni nosilec legirnih elementov za legiranje navara. Z legiranimi aglomeriranimi varilnimi praški je priporočljivo navarjati z nizko jakostjo varilnega toka, kar zagotavlja minimalno taljenje osnove in minimalno odgorevanje legirnih elementov. Taka nastavitev varilnih parametrov (nizka jakost toka na žico pri razmeroma visoki varilni napetosti) je značilna za varjenje pod praškom z večžično elektrodo. Omenjeni postopek je zato v kombinaciji z močno legiranimi aglomeriranimi praški zelo primeren za enoslojno oplatenje konstrukcijskih jekel z močno legiranimi prevlekami. Struktura navarov pa je zaradi velike talilne kopeli grobo zrnata. Priporočljivo je, da navare izboljšamo še z dodatki nodulatorjev v dodajni material - legirani prašek za navarjanje.

Ključne besede: navarjanje, oplatenje z navarjanjem, legirani aglomerirani varilni praški, varjenje z večžično elektrodo, varilni parametri, % uvara, legiranje enoslojnih navarov, obrabna odpornost navarov

Submerged arc surfacing with alloyed agglomerated fluxes permits unalloyed and low-alloy structural steels to be surfaced in one layer of high-alloyed claddings. Surfacing dilution produced by fusion of the parent metal, and burn-off of alloying elements are substituted by additional alloying by means of a welding flux, which is, in the case of the above-mentioned surfacing processes, the main carrier of alloying elements for surfacing alloying. With alloyed agglomerated fluxes, it is recommendable to surface with low current intensity which ensures a minimum fusion of the parent metal and a minimum burn-off of alloying elements. Such an adjustment of welding parameteres (low current intensity per wire and comparatively high welding voltage) is characteristic for submerged arc welding with multiple - wire electrode. The above-mentioned process is, therefore, very suitable, in combination with high-alloyed agglomerated fluxes, for onelayer cladding of structural steels with hig-alloyed claddings. The structure of surfacings is coarsegrained due to a large molten pool. It is recommended to improve surfacings by adding nodular powder to the filler material, i.e. alloyed surfacing flux.

Key words: building - up by welding, cladding by welding, alloyed agglomerated welding fluxes, welding with multiple-wire electrode, welding parameters, % of penetration, alloying of one layer surfacings, wear resistance of surfacings

1 Uvod

Z razvojem legiranih aglomeriranih praškov je postalo navarjanje pod praškom zelo zanimivo za proizvajalce orodij, saj omogoča kvalitetno, produktivno in ekonomično enoslojno oplatenje nelegiranih in malolegiranih konstrukcijskih jekel z močno legiranimi nanosi. Sestava navara je odvisna od hitrosti odtaljevanja varilne žice ter taljenja legiranega varilne ga praška in osnovnega materiala. Razredčenje navara, ki ga povzroči taljenje osnove (konstrukcijskega jekla) in odgorevanje legirnih elementov, nadomestimo z dodatnim legiranjem preko legiranega aglomeriranega varilnega praška, ki je pri omenjenih navarjanjih tudi glavni nosilec legirnih elementov za legiranje navara[1-3].

2 Enoslojno navarjanje konstrukcijskega jekla pod legiranimi aglomeriranimi varilnimi praški

Enoslojno navarjanje konstrukcijskih jekel[4-11] je še posebej perspektivno tudi zato, ker je celoten enoslojni nanos skoraj enake sestave ter je zato tudi njegova obrabna odpornost po celotnem preseku - od temena do korena vara - ter od varka do varka zelo podobna **(slika 1 in tabela 1)**.

Tabela 1: Kemična setava varkov enoslojenga nanosa pri navarjanju z enojno elektrodo EPP 2, ϕ 3 mm pod legiranim praškom 0-7 SM na konstrukcijsko jeklo (50% prekrivanje varkov; I = 450 A, U = 40 V, v = 30 m/h)

Varek	prvi	drugi	tretji	četrti	deseti
% C	0,45	0,50	0,51	0,51	0,51
% Mn	0,80	0,83	0,83	0,84	0,84
% Cr	4,23	5,01	5,15	5,18	5,18
% Mo	0,34	0,40	0,41	0,42	0,42

Sestavo varkov izračunamo po enačbi (1):

$$\% Me_n = (1-K) \cdot \% Me_{čv} + 0,4 \cdot K \cdot \% Me_{n-1} + 0,6 \cdot K \cdot \% Me_{OM} \quad (1)$$

Legenda oznak:

% $Me_{čv}$, % Me_{OM}, % Me_n in % Me_{n-1} - odstotni delež izbranega elementa v čistem varu, osnovnem materialu ter varkih "n" in n-1".

K - koeficient mešanja

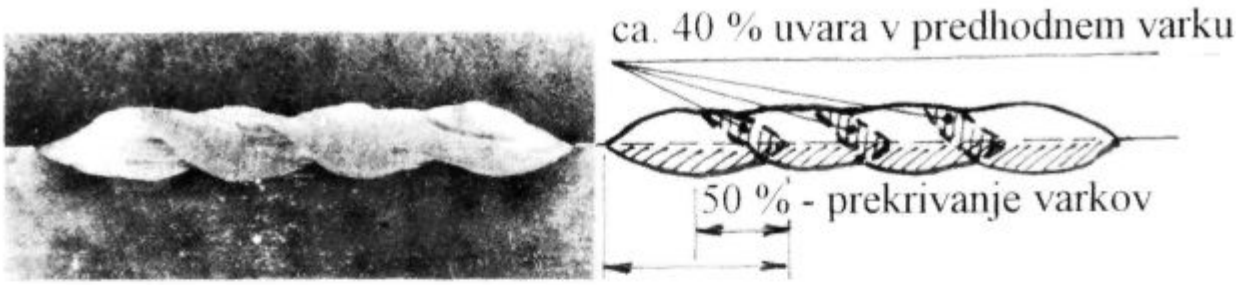
n - varek (- prvi, - drugi ...)

Pri enoslojnem navarjanju z večžično elektrodo pa so legirani nanosi na konstrukcijskem jeklu še bolj homogeni **(slika 2 in tabela 2)**.

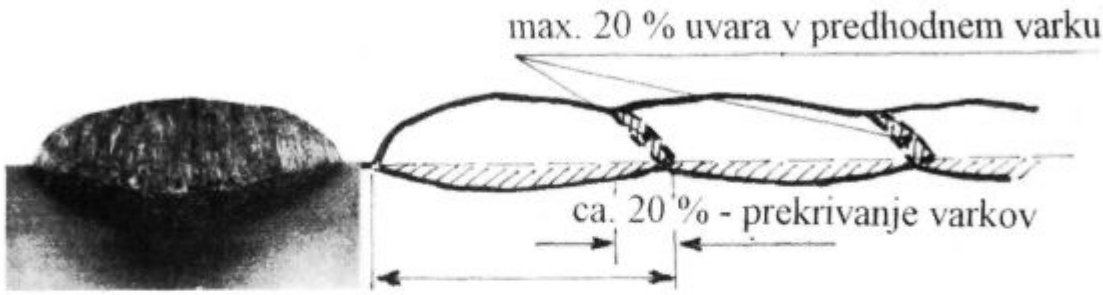
Sestavo varkov izračunamo po enačbi (2):

$$\% Me_n = (1-K) \cdot Me_{čv} + 0,2 \cdot K \cdot \% Me_{n-1} + 0,8 \cdot K \cdot Me_{OM} \quad (2)$$

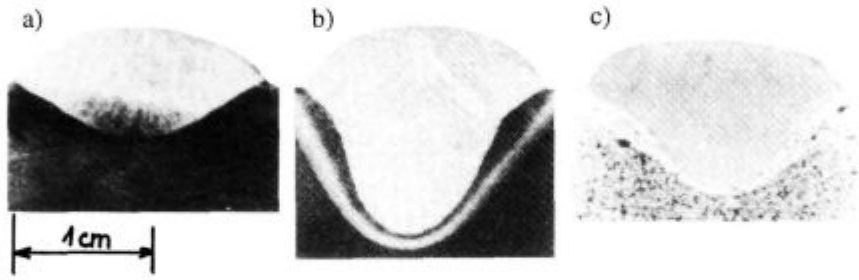
[1] Prof. dr. Rajko KEJŽAR, dipl.inž.kem.
Fakulteta za strojništvo, Univerza v Ljubljani
Aškerčeva 6, 1000 Ljubljana



Slika 1: Presek enoslojnega nanosa pri navarjanju z enojno elektrodo
Figure 1: Appearance of one - layer cladding section by surfacing with one-wire electrode



Slika 2: Presek enoslojnega nanosa pri navarjanju s trojno elektrodo
Figure 2: Appearance of one-layer cladding section by surfacing with triple - wire electrode



Slika 3: Preseki enoslojnih navarov pri navarjanju z enojno žico EPP 2, ϕ 3 mm pod legiranim praškom 0-7 SM:
a) I = 450 A, U = 40 V; b) I = 650 A, U = 35 V; c) I = 650 A, U = 45 V

Figure 3: Appearance of one-layer building - up sections in submarged arc surfacing with single electrode EPP 2 ϕ 3 mm and with alloyed flux 0-7 SM: a) I = 450 A, U = 40 V; b) I = 650 A, U = 35 V; c) I = 650 A, U = 45 V

Tabela 2: Kemična sestava varkov enoslojnega nanosa pri navarjanju s trojno elektrodo VAC 60, ϕ 1,6 mm pod legiranim praškom 0-7 SM na konstrukcijsko jeklo (20 % prekrivanje varkov; I = 185 A/žico, U = 44 V, v = 15 m/h)

Varek	prvi	drugi	tretji	četrti	deseti
% C	0,54	0,55	0,55	0,55	0,55
% Mn	1,14	1,16	1,16	1,16	1,16
% Cr	7,05	7,33	7,34	7,34	7,34
% Mo	0,62	0,65	0,65	0,65	0,65

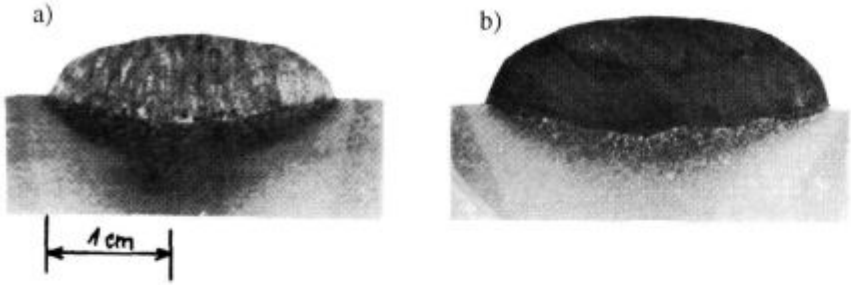
Zelo dobra homogenost enoslojnih navarov zagotavlja maksimalno izkoriščanje dragega, močno legiranega obrabno ali korozijsko odpornega nanosa.

Z legiranimi aglomeriranimi praški je priporočljivo navarjati z nizko jakostjo varilnega toka, kar zagotavlja minimalno odgorevanje legirnih elementov[3,8] in minimalno taljenje osnove **(slika 3)**.

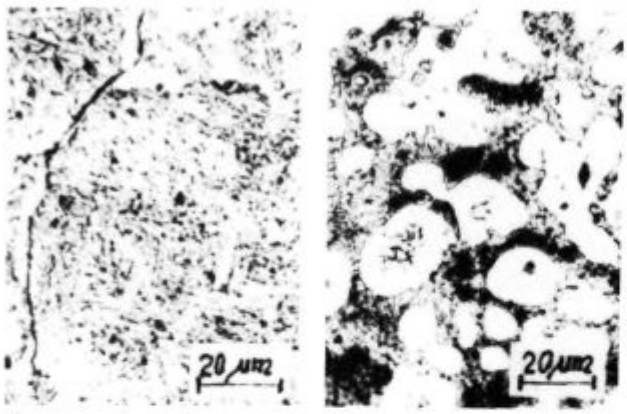
Nizka jakost varilnega toka na žico pri razmeroma visoki varilni napetosti pa je značilna za varjenje pod praškom z večkratno elektrodo. Ta postopek je zato v kombinaciji z močno legiranimi aglomeriranimi praški zelo primeren za enoslojno oplatenje nelegiranih in nizkolegiranih konstrukcijskih jekel z močno legiranimi prevlekami **(slika 4 in tabela 3)**.

Tabela 3: Kemijski sestavi enoslojnih navarov s trojno žico VAC 60, ϕ 1,6 mm pod legiranima praškoma 0-7 SM in BM-2 na kosntrukcijsko jeklo (0,17% C; 0,24% Si in 0,65% Mn)

Varilni prašek	I/žico (A)	U (V)	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	V (%)	Mo (%)	W (%)
0-7 SM	185	44	0,54	0,65	1,14	7,05	-	0,62	-
BM-2	185	44	1,26	1,08	0,51	8,34	0,85	7,17	9,89



Slika 4: Preseki enoslojnih navarov pri navarjanju s trojno žico VAC 60, ϕ 1,6 mm pod legiranima praškoma: a) 0-7 SM in b) BM-2 (I = 185 A/žico in U = 44 V)
Figure 4: Appearance of one - layer building - up sections in submerged arc surfacing with triple electrode VAC 60 ϕ 1,6 mm and with alloyed fluxes: a) 0-7 SM and b) BM-2 (I = 185 A/wire and U = 44 V)



Slika 5: Mikrostrukturi navarov s trojno elektrodo VAC 60 pod legiranima praškoma: a) 0-7 SM in b) BM-2
Figure 5: Microstructures of the submerged arc surfacings made with triple electrode VAC 60 and with alloyed fluxes: a) 0-7 SM and b) BM-2

Struktura enoslojnih navarov z večžično elektrodo pod legiranimi praški je zaradi velike talilne kopeli grobo zrnata. Visoka vsebnost karbidotvornih elementov v navaru (Cr, W in V - navari pod praškom BM-2; **tabela 3**) pa lahko postane vzrok za nastanek zelo neugodne mikrostrukture iz karbidnega evtektika in ferita (**slika 5**) ter slabe abrazijske odpornosti navarov (**tabela 4**).

Tabela 4: Rezultati trdot in meritev obrabe enoslojnih navarov s trojno elektrodo VAC 60, ϕ 1,6 mm pod legiranima aglomeriranima praškoma 0-7 SM in BM-2

Varilni prašek	Trdota (HRC)	Obraba (Brus-H10; P_N=200 N/cm, v=1 m/s, t=1 min)		
		(mg)	povpr.	ε (%)
0-7 SM	57	142,6;259,9;138,1	179,7	31
BM-2	41	637,4;638,0;579,4	618,3	108

Obraba primerjalnega vzorca (konstrukcijsko jeklo): 513,6; 632,8 ... povpr. 573,2 mg

3 Sklep

Pri izdelavi legiranih praškov za navarjanje obrabno odpornih nanosov z večkratno elektrodo moramo posebno pozornost posvetiti legiranju ogljika. Njegova vsebnost mora biti glede na količino karbidotvornih elementov v navaru dovolj visoka, da dobimo mikrostrukturo s karbidi v martenzitni osnovi, kar zagotovi tudi dobro abrazijsko odpornost navarov. Priporočljivo pa je, da navare še dodatno izboljšamo z dodatki nodulatorjev v dodajni material, to je v legirani prašek za navarjanje z večkratno elektrodo.

4 Literatura

[1] R. Kejžar: Perspektive aglomeriranih varilnih praškov. *Zbornik 38. posveta o metalurgiji in kovinskih gradivih*, Portorož / Ljubljana 1987, 87-98
[2] R. Kejžar: Legirani praški za posebna navarjanja. *Rudarsko metalurški zbornik*, 38, 1991, 2, 275-290
[3] R. Kejžar: Alloying processes in submerged arc surfacing with alloyed agglomerated fluxes. *IIW/IIS Glasgow 1993*, Doc. 212-844-93
[4] R. Kejžar: Izdelava rezilnih robov orodij z navarjanjem. *Kovine, zlitine, tehnologije*, 30, 1996, 3-4, 383-386
[5] R. Kejžar, L. Kosec, A. Lagoja: Perspektive navarjanja v orodjarstvu. *Kovine, zlitine, tehnologije*, 30, 1996, 5, 463-466
[6] R. Kejžar: Navarjanje močno legiranih nanosov na konstrukcijska jekla. *Varilna tehnika*, 41, 1992, 4, 96-101
[7] R. Kejžar: Produktivno navarjanje orodij, *Strojniški vestnik - Tribologija*, 36, 1990, 10-12, 217-220
[8] R. Kejžar: Platiranje konstrukcijskih jekel z navarjanjem. *Kovine, zlitine, tehnologije*, 28, 1994, 1-2, 95-100
[9] R. Kejžar: Razširjene perspektive navarjanja močno legiranih nanosov. *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29, 1995, 1-2, 113-116
[10] R. Kejžar: One-layer submerged arc surfacing of high-alloyed claddings with single and multiple electrodes and with alloyed agglomerated powders. *Proceedings of the international conference on the joining of materials*, JOM-6, Helsingør, 1993, 455-463
[11] R. Kejžar: Submerged arc surfacing with mulitple-wire electrode and alloyed agglomerated fluxes. *Proceedings of the international conference on the joining of materials*, JOM-7, Helsingør, 1995, 273-279

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 413-417

Prednosti navarjanja s strženskimi žicami

Advantages of Surfacing with Cored Wires

R. Kejžar[1], Fakulteta za strojništvo, Univerza v Ljubljani

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Strženske žice združujejo prednosti ročnega obločnega varjenja z oplaščenimi elektrodami s prednostmi polavtomatskih in avtomatskih postopkov varjenja z masivnimi žicami v zaščitnih medijih - plinih in pod praški. Izdelujemo jih po dveh postopkih:
a) z vlečenjem polnjenih cevi in
b) z zvijanjem traku v žleb, ki ga polnimo s kovinami in minerali, ter nadaljnjim oblikovanjem žice.
Strženske žice iz cevi so praktično povsem enakih dimenzij kot masivne. Tudi njihova uporabnost na varilnih napravah (MIG/MAG in EPP) je povsem enakovredna masivnim žicam. Nasprotno pa so strženske žice iz traku zelo občutljive pri pogonu na varilnih strojih, ker obstaja nevarnost odpiranja zavite žice in iztresanja stržena v cevnem paketu (božirju), kar vodi do neenakomernega podajanja in zaustavljanja žice med varjenjem. Naprave za varjenje s strženskimi žicami iz traku morajo imeti poseben pogon. Zaradi zelo enostavne uporabe so strženske žice iz cevi zelo primerne za varjenja in navarjanja v industriji. Z deležem stržena, ki zavzema pri omenjenih žicah okoli 30% preseka, dosežemo zelo dobre rezultate tudi pri navarjanju bolj obremenjenih obrabno odpornih prevlek.

Ključne besede: strženske žice iz cevi in traku, nelegirane in legirane cevi, legiranje navara preko stržena in preko legirane cevi, oksidacijsko-redukcijski procesi, vnos kisika - ΔO_2 (g/g vara), odgor dezoksidantov in legirnih elementov

Cored wires combine advantages of manual arc welding with covered electrodes and those of semiautomatic and automatic welding processes with solid wires in various shielding media, i.e. gases and fluxes. They are produced in two ways, i.e.:
a) by drawing filled-in tubes and
b) by folding of a metal strip into a U-form which is to be filled with metals and minerals, and by subsequent shaping of the wire.
Cored wires have practically the same diameters as solid wires. Their applicability to welding devices (MIG/MAG and SAW) is equal to solid wires. Cored-wires, however, are very sensitive to the feeding technique of welding machines because there is a risk of opening of the folded wire and of pouring out of the core into the hose package, which leads to a nonuniform feeding and finally to a stand-still during welding. Devices for welding with cored wires should have a separate feeding device for wires made of a strip. Owing to a very simple application, cored wires made of a tube are very suitable for welding and surfacing in industry. With a filling ratio of 30% with the above-mentioned wires, very favourable results are obtained also in surfacing of stronger loaded, wear-resistant claddings.

Key words: flux-cored wires in the form of a tube or of a strip, unalloyed and alloyed tubes, alloying of the surfacing by the core and by the alloyed tube; oxidation-reduction processes, oxygen input - ΔO_2 (g/g weld metal), burn - off of deoxidation agents and alloying elements

1 Uvod

V prizadevanjih za znižanje stroškov, ki vsakodnevno nastajajo zaradi obrabe mehansko, korozijsko in toplotno obremenjenih delov strojev in naprav v industriji, ima navarjanje zelo pomembno vlogo. Razvite tehnike in tehnologije navarjanja omogočajo popravljanje poškodovanih delov strojev in naprav tako kakovostno, da ima obnovljeni strojni element celo boljše mehanske in tribološke lastnosti ter je vzdržljivejši od novega. Vse pogosteje se v industriji uveljavlja praksa, da obrabno obremenjene površine in robove novih strojnih delov, naprav in orodij oplemenitimo z navarjanjem. Še bolj gospodarno pa je, če jih izdelamo iz cenejših žilavih jekel in na obremenjene ploskve in robove navarimo obrabno odporne prevleke[1-7].

Močno taljenje osnove je s stališča navarjanja pomanjkljivost večine obločnih, še posebno pa produktivnejših polavtomatskih in avtomatskih postopkov varjenja. Zaradi mešanja (razredčenja) navara z osnovnim materialom moramo navarjati večslojno. Omenjeno pomanjkljivost lahko odpravimo z dodatnim legiranjem navara preko elektrodne obloge, varilnega praška in stržena ter s tehniko navarjanja z večžično elektrodo[7-15].

Strženske žice so univerzalen in zelo perspektiven dodajni material za obnavljanje poškodovanih in obrabljenih ter oplemenitenje novih strojnih elementov, naprav in orodij z varjenjem in navarjanjem. Združujejo prednosti oplaščenih elektrod za ročno obločno varjenje s prednostmi masivnih žic za polavotmatska in avtomatska varjenja v zaščitnih medijih - plinih in pod praški - in brez zaščite. Če z njimi varimo polavtomatsko po postopku MIG/MAG, geometrija poškodovanih in obrabljenih delov strojev in naprav skoraj ne vpliva na izvedbo popravila[16,17].

2 Opis in izdelava strženskih žic

Strženske žice izdelujemo po dveh postopkih:
a) z vlečenjem polnjenih cevi,
b) z zvijanjem traku v žleb, ki ga polnimo s kovinami in minerali, ter nadaljnjim oblikovanjem žice.

Strženske žice iz cevi so praktično povsem enakih dimenzij kot masivne. Tudi njihova uporabnost na varilnih napravah (MIG/MAG in EPP) je povsem enakovredna masivnim žicam. Nasprotno pa so strženske žice, ki so zvite iz traku, zelo občutljive pri pogonu na varilnih strojih, ker obstaja nevarnost odpiranja zaradi stiskanja žice

[1] Prof. dr. Rajko KEJŽAR, dipl.inž.kem.
Fakulteta za strojništvo, Univerza v Ljubljani
Aškerčeva 6, 1000 Ljubljana

med pogonskimi kolesci, kar ima za posledico iztresanje stržena v cevnem paketu (božirju), ki povzroči zaustavljanje in neenakomerno podajanje žice med varjenjem. Naprave za varjenje s strženskimi žicami iz traku morajo zato imeti poseben pogon žice[18-20].

Zaradi enostavne uporabe so strženske žice iz cevi primernejše za varjenja in navarjanja v industriji kot tiste, ki so izdelane z zvijanjem iz traku. Uporabimo jih lahko brez težav na obstoječih varilnih napravah. S pravilno izbiro dimenzij in kvalitete cevi pa jih tudi lahko izdelamo skoraj za vse potrebe navarjanja v industriji.

2.1 Legiranje navara preko stržena

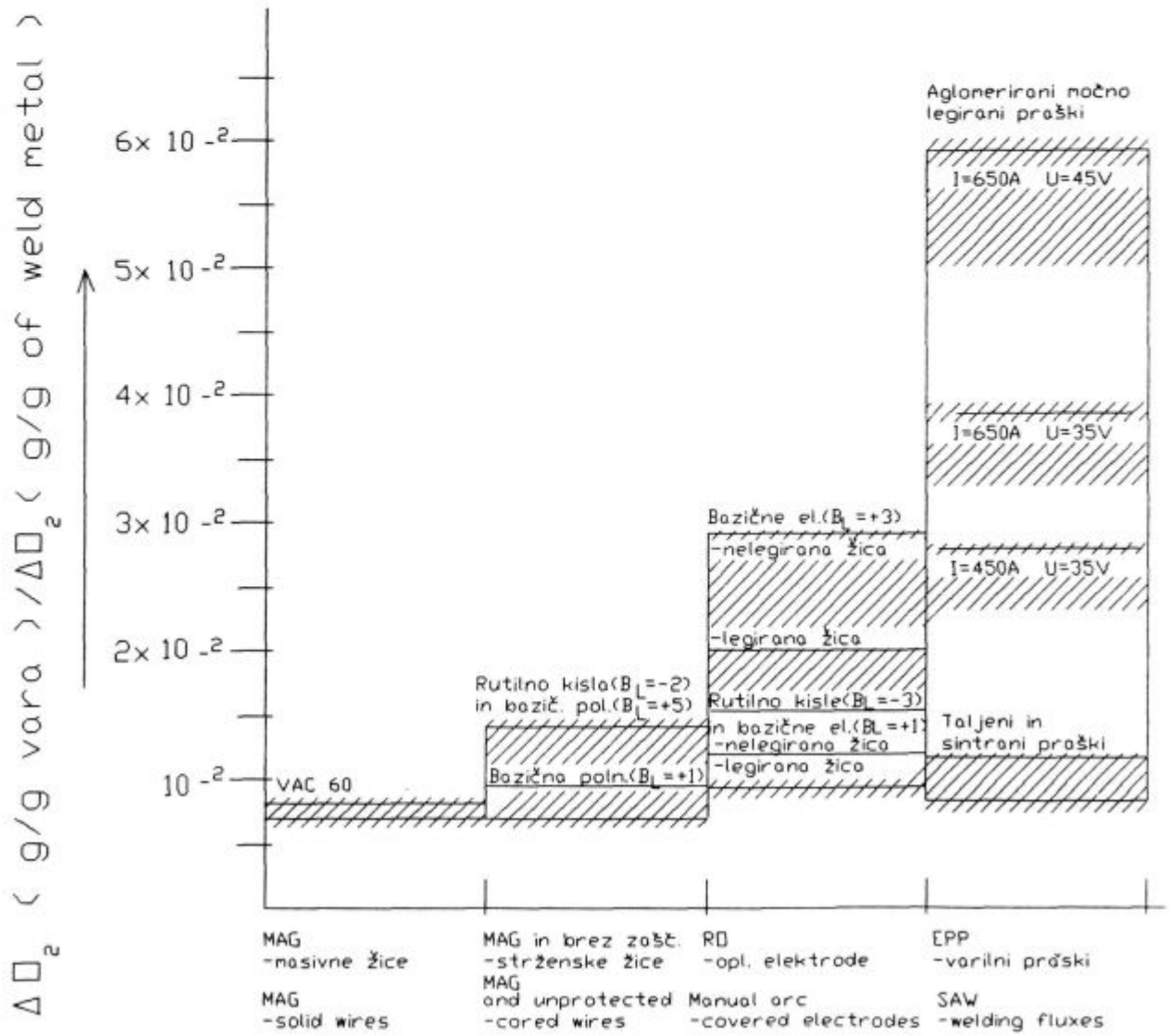
Sestava stržena ter masno razmerje med strženom in cevjo odločilno vplivata na sestavo navara, ki pa je odvisna tudi od dezoksidacijskih procesov v kapljici in talini vara. Oksidacija dezoksidantov in legirnih elementov med varjenjem poteka le s kisikom, ki pride iz plinske faze v talino žlindre in vara, ter kisikom, ki vstopa v reakcije vzpostavljanja navideznega ravnotežja zaradi redukcije varilne žlindre[21-27].

Enačba vzpostavljanja navideznega ravnotežja:

$$a_{[O]} = \frac{a_{(FeO)}}{K_{Fe} \cdot a_{[Fe]}} = \frac{a_{(MnO)}}{K_{Mn} \cdot a_{[Mn]}} = \sqrt{\frac{a_{(SiO_2)}}{K_{Si} \cdot a_{[Si]}}} =$$

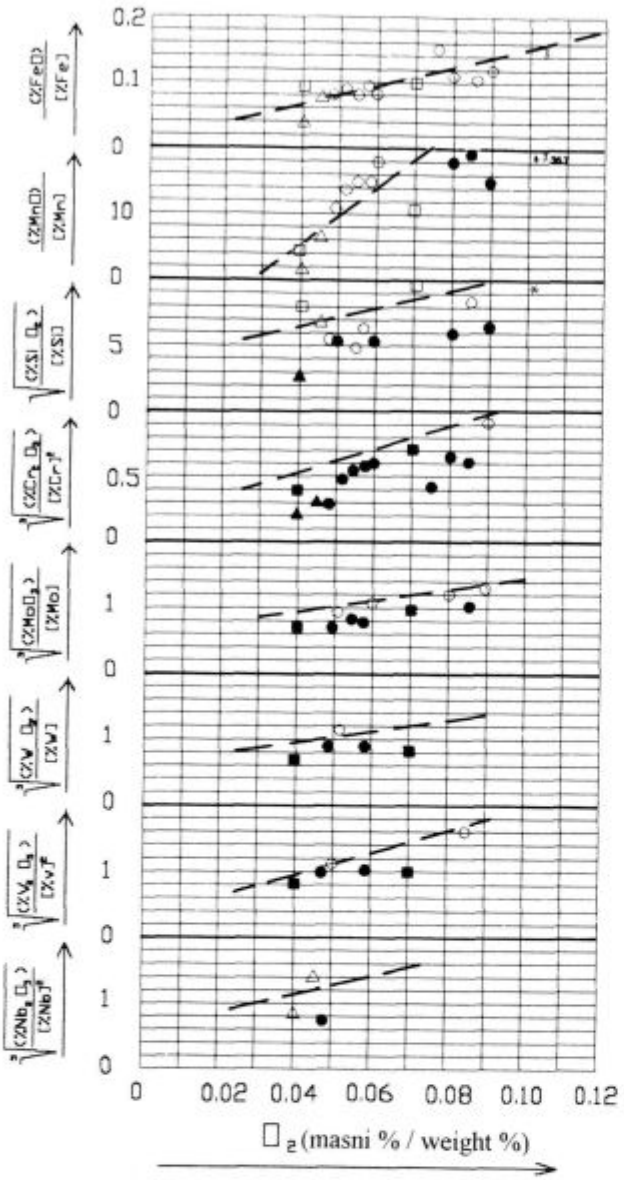
$$= \sqrt[3]{\frac{a_{(Cr_2O_3)}}{K_{Cr} \cdot a^2_{[Cr]}}} = \sqrt[3]{\frac{a_{(MoO_3)}}{K_{Mo} \cdot a_{[Mo]}}} = \sqrt[5]{\frac{a_{(V_2O_5)}}{K_v \cdot a^2_{[V]}}} = \frac{P_{(CO)}}{K_C \cdot a_{[C]}}$$

Vnos kisika "ΔO_2 (g/g vara)" iz plinske faze in žlindre v var je tesno povezan z velikostjo odtaljenih kapljic (reakcijska površina) ter s količino in bazičnostjo varilne žlindre **(slika 1)**.



Slika 1: Diagram vnosa kisika "ΔO_2 (g/g vara)" pri obločnih postopkih varjenja

Figure 1: Diagram of the oxygen input "ΔO_2 (g/g of weld metal)" in arc welding processes



Slika 2: Diagrami porazdelitve elementov med žlindro in varom pri obločnih postopkih varjenja
x* MAG; masivna žica (VAC 60)
o• MAG; strženske žice
ΔA Ročno obločno; oplaščene elektrode
□■ EPP; varilni praški
(*•A■; močna dezoksidacija - legiranje)

Figure 2: Distribution diagrams of elements between the slag and the weld metal in arc welding processes
x* MAG; solid wire (VAC 60)
o• MAG; cored wires
ΔA Manual arc; covered electrodes
□■ SAW; welding fluxes
(*•A■; strong deoxydation - alloying)

Na osnovi podatkov o vnosu kisika "ΔO_2 (g/g vara)" in porazdelitvi elementov med žlindro in varom (**slika 2**), ki temelji na reakcijah vzpostavljanja navideznega ravnotežja, lahko vnaprej ocenimo sestavo navara pri izbrani sestavi stržena in masnem deležu stržena v strženski žici.

Stržen sestavljajo mineralne in kovinske komponente. Enakomerno sestavo zagotovimo le, če fino zmlete komponente stržena dobro premešamo in granuliramo. Pri približno enaki velikosti zrn bo potekalo polnjenje cevi brez težav - ne bo prišlo do zbijanja granulata v cevi. Poroznost granulata in stržena pa je takoj po polnjenju cevi razmeroma velika (okoli 40%).

Pri cevastih strženskih žicah (npr.: FILTUB DUR 16; strženska žica za navarjanje SŽ-ŽJ, FI PROM - Elektrode, Jesenice) je zaradi poroznosti granulata in stržena po polnjenju cevi masni delež stržena le 12 do 13 odstoten, čeprav je delež površine notranjega prereza izbranih cevi;

$$S = \frac{\pi(r-2{,}5)^2}{\pi r^2} \cdot 100 = 38\%$$

(dimenzije cevi: ϕ 13 mm, debelina stene cevi ca. 2,5 mm).

Sestavo čistega vara in nastajajoče varilne žlindre izračunamo (oz. ocenimo) po naslednjih enačbah:

$G_{M.K}$ = Σ mineralnih komponent (kalcit, jedavec, rutil, volastonit....vodno steklo)

$G_{kov.}$ = Σ kovinskih komponent (cev; kovine, zlitine, karbidi....grafit)

$$G_{žl} = G_{M.K} + \Sigma \Delta G_{Me_xO_y} = \frac{G_{M.K.} \cdot 100}{100 - \Sigma \Delta \%Me_xO_y}$$

$$G_v = G_{kov.} - \Sigma \Delta G_{Me} = G_{kov.} \cdot \eta$$

$$\text{Sestava vara: } \%\,Me = \frac{\Delta G_{Me} \cdot 100}{G_v}$$

$$\text{Sestava žlindre: } \%\,Me_xO_y = \frac{\Delta G_{Me_xO_y} \cdot 100}{G_{žl}}$$

Legenda oznak:

$\Delta G_{Me_xO_y}$, $\Delta \%Me_xO_y$, $\%Me_xO_y$ in $M_{Me_xO_y}$ - sprememba mase in deleža izbranega oksida ter delež in molekularna masa izbranega oksida v žlindri

ΔG_{Me} in %Me - sprememba mase in delež izbranega elementa v čistem varu

$G_{M.K.}$, $G_{kov.}$, $G_{žl}$ in G_v - mase mineralnih in kovinskih komponent strženske žice ter nastajajoče varilne žlindre in čistega vara

η - izkoristek varjenja ($\eta = \frac{G_v}{g_{kov.}}$)

Opomba:

Izračunani "vnosi kisika" ΔO_2 (g/g vara) ter razmerja med vsebnostjo oksidov v žlindri in legirnih elementov v varu, to je "porazdelitev elementov"

Tabela 1: Kemijske sestave čistih varov in varilnih žlinder ter vnosi kisika "ΔO_2 (g/gvara) za navarjanje s strženskimi žicami iz varjenih nelegiranih cevi

Cev ϕ 13 mm	Sestava vara							Sestava žlindre						GžI/Gv Δ02*	
Oznaka žice - legirni dodatki	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Mo	%W	%V(Ti)	%Si02	%Ca0	%Fe0	%Mn0	%Cr203	%V205 (Ti02)	(g/gvara)	
I. (12 do 13 mas. % stržena)															
FC DUR 600 - ferozlitine	0,25	0,5	1,4	3,7	0,4	-	-	21	13	11	28	5	-	5,5	71/102
FC DUR 600 - kovine in karbidi	0,45	0,6	1,6	5,5	0,6	-	-	18	13	10	18	8	-	5,0	62/120
II. (19 do 22 mas. % stržena)															
FC DUR 600 - ferozlitine	0,63	0,4	1,7	7,3	1,0	-	0,6	12	11	9	32	12	3	6,6	72/150
FC DUR 56TC - kovine in karbidi	1,60	0,3	1,3	7,0	1,4	-	3,9Ti	8	10	7	19	7	27 (Ti02)	6,2	90/170
Utop Mo 6 - ferozlitine	0,53	1,1	0,5	7,8	2,0	0,6	1,2	34	20	7	7	7	3	4,4	87/160
III. (22 do 27 mas. % stržena)															
BRM 2 - ferozlitine in karbidi	0,88	0,7	0,4	5,0	4,5	5,6	1,8	32	19	7	6	5	4	5,2	81/160
Fluxodur 62 (Abradur 58)**	3,8	-	0,2	36,3	-	-	-	-	-	9	-	91	-	2,7	84/200

* - Prva številka prikazuje intenzivnost dezoksidacije brez upoštevanja ogljika, druga pa celotno vezanje oz. vnos kisika "ΔO_2 (g/g vara)"

** - Polnjenje cevi s Cr - karbidom. Ker ne pripravljamo granul, je masni delež stržena kar 42%. Nastaja pa težko taljiva žlindra (oz. produkt dezoksidacije), ki je vzrok vključkom v navaru.

Tabela 2: Ferita jekla (trakovi), primerna za izdelavo varjenih cevi za posebne strženske žice[28]

Oznaka jekla	% C	% Si	% Mn	% Cr	% Ti
a) Superferitno jeklo (x1 Cr 17)	0,01			18	
b) Feritni jekli:					
ACROM 1 extra (x 6 Cr 17)	pod 0,08	1,0	1,0	16-18	
ACROM 10 extra	pod 0,12	1,0	1,0	23-26	0,3-0,5

Tabela 3: Kemijska sestava čistega vara in varilne žlindre ter vnos kisika "ΔO_2 (g/gvara)" za navarjanje s strženske žico iz varjene legirane cevi kvalitete "ACROM 10 extra"

Cev ϕ 13 mm	Sestava vara							Sestava žlindre						GžI/Gv Δ02*	
Oznaka žice - legirni dodatki	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Mo	%W	%V(Ti)	%Si02	%Ca0	%Fe0	%Mn0	%Cr203	%V205 (Ti02)	(g/gvara)	
III. (22 mas. % stržena)															
FC DUR 64 (Abradur 66)	4,9	0,7	21,0	5,8	2,0	0,9	5,5	23	12	5	12	2	6	5,1	83/160

Tabela 4: Nikljeve zlitine (trakovi), zanimive za izdelavo varjenih cevi za posebne strženske žice[29]

Oznaka Ni - zlitine	% C	% Cr	% Co	% Mo	% W	% Ti	% Al	% Nb	% Fe
Nimonic C.263	0,06	20,0	20,0	5,8		2,2	0,45		0,7
Inconel X-750	0,04	15,5				2,5	0,70	0,95	7,0
Inconel 600	0,08	15,5							8,0
Hastelloy C	0,08	15,5	2,5	16,0	3,8				5,5
Udimet 500	0,08	18,0	18,5	4,0		2,9	2,9		

$$\sqrt[y]{\frac{(\%Me_xO_y)}{[\%Me]^x}}$$

morajo ustrezati podatkom v diagramih na **slikah 1 in 2**.

V **tabeli 1** so podane kemične sestave čistih varov in varilnih žlinder za strženske žice, ki jih izdelamo iz nelegiranih cevi (0,06% C; 0,03% Si in 0,3 Mn) premera ϕ 13 mm z debelino stene:

I. -2,5 mm (S = 38%, masni delež stržena = 12 do 13%)

II. -1,9 mm (S = 50%, masni delež stržena = 19 do 22%) in

III. -1,6 mm (S = 57%, masni delež stržena = 22 do 27%).

Iz **tabele 1** je razvidno, da pri izdelavi strženskih žic za navarjanje iz varjenih nelegiranih cevi ϕ 13 mm z debelino stene 2,5 mm lahko maksimalno legiramo navar z 9% legirnih elementov. Če pa uporabimo cevi s tanjšimi stenami (1,9 ali celo 1,6 mm), kar bo vzrok za večje težave pri izdelavi - vlečenje strženske žice do manjših premerov (pod ϕ 1,6 mm) pa lahko legiramo navar že z okoli 15% (debelina stene = 1,9 mm) ali celo z 20 oz. 40% (debelina stene = 1,6 mm) legirnih elementov. Pri uporabi ferozlitin, ki so zaradi nižjih tališč primernejše, bo legiranje navara preko stržena nekoliko nižje (za najmanj 10%), navari pa bodo kvalitetnejši - brez neraztaljenih težko taljivih kovinskih in karbidnih vključkov.

2.2 Uporaba legiranih cevi

Za izdelavo strženskih žic za obrabno odporna navarjanja so zelo zanimive tudi varjene cevi, izdelane iz legiranih feritnih jekel - trakov (**tabela 2**).

Superferitno jeklo ima zelo dobre preoblikovalne lastnosti, kar je zelo pomembno pri vlečenju strženske žice do nižjih presekov (pod ϕ 1,6 mm). Feritno jeklo ACROM 10 extra pa je zanimivo zaradi visokega deleža kroma (25% Cr). Za legiranje navara večinoma zadostuje

že krom iz cevi, preostale legirne elemente pa legiramo v navar preko stržena (**tabela 3**).

Iz **tabele 3** je razvidno, da pri izdelavi strženskih žic za navarjanje iz varjenih legiranih cevi ϕ 13 mm z debelino stene 1,6 mm lahko legiramo v navar preko cevi in stržena preko 40% legirnih elementov. Problematično je edino legiranje visokih vsebnosti ogljika v navar. Z do-

[11] R. Kejžar: Razširjenje perspektive navarjanja močno legiranih nanosov. *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29, 1995, 1-2, 113-116

[12] R. Kejžar: One-layer submerged arc surfacing of high-alloyed claddings with single and multiple electrodes and with alloyed agglomerated powders. *Proceedings of the international conference on the joining of materials*, JOM-6, Helsingør, 1993, 455-463

[13] R. Kejžar: Some results referring to alloying of submerged arc surfacings in multiple electrode welding. *IIW/IIS Madrid 1992*, Doc. 212-813-92 (15 strani)

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 419-424

Mehanske lastnosti spajkanih spojev

Mechanical Properties of Brazed Joints

B. Zorc[1], Institut za varilstvo, Ljubljana
L. Kosec, Oddelek za materiale in metalurgijo, NTF, Univerza v Ljubljani

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Raziskali smo mehanske lastnosti in analizirali mikrostrukturo spajkanih spojev z ogljikovim konstrukcijskim jeklom (spajka L-Ag40Cd), nerjavnim jeklom vrste 18-8 (spajki L-Ag40Cd in L-Ni7), z bakrom in medjo (spajka L-CuP7). Primerjali smo mehanske lastnosti spajkanih spojev in osnovnih materialov, ki so bili izpostavljeni temperaturnemu ciklu spajkanja.

Ključne besede: spajkanje, tehnologija spajkanja, talilo, spajkani spoj, mehanske lastnosti

A study of mechanical properties and an analysis of microstructure of brazed joints with carbon structural steel (brazing filler material: L-Ag40Cd), stainless steel 18-8 (brazing filler metals: L-Ag40Cd and L-Ni7), copper and brass (brazing filler metal: L-CuP7) were made. A comparison of the mechanical properties of the brazed joints and of those of the parent metal subject to thermal cycles during brazing was made.

Key words: brazing, brazing technology, brazing flux, brazed joint, mechanical properties

1 Uvod

Mehanske lastnosti spajkanih spojev so odvisne od različnih parametrov: širine spajkane reže, vrste in mehanskih lastnosti osnovnega materiala in spajke, talila, zaščitne atmosfere, razmer pri spajkanju (temperatura, čas), hrapavosti površine, oblike spoja itd.[1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13]

Zelo pomembna je tudi tehnika spajkanja. Glede na mesto dodane spajke razlikujemo naslednje tehnike[4,8,13,14,15]:

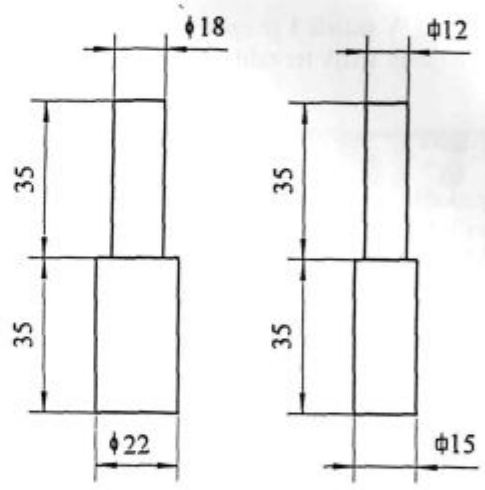
a) z dodatkom spajke na mesto spoja po celotnem stiku (folija, pasta, platiranje)
b) z dodatkom spajke na mesto spoja, vendar le na del stične površine (folija, pasta, žičke, platiranje)
c) z dodatkom spajke ob spoju ali v pripravljene utore (žička, pasta).

Vse tehnike omogočajo dobro zalitje spoja z minimalnimi napakami ali celo brez njih. Namen preizkusov je bil izdelati čimbolj popolne sočelne spajkane spoje, ki naj bi bili primerjalni za to tehnologijo.

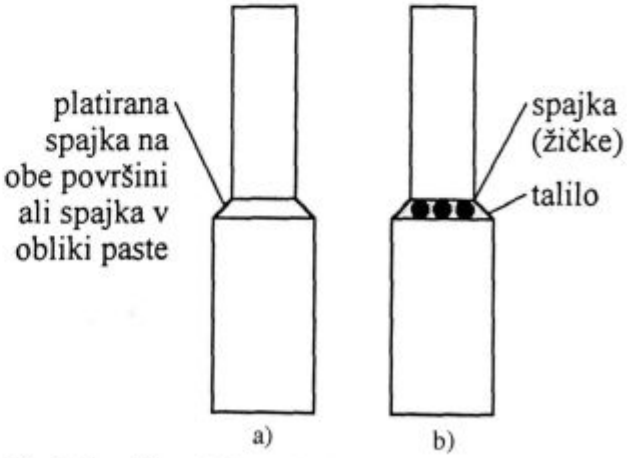
2 Preizkusi

Za preizkuse smo uporabili različne osnovne materiale (elektrolizni baker, med CuZn39Pb2, avstenitno nerjavno jeklo 18 - 8, konstrukcijska jekla z 0,16 in 0,34% ogljika). Vzorci so bili okroglega in kvadratnega preseka. Dimenzije vzorcev so označene na **sliki 1**, uporabljeni tehniki spajkanja pa prikazani na **sliki 2**.

Spajkanci so bili brušeni z vodobrusnim papirjem št. 220 in nato pet minut jedkani v 10% H_2SO_4. Med dva kosa smo dali talilo, pri tehniki b) pa smo žičke spajke postavili prečno na smer brusnih raz. Spajkali smo s plamenom ali v peči z zaščitno mešanico $H_2 + N_2$ in brez kontrole spajkane reže, (reža, odvisna od mase zgornjega



Slika 1: Oblika vzorcev
Figure 1: Forms of brazed test pieces



Slika 2: Uporabljene tehnike spajkanja
Figure 2: Brazing techniques applied

[1] Mag. Borut ZORC
Institut za varilstvo
Ptujska 19, 1000 Ljubljana

Tabela 1: Parametri spajkanja
Table 1: Brazing parameters

Material (Base metals)	**Spajka** (Filler metals)	**Talilo** (Flux)	**Tehnika** (Technique)	**Temperatura spajanja** (Brazing temperature)	**Čas spajkanja**** (Brazing time)
Elektrolizni baker	L-CuP7 (93 % Cu, 7 % P) žica ϕ 2 mm	/	plamensko b	750 °C	10 s
CuZn39Pb2	L-CuP7 žica ϕ 2 mm	F-SH1***	plamensko a in b	750 °C	10 s
Č. 4580	L-Ag40Cd žica 2 mm	F-SH1***	plamensko a in b	680 °C	10 s
	L-Ni7 - pasta (77%Ni, 13%Cr, 10 % P)	/	v peči a	1065 °C	5 min
navadno konstrukcijsko jeklo z 0,16 % in 0,3 % ogljika	L-Ag 40 Cd (40%Ag, 19%Cu, 21% Zn, 20%Cd) žica ϕ 2 mm	F-SH1	plamensko a in b	680 °C	10 s

** čas od stalitve spajke do prenehanja ogrevanja oziroma prehod skozi ogrevno komoro (the time between melting-down of brazing filler metal and termination of heating)
*** uporabljeni talili (fluxes applied): Institut za varilstvo in Degussa h special

dela vzorca). V **tabeli 1** je spisek spajkalnih parametrov in uporabljenih spajk ter talil.

3 Preiskave

Preiskali smo metalografske značilnosti spojev, natezno trdnost in žilavost osnovnega materiala ter spojev. Makroskopsko smo pregledali tudi prelomne površine spojev z namenom, da bi ugotovili obseg zalitja.

3.1 Metalografska preiskava spojev

Nekateri značilni spoji so prikazani na **sliki 3**. Najširše reže so bile dobljene pri spajkanju bakra in medi s spajko L-CuP7, znatno ožje pa pri spajkanju jekla s srebrovo in nikljevo spajko.

Mikrostruktura spoja se pri spajkanju bakra in medi z L-CuP7 posebej ne razlikuje. Le-ta je iz evtektika (α_{Cu} + Cu_3P), ki je prikazan na fotografijah v sivi barvi, in zmesnih kristalov na osnovi bakra α_{Cu} (bolj ali manj okrogla bela polja). Trdna raztopina α_{Cu} je tudi na osnovnem materialu v obliki zveznega pasu, le v bakru je opaziti penetracijo spajke po kristalnih mejah.

Podoben je tudi spoj nerjavnega jekla z L-Ni7. Trdna raztopina na osnovi niklja α_{Ni} je izločena v mestoma prekinjenem valovitem pasu na osnovnem materialu. Spoj je sestavljen iz zmesnih kristalov na osnovi niklja α_{Ni} in evtektika (α_{Ni} + Ni_3P). Po mejah osnovnega materiala pa je prednostna difuzija nekaterih sestavin spajke.

Mikrostruktura spojev pri konstrukcijskem in nerjavnem jeklu, izdelanih s spajko L-Ag40Cd, je zelo podobna. Dendriti, ki so trdna raztopina pretežno cinka v bakru, so obdani z evtektikom, ki ga tvorita fazi, bogati z bakrom in cinkom ter srebrom in kadmijem[16]. Trdna raztopina baker - cink je predvsem ob meji z osnovo. Penetracije spajke ali difuzije posameznih elementov iz spajke v osnovo ni opaziti.

3.2 Mehanske lastnosti

Merili smo natezno trdnost in žilavost osnovnega materiala in spajkanih spojev. Osnovni material je doživel enak temperturni ciklus kot spoji.

Žilavost osnovnega materiala smo preizkušali pri preizkušancih z V-zarezo, spajkane spoje pa brez nje. Preizkušanci za natezni preizkus so bili izdelani iz kombinacije jekel z 0,16% ogljika in jekla z 0,34% ogljika, žilavostni preizkušanci pa iz jekla z 0,16% ogljika.

Mehanske lastnosti smo merili na treh paralelah.

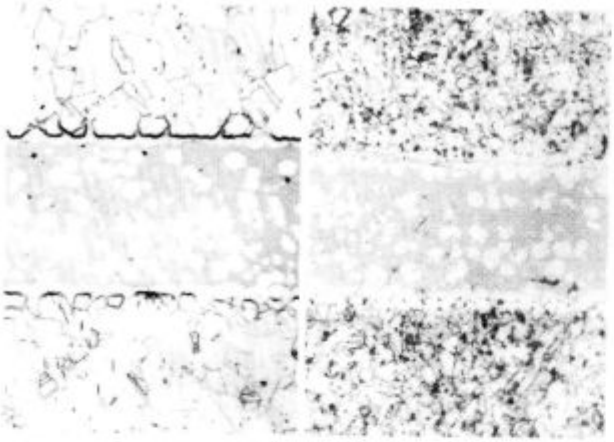
Pri elektroliznem bakru smo dobili enake vrednosti za natezno trdnost in raztezek osnovnega materiala in spajkanih vzorcev. Vzrok za to je pretrganje spajkanih vzorcev v bakru.

Preizkušanci drugih so se pretrgali v spoju. Prelom žilavostnih epruvet je potekal po spoju. To kažejo tudi zelo majhne žilavosti v primerjavi z osnovnim materialom.

Natezna trdnost osnovnega materiala se je po spajkanju zmanjšala, povečala pa sta se raztezek in žilavost.

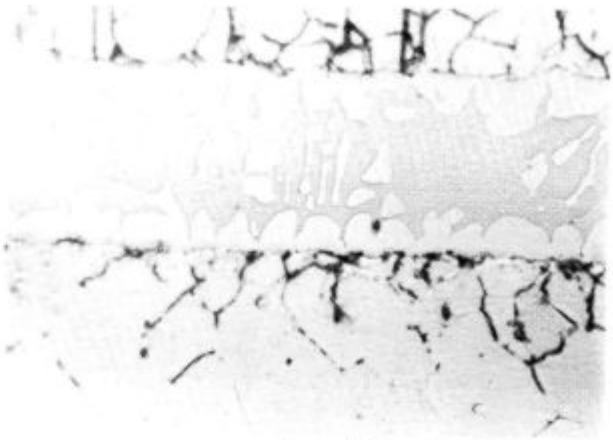
Spajkanje medi z L-CuP7 in nerjavnega jekla vrste 18-8 s srebrovo spajko kažejo, da je talilo Degussa h special boljše od talila Instituta za varilstvo.

Že med samim delom je bilo talilo Degussa h special bolj tekoče, kar je omogočilo že pri uporabi tehnike b kvalitetne spoje brez napak ali z malo njih. Podobne natezne trdnosti so bile pri talilu Instituta za varilstvo dobljene s predhodnim platiranjem spajkalnih površin s spajko. To dokazuje, da je to talilo dobro razkrojilo



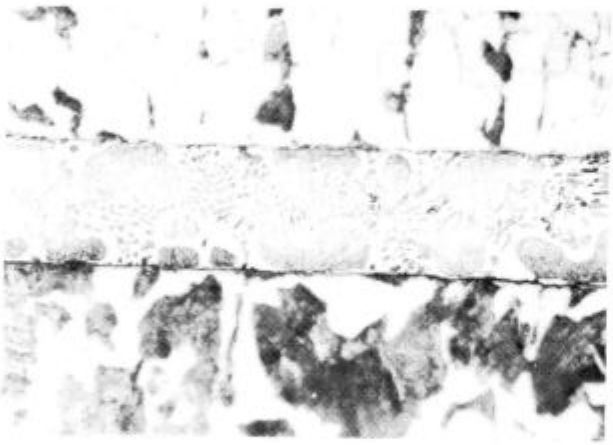
Pov. (Magn.): 100 x Pov. (Magn.): 100 x

osnova: Cu | CuZn39Pb2
base metal: Cu | CuZn39Pb2
spajka (brazing alloy): L-CuP7

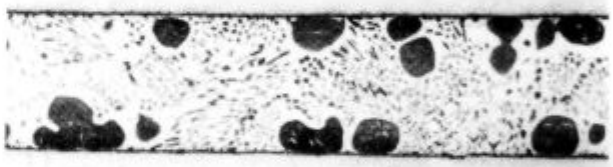


Pov. (Magn.): 400 x

osnova: Č. 4580
base metal: X5CrNi18 9
spajka (brazing alloy):L-Ni7



Pov. (Magn.): 400 x
osnova: jeklo z 0,16 % C in 0,34 % C
base metal :structural steel (0,16 and 0,34 % C)
spajka (brazing alloy): L-Ag40Cd



Pov. (Magn.): 400 x
osnova: Č. 4580
base metal: X5CrNi18 9
spajka (brazing alloy):L-Ag40Cd

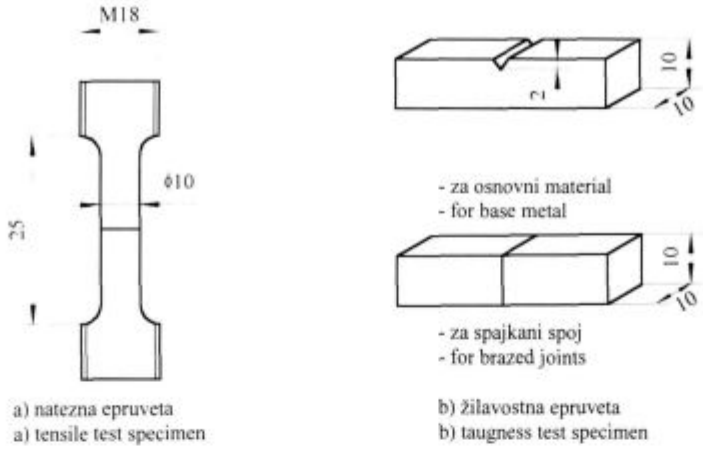
Slika 3: Mikrostrukture spojev
Figure 3: Microstructures of brazed joints

površinske kromove okside, vendar prepočasi za tehniko spajkanja b. Zaradi večje viskoznosti talila ga spajka pri hitrem zoženju reže po stalitvi (masa vzorca) ni mogla izriniti iz nje. Zato je ostalo več nezalitih mest. Če bi režo kontrolirali z distančniki, bi po vsej verjetnosti dobili podobne mehanske lastnosti. Očitno je, da potrebuje institutsko talilo širšo režo v primerjavi z Degussa h special.

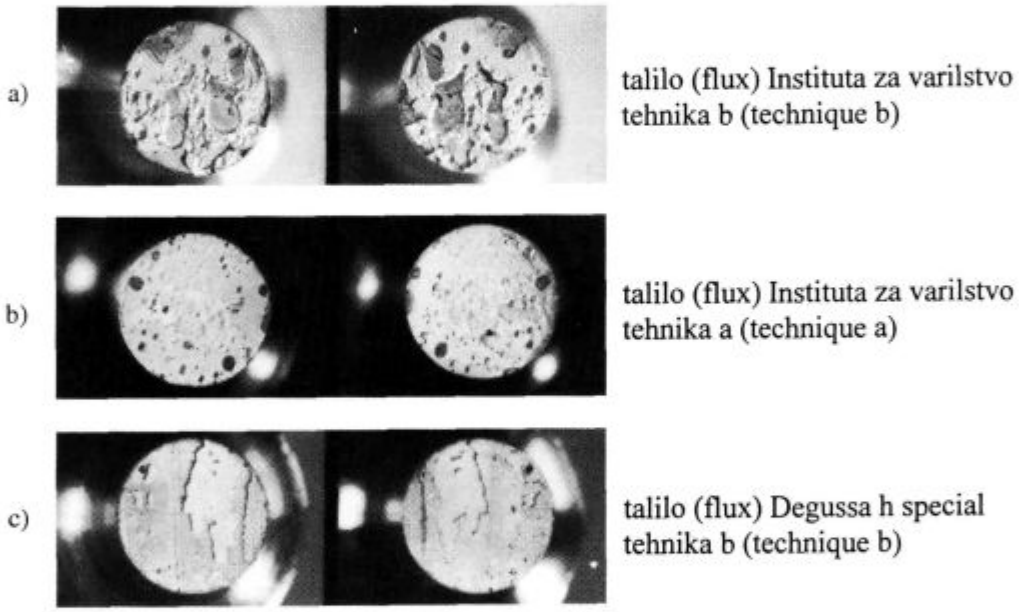
Žilavosti spojev iz predhodno platiranih spajkancev so bile malo večje. Verjetno pa bi pri večjem številu vzorcev obeh vrst prišli do podobne povprečne vrednosti. Najslabše mehanske lastnosti so imeli spoji z L-Ni7, ki je zelo krhka.

Pri ogljikovem jeklu so bile podobne trdnosti neodvisne od tehnike spajkanja. Institutsko talilo je bilo dovolj kvalitetno (agresivno), da je hitro reagiralo s površinskimi oksidi. Omogočilo je dobro oprijemljivost in tekočnost spajke tudi v ozki reži, ki se je pojavila po stalitvi spajke in pritisku zaradi lastne mase vzorca.

Na prelomih preizkušancev za natezni preizkus so tri značilne oblike. **Slika 5 a)** prikazuje spajkani spoj z večjim številom napak (nezalita mesta, poroznost).



Slika 4: Dimenzije in oblika epruvet
Figure 4: Dimensions and shape of test specimens



Slika 5: Prelomne površine spajkanih spojev s srebrovo spajko na nerjavnem jeklu
Figure 5: Fracture surfaces of brazed joints on stainless steel made with silver filler metal

Takšne površine so nastale pri spajkanju nerjavnega jekla in medi pri tehniki b) ob uporabi institutskega talila. To je razlog za slabše mehanske lastnosti spojev. Prelom poteka po sredini spajke.

Slika 5 b) nam kaže značilno prelomno površino spajkanega spoja s predhodno platiranima stičnima površinama s spajko. Vidna je poroznost. Take površine so nastale na ogljikovem in nerjavnem jeklu s srebrovo spajko pri tehniki spajkanja a, na nerjavnem jeklu z L-Ni7 in pri spajkanju bakra z L-CuP7. Drobna poroznost ima zelo majhen vpliv na mehanske lastnosti. Prelom poteka po sredini spajke.

Slika 5 c) prikazuje prelomno površino, ki je značilna za spajkanje medi z L-CuP7, ter nerjavnega in ogljikovega jekla s srebrovo spajko in tehniko b z ustreznim talilom. Spoj ima zelo malo vidnih napak, prelom pa se širi pretežno na mejni površini z osnovo (vidne so brusne raze). V tem primeru je popustila adhezijska vez. Kljub različnim prelomnim površinam **(sliki 5 b in 5 c)** so bile mehanske lastnosti spojev, kjer sta bili preizkušeni obe tehniki, zelo podobne.

4 Sklep

Rezultati preiskav so pokazali, da spajkalni ciklus vpliva na mehanske lastnosti preizkušanih osnovnih materialov, tako da se zmanjša natezna trdnost, povečata pa raztezek in žilavost.

Tabela 2: Mehanske lastnosti
Table 2: Mechanical properties

Material (Base metals)	**Spajka in talilo** (Filler metals, Flux)	**Tehnika spajkanja** (Brazing tehnique)	**Natezna trdnost** (Tensile strength) **(N/mm²)**	**Raztezek** (Elongation) **(%)**	**Žilavost** (Impact strength) **(J/cm²)**	**Opombe** (Remarks)
elektrolizni	/	/	294; 295; 295	24,5; 24,7; 27,4	102; 102; 103	dobavljeno stanje
baker	/	/	223; 230; 232	41; 41; 43	170; 172; 173	simulacija spajkanja
	L-CuP7 brez talila	plamensko b	223; 230; 232	41; 41; 43	3,8; 3,8; 3,6	spajkani spoj
	/	/	447; 447; 449	21,6; 22; 22	9,45; 10,4; 10,8	dobavljeno stanje
CuZn39Pb2	/	/	419; 423; 425	28,4; 30,7; 31	26; 27; 30	simulacija spajkanja
	L-CuP7 F-SH1*	plamensko b	150; 167; 197	/	1,1; 1,4; 1,7	spajkani spoj
	L-CuP7 F-SH1**	plamensko b	208; 213; 223	/	2,2; 2,2; 2,4	spajkani spoj
	/	/	650; 653; 662	40; 41; 42	259; 268; 273	dobavljeno stanje
	/	/	635; 640; 643	46; 48; 50	292; 311; 326	simulacija spajkanja
	L-Ag 40 Cd F-SH1*	plamensko b	133; 164; 214	/	1,3; 1,3; 1,4	spajkani spoj
Č. 4580	L-Ag40 Cd F-SH1*	plamensko a (platirano)	354; 358; 386	/	4,3; 4,3; 6,1	spajkani spoj
	L-Ag40 Cd F-SH1**					
	plamensko b	/	332; 378; 409	/	3,6; 3,7; 3,8	spajkani spoj
		/	587; 600; 611	52; 53; 53	317; 320; 331	simulacija spajkanja v peči
	L-Ni7 atm. (H2N2)	peč a	110; 121; 128	/	/***	spajkani spoj
Jeklo	/	/	646; 662; 662	20; 22; 22,4	215; 218; 219	dostavljeno stanje
(0,16 % C)	/	/	573; 580; 586	26,5; 28, 30	259; 260; 268	simulacija spajkanja
Jeklo	/	/	755, 764, 770	14; 15,8; 16,6	/	dostavljeno stanje
(0,34 % C)	/	/	673; 675; 680	24,5; 26,5, 26,8	/	simulacija spajkanja
Jeklo	L-Ag40Cd F-SH1*	plamensko b	462; 528; 534	/	/	spajkani spoj
(0,16 %C/0,34%C)	L-Ag40Cd F-SH1*	plamensko a (platirano)	404; 522; 526	/	/	spajkani spoj
Jeklo	L-Ag40Cd F-SH1*	plamensko b	/	/	5,9; 6,1; 8,5;	spajkani spoj
0,1 % C	L-Ag40Cd F-SH1*	plamensko a (platirano)	/	/	6,6; 6,8; 8,1	spajkani spoj

* talilo, izdelek Instituta za varilstov (flux, made by Institut za varilstvo)
** talilo Degussa h special (flux, Degussa h Special)
*** vzorci razpadli že med izdelavo na stružnici (failure of the brazed joints during machining)

Tehnika spajkanja ima lahko odločilno vlogo na kvaliteto in mehanske lastnosti spajkanih spojev, njena izbira pa je odvisna predvsem od talila, kar dokazuje spajkanje medi in nerjavnega jekla z različnimi talili.

Žilavosti spajkanih spojev so zelo slabe, kljub temu da so srebrove spajke duktilne. Spoji imajo, ne glede na spajko, zelo slabo odpornost proti širjenju razpoke.

Spajkani spoji redko dosegajo trdnost osnovnega materiala: vzorci največkrat počijo po spoju (izjema je npr. baker, spajkan s spajko L-CuP7). Od preizkušenih spajk ima L-Ni7 slabe mehanske lastnosti kljub difuzijskemu spoju. Primerjava s srebrovimi spajkami (adhezijski spoj) pa kaže, da difuzijska povezava spajke z osnovo ni merilo za dobre mehanske lastnosti spajkanih spojev.

5 Literatura

[1] H. Manko: *Solders and Soldering*, Mc Graw-Hill New York, 1992

[2] N. Bredzs: Investigation of factors determining the tensile strength of brazed joints. *Welding Journal*, 33, 1954, 11, 545s-563s

[3] J. Colbus et al.: Notes on the strength of brazed joints. *Welding Journal*, 41, 1962, 9, 413s-919s

[4] Brazing Manual. American Welding Society, 1963

[5] Y. Suezawa: Effects of roughness on the soldered joint strength. *Transactions of the Japan Welding Society*, 5, 1974, 2, 52-61

[6] Y. Suezawa: Investigation of roughness effects on the tensile strength of brazed joint. *Transactions of the Japan Welding Society*, 3, 1972, 2, 17-25

[7] Y. Suezawa: Relation between roughness and impact strength of brazed joint. *Transactions of the Japan Welding Society*, 7, 1976, 1, 9-17

[8] G. Humpston, D. M. Jacobson: *Principles of soldering and brazing*, ASM International, 1993
[9] J. D. Boughton, M. H. Sloboda: Embrittling effects of trace quantities of aluminium and phosphorus on joints brazed in steels. *Welding and Metal Fabrication*, 38, 1970, 8, 335-340
[10] L. Steinhauser, V. Knott: Löten von Titanlegirungen in Triebwerksbau. DVS Verlag, Düsseldorf, *DVS-Berichte*, Band 125, 1989, 25-29
[11] D. S. Duvall et al: TLP bonding: a new method for joining heat resistant alloys. *Welding Journal*, 58, 1974, 4, 203-214
[12] E. E. Schillinger, H. J. Addison, j.r.: Effect of fluxes on steel joints brazed with silver base filler metal; *Welding Journal*, 1976, 10, 302s-308s
[13] *Welding Handbook*, section 3B: Welding, cutting and related processes. AWS, 1971
[14] G. Sheward: *High temperature brazing in controlled atmospheres*. Pergamon Press, 1985, 18-19
[15] P. Zaremba: *Hart- und Hochtemperaturlöten*, DVS Verlag, Düsseldorf, 1988, 63-65 in 79-81
[16] Kawakatsu: Corrosion of B-Ag brazed joints in stainless steel. *Welding Journal*, 52, 1973, 6, 233s-239s

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 425-430

Armirani spajkani spoji povečane žilavosti

Reinforced Brazed Joints with Elevated Toughness

B. Zorc[1], Institut za varilstvo, Ljubljana
L. Kosec, Oddelek za materiale in metalurgijo, NTF, Univerza v Ljubljani

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Predlagan in dokazan je način izboljšanja mehanskih lastnosti spajkanih spojev z armiranjem. V teh spojih je povečana odpornost proti širjenju razpok ter udarna žilavost. Opisali smo dva načina trdne povezave armature in osnove. Z osnovo nepovezana ali slabo spojena armatura ne izboljša žilavosti spoja. Spoj z dobro povezano armaturo in osnovo pa ima veliko žilavost.

Ključne besede: spajkani spoj, armatura, nepovezana armatura in osnova, povezana armatura in osnova, mehanske lastnosti

A mechanism of improvement of mechanical properties, of brazed joints by reinforcing is presented and confirmed. In all joints increased crack propagation resistance and toughness are observed. Two alternative ways of good joining of the armour and the base metal are described. An unconnected or weakly connected armour has practically no influence, while an appropriately joined armour and base metal in a joint show high toughness values of brazed joints.

Key words: brazed joint, armour, unconnected armour and base metal, joined armor and base metal, mechanical properties

1 Uvod

Armiranje spajkanih spojev je znano že iz tridesetih let, ko pojma armiranje in kompozit v svojem današnjem pomenu nista bila poznana. Večina literaturnih virov ga opisuje v zvezi s spajanjem kermetov ali keramike s kovinami ali pri spajanju keramike.

Največkrat je bil uporabljen vmesni ploščati vložek[1,2,3,4,5,6] iz duktilnih kovin (baker, nikelj, srebro) ali iz kovin z majhno temperaturno razteznostjo (volfram, molibden). Vsaka vrsta kovin na svoj način zmanjša zaostale napetosti v spoju in nastanek napak, ki so posledica razlik v temperaturni razteznosti sestavin spajkanega spoja. Za zgoraj opisane namene so se uporabljale še različne valovite folije, mrežice in satovja[1,2,7,8].

To so značilne oblike togih in povezanih armatur, medtem ko sta pri ploščatem vložku dva spajkana spoja z vsemi značilnimi slabostmi spojev (slaba žilavost, slaba odpornost proti začetku in širjenju razpoke). Uporabljali so tudi kompozitne spajke s kovinskimi delci[7,8] in vlakni ogljika[9,10,11].

Mehanske lastnosti armirane spajke slede kompozitnemu mehanizmu reagiranja na zunanje obremenitve.

Po dosedaj znanih mehanskih lastnosti spajkanih spojev karbidnih trdin in jekel se kompozitne lastnosti spajke prenašajo tudi v spoj[7,8]. Pri spajkanju z medjo je bilo ugotovljeno skoraj dvakratno povečanje strižne trdnosti in raztezkov v primerjavi s klasično spajkanimi spoji. Ugotovljen je bil tudi vpliv trdnosti materiala armature. Tako je npr. uporaba mreže iz nerjavnega avstenitnega jekla zvečala strižno trdnost z medjo narejenega spoja za 70% v primerjavi z nearmiranim spajkanim spojem. Uporaba mrež iz malogljičnega jekla ni zboljšala strižne trdnosti spoja, saj je bila trdnost tega jekla enaka ali celo slabša od trdnosti spajke oziroma medi.

Kompozitno spajko so pri kovinskih materialih uporabljali predvsem pri spajkanju v širokih režah (wide gap brazing), kjer so v spajko dodajali kovinski prah[12,13,14,15]. Ta se med spajkanjem ne tali, zato imajo te spajke značilno kompozitno sestavo.

Pri spajkanju jekla z bakrom so uporabljali ploščati kovinski vložek, ki je rabil za nastanek nove faze[16].

Izboljšanje mehanskih lastnosti je bilo odvisno predvsem od obsega medsebojnih reakcij med spajko, delci in osnovo ter vrste dodanega materiala prahu.

2 Razvoj armiranih spajkanih spojev kovina - kovina

O uporabi armature (žice, mreže, valovite folije, satovja) pri spajkanju kovin ni podatkov. Metoda ima realne možnosti za izdelavo spajkanih spojev z načrtovanimi mehanskimi lastnostmi.

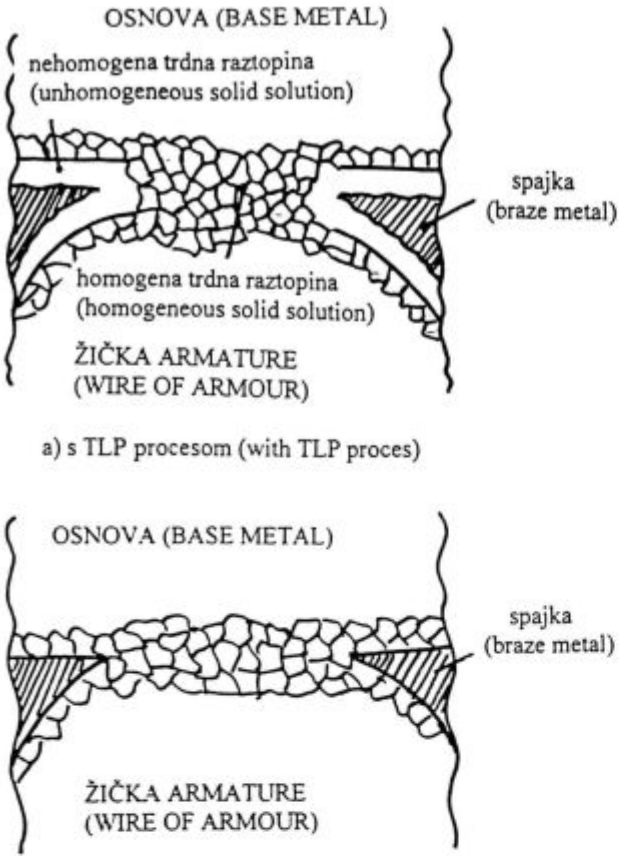
Po znanem načinu armiranja pri spajkanju karbidnih trdin ali keramike s kovino še vedno ostaja problem odpornosti proti nastanku in širjenju razpok v spajkanih spojih. Vzrok temu je vrzel med osnovo in armaturo, v kateri se nahaja spajka, kar razpoki ne otežuje ali preprečuje njenega napredovanja.

Edini pogoj za izboljšanje žilavosti in odpornosti proti širjenju razpoke v armiranem spoju je, da se armatura poveže z osnovo s trdno raztopino oziroma medsebojnim zraščanjem. Ta princip je bil prvič idejno prikazan[17,18] ter preizkušen in dokazan v raziskavi[19]. Nadaljnje raziskave žilavosti tako spajkanih spojev so vzpodbudne.

2.1 Povezave armature z osnovo

Armaturo in osnovo lahko povežemo na dva načina:

[1] Mag. Borut ZORC
Institut za varilstvo
Pujska 19, 1000 Ljubljana



Slika 1: Povezava armature in osnove v spajkanem spoju (shematično)
Figure 1: Joining of armour and base metal in brazed joint (schematically)

- v tekočem - s spremembo evtektika spajke v trdno raztopino
- v trdnem - z difuzijskim varjenjem, kjer spajka pri metalurških reakcijah ni potrebna.

V tekočem povežemo armaturo na način TLP (transient liquid phase), ki temelji na razredčenju evtektične spajke na ključnem elementu (npr. bor, silicij, fosfor pri nikljevih spajkah), ki difundira v osnovo in armaturo. Tekoči evtektik se spreminja v trdno raztopino, ki se vrašča v osnovo in armaturo. Pri tem uporaba sile ni neobhodna, s stiskanjem pa se pospeši.

V trdnem povežemo armaturo in osnovo z difuzijskim varjenjem. Tekoča spajka pri tem ne sodeluje, rabi pa kot zaščita pred oksidacijo in kot polnitev prostora med segmenti armature. Spajka je do osnove in armature inertna, zato jo je potrebno odstraniti iz dela med armaturo in osnovo. Če ne, difuzijsko varjenje osnove in armature ni mogoče. To pomeni, da je potrebna dovolj velike pritisna sila med spajkanjem, kar omogoči dober kontakt osnove in armature.

Na **sliki 1** sta prikazani povezavi osnove in armature iz enakega ali sorodnega materiala.

Razlika med obema načinoma je v tem, da je pri povezavi s procesom TLP na osnovi in armaturi pas trdne raztopine, ki nastaja zaradi difuzije ključnega elementa iz spajke v osnovo in armaturo. Ta poveže obe komponenti.

Ker pri difuzijskem zvarjanju spajka ne sodeluje, tega pasu novo nastale trdne raztopine, ki bi povezal obe komponenti, ni. Tu je deformacija ene od sestavin nujna. Zato je pri povezavi pomembna kombinacija difuzije ter poprave z rekristalizacijo.

3 Preizkusi

Preizkusili smo naslednje materiale:

- konstrukcijsko ogljikovo jeklo (armatura: maloogljično jeklo C < 0,1%, patentirana žica, avstenitno nerjavno jeklo vrste 18-8, spajka L-Ag40Cd)
- avstenitno nerjavno jeklo 18-8 (armatura: nerjavno jeklo 18-8, spajka L-Ag40Cd, L-Ni7)
- baker (armatura: baker, nerjavno jeklo 18-8, nerjavno jeklo 18-8 z galvanskim nanosom bakra, nerjavno jeklo 18-8 z galvanskim in naknadno žarjenim nanosom bakra; spajka L-CuP7)
- med CuZn39Pb2 (armatura: kot pri bakru).

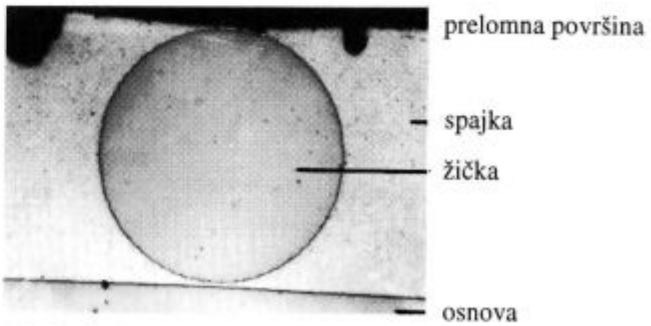
Spajkali smo s plamenskim postopkom, razen v primeru spajke L-Ni7, kjer smo spajkali v peči v zaščiti vodika in dušika.

Žilavost spojev smo merili na epruvetah dimenzij 10 x 10 x 55 mm brez zareze.

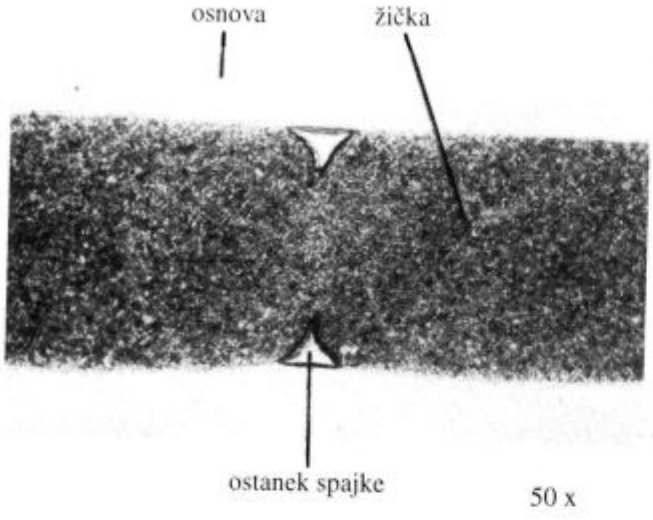
4 Rezultati in diskusija

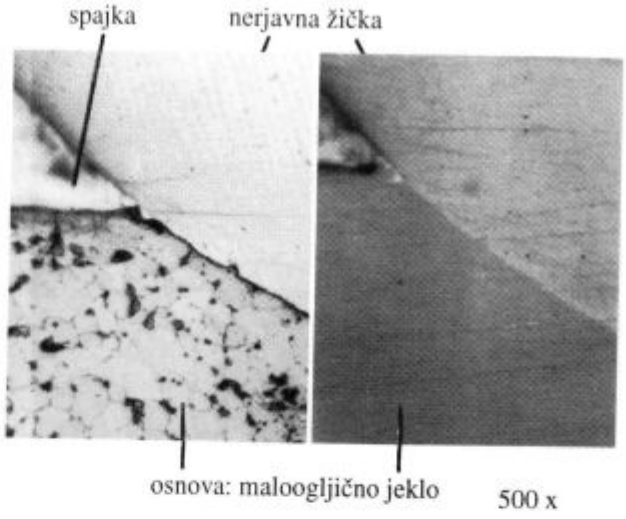
4.1 Armirani spajkani spoji brez povezave osnove in armature

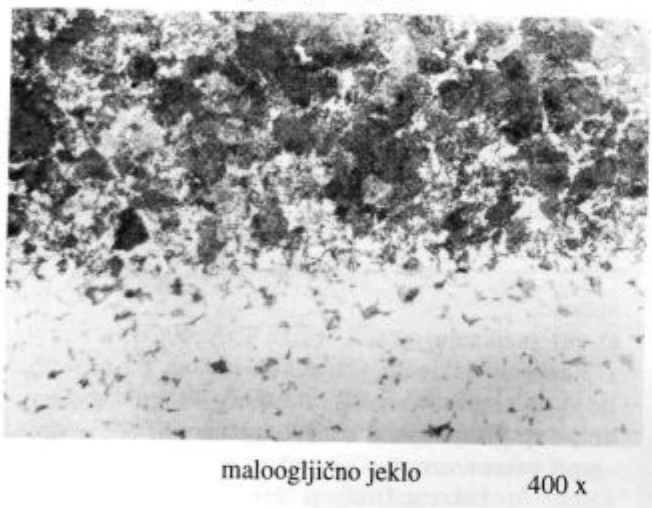
Na **sliki 2** je prikazan prečni prerez na prelomno površino spajkanega spoja na ogljikovem jeklu, izdelanem s spajko L-Ag40Cd in armaturo iz patentirane



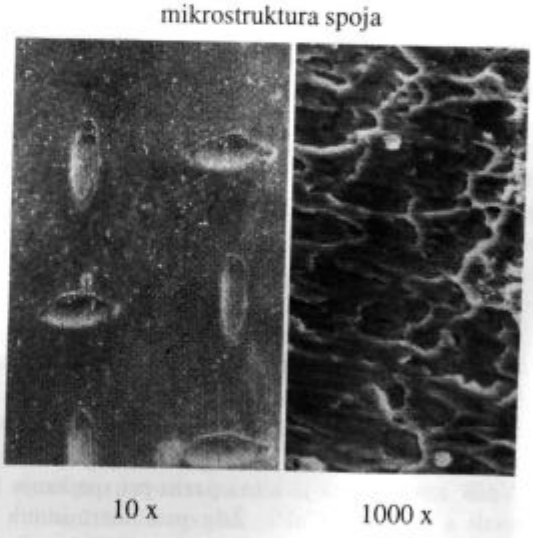
Slika 2: Spoj maloogljičnega jekla z armaturo iz patentirane žice in spajke L-Ag40Cd. Prečni prerez čez prelom žilavostnega preizkušanca (pov. 50 x)
Figure 2: A joint consisting of low-carbon steel, the armour made of patented wire, and brazing filler material L-Ag40Cd. Fracture cross-section of notched test bar (magn. 50 x)







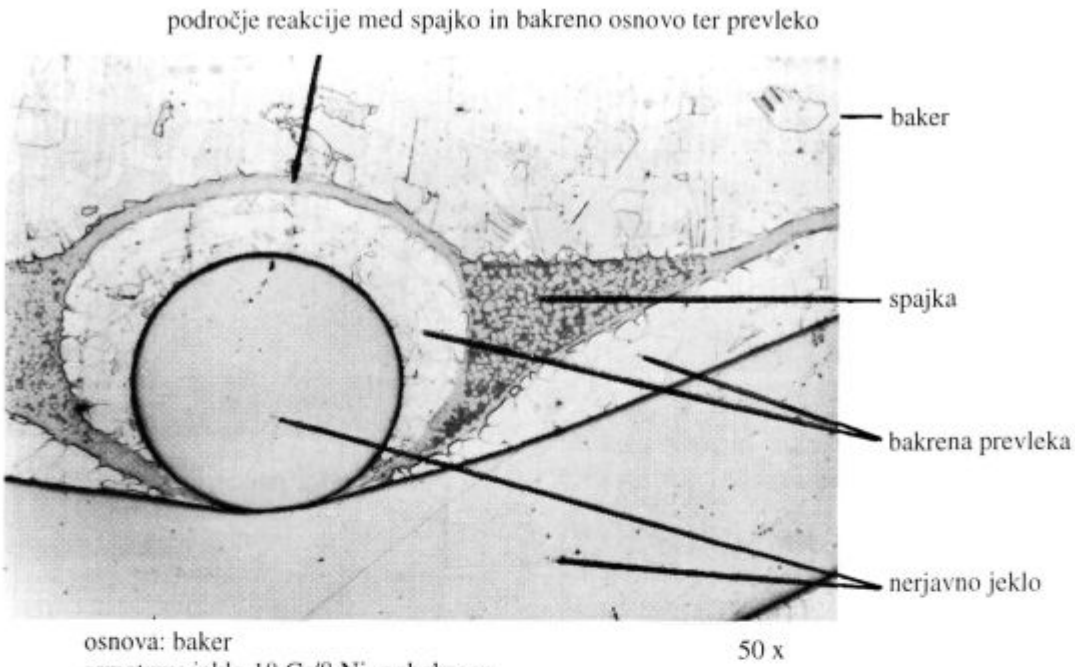
a) osnova: malooglično jeklo
armatura: patentirana žica
spajka: L-Ag40Cd



prikaz površine stika med armaturo in osnovo (jamice); duktilni prelom pri strižnem preizkusu

b) osnova: malooglično jeklo
armatura: jeklo 18 Cr/8 Ni
spajka: L-Ag40Cd

Slika 3: Povezava osnove in armature z difuzijskim varjenjem v spajkanem spoju
Figure 3: Joining of base metal and armour by diffusion welding in brazed joint



Slika 4: Povezava armature in osnove s procesom TLP v spajkanem spoju
Figure 4: Joining of armour and base metal by TLP process in brazed joint

žice. Prelom poteka po spajki na meji med armaturo in osnovo. Žilavost tako spajkanih spojev se bistveno ne razlikuje od žilavosti spojev brez armature in je 3 - 15 J/cm^2, odvisno od napak v spoju. Vpliva materiala armature ni bilo opaziti.

Podobne pojave smo opazili tudi na armiranem spoju iz avstenitnega nerjavnega jekla 18-8 s srebrovo spajko L-Ag40Cd. Enaki spoji, izdelani s spajko L-Ni7, so popokali že med izdelavo vzorcev, prav tako tudi nearmirani spoji.

Vpliv armature pa je bilo opaziti pri spajkanju bakra in medi s spajko L-CuP7. Žilavosti nearmiranih spajkanih spojev so bile: baker (3,6 - 3,8 J/cm^2), med CuZn39Pb2 (1,1 - 2,4 J/cm^2).

Izmerjene žilavosti spojev so:

a) osnova: baker

- armatura iz bakra: 3,6 - 7,5 J/cm^2
- armatura iz jekla 18-8: 1,2 - 1,8 J/cm^2
- armatura iz galvansko z bakrom prevlečenega jekla 18-8: 2,0 - 4,9 J/cm^2
- armatura iz galvansko z bakrom prevlečenega in žarjenega jekla 18-8: 7,8 - 8,8 J/cm^2

b) osnova: med CuZn39Pb2

- armatura iz bakra: 3,0 - 5,2 J/cm^2
- armatura iz jekla 18-8: 0,9 - 1,0 J/cm^2
- armatura iz galvansko z bakrom prevlečenega jekla 18Cr/8Ni: 1,9 - 2,9 J/cm^2
- armatura iz galvansko z bakrom prevlečenega in žarjenega jekla 18Cr/8Ni: 3,9 - 4,8 J/cm^2

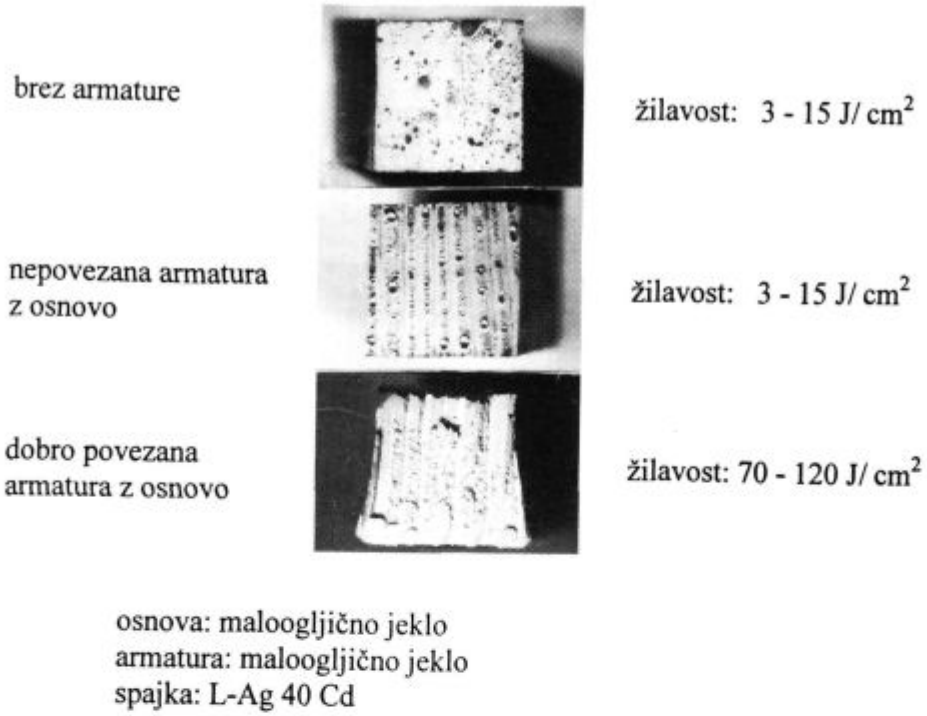
Dvakratno povečanje žilavosti je opaziti pri uporabi bakrene armature ali galvansko z bakrom prevlečene armature avstenitnega jekla, ki je bilo po nanosu žarjeno (950°C, 2 uri).

Na prerezih, prečno na prelomno površino, smo opazili:

a) pri spajkanju jekel s spajko L-Ag40Cd in uporabi različnih jeklenih armatur je prelom po spajki ali vezni plasti med spajko in osnovo ali armaturo;
b) pri spajkanju bakra in medi s spajko LCuP7
   - pri bakreni armaturi je prelom po spajki in ponekod tudi čez bakrene žice
   - pri armaturi iz nerjavnega jekla 18-8 poteka prelom na meji spajka - armatura ali čez spajko med posameznimi deli armature
   - pri armaturi z bakrom elektrolizno prevlečenega jekla 18-8 poteka prelom predvsem po spajki med armaturo in osnovo. Bakrena prevleka se trga od armature.
   - pri armaturi z bakrom elektrolizno prevlečene in žarjene žice jekla 18-8 je prelom pretežno po spajki med armaturo in osnovo. Opaziti je ločevanje bakrene prevleke od žice nerjavnega jekla na posameznih mestih.

V vseh primerih spajkanja bakra in medi je na stiku osnove in armature že prisotna medsebojna povezava s trdno raztopino. To vpliva na povečanje žilavosti spojev z bakreno in žarjeno z bakrom prevlečeno nerjavno armaturo.

Pri uporabi armature iz gole žice nerjavnega jekla je nastala vmesna plast (ki je najverjetneje železov ali nikljev fosfid). Ta je zelo krhka. Povezava elektrolizno



Slika 5: Primerjava prelomnih površin žilavostnih preizkušancev
Figure 5: Comparison of fracture surfaces of toughness test pieces

nanesenega bakra na jeklo je slaba. Zato se žilavost spojev ne izboljša.

4.2 Armirani spajkani spoji s povezavo armature in osnove

Na **sliki 3** je prikazan primer povezane armature iz patentirane žice z osnovo iz ogljikovega jekla. Spoj je bil spajkan s spajko L-Ag40Cd. Slika prikazuje popolno zraščenost armature in osnove. Zraščena pa sta tudi segmenta armature. Ostanek spajke sta svetla trikotnika (**slika 3a**).

Podoben učinek je bil tudi pri uporabi armature iz malooglјičnega jekla in avstenitnega nerjavnega jekla na ogljikovem kot tudi na nerjavnem jeklu. **Slika 3b** prikazuje primer zraščanje armature iz nerjavnega jekla z osnovo iz ogljikovega jekla pri spajki L-Ag40Cd. Žica armature je malo vtisnjena v osnovo. Tu spajke ni. Dobro povezavo armature iz nerjavnega jekla z osnovo iz ogljikovega jekla pri strižnem iztrgu armature iz osnove potrjuje tudi duktilen prelom.

Na **sliki 4** je prikazana povezava galvansko z bakrom prevlečene armature iz nerjavnega jekla in osnove iz bakra. Uporabljali smo spajko L-CuP7.

Spajka je reagirala z osnovo in galvansko prevleko. Na večjem delu stika med žičkami se je mikrostruktura spremenila iz evtektika v trdno raztopino.

Do enakega pojava je prišlo v primeru naknadno žarjenih galvansko prevlečenih žic in uporabi teh kot armature pri spajkanju medi z isto spajko.

Meritve žilavosti spajkanih spojev kažejo dobre rezultate. Tako je bila žilavost spojev iz malooglјičnega jekla z armaturo iz drugega malooglјičnega jekla, spajkanih s spajko L-Ag40Cd, 106-124 J/cm². To je v povprečju 12-kratno povečanje v primerjavi z enakim spojem brez armature ali z nepovezano armaturo in osnovo. Na **sliki 5** je vidna primerjava prelomnih površin žilavostnih preizkušancev spajkanih spojev iz ogljikovega jekla s spajko L-Ag40Cd. Veliko prečno širjenje je le pri ustrezni povezavi armature z osnovo. Temu je vzrok velika žilavost spojev.

5 Sklepi

Naše raziskave povedo, da je moč z armiranjem pomembno izboljšati odpornost spojev proti začetku in širjenju razpok ter povečati njihovo žilavost k povečanju žilavosti prispeva predvsem povečanje duktilnosti. Za povečanje žilavosti morajo biti izpolnjeni določeni pogoji.

Armatura in osnova morata biti dobro povezani. Povečanje žilavosti je odvisno od izbire vrste armature glede na osnovo ter spajko in sposobnosti trdne medsebojne povezave armature in osnove. Trdnost povezave lahko povečamo z nanosi, ki so sorodni enemu ali obema partnerjema. Pri nanosu bakra na nerjavno jeklo je ta mejna površina šibko mesto. Z difuzijskim žarjenjem se trdnost izboljša.

6 Literatura

[1] G. R. van Houten: A survey of the bonding of cermets to metals. *Welding Journal*, 12, 1958, 558s-569s

[2] A. G. Foley, D. J. Andrews: Joining ceramics to metals by brazing. DVS-GmbH, Düsseldorf, *Berichte Band*, 148, 1992, 258-263

[3] Y. Nakao et al.: Brazing of aluminium nitride to copper. DVS-GmbH, Düsseldorf, *Berichte Band*, 148, 1992, 63-67

[4] K. Sasabe: Brazing of ceramic turbocharger rotor. DVS-GmbH, Düsseldorf, *Berichte Band*, 125, 1989, 164-167

[5] L. Dorn et al.: Strength behaviour of ceramic-metal brazed joints with nickel interlayers at room temperature and at 600°C. *Schweissen und Schneiden*, 3, 1993, E44-E46 in 140-145

[6] E. Lugscheider et al.: The use of interlayers for the relaxation of stresses in activebrazed silicon nitride-steel joints. *Schweissen und Schneiden*, 2, 1995, E22-E25 in 97-107

[7] Z. Mirski: Methods for improving mechanical properties of brazed joints with sintered carbides. DVS-GmbH, Düsseldorf, *Berichte Band* 125, 1989, 145-148

[8] Z. Mirski: Compozit brazed joints with sintered carbides. DVS-GmbH, Düsseldorf, *Berichte Band* 148, 1992, 174-177

[9] C. T. Ho, D. D. L. Chung: Carbon fiber reinforced tin lead alloy as a low thermal expansion solder perform. *Journal of materials research*, 6, 1990, 1266-1270

[10] C. T. Ho: Carbon fiber reinforced tin-lead alloy composites. *Journal of materials research*, 8, 1994, 2144-2147

[11] J. Cao, D. D. L. Chung: Carbon fiber silver - copper brazing filler composites for brazing ceramics. *Welding Journal*, 1, 1992, 21s-24s

[12] H. Zhuang et al: Wide gap brazing of stainless steel with nickel base brazing alloys. *Welding in the world*, 24, 1986, 9/10, 201-208

[13] E. Lugscheider et al.: Wide gap brazing of pipelines systems. *Pipeline technology conference*, Oostende (Belgium), 15-18 October 1990, 8.21-8.28

[14] V. N. Radzievsky, L. N. Baranava: Special features of formation of a brazed joint in wide gaps with a filler when vacuum brazing steel. *Welding International*, 4, 1991, 307-309

[15] V. Radzievsky, K. Wittke: Hight tempeature brazing a large steel structures with wide braze gap. *Schweissen und Schneiden*, 11, 1992, E199-E201 in 603-605

[16] T. Yoshida, H. Ohmura: High-impact strength brazed joints in steel, *Welding Journal*, 10, 1986, 268s-272s

[17] B. Zorc, L. Kosec: Izboljšanje mehanskih lastnosti spajkanih spojev s kompozitno spajko. *Kovine, zlitine, tehnologije*, 1-2, 1995, 350-353

[18] B. Zorc: Načini povišanja mehanskih lastnosti spajkanih spojev. *Varilna tehnika*, 1, 1995, 3-10

[19] B. Zorc, L. Kosec: Kompozitni spajkani spoji. *Kovine, zlitine, tehnologije*, 1-2, 1996, 125-130

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 431-435

Sušenje peska pri proizvodnji asfaltov

Drying of Sand in the Production of Asphalt

A. Lukan[1], Senzolab, d.o.o., IJS, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Za proizvodnjo asfaltov s kalcitom obrobna vlažnost v apnencu poslabšuje vezavo z bitumnom od rahlega pomanjšanja obremenljivosti in trajnosti do popolne neuporabnosti izdelkov, globinska pa vpliva naknadno podobno, vendar v glavnem bolj kemično. V obeh primerih namreč nastopa tudi transport tujkov, kar je posebno škodljivo ob izluženju solitrov in drugih snovi, predvsem soli, ki nato z meteorološko vodo in drugo nesnago tvorijo tanko plast s podobno mazilno lastnostjo kot olje ali celo led. Po hitrem osušenju obrobnih plasti z vročim plinom se sicer bistveno poboljša začetna adhezivnost, vendar ne preprečuje poznejših fizikalno-kemičnih procesov. Z analizo postopkov sem pokazal, da s slabim izborom parametrov lahko celo povečamo izlužitev. Glede na način sušenja in energijski izkoristek se izkaže kot najbolj ugodno ogrevanje peska z mikrovalovi podobnih frekvenc kot mikrovalovne peči ob ogrevanju odplakovalnih plinov z generatorsko izgubo.

Ključne besede: kalcit, osušitev, adhezivnost, izločanje

In the production of asphalt surface, the wetness of calcite deteriorates the adhesion to bitumen, ranging from a slight worsening of initial mechanical and aging properties, to uselessness. Later it also provokes a diffusion of impurities, introducing and aggravating the effect of surface moisture, particularly the segregation of some salts, e.g. nitrates, forming with meteorological water and pollution slippery sheets, with properties similar to oil or ice. The bulk humidity is less active during production, but later it can give rise to strong diffusion, provoking many undesirable mechanical properties. The improvement of adhesion after quick superficial heating can be instantaneously excellent but it weakens later. The following analysis shows, that a bad choice of parameters can still worsen the subsequent diffusion with all mechanical outcomes. The best dehydration process is performed by electromagnetic waves with frequencies similar to microwave ovens, attacking directly the moisture. The generator losses are sufficient for heating of flushing gases.

Key words: calcite, dehydration, adhesion, rejection

1 Uvod

Za proizvodnjo asfaltov se uporablja v Sloveniji v glavnem neenakomerno zdrobljen apnenec, ki vsebuje poleg atomarnih napak v kalcitu tudi makroskopske tujke. Posamezni kosi so neenakomerno oglati, vsebujejo ostre robove; mejne ploskve delno sovpadajo s kristalnimi ravninami, delno pa so značilne za školjkast lom, vendar je podolgovatost tako malo izrazita, da za toplotno, migracijsko in difuzijsko obravnavo lahko privzamemo kot model razpokano kroglo.

2 Lastnosti kalcitov

Kalcit je v vsakem znanem podnebju najbolj stabilna oblika $CaCO_3$, toda pod vplivom visokih temperatur razpada in se ob oddajanju ogljikovih dioksidov pretvarja v apno. Čeprav rezultati posameznih meritev parnih tlakov medsebojno zelo odstopajo, pričakujemo ob upoštevanju, da dosega delni tlak ogljikovega dvokisa v čistem zraku ob morski gladini okoli 0,32 mbar, da bo začel kalcit nad temperaturo okoli 500°C[1] počasi, okoli 900°C[2] pa hitro razpadati. Kot večino karbonatov lahko tudi $CaCO_3$ pod določenimi pogoji proizvajamo v obliko hidrokarbonatov s celo 6 molekulami kristalne vode na molekulo $CaCO_3$[3]. Vse te oblike so stabilne samo pod zelo omejenimi pogoji, saj celo iz vodnih raztopin, gela in v telesu živali[4,5,6] nastajajo samo vaterit, aragonit in kalcit, ki ne vsebujejo kristalne vode.

Kalcit spada v heksagonalno - romboedrično skupino[7] z zelo izrazito razkolno tendenco v obliko romboedrov. Povezava v skupinah CO_3^{--} je pretežno kovalentna, z neprimerno bolj oddaljenimi Ca^{++} pa pretežno ionska[8]. Aragonit[9] in vaterit[10] imata podobno kemično vezavo, vendar popolnoma drugačno kristalno strukturo in različno specifično toploto kot kalcit (pri podnebnih temperaturah okoli 0,78 kJ/kg K[11]). To se izraža tudi v popolnoma različnih elastičnih lastnostih[12,13] in popolnoma različnem toplotnem raztezku[14,15]. Neizrazita homopolarnost povezav med Ca^{++} in CO_3^{--} ne zadostuje za stabilno stekleno strukturo.

Zato v vsaki konfiguraciji kalcitov ob vsakem toplotnem gradientu neizogibno nastopa mehanska napetost, celo tedaj, ko gre pri 101 K[16] volumski toplotni raztezek kalcitov skozi ničlo. Ko linearni toplotni raztezek skoraj izgine, je tudi toplotno vzbujena napetost majhna, sicer jo moramo upoštevati kot bistveno motnjo, odločilno za mikroskopsko in makroskopsko vedenje ter za pomike tujkov, mehansko obremenljivost, staranje materialov, geološki razvoj itd.

Suh kalcit ni higroskopičen, toda iz velike histereze v omočljivosti in njene odvisnosti od tujkov[17,18] lahko sklepamo, da vodikove vezi vplivajo na lego obrobnih skupin CO_3^{--} in tako posredno na adhezijo drugih snovi. Neposredno iz kristalnih struktur, kot tudi iz anomalij stisljivosti, hidrofobnosti in mehanske odpornosti pa lahko sklepamo, da vse kristalne oblike $CaCO_3$ omogočajo tako vgraditev ionov z zamenjavo valenc ali izpolnitvijo votlin, da bi bili električno primerni za visokotemperaturne polprevodnike in senzorske (piezo-, termo-, kemo- itd) elemente, ko ne bi bili tako drobljivi.

[1] Alessandro LUKAN, dipl. inž.
Senzolab, d.o.o., Institut Jožef Stefan
1000 Ljubljana

Za kalcit je značilna velika anizotropnost za elastične lastnosti in toplotno prevodnost, ki dosega pri sobnih temperaturah vzporedno z osjo 5,4 W/mK, pravokotno nanjo pa 4,6 W/mK[19,20].

Kalcit v čistem stanju ni higroskopen in ni topljiv v čisti vodi. Zaradi pretežno kovalentnih notranjih povezav v skupinah CO_3^{--} je stabilen pod vplivom tudi izredno močnih neposrednih oksidantov in reducentov. Nasprotno pa omogoča pretežno ionska povezava med skupinami CO_3^{--} in ioni Ca^{++} veliko mobilnost vseh ionov. Verjetnost za zamenjavo ionov oziroma vgraditev ionov v posamezno votlino določajo v glavnem stereometrijski pogoji ob izravnavanju povprečnih elektrostatičnih potencialov skoraj neodvisno od izpolnitev lokalnih polarnih valenc. Kljub neprimerno večji mobilnosti kationov, ki delno celo stabilizirajo kalcit proti zunanjim kemičnim vplivom, pa razgrajuje kalcit v naravi večinoma vpliv anionov, ki so v onesnaženem okolju splošno bolj pogosti, povzročajo povečan parni tlak CO_2 karbonatov in tako tudi ireverzibilnost posameznih sprememb. Celo CO_2 stabilizira kalcit samo v suhem stanju, sicer pa zaradi neprimerno večje topnosti primarnih karbonatov povzroča oziroma pospešuje odplakovanje in rekristalizacijo.

Toplotno vedenje lahko ocenimo tudi ob nepoznavanju podrobnosti, kajti na toplotno prevodnost in kapaciteto vplivajo primesi kvečjemu linearno s sestavo.

Vse druge lastnosti so zelo odvisne od natančne sestave, predvsem mikro- in makroskopskih tujkov, celo nečistoč, npr., že nekaj odstotkov Mg v dolomitu bistveno vpliva na krušljivost, preprečuje interakcijo z ogljikovo kislino in tako posredno tudi topnost v meteorološki vodi ter ovira razpadanje v onesnaženem zraku.

Zato lahko hidrofobnost, higroskopičnost, pomike tujkov in kemični potencial vode (efektivno vlažnost) ocenimo samo takrat, ko je popolnoma poznana sestava mikroskopskih in makroskopskih motenj. Ravno te lastnosti pa so odločilne za uporabnost peska za asfaltiranje, kajti osnovne toplotne, kemične in mehanske lastnosti, kot sta togost in oblika robnih plasti kalcitov, so brez tujkov vedno ugodne.

V kalcitu dosega zvočna hitrost, odvisno od smeri in polarizacije, med 3,5 in 7 km/s, toplotni izravnalni čas pa okoli 0,43 s/mm^2, njun recipročen produkt, okrog 0,5 nm, sovpada s karakteristično dolžino, pričakovano iz spektrov fononov, ko interpolirana toplotna zasedenost 1/2 pade v prepovedano cono zunaj Brillouinovih pasov.

3 Model za obravnavo toplotnih sunkov

Za obravnavo pojavov ob konstantnem volumnu vključitev statičnih obremenitev v teorijo toplotnih potencialov ne povzroča težav, toda eksplicitno moramo dodatno upoštevati vsa vzbujanja, ki odstopajo od kvantnomehanskih razporeditev za privzeto temperaturo, vključno z zvočno, ekscitonsko in valovno elektromagnetno obremenitvijo, toda vedno smemo upoštevati trenutno lokalno temperaturo ne glede na vpliv gradientov za časovno-prostorsko razporeditev.

Potek dogodkov samo izjemoma sledi konstantnemu volumnu, pogosto konstantnemu tlaku, večinoma pa nekemu vmesnemu pogoju, ko snovnih odvodov ne moremo izraziti neposredno s totalnim ali parcialnim odvodom, ampak moramo eksplicitno upoštevati tudi dinamiko.

Ob povečanju opazovanega področja se približujemo makrokanoničnemu sistemu, kar omogoča sicer enostavno zunanjo bilanco, toda z nehomogenostjo sistemov narašča napaka za obravnavo in končno posledico posameznih potekov, posebno v primeru pršila, suspenzij, vremena in konglomeratov.

Teorija toplotnih potencialov obravnava sistem konglomeratov dobro samo ob vzpostavljenem toplotnem ravnotežju, toda potek dogodkov, predvsem glede na notranje napetosti in transport tujkov, npr., molekul vode, bo popolnoma napačno opisan. Notranjo napetost lahko vedno izrazimo kot posledico gradientov diference med realno in nominalno lego.

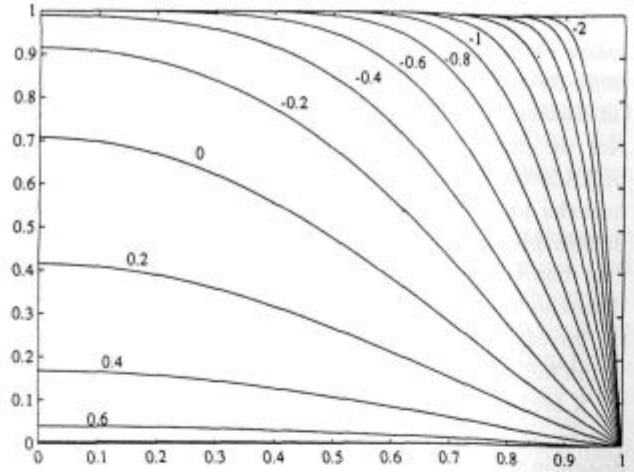
Kot nominalno lego bi morali splošno vstaviti virtualno lego za dano temperaturno razporeditev s popolno mehansko razbremenitvijo, kar je absurdno. Zato moramo vstavljati trenutno lego z lokalno temperaturo in nominalno lego za prostorsko konstantno nominalno temperaturo, razlikovati stereometrijsko in efektivno deformacijo ter eksplicitno upoštevati vpliv toplotnih raztezkov. Tako obravnavamo neodvisno od prostorskih in časovnih gradientov temperature lokalno stacionarno mehansko stanje kot ob konstantni temperaturi, temperaturno spremembo pa kot ob popolnoma prilagojenem mehanskem stanju.

Kot osnovno oceno bom obravnaval z izotropno snovjo napolnjeno kroglo s polmerom R, prostorsko konstantno začetno temperaturo T_o in homogeno okolico z neko drugo, tudi časovno konstantno, temperaturo T_e. Prodor sprememb temperature v notranjost je prikazan na **slikah 1 in 2**.

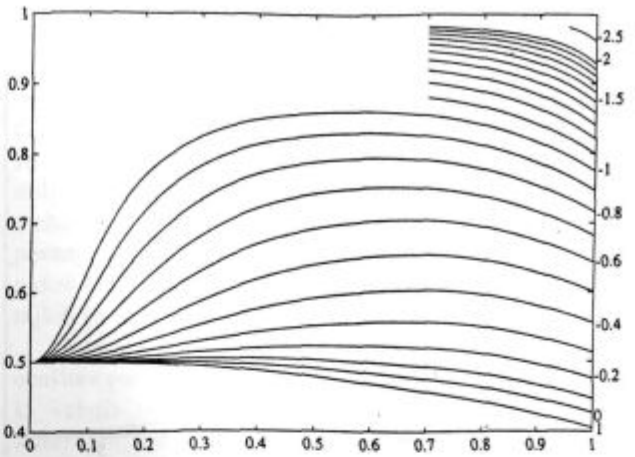
Zaradi toplotnih raztezkov nastopajo neizogibno transverzalne in radialne napetosti, ki se v središču združujejo s transverzalnimi v izotropno obremenitev, ob robu pa izenačujejo z zunanjim tlakom.

Ko toplota ali ohladitev prodira v notranjost, se mehansko krepi ogret ali ohlajen plašč ob manjšanju razmerja x med povprečnim kvadratom polmera toplotnih gradientov in kvadratom polmera obravnavane krogle (**sliki 3 in 4**). Zato v središču najprej nastopi mehansko vzbujena sprememba v nasprotno smer (**slika 5**), nato pa prevlada neposreden prodor od zunaj (**slika 2**).

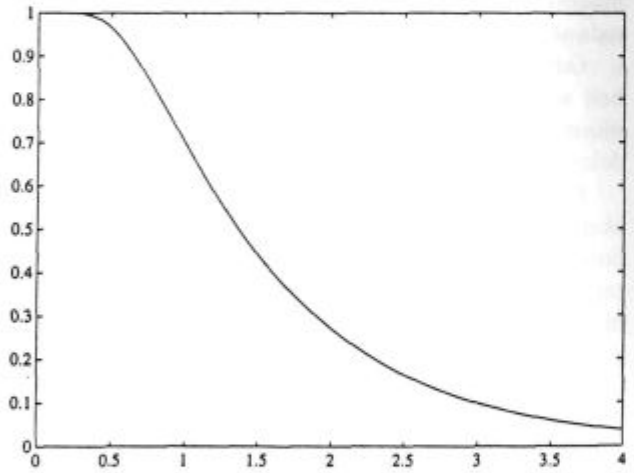
Slika 5 prikazuje razmerje med trenutno mehansko obremenitvijo oziroma mehansko vzbujeno temperaturno spremembo v središču in odgovarjajočo limito za začetno vrednost, ko bi enako temperaturno stopnico sprožili iz središča. V kalcitu dosega pri 300 K razmerje med to limito in osnovno stopnico 4 promile, toda za



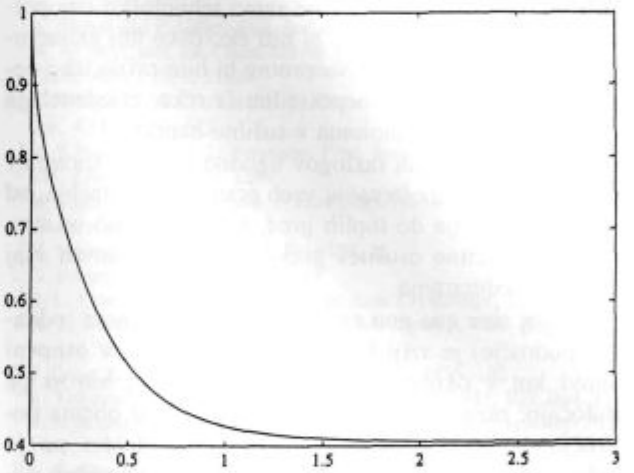
Slika 1: Razporeditev temperature
abscisa: oddaljenost od središča; enota: polmer krogle
ordinata: temperaturna stopnica / začetna temperaturna stopnica
oznaka: logaritem časa / relaksacijski čas
Figure 1: Temperature distribution
horizontal: distance from center; unity: radius of the ball
vertical: temperature step / initial temperature step
index: logarithm of time / normalised relaxation time



Slika 3: Lokalno povprečen kvadratni polmer gradientov temperature
abscisa: oddaljenost od središča; enota: polmer krogle
ordinata: opazovana količina / polmer krogle
oznaka: logaritem časa / relaksacijski čas
Figure 3: Local mean square distance from center of temperature gradient
horizontal: distance from center; unity: radius of the ball
vertical: observed quantity unity: radius of the ball
index: logarithm of time / normalized relaxation time



Slika 2: Temperatura v središču
abscisa: čas od začetka relaksacije; enota: relaksacijski čas
ordinata: temperaturna stopnica / začetna temperaturna stopnica
Figure 2: Temperature at the center
horizontal: time from the beginning of relaxation; unity: normalized relaxation time
vertical: temperature step / initial temperature step

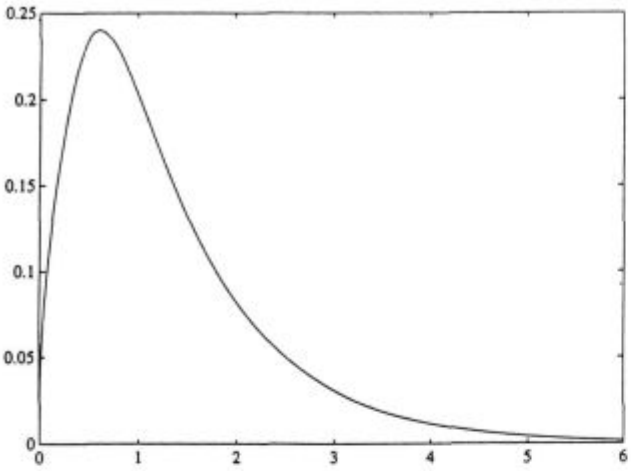


Slika 4: Povprečen kvadrat oddaljenosti gradientov temperature od središča
abscisa: čas od začetka relaksacije; enota: relaksacijski čas
ordinata: opazovana količina; enota: polmer krogle
Figure 4: Mean square distance from center of temperature gradient
horizontal: time from the beginning of relaxation; unity: normalized relaxation time
vertical: observed quantity; unity: radius of the ball

višjo temperaturo, bolj togo snov, snov z večjim toplotnim raztezkom, ali manjšo specifično toploto, lahko dosega tudi bistveno večjo vrednost, vedno proporcionalno vsoti kvadratov glavnih osi toplotnih raztezkov, toda neodvisno od velikosti in celo predznakov posameznih komponent, npr., v steklu iz SiO_2 se vpliv toplotnih raztezkov monokristalov mikroskopsko kompenzira v skoraj zanemarljiv izotropen raztezek, v kalcitu pa ohrani vsota kvadratov toplotnih raztezkov svoj pomen tudi pri temperaturi, ko gre volumski raztezek skozi ničlo.

4 Načini osušitev

Zeleni bi predlagali izključno uporabo naravnih virov energije, predvsem neposredno sončne, toda zaradi časovno ekonomskih razlogov to ne bi bilo nikjer smiselno. Od vseh podnebnih pasov bom kot primer omenil obe skrajnosti. Kjer pridelujejo sol ob odhlapevanju vode na prostem, eksplicitno sušenje sploh ni potrebno in enostavna streha bi bila bolj koristna od vseh



Slika 5: Mehansko vzbujen odklon temperature v središču
abscisa: čas od začetka relaksacije; enota: relaksacijski čas
ordinata: temperaturni odklon: normiran temperaturni odklon
Figure 5: Mechanically induced temperature deviation at the center
horizontal: time from the beginning of relaxation; unity: normalized relaxation time
vertical: temperature deviation; unity: normalized temperature deviation

sušilnih naprav. Ko zadostuje samo tehnološko izpopolnjena sončna peč, se ta ne bi niti ekološko niti ekonomsko nikdar amortizirala. Nasprotno bi bilo ravno tako nesmiselno voziti pesek neposredno iz reke, zaledenelega ali zasneženega kamnoloma v sušilno napravo.

Ko zaradi drugih razlogov ugodno vmesno shranitev optimiramo ob upoštevanju vseh prametrov podnebja, od delnega prekritja do toplih gred, lahko odvisno od vremena eksplicitno osušitev popolnoma opustimo ali vsaj bistveno reduciramo.

Pogoj sine qua non za osušitev osnovne snovi (oddajno področje) je višji kemični potencial vode v osnovni snovi kot v okolju - prevzemno področje; hitrost pa določajo: razgraditev adhezivnosti, stik med obema področjema (vsaj eno ne sme biti togo, lahko pa je vakuum), gibljivost v obeh področjih in ločitev obeh področij. Prevzemno področje za osušitev peska torej lahko tvori primeren fluid ali vakuum.

Najbolj drastično spremembo kemičnih potencialov omogoča razgraditev molekul, toda voda je tako stabilna, da z agresivnimi procesi za razcepitev vode splošno bolj ogrožamo večino hidrofilnih snovi in seveda tudi konglomerate kalcitov. Ko disociiramo vodo brez poškodb okolja, npr., z resonanco valenčnih elektronov ali elektrolizo, dosegamo glede na adsorpcijsko energijo tako slab izkoristek, da zaradi ekoloških in ekonomskih razlogov taki postopki niso ugodni za industrijsko uporabo.

Tekočine, ki prevzemajo celo kemično vezano vodo, razgrajujejo tudi kalcit. Tekočine, ki prevzemajo celo na kremenu adsorbirano vodo, so tehnološko uporabne, toda v obeh primerih je ekološko sprejemljiv samo zaključen kemični krogotok, kar bi bilo za osušitev peska ekonomsko nesprejemljivo. V osnovni snovi ostane vedno nek merljiv residuum prevzemne snovi.

Ker vsebujejo tudi brez zaključenih kemičnih krogotokov ekološko neoporečni fluidi tako majhno hidrofilnost, da za tehnološko uporabnost prevladuje ločljivost od osnovne snovi, bomo za ožji izbor izločili tekočine. Ker se parcialni tlaki ekološko neoporečnih plinov praktično linearno seštevajo, prevladata ekološka in ekonomska prednost zraka pred tehnološkimi prednostmi drugih plinov. Seveda želimo v sprejemnem področju čim manjši kemični potencial vode oziroma čim manjšo relativno vlažnost odplakovalnih plinov. Če okoliški zrak ni dovolj suh, ga moramo osušiti preko filtrov ali termično.

S svežimi akumulacijskimi filtri za tehnično uporabo skoraj popolnoma osušimo filtriran plin in lahko dosežemo relativno vlažnost bistveno pod 0,1. Z naraščajočo nasičenostjo njihova učinkovitost za vlažen plin upada, ravnotežna relativna vlažnost pa narašča in dosega s popolno nasičenostjo vrednost 1. Glede na učinkovitost, ravnotežno vrednost in obnovljivost se vede akumulacijski filter podobno kot električni akumulator. Akumulacijski filtri so zelo ugodni za ohranjevanje parcialnih tlakov v hermetično zaprtem prostoru, za laboratorijsko uporabo, pogojno za biokemijo in farmacevtsko industrijo, izjemno za kemično produkcijo, toda skoraj neuporabni za sušenje večjih količin peska.

Odtočni filtri sploh ne osušujejo plinov, ampak samo bolj ali manj uspešno preprečujejo prehod prenasičenih plinov in kondenzirane faze ter tako omogočajo dobro delovanje hladilnih naprav.

Ker parni tlak vode kot tudi drugih tekočin približno eksponencialno narašča s temperaturo, z ogrevanjem najbolj enostavno znižamo relativno vlažnost. Ko dodano toplotno energijo, količino plinov in obdelovalni čas bistveno predimenzioniramo ter pesek dobro premešamo z odplakovalnim zrakom, deluje ta metoda zanesljivo, toda s slabim izkoristkom, v nasprotnem primeru pa dosegamo predvsem disproporcionalizacijo vlažnosti.

Ko obdelovalni čas ne zadostuje za popolno toplotno in difuzijsko izravnavo, nastopa poleg v točki 3 omenjenih toplotno-mehanskih efektov še naslednja disproporcionalizacija:

a) manjši in bolj suhi kosi se zaradi krajših poti in manjše toplotne kapacitete hitreje ogrevajo;
b) večji in bolj mokri kosi se zaradi daljših poti in večje toplotne kapacitete bolj počasi ogrevajo;
c) istočasno se vsi kosi ob odhlapevanju proporcionalno tudi ohlajujejo;
d) relativno hladni kosi delujejo na okolico kot toplotne pasti.

Ob poddimenzioniranju gornjih parametrov lahko vpliva c ali d lokalno celo prevladata in v primeru, ko ostane med postopkom temperatura peska pod temperaturo rosišča odplakovalnih plinov, z gornjo metodo celo dodatno ovlažimo pesek.

Neodvisno od drugih parametrov preprečimo dodatno ovlažitev, ko ohladimo odplakovalni plin pod vhodno

temperaturo peska in ga pred eventualnim ponovnim ogretjem spustimo skozi odtočni filter.

Ob optimiranju obratovalnih parametrov dosegamo splošno boljši izkoristek kot ob enostavnem ogrevanju odplakovalnih plinov, vendar je tudi naprava bolj zahtevna in od vhodnih parametrov je odvisno, kateri sistem je bolj rentabilen.

Ko ni kapilarno povezanih votlin, je odstranjevanje vode približno proporcionalno produktu razmerja med parnim tlakom vode ob pesku in totalnim tlakom odplakovalnih plinov, z razliko med parnim tlakom vode ob pesku in parcialnim tlakom vode v odplakovalnem plinu. Kapilarno povezane votline povzročajo dodatno stopnico, ko sta parni tlak vode v pesku in totalni tlak odplakovalnih plinov enaka. Nizek totalni tlak odplakovalnih plinov povzroča za vsako napravo brez hermetičnih vrat bistveno tehnično in posredno tudi ekonomsko komplikacijo, z adiabato plinov tudi večjo porabo energije.

Zato takoimenovano vakuumsko odparevanje, kot ga zaradi različne toplotne odvisnosti parnih tlakov s pridom uporabljajo drugje, pa zaradi ekomonskih razlogov in tehnoloških problemov ob vstopu in izstopu peska, slabih energijskih izkoristkov in počasnosti procesov ni ugodno za obravnavan problem. Škodljive toplotno mehanske efekte, disproporcionalizacijo in prehod vlage v napačno smer preprečimo ob istočasnem optimiranju energijskih izkoristkov, ko ogrevamo globinsko ravno in samo tam, kjer dovod energije potrebujemo, kar nam omogočajo edino mikrovalovi, ki neposredno vzbujajo vibrone molekul vode.

5 Sklep

Efektivno ekonomičnost industrijskih postopkov določata predvsem časovni faktor in ekološka sprejemljivost, toda tozadevno optimiranje ne sme vplivati na kvaliteto proizvodov. Ob sušenju z ogrevanjem preko odplakovalnih plinov ne smemo skrajševati prehodnih časov, kajti sicer deluje osnovna snov kot toplotna past in nastopajo toplotno mehanski efekti z obravnavanimi posledicami.

Ko od zunaj hitro ogrejemo togo snov ali kompozit, npr. kalcitov pesek, hitro osušimo obrobno plast posameznih togih elementov, toda v začetku postopkov bolj navznoter kot navzven, kajti entalpija faznih prehodov zavira oddajanje vode navzven, podtlak in mehansko vzbujena temperaturna sprememba v notranjosti pa pospešujeta prehod navznoter.

Teoretično bi lahko z neprimerno bolj zamudnim modelom anizotropnih kristalov tudi kvantitativno precizno obravnavali problem, toda ob modelu za izotropno snov smo dosti dobro ocenili velikost parametrov kot dolgotrajnost in amplitudo odstopanj od toplotnega in mehanskega ravnotežja, za ovlažitev v globino in odhlapevanje v zunanjost pa ni možno določiti niti velikostnih redov brez dodatnih podatkov, predvsem o poroznosti, tujkih in kristalnih napakah.

Gornja analiza torej zadostuje za odločitev, da je osušitev peska najbolj ugodna z mikrovalovi s frekvenco, ki vzbuja resonanco vibronov vode. Tako ogrevamo samo tam, kjer potrebujemo osušitev. Optimalno določitev parametrov bi dosegli z analizo spektrov za kristalno in adsorbirano vodo v kalcitu in tujkih, ter ustrezno prilagoditvijo frekvenc, kajti odstraniti je potrebno samo adsorbirano vodo, odstranitev kristalne vode tujkov pa povzroča lahko celo škodljivo posledico. Za ogrevanje odplakovalnih plinov, večinoma zraka, zadostuje generatorska izguba mikrovalov.

6 Literatura

[1] A. Richer and P. Vallet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1953, 148
[2] W. A. Weyl, Inst. Int. Chim. Solvay 10[e] Conseil, Bruxelles, 1956, 401; *Chem. Abstr.*, 1958, 17838
[3] R. Brooks, L. M. Clark and E. F. Thurston, *Philos. Trans. R. Soc. London*, A243, 1951, 145
[4] R. B.Fischer and B. L. Ferguson, *Proc. Indiana Acad. Sci.*, 60, 1950, 145; *Chem. Ber.*, 1954, 1200
[5] Y. Kitano and N. Kawasaki, *J. Earth. Sci. Nagoya Univ.*, 6, 1958, 63; *Chem. Abstr.*, 1959, 17741
[6] H. Mauras, *Bull. Soc. Chim., Fr.*, 1959, 16
[7] G. Brogren, *Ark. Fys.*, 7, 1954, 47
[8] R. L. Sass, R. Vidale and J. Donohue, *Acta Crystallogr.*, 10, 1957, 567
[9] H. E. Swanson, R. K. Fuyat and G. M. Ugrinic, *Circ. Bur. Stand., Nr.539*, Vol.3, 1954, 1
[10] T. Ernst, *Landolt-Boernstein VI*, Vol. 1, Tl. 4, 1955, 102
[11] K. Kobayashi, *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, Ser. 1, 35, 1951, 103; ibid. 111
[12] P. Jayarama Reddy and S. V. Subrahmanyan, *Acta Crystallogr.*, 13, 1960, 493
[13] B. Y. Oke, *Proc. Indian Acad. Sci.*, Sect. A, 5, 1937, 326
[14] R. Srinivasan, *Proc. Indian Acad. Sci.*, Sect. A, 42, 1955, 81
[15] S. Kozu and K. Kani, *Proc. Imper. Acad.*, Tokyo, 10, 1934, 222
[16] H. Adenstedt, *Ann. Phys.*, 5, 1936, 26, 69
[17] K. N. Samohwalow, O. S. Koshuchowa, *Kolloid. Zeitschr.*, 75, 1936, 217
[18] M. V. Čapek, N. B. Krečun, *Kollid. žurnal*, 5, 1939, 763; *Chem. Ber.*, 1940, I, 3081
[19] F. Birch and H. Clark, *Am. J. Sci.*, 238, 1940, 529; ibid. 613
[20] A. Eucken, *Ann. Phys.*, 4, 1911, 34, 185

Zagotavljanje kvalitete betonskih polizdelkov

Ensuring the Quality of Semi-finished Concrete Products

R. Čop[1], Fakulteta za pomorstvo in promet Portorož, Univerza v Ljubljani

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Predstavljena je metoda zagotavljanja kvalitete tankostenskih polizdelkov iz betona. V industrijski proizvodnji takih izdelkov je bila dosežena tolikšna kvaliteta, da je bila primerljiva s proizvodnjo kovinskih izdelkov z odlivanjem. Pri tem je bil izmet izdelkov v velikoserijski proizvodnji manjši od 3%. Tako dobri rezultati dela so bili osnova za mednarodno priznano potrdilo o kvaliteti.

Ključne besede: beton, kvaliteta, industrijska proizvodnja

The article introduces a method which guarantees the quality of thin-walled semi-finished concrete products. The quality achieved in industrial process is comparable to that of production of cast metal products, whereas the ratio of waste in mass-production is less then 3%. On the basis of such excellent results the method was awarded the International Certificate of Quality.

Key words: concrete, quality, industrial process

1 Uvod

Naročnika betonskih polizdelkov iz industrijske proizvodnje zanima pri sklepanju pogodbe in pri prevzemu blaga predvsem:

a) zanesljivost dobave
b) cena
c) kvaliteta in estetski videz.

Industrijskega proizvajalca betonskih polizdelkov pri organizaciji proizvodnje vodijo vrednosti, kot so:

a) bodočnost izdelka s prizvodnega in z ekološkega stališča
b) racionalnost prizvodnje glede na količino vloženega človeškega dela, surovin, energije in časa
c) zanesljivost dobave
d) cena izdelka
e) kvaliteta in estetski videz izdelka.

S tehničnega stališča kvaliteto betonskih polizdelkov zagotavljamo z ustrezno organizacijo celotne proizvodnje in vzpostavljanjem potrebnih informacijskih povezav za normalno delovanje te organizacije. Osrednji element je zagotavljanje dobrih lastnosti in ustrezne količine svežega betona ter kvalitetno spremljanje njegovega strjevanja in zorenja.

2 Sestavljanje recepture za posebni beton z določeno prostorninsko maso

Pri dimenzioniranju posebnih vrst betona po tradicionalni metodi potrebujemo podatke o prostorninski masi za uporabljene agregate. Izkustveni faktor za posamezno recepturo je zelo spremenljiv. Nanj vplivajo predvsem:

a) uporabljeni agregati - zahtevan je stalen nadzor vhodnih surovin in načina prilagajanja na spremembo njihovih lastnosti
b) oblika kalupov - za posamezno obliko kalupa je potrebno poznati modul stisljivosti betona, ki ga lahko dosežemo s posameznim strojem
c) način vgrajevanja betona.

Mehanska trdnost posebnih vrst betona z določeno prostorninsko maso je manj pomembna. Pri dimenzioniranju, pri katerem je najpomembnejša njihova prostorninska masa, je metoda ACI natančnejša od tradicionalne. Izhodišče zanjo je poznavanje prostorninske mase v nasutem stanju za uporabljene agregate.

Ugotavljanje prostorninske mase posameznega agregata in posameznih mešanic s prešanjem je najtočnejši način merjenja pri različnih modulih stisljivosti. To nam omogoča posredno merjenje prostorninske mase zrelega betona. Zato je bil ta način tudi izbran kot izhodiščna meritev za preučevanje lastnosti in izdelavo računalniškega programa, ki rabi kot orodje pri dimenzioniranju težkega betona iz umetnih agregatov.

3 Razvoj recepture za posebni beton z določeno prostorninsko maso

Razvoj posamezne recepture v industriji izdelkov iz posebnega betona poteka po več zaporednih korakih:

1) Izračun sestavin težkega betona po ustrezni metodi. Pri tem je potrebno poudariti, da je to samo pripravljalna stopnja, ki sloni predvsem na predhodnih praktičnih izkušnjah.
2) Preizkus recepture težkega betona v laboratoriju. Ta preizkus še ne da dokončnih rezultatov. Pomaga pri oceni lastnosti posebnega betona z določeno prostorninsko maso:
   a) Reološke lastnosti mešanice iz različnih tipov agregatov iste prostorninske mase in različne granolumetrije
   b) Uspešnosti vpliva dodatkov: plastifikatorji, ekspanzijski dodatki.
3) Preizkus težkega betona po novi recepturi v industrijski proizvodnji. V ta namen smo določili nekaj kalu-

[1] Mag. Rudi ČOP
Univerza v Ljubljani, Fakulteta za pomorstvo in promet
Pot pomorščakov 4, 6320 Portorož

pov za preizkušanje novih mešanic. Faze preizkusa so:

a) Iz testne mešanice smo izdelali standardne epruvete. Njihove mehanske lastnosti so po 24 urah že dale odgovore o kvaliteti mešanja, mehanski odpornosti betona in njegovi prostorninski masi.
b) Merjenje temperature izdelka ob razkalupljenju po 12 urah vezave cementa. Način njegovega ohlajevanja po razkalupljenju izdelka je pomemben pokazatelj pravilne izbire kvalitete cementa glede na primesi in dodatke betonu.
c) Določitev vpliva vgrajevanja na mehansko trdnost, prostorninsko maso in videz izdelka ob razkalupljenju po 12 urah strjevanja in na koncu obdobja mladega betona po 7 dneh zorenja.

4 Kvaliteta svežega betona v industrijski proizvodnji

Lastnosti svežega betona ugotavljamo na osnovi zahtev oziroma želenih lastnosti glede njegovega transporta, vgrajevanja in tipa betonske konstrukcije. Projektant betonske konstrukcije že predhodno določi mehanske lastnosti strjenega betona. Zato je pri ugotavljanju lastnosti betonske mešanice potrebno upoštevati te zahteve in še stopnjo nadzora kvalitete betona med pripravo, vgrajevanjem in zorenjem. Pri tem pa obdelavnost svežega betona med drugim določa tudi cena potrebnih del za njegovo vgradnjo.

Iz naštetega lahko sklepamo, da mora imeti beton določene najnižje mehanske lastnosti in da mora biti izdelan čim ceneje. Njegova cena je odvisna od cene surovin, stroškov za stroje in cene dela.

Cena betona je odvisna od njegove srednje vrednosti mehanskih trdnosti, kvaliteto pa ocenjujemo glede na najnižjo vrednost. To dejstvo močno poudarja pomen nadzora kvalitete med proizvodnjo in zorenjem betona. Stopnja in obseg nadzora kvalitete betona je pri tem običajno ekonomski kompromis.

Posamezni postopki nadzora kvalitete surovin, lastnosti svežega in strjenega betona so podrobno opisani v literaturi[1,2,3,4,5]. Vsi uporabljeni postopki so opisani tudi v dokumentih, ki jih je podjetje za proizvodnjo polizdelkov iz težkega betona predložilo komisiji ob pridobitvi potrdila o kvaliteti.

Te dokumente sproti dopolnjujemo, tako kot se izboljšuje kvaliteta proizvodnje in polizdelkov iz težkega betona. V tehnološkem delu jih dopolnjujemo z novimi organizacijskimi oblikami in izboljšanimi:

a) postopki za dimenzioniranje težkega betona
b) preverjenimi recepturami
c) navodili za pripravo surovin
d) navodili za izdelavo in vgradnjo težkih betonov
e) navodili za zorenje mladega betona
f) postopki za nadzor kvalitete.

Vse inovacije so rezultat uspešnega sodelovanja med vodstvom, prodajo, proizvodnjo in razvojnim laboratorijem podjetja za izdelavo polizdelkov iz posebnih vrst betona z določeno prostorninsko maso.

5 Zagotavljanje kvalitete betonskih polizdelkov v industrijski proizvodnji

Tem zahtevam se mora prilagajati celotna industrijska proizvodnja, ki jo lahko razdelimo na dva zaporedna dela. V prvem se pripravi surovine, izdela sveži beton, ki se ga nato vgradi v kalupe. Po strditvi betona v kalupih sledi jemanje polizdelkov iz njih in zorenje betona pred njihovo odpremo naročniku.

V industrijski proizvodnji posebnih vrst betona so najpomembnejše faze: priprava surovin, mešanje betona in njegova vgradnja **slika 1**. Kontrola je lahko stalna ali občasna. Pri tem imajo prednost takšne metode, ki ne zahtevajo zaustavljanja same proizvodnje ali porušitve izdelka.

Priprava surovin je omejena predvsem na merjenje prostorninske mase umetnih agregatov. Skupaj z granulometrično analizo omogoča izbiro in pripravo surovin ter prilagajanje recepture za pripravo težkega betona. Občasno se kontrolira še prisotnost škodljivih primesi organskega izvora.

Plastičnost betona je osrednja meritev, ki odloča o vgradljivosti svežega betona, vpliva na kvaliteto polizdelka iz težkega betona in posredno na njegovo ceno.

Redno nadzorujemo plastičnost betona, temperaturo hidratacije ter ob razkalupljenju izdelka njegovo maso in trdoto. Šele kontrola kvalitete končnega izdelka omogoča dokončno oceno kvalitete proizvodnje.

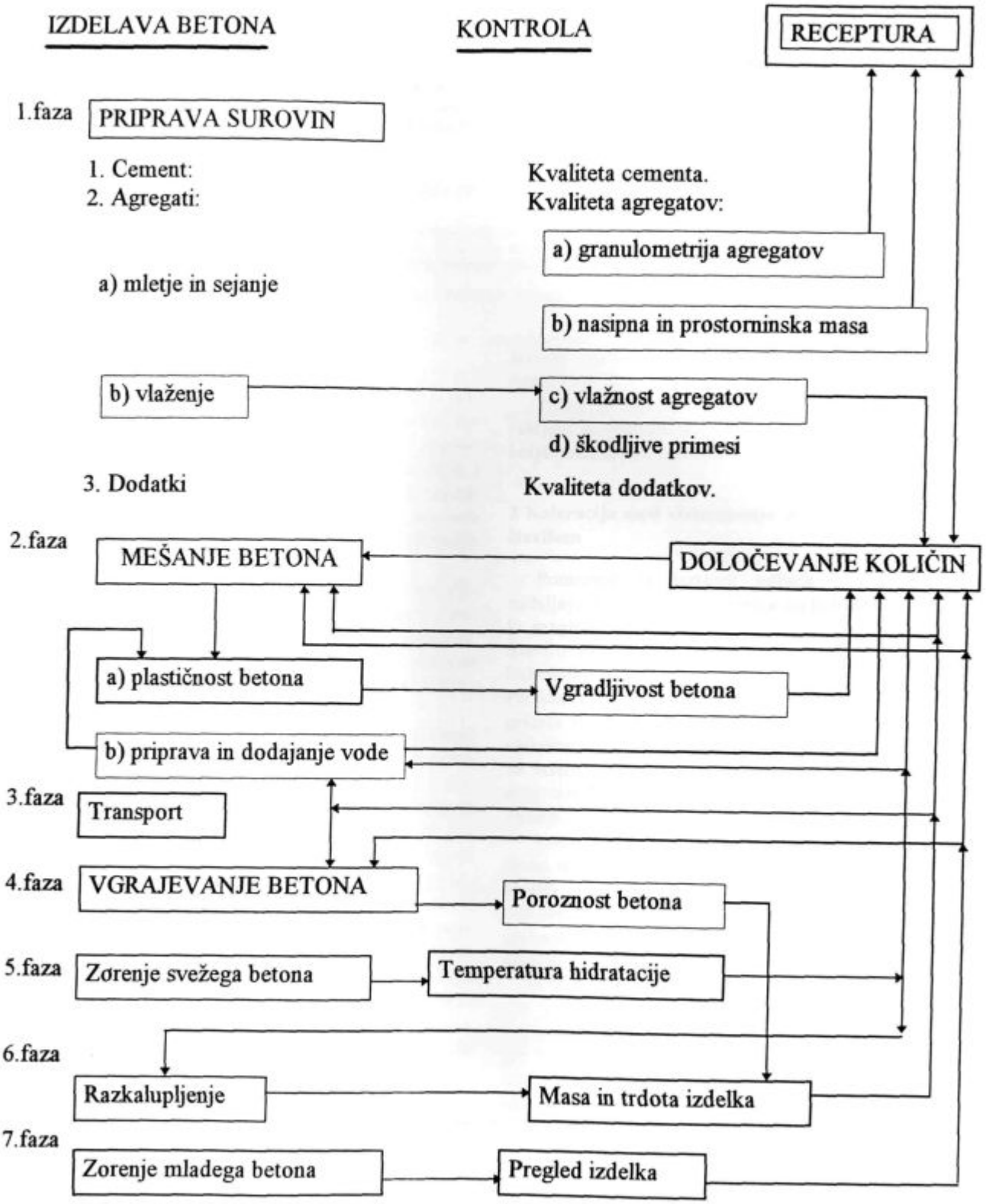
Poleg stalnega nadzora plastičnosti betona še občasno jemljemo vzorec betona iz proizvodnje. Tem vzorcem določimo standardni posed in s tem vgradljivost in kvaliteto priprave betona. Izmerimo mehanske lastnosti epruvet iz vzorčnega betona in s tem kvaliteto težkega betona. Pri tem nadzoru mladega betona v industrijski proizvodnji velja pozornost[6]:

a) povezavi med trdoto strjenega betona po 24 urah in zrelega betona po 7 in 28 dneh
b) povezavi med trdoto strjenega betona in njegovo prostorninsko maso.

6 Sklep

Organizacija industrijske proizvodnje, tako da je zagotovljena kvaliteta polizdelka iz posebnega betona z določeno prostorninsko maso, je le del sistema, ki zagotavlja kvaliteto proizvodov. Pri tem pa je vpeljan stalen in občasen nadzor nad ključnimi fizikalnimi veličinami v proizvodnji. Stalno in sproti se tudi uvajajo v obliki dopolnil k obstoječim dokumentom vse nove ugotovitve, ki prispevajo k izboljšavi sedanjega stanja.

Kvaliteto kot vrednoto ni mogoče kupiti, lahko jo v podjetju ustvarimo. Kvaliteta pa se v podjetju ustvari tako, da se ustvarijo ugodne razmere za ustvarjalno delo ljudi. Kvaliteta so namreč ljudje.



Slika 1: Dimenzioniranje posebnih vrst betona z določeno prostorninsko maso
Figure 1: Proportioning of concrete mixes with fixed unit weights

Ustvarjanje kvalitete v industriji polizdelkov iz posebnega betona z določeno prostorninsko maso je iz tehničnega vidika še posebej zahtevna naloga, ker imamo opravka z vhodnimi surovinami z zelo spremenljivimi lastnostmi. V osnovi so to industrijski odpadki, ki nastajajo pri pridobivanju in predelavi težjih in težkih kovin. Zato je sama proizvodnja posebnega betona te vrste tudi ekološko zelo upravičena.

7 Literatura

[1] A. M. Neville: *Properties of Concrete*, Longman Scientific & Technical, 3rd Edition

[2] T. C. Powers: *The Properties of Fresh Concrete*, John Wiliey & Sons, Inc., New York, 1968

[3] P. Kumar Mehta: *Concrete Structure*, Properties, and Materials Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1986

[4] R. Marotta: *Il calcestruzzo, controllo della qualita' Servizio centrale Controlli e Ricerche della Cementir* - Cementerie del Tirreno S.p.A., Roma, 1976

[5] V. Marčelja: *Beton i komponente*, Tehnička knjiga Zagreb, Zagreb, 1982

[6] H. W. Reihardt: Relevance ot Testing During Construction, Testing during Concrete Construction, *RILEM Proceedings*, Edited by H. W. Reinhardt, Chapmam and Hall, Maintz, Germany, 1990

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 441-443

Poliestrski polioli za poliuretane

Polyester Polyols for Polyurethanes

D. Pangeršič[1], U. Primožič, HELIOS Domžale

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

V prispevku so obravnavani poliestrski polioli kot reakcijska komponenta za poliuretanske materiale. Opisana je njihova razdelitev, področja uporabe, lastnosti ter sinteza v industrijskem merilu. Natančneje je predstavljen vpliv izbire monomerov na lastnosti poliestrskih poliolov ter nekatere povezave med zgradbo, molsko maso, hidroksilnim številom in viskoznostjo.

Ključne besede: poliester, poliol, hidroksilno število, viskoznost, molska masa, kristaliničnost

In article are described polyester polyols as reaction components for polyurethane materials. There is described their classification, application fields, properties and synthesis in industrial scale. More detail is described influence of different monomers on characteriscs of polyester polyols and some correlations between structure, molecular weight, hydroxyl number and viscosity.

Key words: polyester, polyol, hydroxyl number, viscosity, molecular weight, crystalinity

1 Uvod[1,2,4,6,7]

Osnovni komponenti za poliuretane sta poliol in izocianat s karakterističnimi hidroksilnimi (-OH) in izocianatnimi (-NCO) skupinami. Najpomembnejši skupini poliolov sta polietri in poliestri. Polietri dajo produkte z boljšo odpornostjo proti hidrolizi in so cenovno ugodnejši ter imajo običajno nižjo viskoznost, kar omogoča lažje delo z materialom. Poliestri se odlikujejo po boljših mehanskih in termičnih lastnostih.

Glavna področja uporabe poliuretanov so: avtomobilska, pohištvena, čevljarska in embalažna industrija, premazi, lepila ter konstrukcijski in izolacijski materiali. Zahtevane kemijske, mehanske in aplikativne lastnosti ter cenovna dostopnost materialov odločajo o izbiri vrste poliola.

Poliestrski polioli so nasičeni poliestri s končnimi hidroksilnimi skupinami, dobljeni kot produkti kondenzacijske reakcije med večfunkcionalnimi alkoholi in kislinami. Najpomembejša kislina je adipinska, uporabljajo pa se še kisline AGS (zmes adipinske, jantarne in glutarne kisline), sebacinska, dodekandiojska, tereftalna, izoftalna, ftalanhidrid. Kot alkoholi se uporabljajo: etilenglikol, dietilenglikol, 1,4 butandiol, 1,6 heksandiol, neopentilglikol. Razvejenost oz. povečanje funkcionalnosti dosežemo z uporabo triolov (npr. trimetilolpropan).

Produkt poliesterifikacije je tudi voda, ki jo med reakcijo odstranjujemo iz reakcijske zmesi in navadno predstavlja količino do 15% glede na začetno zatehto. Manjši dobitek in dejstvo, da so surovine dražje, je razlog za višje cene poliestrov od polietrov.

Struktura poliolov določa končne lastnosti produktov. Najpomembnejši dejavniki so: molska masa, funkcionalnost ter zgradba poliolne verige. Molske mase so v območju od 200 do 10.000, funkcionalnost od 2 do 8. Pomembni parametri so še hidroksilno in kislinsko število, vsebnost vode, viskoznost, barva, kristaliničnost...

Poleg že omenjenih poliestrskih poliolov se uporabljajo še polikaprolaktonski in polikarbonatni dioli z boljšo hidrolitsko obstojnostjo.

2 Koleracija med viskoznostjo in hidroksilnim številom

Pomembnejša lastnost poliola - predvsem za nadaljnjo reakcijo - je koncentracija hidroksilnih skupin, ki reagirajo z izocianatnimi skupinami v poliuretane. Število hidroksilnih skupin določamo z merjenjem hidroksilnega števila in jih izražamo v mg KOH/g smole. Pri določevanju hidroksilnega števila hidroksilne skupine poliola reagirajo s prebitkom acetanhidrida, presežnega titriramo s KOH in na podlagi porabe le-tega sklepamo na koncentracijo hidroksilnih skupin. Metoda je dokaj dolgotrajna, pogoste so tudi razlike med različnimi laboratoriji.

Koncentracija hidroksilnih skupin je povezana z molskimi masami (pri nižjih molskih masah je hidroksilno število večje), le-te pa z viskoznostjo. Z merjenjem hidroksilnega števila in viskoznosti vzorcev smo želeli preveriti njuno soodvisnost v območju, ki je zanimivo s praktičnega stališča.

V **diagramu 1** so prikazani rezultati meritev 45 vzorcev, ki smo jim ugotovili hidroksilno število (DIN ISO 4629) in viskoznost (viskozimeter Haake RV12, MV II) pri 35°C. Vzorci so poliestrski polioli, sintetizirani iz adipinske kisline ter etilenglikola in dietilenglikola v konstantnem razmerju.

3 Korelacije med sestavo, tališči in viskoznostjo

Poliestrskim poliolom lahko enostavno spreminjamo lastnosti z različnim izborom osnovnih gradnikov - večfunkcionalnih alkoholov in kislin. Spreminjamo lahko tudi dolžino verig oz. povprečno molsko maso poliola

[1] Mag. Dare PANGERŠIČ
HELIOS
Količevo 65, 1230 Domžale

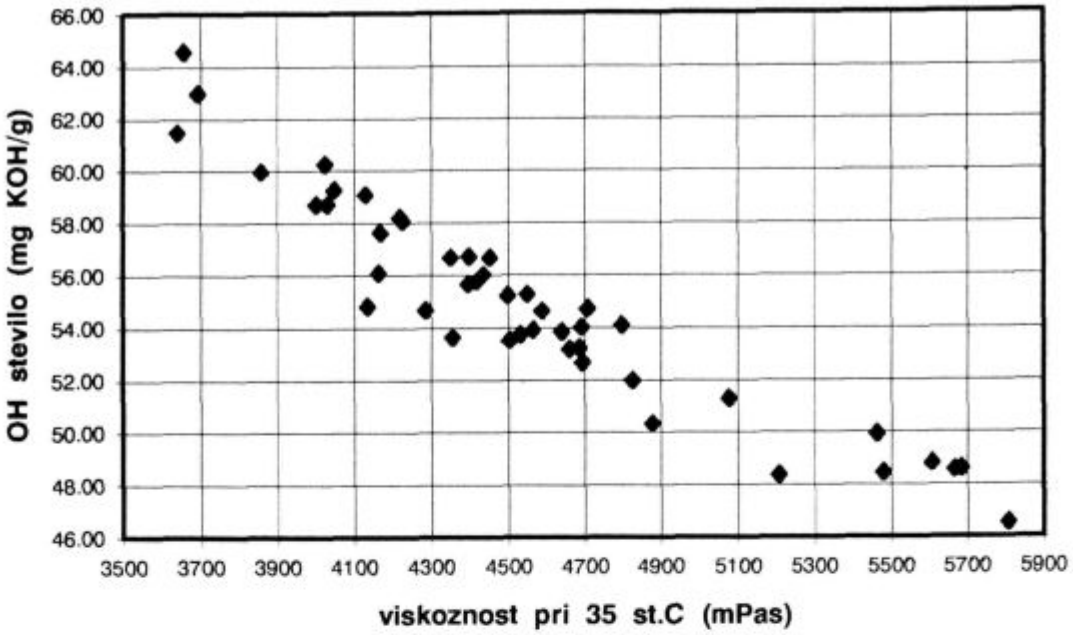


Diagram 1: Zveza med viskoznostjo in hidroksilnim številom za poliestrski poliol iz adipinske kisline, dietilenglikola in etilenglikola

z različnim razmerjem reaktantov. Preko vrednosti hidroksilnega števila potem lahko teoretično sklepamo na povprečno molsko maso.

Linearni polioli so zaradi svoje pravilne strukture pri sobni temperaturi večinoma trdni. S spreminjanjem sestave se spreminja tudi temperatura prehoda iz trdnega v tekoče stanje.

Sintetizirali smo poliestre iz lineranih dvofunkcionalnih alkoholov HO-$(CH_2)_x$-OH in linearnih dvofunkcionalnih kislin HOOC-$(CH_2)_y$-COOH s splošno osnovno formulo --(-O-$(CH_2)_x$-O-CO-$(CH_2)_y$-CO-)$_n$--.

Poliestrom smo izmerili temperature tališča oz. temperature prehoda med trdnim kristalnim in tekočim stanjem z metodo Koflerjeve mizice. Rezultati (**Tabela 1**) se nekoliko razlikujejo od tistih, dobljenih s TMA in DSC, vendar primerjalno dajejo enako usmeritev.

4 Rezultati in diskusija

Iz **diagrama 1** je razvidno, da so spremembe hidroksilnega števila dobro opazne na spremembah viskoznosti. Območje 6 enot hidroksilnega števila (od 52 do 58), ki je v praksi dovoljeno za poliol določene kakovosti, se izraža v viskoznosti v območju 700 mPas. Tako lahko z merjenjem viskoznosti sklepamo na končno hidroksilno število vzorca. Meritev viskoznosti je hitrejša in enostavnejša metoda, ob naključnem ponavljanju meritev pa je merjenje viskoznosti pokazalo tudi večjo ponovljivost rezultatov.

S podaljševanjem verige C-C v osnovni ponavljajoči se enoti (alkohola ali kisline) se tališče poliestrov zvišuje. Energija za rotacijo vezi C-O v estrski skupini je nižja od rotacijske energije vezi C-C. Z daljšanjem verige C-C se urejenost polimernih verig veča, s tem tudi energija, potrebna za kristalizacijo, vpliv estrske skupine na tališče zaradi sekundarnih vezi pa je majhen[1,3,5]. Ta smer je opazna tako pri povečevanju dolžine monomernih alkoholov kot pri povečevanju dolžine kislin. Tališče se zvišuje tudi pri daljšanju verig oz. povečanju molske mase (**Tabela 2**).

Tabela 1: Odvisnost temperature tališča poliestrskih poliolov od vrste monomerov

teoretična molska masa	alkohol (x)	kislina (y)	$T_m(1)$ (°C)	$T_m(2)$ (°C)	$T_m(3)$ (°C)	območje prehoda (4) (°C)
2000	2	4	46			
	4	4	48			
	6	4	51			
4000	6	4	54	55	59	17
	6	10	66	67	72	15
	6	12	71	73	75	9

Tabela 2: Odvisnost temperature tališča poliestrskih poliolov od molske mase

sestava	teoretična molska masa	$T_m^{(1)}$ (°C)
x = 6	1000	46
y = 4	2000	51
	4000	54
x = 4	800	38
y = 4	2000	47
	2800	48

(1) temperatura prehoda, ugotovljena z metodo Koflerjeve mizice (DIN 53736/B)
(2) temperatura prehoda, ugotovljena z DSC
(3) temperatura prehoda, ugotovljena s TMA
(4) območje temperaturnega prehoda, ugotovljeno z DSC

Samo linearna struktura poliestrskega poliola pa ni zadosten pogoj za kristaliničnost. Poliol, sintetiziran iz adipinske kisline, etilenglikola in dietilenglikola, ki smo mu izmerili viskoznost in hidroksilno število v prvem delu, ne kaže kristaliničnosti. Etrska vez dietilenglikola ($HO\text{-}(CH_2)_2\text{-}O\text{-}(CH_2)_2\text{-}OH$) onemogoča tesno zlaganje verig.

Če uporabimo v poliolu dva alkohola (x=2 in x=4) v različnih razmerjih z adipinovo kislino (y=4), je tališče nižje, kot če je prisotna samo ena vrsta alkohola. Pri vgradnji teh dveh različnih alkoholov v verigo očitno prihaja do interakcij in s tem do nižjega tališča, kot pri uporabi samo enega alkohola.

Temperatura tališča ter območje prehoda iz trdnega v tekoče stanje je posebno pomembno pri poliolih, namenjenih za poliuretanska talilna lepila. Teoretične molske mase teh poliolov so okrog 4000, sintetizirani pa so iz 1,6 heksandiola (x=6) in dvofunkcionalnih kislin (adipinska y=4, sebacinska y=10, dodekandiojska y=12). S temi polioli dobijo lepila poleg trdnega stanja pri sobni temperaturi tudi oster temperaturni prehod pri taljenju. Iz tabele je razvidno, da ima poliol, sintetiziran iz 1,6 heksandiola in dodekandiojske kisline, najvišjo temperaturo tališča od izbranih poliolov in obenem najožji interval prehoda iz trdnega v tekoče stanje.

Tako bi za izdelavo talilnega lepila izbrali ta poliol, za izboljšanje drugih lastnosti lepila, bi še uporabili poliol na bazi aromatskih kislin za boljšo adhezijo ter poliol iz neopentilglikola za dobro kemijsko odpornost[8]. Ustrezna kombinacija vseh treh vrst poliolov je eden izmed pogojev za zagotovitev ustreznih končnih lastnosti takega lepila.

5 Literatura

[1] G. Odian; *Principles of Polymerization*, John Wiley and Sons, New York, 1985

[2] J. H. Saunders, K. C. Frisch, *Polyurethanes: Chemistry and Technology*, John Wiley & Sons, 1962

[3] I. Goodman, J. A. Rhys, *Polyesters*, Vol. 1, Iliffe Books, 1965

[4] G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, Hanser, 1985

[5] H. F. Mark, N. G. Gaylord, N. M. Bikales, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley and Sons, 1971

[6] G. Woods, *The ICI Polyurethanes Book*, 2nd ed., John Wiley and Sons, 1990

[7] C. Hepburn, *Polyurethane Elastomers*, 2nd ed., Elsevier Science Publishers, 1992

[8] A. M. Howard, J. W. Nowicki, D. Green, *Paints and Varnishes*, 1996, 3, 37

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 445-448

Primerjava rezultatov cementacije zaščitnih verig v soli in plinu

Comparison of Protective Chains Case Hardened in Gas and Salt

F. Legat[1], Žirovnica

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Opisane so oblikovne značilnosti členov zaščitnih verig za kolesa težkih strojev, trdota ob površini in na preseku po cementaciji v plinu in soli ter rezultati terenskega preizkušanja kakovosti verig iz dveh različnih jekel.

Ključne besede: zaščitne verige, cementacija, trdota po preseku, ravnanje pri uporabi

In the paper the shape of the links of protective chains for heary machine wheels, hardness on surface and over the link section after case hardening in gas and salt as well as the results of field testing of chains are presented.

Key words: protective chains, case hardening, hardness, field testing

Pogoj za dobro opravljeno toplotno obdelavo je pravilna temperatura toplotne obdelave, normalizacija ali kaljenje. Zelo pomembna sta še čas in način segrevanja.

Pri segrevanju orodja v solnih kopelih je obvezno predgrevanje, ker se predmet v kopeli segreje na končno temperaturo kaljenja dosti hitreje kot pri ogrevanju na zraku. S predgrevanjem zagotovimo tudi, da so kaljenci suhi, s čimer preprečimo nevarno brizganje tekoče soli. Celoten čas segrevanja je odvisen od oblike in velikosti kaljenca, vrste jekla, vrste toplotne obdelave in vrste peči ter ogrevnega sredstva.

V proizvodnji določimo potrebni čas segrevanja empirično, in sicer velja za ogljikovo jeklo čas segrevanja 1 minuto za vsak mm premera.

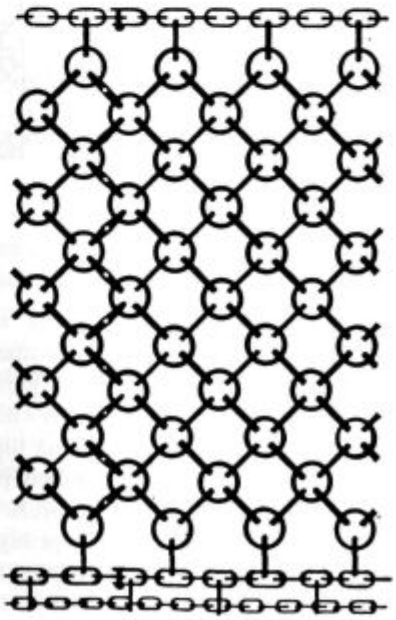
Ogrevanje v plamenski peči je navadno hitrejše kakor v električni, najhitrejše pa je v solni kopeli. Čas ogrevanja v soli je le do 50 odstotkov tistega v električni peči.

Plinske peči se več uporabljajo za difuzijske postopke površinskega utrjevanja (cementacija, karbonitriranje), vakuumske pa predvsem za avtomatsko kaljenje dragih visokolegiranih orodij, ker je vakuumska obdelava sorazmerno draga. Cena za obdelavo v novi, programirani vakuumski peči je okoli 20% vrednosti orodja in zato se še vedno uporabljajo solne kopeli, ki so za kalilnice, ki nimajo kontinuirnega kaljenja, bolj primerne in cenejše.

Problemi pri uporabi solnih kopeli:

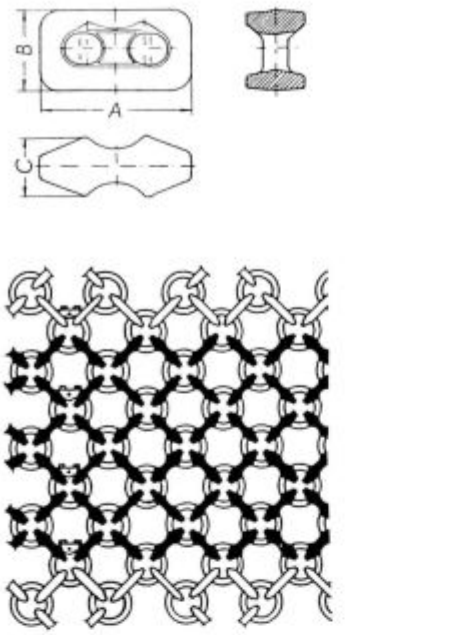
Problematične so odpadne vode iz kalilnic, ki uporabljajo kalilne in cementacijske soli ali soli za izotermično kaljenje. Postopki čiščenja in razstrupljanja teh voda so znani. Vode je možno očistiti do predpisanih mej na kemičen način ali pa na mehansko-termični način. Posebno drugi postopek je zelo aktualen, zagotavlja čisto okolje, sol iz vode pa se vrača v postopek.

Pri toplotni obdelavi je potrebno doseči zahtevano kakovost izdelka po konkurenčni ceni. Proces je treba prilagoditi vrsti jekla, dimenziji izdelka in upoštevati še njegovo uporabnost v praksi. Glede na te zahteve izberemo optimalno vrsto peči. Pripravili smo primerjavo izdelkov iz dveh jekel, ki sta bili obdelani v obeh cementacijskih sredinah, v plinu in soli. Na **slikah 2 in 3** so prikazani elementi, uporabljeni za primerjavo. Toplotna obdelava s cementacijo je v obeh primerih potrebna zato, ker zagotavlja veliko globino utrjene plasti z dokaj žilavim jedrom, kar znatno poveča trajnost zaščitne verige.

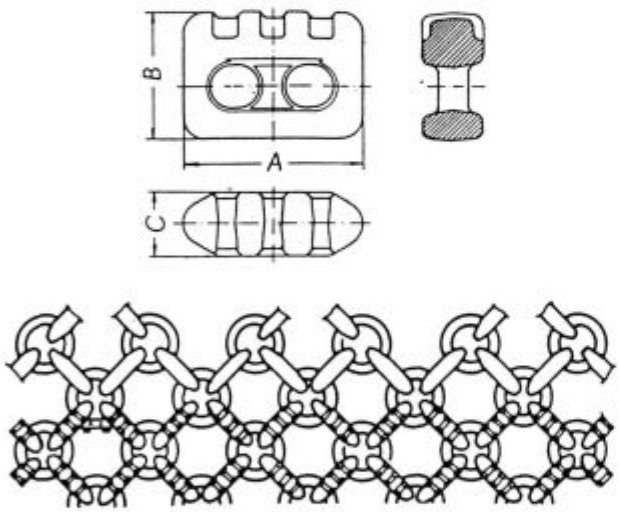


Slika 1: Shema mreže tipa Granit
Figure 1: Chain net with Granit conecting rings

[1] Franc LEGAT
Zabreznica 36
4274 Žirovnica



Slika 2: Mreža in členi verige GX
Figure 2: Chain net and connection links of GX type



Slika 3: Sestavni členi "GN"
Figure 3: "GN" connection links

Zaščitna veriga Granit je namenjena za zaščito pnevmatik na delovnih strojih, ki delajo v manj in srednje zahtevnih delovnih razmerah. Spada v skupino lahkih izvedb. Veriga je sestavljena iz elementov-členov, ki so izdelani iz mikrolegiranega jekla. Posebna toplotna obdelava - karbonitriranje zagotavlja visoko površinsko trdoto in žilavo jedro. Konstrukcija mreže omogoča poleg zaščite gume tudi zelo dobro prilagajanje na pnevmatiko, s tem pa mirno, varno in učinkovito vožnjo. Posebna prednost te izvedbe je, da lahko po cca 30-odstotni obrabi na tekalnem delu verige obrnemo. S tem v celoti izkoristimo obrabni volumen členov.

Oblika zaščitne verige GX je namenjena za zahtevne delovne razmere. Odlikuje jo velika obrabna površina, ima dobro oprijemljivost s podlago in gumo kolesa, mirno teče, se dobro čisti v blatnem terenu in minimalno poškoduje vozne poti.

Zaščitni členi GX so iz dveh vrst jekel:

- ena varianta je iz jekla za cementacijo Č 5420 (DIN 15 CrNi 6), ki se precej globoko cementira in nato poboljša
- druga varianta, novejša, pa je jeklo Č 4830 (DIN 50 CrV 4), cementirano nekoliko manj globoko ali pa karbonitrirano

Na isti način in v dveh variantah izdelujemo tudi mreže zaščitne verige tipa GN. Veriga je namenjena najtežjim delovnim razmeram, zadržala pa je tudi vse pozitivne lastnosti prejšnje verige.

Odlikuje jo posebno močno povečan obrabni volumen, ki nastane s čelnim in z bočnim narebričenjem.

Izbor jekel, globine utrjevanja in trdoto določajo delovne razmere in sestava tal, kjer stroj z montirano verigo dela.

Uporabnost verige je odvisna od stopnje vlažnosti, dolžine voženj, moči stroja (motorja), delovne temperature, hitrosti in načina vožnje, topografskih razmer, zračnosti med verigo in pnevmatiko in vzdrževanja verig.

Ne smemo pozabiti na teren, ki tudi pogojuje trajnost verig, kot prikazuje tabela:

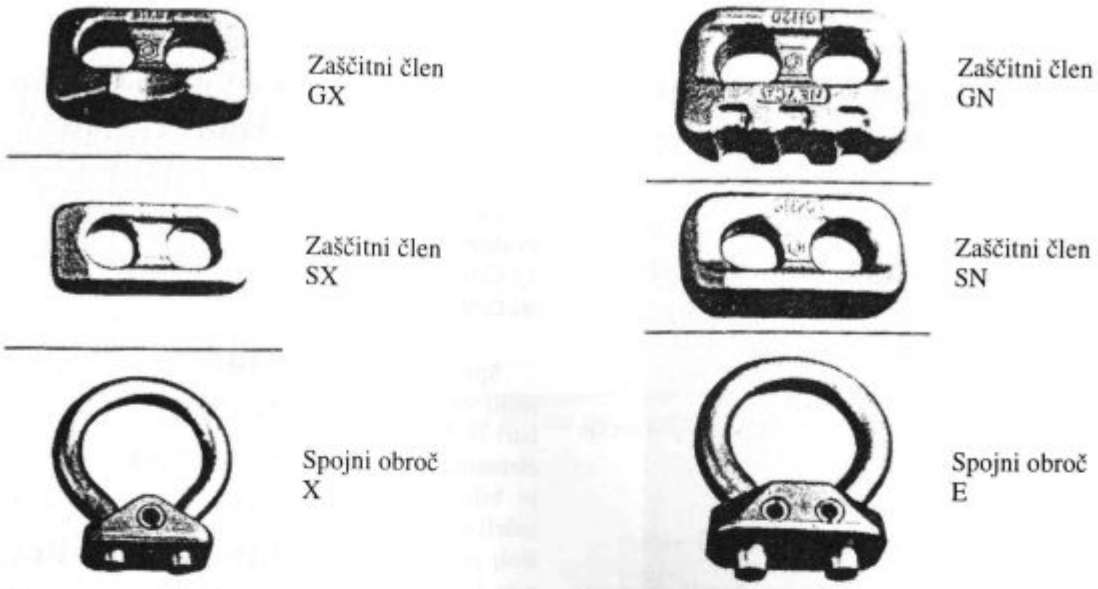
Sestava terena	Trdota (Mohs)	Obratovalne ure
1. magmatske kamenine		
granit,kremen,porfir	6 - 7	2000 - 3000
2. metamorfne kamenine		
marmor	4 - 5	4000 - 6000
3. usedline		
vulkanski prah	2 - 4	3000 - 9000
premog	3 - 4	5000 - 7000
apnenec	1 - 4	5000 -15000
4. drugi tereni		
železova ruda	5 - 6	2500 - 4000
manganova ruda	7	1500 - 2500
žlindra	4 - 6	3000 - 4500
bakrena ruda	5 - 6	2500 - 4000

Elemente, ki jih cementirajo, prikazuje **slika 4**. Posamezni kosi tehtajo od 0,45 do 1 kg.

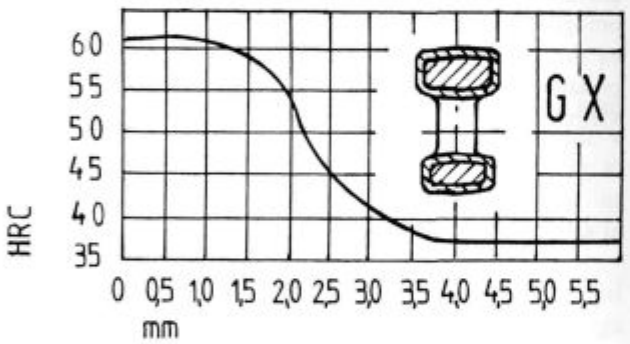
Zahteve trga in konkurenca so botrovale razvoju novih tehnologij. Toplotna obdelava in cementacija jekel je bila prva in dosti logična pot; nova pa je bila zahteva po površinski obdelavi oziroma naogljičenju jekel za poboljšanje, kar je v našem primeru jeklo Č 4830 (DIN 50 CrV 4).

Če pa pogledamo priložene diagrame trdot, pa je zahteva že bolj razumljiva.

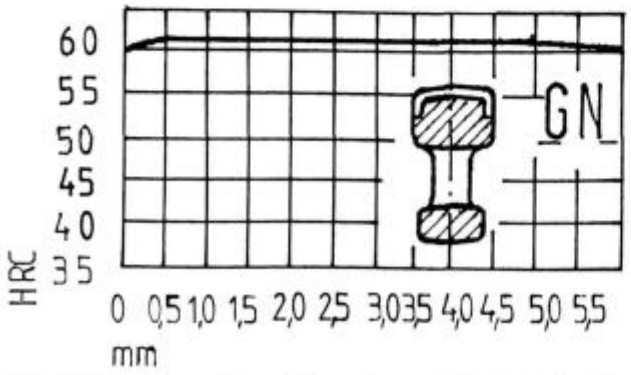
Seveda pa se pojavlja s spremembo še nov problem. Za uporabo elementov sta važni tudi upogibna trdnost in žilavost jedra. Obe ti dve lastnosti pa sta močno odvisni od zrnatosti v sredini izdelka. Na to pa močno vpliva prav temperatura in čas cementacije. Ker so pri zahtevah



Slika 4: Elementi za cementiranje
Figure 4: Links, intended Sn case hardening



Slika 5: Trdotni diagram elementa iz jekla Č 5420 (DIN 15 CrNi 6) po toplotni obdelavi
Figure 5: In depth hardness after heat treatment of a link of steel 15 CrNi 6



Slika 6: Trdotni diagram istega elementa kot na **sliki 5** iz jekla Č 4830 (DIN 50 CrV 4) za zaščitno verigo po končani toplotni obdelavi
Figure 6: The same link as in **figure 5** from steel 50 CrV 4. In depth hardness after heat treatment

po globini preko 1,5 mm časi v plinih dolgi, smo preizkusili solne kopeli in dobili boljše rezultate.

Celotno toplotno obdelavo v plinih smo izvršili doma na plinskem avtomatu IPSEN, velikosti 11. Solni preizkus pa je bil izdelan v klasični solni peči v Kettenwerk BRÜCKL (A), in sicer v soli CEKONSTANT 80.

Za primerjavo smo uporabili material z naslednjimi lastnostmi:

Dimenzija jekla za odkovke ϕ 36 mm; kemična sestava:

	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Al
15CrNi6	0,15	0,22	0,56	0,012	0,014	1,55	1,60	0,026
50CrV4	0,55	0,33	1,04	0,012	0,012	1,10	-	-

Surovci so bili v obeh primerih segreti v plinski peči na temperaturo 880 - 930°C in utopno kovani. Po kovanju so bili sortirani in opeskani. Pred cementacijo je bil celotni vložek peskan, zato ima kovinsko čisto površino.

Globina cementacije je odvisna od dimenzije izdelka. V podjetju Veriga, Lesce je najbolj pogosta globina 1,6 mm, čeprav dostikrat srečamo tudi zahtevo po plasti do 0,1 d (d = premer izdelka). Za naše sestavne dele zaščitne verige smo uporabili dve toplotni obdelavi:

1. Cementacija in kaljenje v avtomatski plinski peči IPSEN velikosti 11. Ta peč ima dve komori in tretjo, ki je namenjena ohlajanju v zaščitni atmosferi.

Postopek je glede na stroške in rezultate na terenu najenostavnejši, kar pomeni: naogljičenje pri 920°C v prvi in drugi komori in nato kaljenje v olju v tretji komori. Peč ima zaščitno atmosfero iz propana, ki teče preko generatorja in je kontrolirana z infratronikom. Druga, enaka peč pa ima novo regulacijo z karbotronikom in

kisikovo sondo. Za naše globine je potreben čas cementacije skupaj 420 minut, kar se ujema tudi s podatki, ki jih navaja proizvajalec peči.

Trdote, dosežene s tem postopkom, so dobre, vendar so avstenitna zrna, posebno v jedru, precej velika, kar vpliva na žilavost in upogibno trdnost izdelka.

Tabela: Lastnosti po obdelavi v plinu; povprečje 20 vzorcev po cementaciji in poboljšanju

Jeklo HRc - trdote

	površina	2 mm	3 mm	sredina	7 mm	8 mm	površina
15CrNi6	62	32	26	22	25	31	61
50CrV4	61	58	56	56	58	60	61

Žilavost jedra po poboljšanju in cementaciji; povprečje 20 vzorcev za vsako kvaliteto
15 CrNi 6 18 - 27 J
50 CrV 4 10 - 14 J

2. Druga toplotna obdelava izdelkov enakih dimenzij in iz enakega jekla pa je bila izvedena v solni kopeli v Avstriji.

Uporabljena je bila sol CEKONSTANT 80 in dosežena potrebna globina cementacije po petih do šestih urah skupnega časa. Predgrevanje na 300°C - 400°C je potekalo v posebni električni peči klasične izvedbe, cementacija pa v elektrodni peči tipa EWO - DEGUSSA.

Trdote so dobre, žilavost in upogibna trdnost pa sta boljši kot pri plinski cementaciji.

Tabela: Lastnosti po obdelavi v solni kopeli CEKONSTANT 80; povprečje 20 vzorcev po poboljšanju

Jeklo HRc - trdote

	površina	2 mm	3 mm	sredina	7 mm	8 mm	površina
15CrNi6	62	34	26	23	25	32	62
50CrV4	62	58	57	56	58	59	62

Žilavost jedra pri toplotni obdelavi; 20 vzorcev iz vsake kvalitete
15 CrNi 6 30 - 35 J
50 CrV 4 15 - 20 J

Spremljali smo tudi dogajanja na terenu, pri uporabi takih verig na španskih odprtih kopih in kamnolomih v Istri in Dalmaciji. Ugotovitve so bile zelo zanimive: na elementih in verigah, ki so bili toplotno obdelani v soli, je bila obraba na površini do 15% manjša kot na izdelkih, ki so šli skozi toplotno obdelavo v plinski peči. Bolj pomembno pa je dejstvo, da se obroči in elementi niso lomili, kar je bilo pri obdelavi v plinu kar pogost primer. Imeli smo sicer reklamacije, ne zaradi obrabe, pač pa zaradi lomov posebnih spojnih elementov.

Opisana primerjava ni v tehnologiji površinskega utrjevanja nič novega, vendar je pomembna prilagoditev zahtevam cementiranih verig iz podjetja Veriga, Lesce, ker omogoča lažje odločitve za proizvodnjo. Najboljši način za zbiranje izkušenj in znanja pa je sprotno evidentiranje podatkov cementiranja za vsako partijo in preiskavo vzorcev.

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 449-454

Upogibanje verižnih členov

Bending of Chain Links

F. Legat[1], Žirovnica

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Opisani so različni postopki upogibanja verižnih členov v odvisnosti od trdnosti jekla in debeline upogibane palice, npr. upogibanje v hladnem, upogibanje v vročem. Opredeljene so spremembe lastnosti jekla v členu in mesta ter vzroki nastanka napak na členih.

Ključne besede: verižni člen, upogibanje, lastnosti jekla

Different method of chain links bending are described in dependence upon the steel tensile strength and rod diameter, as: cold and hot bending. Also the modification of steel properties and the kritical points, where cracks appear by bending are discussed.

Key words: chain links, bending, steel properties

1 Uvod

Ena od faz izdelave verig je upogibanje jeklene žice ali palice okroglega profila v obliko člena verige ali obroča, ki ga potem zvarimo. Upogibanje je lahko hladno ali vroče.

2 Upogibanje v hladnem

Jekleno žico ali palico upogibamo pri normalnih temperaturah v obliko verižnih členov na posebnih strojih. V začetni obliki člena so upoštevane vse deformacije, ki nastajajo pri naslednjih proizvodnih operacijah; na primer upognjen člen se pri varjenju nekoliko skrajša in razširi.

Oblika in dimenzije člena se ponovno spremenijo pri predkalibriranju in pri končnem kalibriranju, ki ga opravimo istočasno s preizkušanjem verige.

Hladno upogibanje je problematično, posebno pri izdelavi visokoodpornih verig. Težave se začenjajo pri debelinah 20 do 26 mm, ko pogosto nastajajo zareze in razpoke na notranji strani krožnega oboda člena. Upogibanje v hladnem pri oblikovanju verižnih členov zahteva zadostno duktilnost jekla.

Velik vpliv na upogibanje v hladnem imata oblika in velikost kristalnih zrn v jeklu. Pri mehkih jeklih je koristna trakasta mikrostruktura, ki jo jeklo dobi po valjanju. Mikrolegirana jekla je potrebno pred upogibanjem mehko žariti.

Lastnost, pomembna za oceno primernosti jekla za hladno upogibanje, je minimalni upogibni radius, na katerega vplivajo:

- mehanske lastnosti jekla
- upogibni kot
- natezne upogibne napetosti v zunanjih tokovnicah palice
- tlačne upogibne napetosti v notranjih tokovnicah palice
- tokovnice, ki jih jeklo dobi pri valjanju.

V praksi se za določanje minimalnega upogibnega radiusa največkrat uporablja empirična formula:

$$R_{min} = C_u \cdot S$$

kjer so:

R_{min} - minimalni radius nevtralne osi upogibanja

C_u - faktor upogibanja, ki je odvisen od mehanskih in tehnoloških lastnosti osnovnega materiala

S - debelina ali premer upogibanca, če gre za okrogel material

Različni materiali imajo različen faktor upogibanja C_u:

Kovina	C_u
jeklo do 0,10% C	0,50 - 0,60
mikrolegirana jekla	1,10 - 1,50
aluminij 99%	0,7
trdi aluminij	1,4
baker	0,2

Kakovostno upogibanje v hladnem je mogoče doseči le po primerni predpripravi materiala, ki prihaja v tovarno kot:

- vroče valjan v palicah ali kolobarjih
- žarjen, ali
- žarjen in vlečen v palicah oziroma kolobarjih.

Pri izdelavi visokoodpornih verig je potrebno upoštevati normo DIN 17115, ki predpisuje:

- jekla, ki se lahko uporabljajo za visokoodporne verige, in
- postopke, kako jekla pripraviti za rezanje in upogibanje, s tem da jih že preje peskajo ali lužijo.

Pri izbiri postopka za pripravo materiala je potrebno upoštevati:

- vrsto jekla in njegove lastnosti pred pripravo
- obdelavo, ki je bila na jeklu že izvršena
- vrsto in kvaliteto verige, ki jo hočemo izdelati
- profil materiala

[1] Franc LEGAT
Zabreznica 36
4274 Žirovnica

- način upogibanja (hladno, vroče)
- vrsto stroja za upogibanje
- način varjenja.

Te dejavnike je potrebno upoštevati tudi pri odločanju za upogibanje v toplem. Material mora imeti po opravljeni pripravi mehanske lastnosti in druge kvalitete v predpisanih mejah ter kvalitetno površino brez razpok, zarez, škaje itd. Vsi postopki priprave materiala predpisujejo vsaj mehko žarjenje. Šele primerno mehka jekla lahko režemo na surovce brez napak ob rezih. Vroče valjana jekla, ki jih samo mehko žarimo, jih v hladnem upogibamo le do premera 20 mm, nad to dimenzijo pa v vročem.

Jekla za hladno upogibanje:

- morajo biti valjana v mejah toleranc
- ne smejo imeti ovalnosti
- imeti morajo lepo gladko površino in
- biti lepo navita na kolute, ki omogočajo upogibanje na strojih.

Sferoidizacijsko žarjenje je boljša priprava vroče valjanega jekla za upogibanje kot mehko žarjenje. Pri tem žarjenju ves cementit koagulira v kroglasta zrnca in tako nastane za hladno preoblikovanje najbolj primerna mikrostruktura. Jeklu se zmanjšata meja plastičnosti in trdota, površina žice pa ostane nespremenjena. Mehko žarjeno vroče valjano jeklo hladno upogibamo do premera 26 mm, če:

- je pri žarjenju v celoti dosežena sferoidizacijska mikrostruktura,
- je površina brez napak in
- se da upogibati na strojih s kolutnim upogibalnim orodjem.

Drugi postopki priprave jekel za hladno upogibanje so:

- vlečenje žice
- mehko ali sferoidizacijsko žarjenje in
- eventualno ponovno vlečenje.

Postopki so dragi, vendar pa nujni za kvalitetno in nemoteno upogibanje. Z njimi se odpravijo ali zmanjšajo napake na valjanem jeklu, na primer: dimenzijska odstopanja, ovalnost, površinske napake kot so zareze, luske, razpoke, zavaljanost, škaja in deloma razogljičenost.

Pri prvem vlečenju vroče valjane jeklene žice se s pravilno deformacijo odpravijo vsa dimenzijska odstopanja preseka, odpravijo ali zmanjšajo pa se tudi površinske napake. Površinsko preglobоko razogljičenost pa po vlečenju popravimo na dopustno globino, da jeklo dobi ustrezno trdoto po poboljšanju. Vroče valjana jekla imajo včasih zelo različne trdote in mesta s povečano trdoto zaradi prehitrega ohlajanja na dotikih s hladnimi vodili, zaradi prepiha pozimi in zaradi hladilne vode po koncu valjanja.

Tudi natezna trdnost ni enakomerna in lahko niha pri isti vrsti jekla med 700 in 900 N/mm^2. Jekleno žico po prvem hladnem vlečenju žarimo, jeklo postane mehko in dobi enakomerno trdoto. Zniža se tudi meja plastičnosti, kar je ugodno pri stiskanju člena v fazi varjenja. Prav žarjenje naj bi jeklu dalo mehanske lastnosti, ki so potrebne za dobro upogibanje.

Po žarjenju se navadno jeklena žica še enkrat vleče z nekaj odstotki odvzema na pravilno dimenzijo, površina pa je bolj gladka in čista. Čista površina žice je pomembna za dober kontakt elektrod pri varjenju člena.

Temeljito pripravo jeklene žice za upogibanje v hladnem narekujejo sodobni upogibalni stroji, ki so mnogo hitrejši od klasičnih in zagotavljajo boljšo kvaliteto upogibanja materiala, vse do premera 26 mm. Zato je pričakovati, da se bodo v bodoče vsa jekla do ϕ 26 mm upogibala hladno.

Za vsa jekla po normah DIN 17115, ki se uporabljajo za izdelavo verig, je predpisan tehnološki upogibni preizkus, s katerim ugotovimo preoblikovalno sposobnost jekla v hladnem. Predpisuje ga standard JUS C.A4.005 iz leta 1962, ki odgovarja zahtevam ISO. Standard je predpisan za preizkušance okroglega premera do 30 mm in z dolžino:

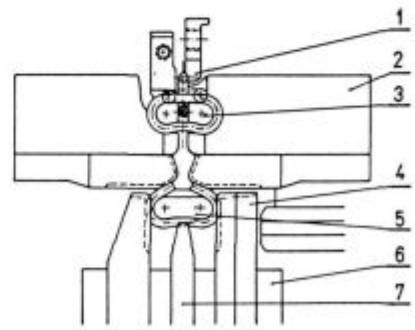
$L = 5 \cdot a + 150$ mm (a = premer preizkušanca)

Preizkušanec upogibamo na dveh paralelnih valjih, ki imata polmera:

R = 25 mm, če je premer manjši od 12 mm in
R = 50 mm, če je premer večji od 12 mm in
sta razmaknjena za približno (D + 3a).

D je premer valja, s katerim obremenjujemo vzorec na sredini. Za preizkus mikrolegiranih jekel za visokoodporne verige je D = a = premer žice in je razmik valjev približno 4 a. Za jekla za verige po DIN 5687 in DIN 22252 (bremenske in rudarske verige) je predpisan upogib okrog valja - trna premera D = a za upogibni kot 180°. Preizkusno upogibanje mora potekati počasi in neprekinjeno.

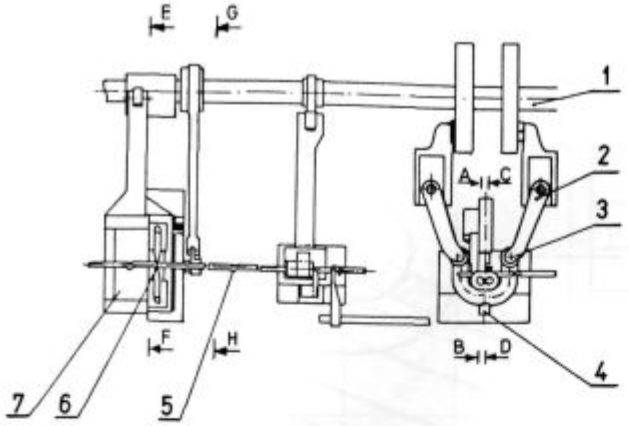
Za hladno upogibanje žice ali palic v člene sta poznana dva sistema: KEB in KER.



Legenda:

1 - zadrževalec
2 - desni upogibalec
3 - krivilni trn
4 - oblikovalec, desni
5 - sprednji trn
6 - drsna plošča
7 - kleščne čeljusti

Slika 1: Sistem upogibanja ravne palice KEB v verižni člen
Figure 1: KEB system of bending of a straight rod to a chain link



Legenda :

1 – dvigalo
2 – upogibni valjček
3 – zaščitni valjček
4 – obračalne klešče
5 – odtis
6 – križni odrez
7 – upogib hrbta

Slika 2: Sistem upogibanja ravne palice KER v verižni člen
Figure 2: KER system of bending of a straight rod to a chain link

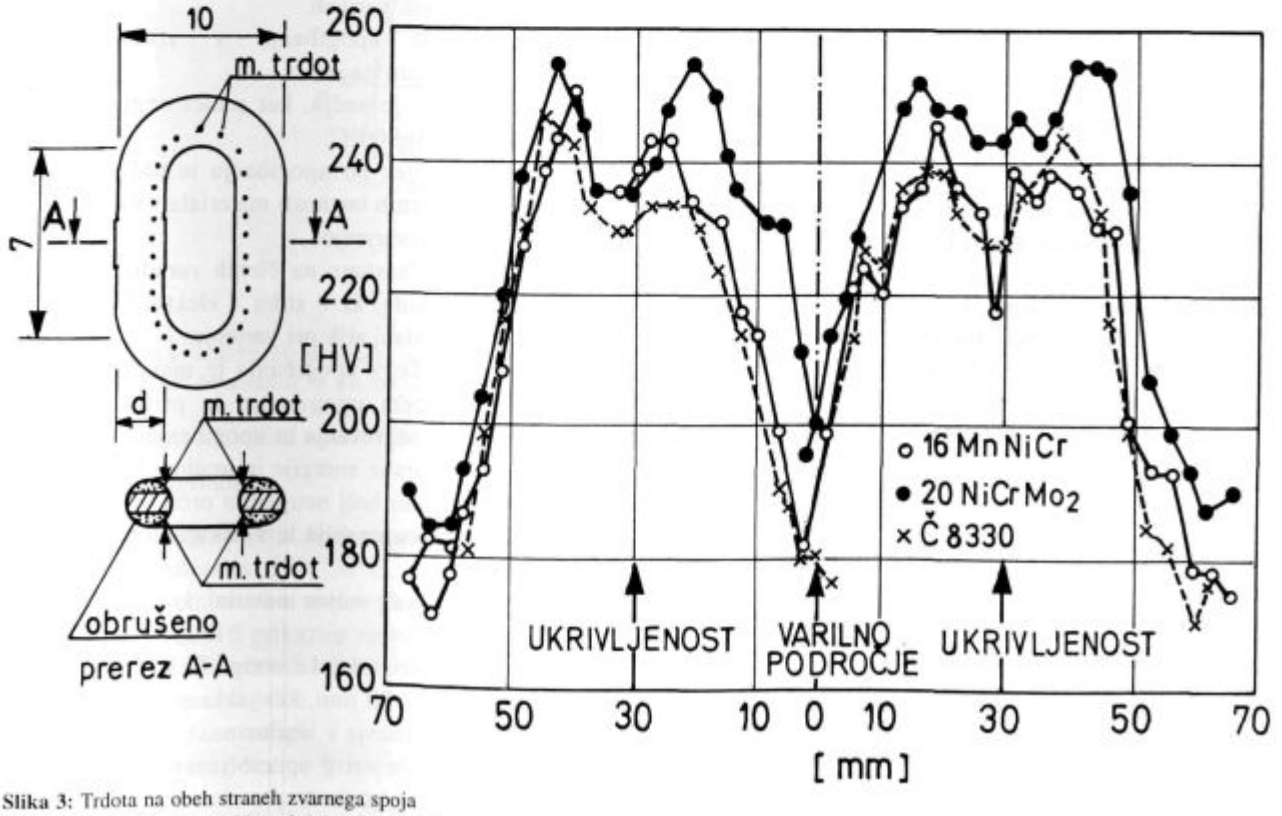
Sistem KEB (**slika 1**) je star, klasični sistem z upogibalci in trni. Dober je za upogibanje nelegiranih jekel po DIN 17115, ki imajo do 0,20% C, maksimalno natezno trdnost 700 N/mm^2 in najmanj 10% razteznost A5. Pri novih jeklih pa sistem KEB ni več uporaben, ker so upogibani členi preveč neenakomerno izoblikovani, ima pa še druge nesprejemljive napake. Oba sistema z osnovnimi deli orodja sta prikazana na **slikah 1 in 2**.

Sistem KER (**slika 2**) ima namesto klasičnih upogibalcev posebno orodje s koluti. Uporablja se za visokoodporne verige. Zagotavlja, da so členi, ki prihajajo iz stroja:

- enakomerni
- simetrični
- brez posebnih odtisov in
- brez elastičnih napetosti v hrbtnem delu člena.

3 Spremembe v jeklu zaradi hladnega upogibanja

Zaradi hladnega upogibanja žice ali palice v verižne člene se spremenijo nekatere lastnosti jekla. Te spremembe so neenakomerne in odvisne od lokacije na členu in upogibnih deformacij na tem mestu, v manjši meri pa nanje vpliva tudi hitrost upogibanja. Trdote na notranjih straneh člena se povečajo, največ na ukrivljenih delih člena, kjer so deformacijske spremembe največje, manj pa v ravnem delu. Povečanja trdote v krivinah zaradi



Slika 3: Trdota na obeh straneh zvarnega spoja
Figure 3: Hardness both sides of the welded joint

hladne obdelave in tudi zaradi staranja so lahko tako velike, da presegajo dovoljene vrednosti.

Na **sliki 3** je prikazano povečanje trdote na notranji strani členov, ki so bili hladno upognjeni na upogibalnih strojih s koluti za jekla.

- Č 8330 (Re = 410-490 N/mm^2)
- 20 NiCrMo 2 (Re = 480-510 N/mm^2) in
- 16 MnNiCr (Re = 420-460 N/mm^2)

Vpliv hitrosti upogibanja členov se kaže v tem, da so tokovnice v krivinah bolj poudarjene pri hitreje upognjenih členih.

Zaradi oblik in zaradi vpenjalnih naprav ni mogoče vedno ugotavljati natezne trdnosti v členih, zato merimo trdoto po Brinellu, ki jo nato pretvorimo v natezno trdnost, tako da jo pomnožimo z 0,36. Tako dobljena trdnost sicer ni točna, ker so to točkovne vrednosti, vendar za praktično uporabo zadošča in je primerljiva.

4 Vroče upogibanje

Za vroče upogibanje narežemo iz palic enako dolge odrezke, ki jih potem peskamo, redkeje lužimo. Nato jih z električnim tokom uporovno segrejemo (konduktivno gretje) na temperaturo 760-800°C. Tako segrete nato upognemo na strojih za toplo upogibanje. Manjši stroji lahko upogibajo v toplem palice s premerom do 36 mm, v hladnem pa do 22 mm. Za sidrne verige uporabljamo večje stroje, princip upogibanja pa je enak.

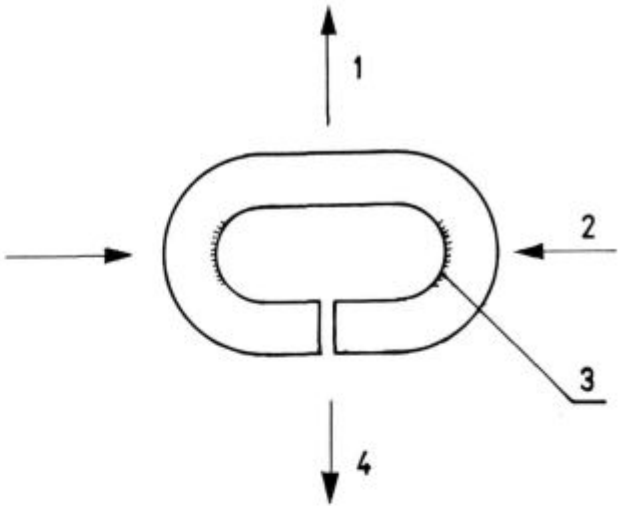
Na vroče upognjenih členih (**slika 4**) pride po upogibanju in ohlajanju do različne mikrostrukture na različnih mestih zaradi različnega ohlajanja in deformacij. Na mestih hitrega ohlajanja pride do zakalitev (utrditev) z martenzitno mikrostrukturo, na mestih s počasnejšim pa do direktnega izotermičnega poboljšanja jekla, ki ima dobro mikrostrukturo, med mehkim perlitom in martenzitom. Pri upogibanju v vročem so navadno najtoplejši deli v radiusu znotraj člena (zaradi plastičnih deformacij), ki se tudi najraje zakalijo in so po upognitvi najtrši.

Pri zadnji fazi varjenja, ko člen stiskamo v vzdolžni smeri ima le-ta tendenco, da se skrajša in razširi navzven, ker nima paralelnih ravnih krakov, ampak je za nekaj stopinj napet navzven od vzdolžne osi. Zato pride pri stiskanju v radiusu znotraj člena do nateznih obremenitev (člen se hoče razširiti). Te natezne napetosti lahko povzročijo v zakaljeni - trdi coni v radiusu znotraj člena napake v obliki razpok in nesimetričnosti členov.

Če člene varimo s predgrevanjem z zadosti visoko temperaturo, utrditve zaradi conskih zakalitev ni in se nevarnost nastanka napak zmanjša. To izkoriščamo v praksi, zato vroče upognjene člene varimo obžigalno s predgrevanjem ter se tako izognemo zakaljenim mestom.

Prednosti vročega upogibanja pred hladnim so v proizvodnji visokoodpornih verig naslednje:

- Priprava vroče valjanega jekla za vroče upogibanje je enostavna in poceni (mehko žarjenje, rezanje surovcev, čiščenje s peskanjem - včasih luženje).



Legenda:

1 - bočna sila zaradi pritiska pri varjenju
2 - sila stiskanja pri varjenju
3 - zakaljena cona znotraj krivine člena
4 - mesto običajno zakaljene cone in nastanka razpok

Slika 4: Shema verižnega člena pred varjenjem
Figure 4: Scheme of the chain link before welding

- Brez zadržkov lahko upogibamo palice do premera 26 mm oziroma 36 mm, kolikor pač dovoljuje upogibalni stroj, oz. še več, če gre za večji stroj, kot je npr. pri sidrnih verigah.

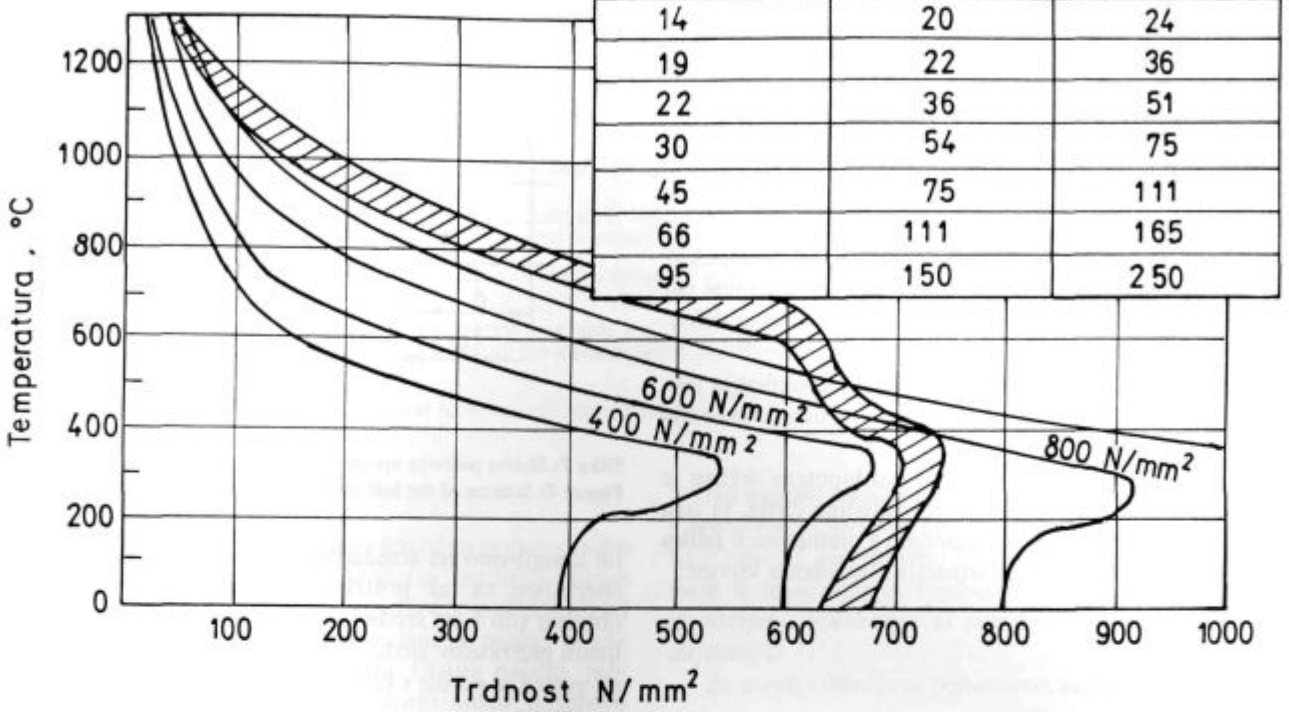
Pomanjkljivosti upogibanja v vročem proti upogibanju v hladnem pa so:

- Poraba energije je večja, ker palice segrevamo na temperaturo 760-800°C.
- Nastanek zakalitev po upogibanju in ohlajanju in s tem neenakomernih lastnosti materiala v členu in dodatnih težav pri varjenju.
- Po upogibanju nastane na členih zaradi oksidacije tanka plast oksida, ki v stiku z elektrodo učinkuje kot izolator in slabi stik pri varjenju.
- Kapaciteta vročega upogibanja je manjša od hladnega. Pri vročem upogibanju je primerjalni čas seštevek časov segrevanja in upogibanja.

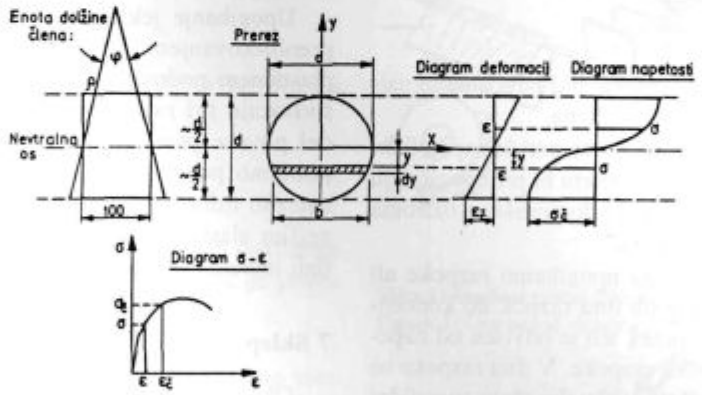
Zaradi večje porabe energije in majhne kapacitete je upogibanje v vročem bolj neugodno proti upogibanju v hladnem in se zato uporablja le v nekaterih primerih, in sicer:

- kadar imamo vroče valjan material, ki je debelejši od 20 mm
- kadar izdelujemo rudarske verige II. kvalitetne stopnje debeline nad 20 mm, ker jekla niso sposobna za kvalitetno upogibanje v hladnem
- kadar za izdelavo verig uporabljamo trša jekla, npr. za elevatorske verige in
- za sidrne verige, ki so večjih dimenzij.

Hladen 400 $\frac{N}{mm^2}$	Hladen 600 $\frac{N}{mm^2}$	Hladen 800 $\frac{N}{mm^2}$
14	20	24
19	22	36
22	36	51
30	54	75
45	75	111
66	111	165
95	150	250



Slika 5: Razmerje med trdnostjo in temperaturo za jekla različnega trdnostnega razreda
Figure 5: Relationship strength versus temperature for steels of different tensile strength



Slika 6: Napetost in deformacija na preseku palice
Figure 6: Stress and deformation on the rod section

5 Poltoplo upogibanje

Ta način upogibanja je še v razvoju. Opravlja se pri temperaturi materiala 550-750°C. Poraba energije je manjša, vendar so potrebni močnejši upogibalni stroji.

Diagram na **sliki 5** prikazuje natezno trdnost R_m jekel pri različnih temperaturah. Temnejši pas v diagramu velja za mikrolegirana jekla:

15 MnNi - za snežne verige
Č 8330 - za rudarske verige B in sidrne verige
20 NiCrMo 2 - visokoodporne verige 60
20 NiCrMo 3 - visokoodporne verige 80
23 MnNiCrMo 54 - rudarske verige C; (Č 7435) visokoodporne verige 80; jeklo za zaščitne verige in za elevatorje, Č. 5420.

6 Upogib člena

Pri upogibanju jeklene palice v elastoplastičnem območju material "plastično steče" zaradi velikih deformacij. Deformira se tako, da nevtralna os oziroma nevtralna ravnina, ki gre približno skozi sredino preseka palice ohrani začetno dolžino. Proti periferiji preseka, pravokotno na nevtralno ravnino, se v coni nategov

dolžina palice povečuje, v coni tlakov pa zmanjšuje. Po Bernoullijevi hipotezi, da v elastoplastičnem območju preseki, ravni pred deformacijo, ostanejo ravni tudi po deformaciji, dobimo v vsakem preseku enakomeren diagram raztezkov. Končna deformacija se izvrši v elastoplastičnem območju materiala, v katerem med napetostmi in deformacijami ni linearnega razmerja. Rezultat tega je, da za dosežene enakomerne deformacije v nekem preseku dobimo neenakomeren diagram napetosti, kot prikazuje **slika 6**.

Če je za material, ki ga upogibamo, poznan Hookov diagram, potem lahko pri znanem položaju nevtralne osi izračunamo silo, ki je potrebna za neko upogibno deformacijo.

Velikost upogibne deformacije je pri upogibanju jeklenih palic v člene verig znana, ker je znana dimenzija verig in tudi kvaliteta materiala.

S predpostavko, da Bernoullijeva hipoteza drži in je položaj nevtralne osi na polovici debeline člena, ki ima širino med kraki b in je iz materiala s premerom d (**slika 7**), je največja natezna deformacija č na obodu krivine:

$$R = \frac{b}{2} + \frac{d}{2}$$

$$\frac{1}{R} = \frac{}{\frac{d}{2}}$$

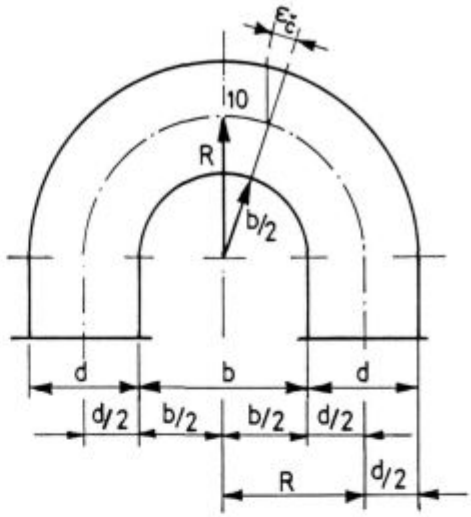
$$č = \frac{d}{2R} = \frac{1}{1+\frac{b}{d}}$$

Iz enačbe za č lahko za razmerje b/d izračunamo največji specifični raztezek na obodu člena.

Če bi člen naredili iz jekla, ki ima porušni specifični raztezek u = Au enak raztezku č, potem bi pri upogibanju na razmerje b/d za raztezek č prišlo do porušitve oziroma do razpok na obodu krivine člena.

Če ima površina jekla, ki ga upogibamo razpoke ali podobne druge napake, pride ob dnu razpok do koncentracij napetosti. Velikost in potek teh je odvisen od napetostnih stanj v območju konca razpoke. V dnu razpoke so tudi deformacije največje. Zato lahko dosežejo specifični raztezki vrednost porušnih specifičnih raztezkov (Au = u) preje, kot bi jih sicer vlakna na zunanjem obodu člena. V tem primeru je plastična deformabilnost jekla v dnu razpoke izkoriščena in pride do porušitve z duktilnim lomom.

Za jekla, ki se uporabljajo za verige, se lahko naredijo upogibni preizkusi z ravnimi jeklenimi palicami, ki



Slika 7: Shema polovice upognjenega člena verige
Figure 7: Scheme of the half of chains link

jih upogibamo na standardnem trgalnem stroju, če je le opremljen za tak preizkus. Pri tem merimo statično obtežno silo F na sredini palice in upogibek f. Iz opravljenih preizkusov sledi, da so možni naslednji primeri:

a) palica se poruši s krhkim lomom brez plastične deformacije
b) palica se poruši z duktilnim lomom
c) palica se sploh ne poruši (veliko plastično preoblikovanje).

Upogibanje jeklenih palic v člene verige s hladnim preoblikovanjem je v končni fazi vedno v elastoplastičnem področju lastnosti materiala. Od celotne deformacije pri razbremenitvi se vedno majhen elastični del povrne proti prvotni obliki. Učinek vzmetnosti je potrebno posebej upoštevati pri jeklih, ki imajo večjo natezno trdnost in višjo mejo elastičnosti Re. Z natančnejšim elastoplastičnim izračunom je možno vzmetnost tudi teoretično izračunati.

7 Sklep

Oblikovanje ravne jeklene palice v obliko verižnega člena je proces, v katerem prihajajo do izraza:

- dimenzije in lastnosti jekla in
- postopek upogibanja.

Hladno oblikovanje ima osnovne tehnološke in mikrostrukturne prednosti pred vročim, vendar je mogoče samo do premera 20 oz. 26 mm, odvisno od vrste in lastnosti jekla.

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 455-458

Čiščenje valjanega jekla s peskanjem

Cleaning of Rolled Steel with Sandblasting

F. Legat[1], Žirovnica

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

V članku so opisane naprave za peskanje jekla v palicah in kolobarjih, produktivnost raznih postopkov, značilnosti tehnologije, narava in oblika sprememb na površini peskanega jekla in značilnosti različnih vrst peskov na osnovi industrijskih izkušenj.

Ključne besede: peskanje, palice, kolobarji, peski na osnovi železovih zlitin, peskana površina

Sandblasting machines for cleaning of steel in rods and coils, the productivity and caracteristics of different processes, the nature and the shape of surface modifications as well as the caracteristics of different steel sands are described and discussed on the base of industrial experince.

Key words: sandblasting, rods, coils, steel sand, sandblasted surface

1 Uvod

Čiščenje valjane žice je danes tehnično in ekonomsko gledano zelo dober postopek. Moderne čistilnice valjane žice s peskanjem so praktično popolnoma neprašni obrati in nevarnost poškodovanja zaposlenega osebja s toksičnimi plini je močno zmanjšana. Čistijo palični, profilni in ploščati material. Vsi drugi znani postopki: čiščenje škaje z upogibanjem, kemično ali vakuumsko čiščenje, so v primerjavi s peskanjem dražji.

2 Naprave za peskanje

Za obdelavo žice, palic (ploščatega in profilnega jekla) uporabljamo tri različne principe:

- enožilni način (**slika 1**)
- večžilni način (**slika 2**) in
- peskanje kolobarjev žice (**slika 3**).

Pesek pri tem vodimo preko elevatorjev in čistilnega sistema naprave. Usmeritev turbinskih lopatic je prirejena za optimalni učinek čiščenja površine.

a) Enožilna linija

Ta linija navadno deluje popolnoma avtomatično brez strežnega osebja. Stroj dosega pretočne hitrosti do 200 m/min.

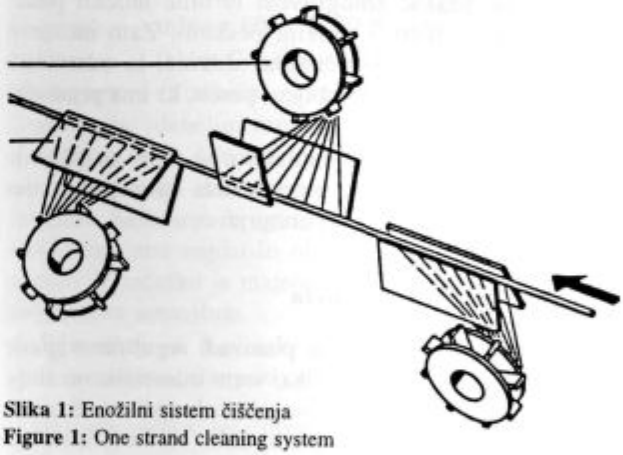
Za menjavo položaja in razdalje med usmerjevalnimi ploščami (**slika 4**) dosegamo do 3-krat večje učinke, ker je objemni kot peskanja nad 180°. Zato lahko dobro očistimo tudi palice s kvadratnim presekom.

b) Večžilni stroji so zelo učinkoviti, kadar peskamo palice z različnimi preseki. S posebnimi dodajnimi in transportnimi napravami jih lahko z velikim uspehom peskamo istočasno. Celotna naprava je toliko avtomatizirana, da se lahko vklopi v proizvodno linijo za vlečenje žice.

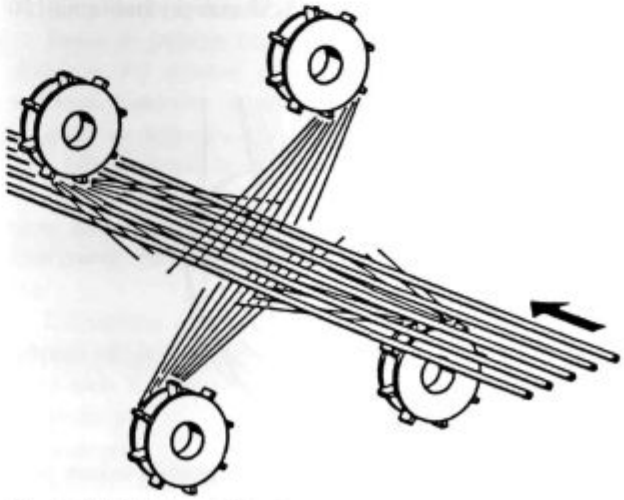
c) Peskanje celih kolobarjev

Na napravi lahko peskamo kolobarje, težke 1500 kg, s premerom 550-1300 mm. Prirejena je za žice z debelino 7 do 28 mm. Možno je peskanje vseh vrst žic, tudi tistih iz legiranega in visokoogljičnega jekla. Navijanje in odvijanje kolobarjev ni potrebno, zato ni neželenega utrjevanja.

Za uspeh čiščenja je pomembno več stvari, npr.:

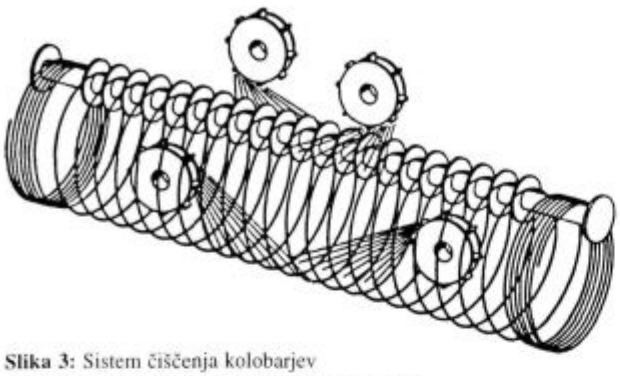


Slika 1: Enožilni sistem čiščenja
Figure 1: One strand cleaning system



Slika 2: Večžilni sistem čiščenja
Figure 2: More strands cleaning system

[1] Franc LEGAT
Zabreznica 36
4274 Žirovnica

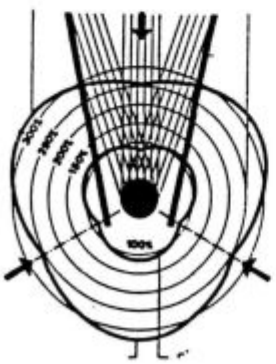


Slika 3: Sistem čiščenja kolobarjev
Figure 3: Cleaning system for cleaning of coils

- ekonomičnost turbine. Ta meče pesek na površino žice. Moč curka je odvisna od količine, velikosti, hitrosti in smeri peska. Ekonomičnost stroja je odvisna od zmogljivosti turbine. Le-ta mora metati pesek v čim bolj enakomernem in usmerjenem curku.
- Vrsta in kvaliteta peska odločilno vpliva na očiščenost površine, na hitrost čiščenja, na hrapavost površine, obrabo in sploh učinek samega postopka. Zato je zelo važen izbor peska po trdoti in tudi granulaciji, ki naj bo med 0,3 do 0,6 mm.
- Čiščenje peska: zmogljivost turbine močno pade, kadar ne delamo s pravim peskom. Zato moramo imeti vgrajene dobre čistilne sisteme, ki odstranijo prašni del peska in izrabljeni pesek, ki ima premajhno granulacijo.
- Odpraševanje je nujno potrebno, ne samo za čiščenje prostora in naprave, ampak tudi za uspešno delovanje pnevmatskih separatorjev.

3 Produktivnost in kvaliteta

Hitrost peskalne naprave ponavadi reguliramo glede na vrsto oksida, obliko izdelka, vrsto materiala, na stopnjo očiščenosti površine in na njeno hrapavost. S sistemom vodilnih plošč dosegamo zelo velike hitrosti in povečamo peskalni presek na 5-55 mm pri žici in na 120 mm pri palicah.



Slika 4: Intenzivnost peskanja v odvisnosti položaja vodilnih plošč. Brez plošč = 100%
Figure 4: Cleaning intensity in dependence of the laying of the leading plates

4 Značilnosti peska in tehnologije

Mnogo lažje je reševanje problema prahu pri peskanju kot odpadnih voda pri luženju. Pri pesku je pomembno:

- vrsta peska
- oblika zrn
- kvalitetni razred
- sejalna analiza
- karakteristika obrabljenja
- trdota
- energija pri izstrelitvi iz turbine in
- kot udarjanja peska na izdelek.

Učinki peskanja na površini žice so:

- odvzem materiala
- sprememba hrapavosti površine
- gladkost
- utrditev ob površini
- segrevanje zaradi udarcev peska
- preoblikovanje
- zakaljene površine.

Vsi ti učinki so posledica udarcev zrn peska na površino materiala. Učinek peska na površino je kombiniran z rezanjem, kovanjem, drgnjenjem, odrezavanjem, brušenjem, poliranjem in temu primerno je kompleksen obrabni mehanizem peskanja.

a) Odvzem materiala

S površine peskanca odstranjujemo rjo, okside, lak, pesek in tudi delce materiala. Odvzem osnovnega materiala je velik posebno takrat, kadar je močna povezava med oksidom in kovino.

Na začetku zadevajo delci peska oblogo ali okside, ki jih hočemo odstraniti. Del površine se takoj očisti in razbije se površina oksida. Ko se čiščenje nadaljuje, zrna peska udarjajo tudi na očiščeno površino in tedaj prihaja do izgube osnovnega materiala.

b) Hrapavost

Cilj peskanja je tudi željena površina, ki je odvisna od vrste peska, trdote, oblike zrn in velikosti peska in od kinetične energije delcev.

Hrapavost pomeni razliko med najvišjim in najnižjim delom na peskani površini (vrh-dolina). Odvisna je tudi od oblike peska. Kroglice napravijo kalote, katerih zunanji rob se nato še preoblikuje zaradi novih udarcev. Zato nastanejo na površini razlike. Sekanec pušča bolj ostre luknje z manjšimi višinskimi razlikami in s tem povzroči manjšo hrapavost.

c) Glajenje

Glajenja pri normalnem peskanju ne dobimo. Zglajeno površino zahtevamo pri strojnih delih. V takem primeru uporabljamo poleg peska še tekočino (olje, voda) kot nosilno sredstvo za mineralne peske, kar da bolj gladko, skoraj polirano površino.

d) Utrjenje

Hladno površinsko utrjenje nastane samo pri udarjanju kroglic na površino. Utrditev površine zmanjša obrabo žice. Če se površina preveč utrdi, začne pokati in delci ter luske odpadajo. Počasi se ustvari ravnotežje: ista količina delcev, ki odleti zaradi prevelike utrditve, se nadomesti z novimi utrditvami in obraba materiala postane konstantna.

e) Ogrevanje

Površina peskanca se segreva zaradi udarcev peska, segreva pa se tudi pesek, ker se energija trka deloma spreminja v toploto. Prihaja tudi do trenja med zrni peska in s površino peskanca. Temperatura na površini peskanca lahko doseže do 300°C, odvisno od hitrosti peska.

f) Preoblikovanje

Toploto, ki nastane pri peskanju, moramo odvesti, sicer pride do lokalnih deformacij in krivljenja, posebno pri izdelkih s tankimi stenami. Tanke stene, pločevina, se ponavadi skrivijo na tisto stran, od koder pada pesek. Tudi premočan udarec curka peska iz turbine lahko preoblikuje peskance.

g) Utrjenje površine

Utrjenje površine s peskanjem lahko primerjamo s kovanjem. Zaradi udarcev curka kroglic nastanejo na površini tlačne napetosti, globlje v peskancu pa natezne napetosti. Utrjena plast ima debelino nekaj desetink mm in povečuje dinamično trdnost peskanca. Zato pogosto površino strojnih delov namerno utrjujemo s peskanjem s kroglicami.

5 Tehnični podatki jeklenega peska

a) Trdi liv (pesek)

Sestava:
C = 2,5-3,6%
Si = 1,0-2,2%
Mn = 0,6-1,0%
P = 0,16-0,6%
S ≤ 0,17%
Trdota: 60-68 HRc
Oblika: oglata (K) ali okrogla (R)
Razpon velikosti delcev: 0,05-4,5 mm

Oglati granulati imajo močne snemalne in grobostne učinke in ostanejo oglati tudi po uporabi. Okrogla zrna se med delom spreminjajo v oglata.

Cenovna primerjava: Boljše je peskanje z oglatim peskom. Zato se uporablja za peskanje kovinskih materialov.

b) Jekleni liv

Nadevtektoidna jeklena litina z visokim odstotkom ogljika
Toplotno obdelan: 46-51 HRc, okrogla zrna
48-65 HRc, oglata zrna
Sestava: C 0,85 - 1,2%
Si 0,4%
Mn 0,8 - 1,1%
Granulacija: debelina zrn: 0,1 - 4,5 mm

Okrogla zrna imajo veliko daljšo obstojnost in se hitro ne obrabijo. Zdrobljene krogle se zopet preoblikujejo v okroglaste oblike z manjšim premerom. Oglati pesek postane zelo hitro okrogel. Cenovna primerjava: cena je visoka v primerjavi s trdo litino, vendar cenejši kot žični sekanec.

c) Jeklena litina z nizkim odstotkom ogljika

Podevtektoidna jeklena litina: 45-48 HRc
Sestava: C 0,1-0,2%
Si 0,15-1,0%
Mn 0,5-1,3%
Oblika zrn: kroglice
Granulacija: debelina zrn 0,1-4,5 mm

V praksi se vede zelo dobro, ker se ne obrabi prehitro, ima zato dolgo obstojnost. Ohrani okroglo obliko tudi med uporabo. Cena: konkurira jeklenolitemu pesku. Uporaba: kot jekleni-liti pesek

d) Žični sekanci

Material: trdnost 800 - 2000 N/mm^2
Sestava: jeklo; C = 0,6 - 0,7%
Oblika zrn: cilindrična - premer/dolžina = 1
Granulacija: debelina zrn 0,4 - 2,2 mm

Valjčki se pri delu spreminjajo v kroglasto obliko in s tem nastaja zelo enakomerna granulacija. Iz zlomljenih valjčkov nastanejo kroglice z manjšim premerom. Ta oblika zrn ima najdaljšo obstojnost v paleti kovinskih peskov. V začetku je material abraziven, z obrabo pa se abrazivnost zmanjšuje.

Uporaba: za kovinske materiale, konkurira kroglastim jekleno-litim peskom.

e) Okrogla oblika: trde litine, jekla

Kroglice so izdelane iz kovinske taline.

Pesek iz jeklene litine je sive barve zaradi toplotne obdelave. Pri izdelavi je potreben ustrezen postopek in natančna kontrola. Zdrobljene in hruškasto oblikovane kroglice so odpadek. Pri novem pesku računamo s 5-15% nenormiranih kroglic.

Oglata oblika: nastaja z drobljenjem kroglic. Zdrobljene imajo manjšo obstojnost. Pesek iz jeklene litine je črne barve. Po obliki ni podoben pesku iz sivega trdega liva.

Cilindrično obliko peska dobimo z rezanjem na posebnem stroju iz vlečene žice. Dolžina zrna je enaka premeru žice. V slabšo kvaliteto uvrščamo delce, ki so:
- predolgi
- prekratki
- postrani odrezani in - deformirani.

Pri novi mešanici je potrebno računati z manjšo količino zrn z omenjenimi napakami.

6 Sklep

Peskanje je postopek čiščenja oksidov na žicah ali palicah, ki je dokaj čist in kot tak zanimiv pri tehnologiji predelave kovin. Treba je vedno izbrati pravi sistem čiščenja in pravi pesek. Vedno pa ostane na površini neka hrapavost, ki pa se kasneje tudi pozna po eventualni galvanski obdelavi izdelkov. Pri žici, ki jo končno galvansko nikljamo ali kromamo, moramo imeti po peskanju dovolj velik odvzem pri vlečenju, da hrapavost izgine.

Postopek je ekološko in tudi cenovno zanimiv, zato se kar dosti uporablja.

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 459-462

Vpliv stopnje hladne deformacije na potek rekristalizacije pri jeklu 18/8

Influence of Cold Deformation on Recrystallization of 18/8 Austenitic Stainless Steel

I. Kos[1], Metal Ravne

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

V članku obravnavamo vpliv hladne deformacije na rekristalizacijo jekla 18/8 (PK11). Potek rekristalizacije pri tem jeklu je značilen in v odvisnosti od temperature žarjenja povzroča spremembe mehanskih lastnosti jekla. Jeklo je enofazno in ima visoko temperaturo rekristalizacije okrog 1000°C, poprava pa poteka med 600 in 800°C, odvisno od velikosti hladne deformacije.

Ključne besede: nerjavno avstenitno jeklo, hladna predelava z vlečenjem, rekristalizacija

The influence of cold deformation on recrystallization temperature of hot rolled and quenched wire of austenitic stainless steel 18/8 is investigated. Recrystalization temperature of 18/8 austenitic steels is about 1000°C while recovery occurs in temperature range from 600 to 800°C, depending on the previous cold deformation.

Key words: austenitic stainless steel, cold deformation with drawing, recrystallization, reduction of area

1 Uvod

Rekristalizacija je toplotna obdelava hladno deformiranega jekla, ki ima razpotegnjeno strukturo v smeri deformacije in povišano trdoto ter natezno trdnost. Nadaljnja hladna predelava je onemogočena, zato je jeklo treba odžariti.

Pri avstenitnih jeklih poteka rekristalizacija pri sorazmerno visokih temperaturah, okrog 1000°C, odvisno tudi od predhodne stopnje hladne deformacije.

Hkrati z ugotavljanjem vpliva stopnje deformacije na rekristalizacijo smo raziskovali tudi vpliv osnovne toplotne obdelave. Žica, ki smo jo hladno deformirali z vlečenjem, je bila pred preiskusi enkrat v surovo valjanem stanju, drugič pa toplotno obdelana z gašenjem.

2 Izhodišče za raziskavo

Toplotno neobdelana žica iz avstenitnega jekla vrste 18/8 ima sorazmerno dobre plastomehanske lastnosti, ker omogoča tudi v takem stanju hladno plastično predelavo z vlečenjem. Žica premera 8 mm je bila vroče valjana in nato ohlajena na zraku.

Mehanske lastnosti toplotno neobdelane žice:
- meja plastičnosti Re = 430 N/mm^2
- natezna trdnost Rm = 703 N/mm^2
- raztezek A5 = 55,3%
- skrček Z = 69,9%
- trdota = 176 HV
- velikost zrn = 9 po ASTM E112

Mehanske lastnosti so se z gašenjem žice, grete na 1050°C, spremenile predvsem se je močno zmanjšala meja plastičnosti, kar je tudi razumljivo, saj se pri teh temperaturah raztopijo karbidi, ki blokirajo ravnine drsenja in tako bistveno vplivajo na velikost R_e. Odpravi pa se tudi preostanek utrditve zaradi nepopolne rekristalizacije po vročem valjanju. To je tudi vzrok povečanja raztezka in skrčka.

Mehanske lastnosti po gašenju:
- meja plastičnosti Re = 271 N/mm^2,
- natezna trdnost Rm = 596 N/mm^2,
- raztezek A5 = 69,6%,
- skrček Z = 74,5%,
- trdota = 130 HV,
- velikost zrn = 6 po ASTM E112,

Kristalna zrna so močno zrasla, iz velikosti 9 na 6 po ASTM, kar pomeni iz povprečno 252 na povprečno 2060 μm^2.

3 Vpliv začetnega stanja na mehanske lastnosti vlečenega jekla

Žico iz jekla 18/8 smo hladno plastično deformirali na žičnem stroju z vlečenjem skozi trdokovinske votlice. Mazivo je bil prah na osnovi Ca stearata. Izhodiščna debelina žice je bila 8,0 mm, njena površina pa pripravljena z luženjem in ustreznim nosilcem maziva.

Za prikaz vlečenja žice, prvič iz surovega stanja, drugič pa toplotno obdelanega, smo izbrali enake stopnje odvzemov, in sicer 25 in 82%. Druga redukcija je dosežena z več parcialnimi odvzemi. Mehanske lastnosti po vlečenju podajamo v **tabelah 1 in 2**.

Tabela 1: Mehanske lastnosti vlečenega surovega jekla 18/8

Redukcija (%)	Trdota (HV)	Natezna trdnost (N/mm^2)	Raztezek (%)	Skrček (%)
25	320	1013	21,8	63,5
82	451	1810	8,9	51,4

[1] Ivan KOS, dipl. inž. met.
Metal Ravne, Proizvodnja svetlih profilov
Koroška cesta 14, 2390 Ravne na Koroškem

Tabela 2: Mehanske lastnosti vlečenega gašenega jekla 18/8

Redukcija (%)	Trdota (HV)	Natezna trdnost (N/mm^2)	Raztezek (%)	Skrček (%)
25	301	856	32,3	67
82	441	1813	7,1	41,5

4 Rekristalizacijsko žarjenje

Hladno deformirano žico smo po vlečenju žarili v temperaturnem območju med 400 in 1100°C. Čas držanja na temperaturi je bil 30 minut, po žarjenju smo vzorce ohladili v vodi. Rezultate meritev podajamo v diagramih.

Zaradi lažje preglednosti bomo posamezne postopke označili s črkami, in sicer:

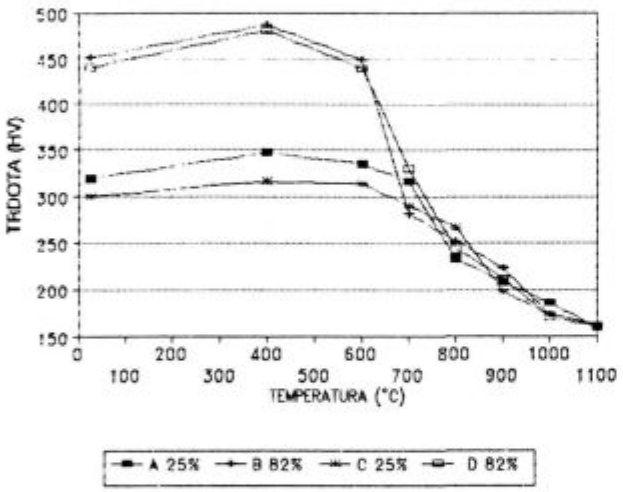
- postopek A: izhodno stanje jekla je bilo surovo valjano, nato pa vlečeno s 25% redukcijo ter žarjeno pri različnih temperaturah.
- postopek B: izhodno stanje jekla je bilo surovo valjano, nato pa vlečeno s 82% redukcijo ter žarjeno pri različnih temperaturah.
- postopek C: izhodno stanje jekla je bilo gašeno, nato pa vlečeno s 25% redukcijo ter žarjeno pri različnih temperaturah.
- postopek D: izhodno stanje jekla je bilo gašeno, nato vlečeno s 82% redukcijo ter žarjeno pri različnih temperaturah.

Odvisnost med trdoto in temperaturo žarjenja po postopkih A, B, C in D smo prikazali na **sliki 1**.

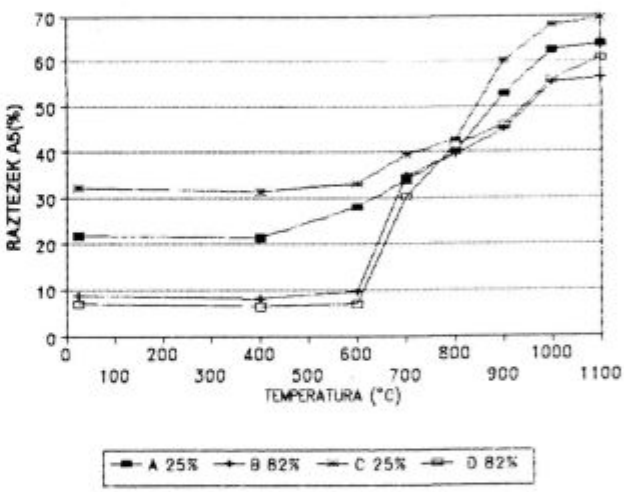
Odvisnost med natezno trdnostjo in temperaturo žarjenja po postopkih A, B, C in D smo prikazali na **sliki 2**.

Odvisnost med raztezkom in temperaturo žarjenja po postopkih A, B, C in D smo prikazali na **sliki 3**.

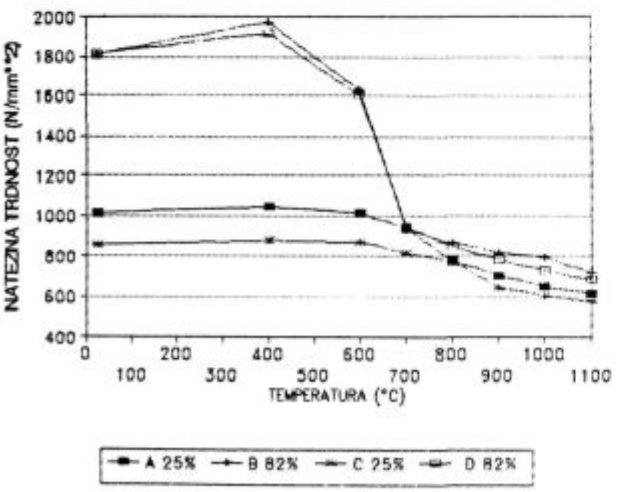
Odvisnost med kontrakcijo in temperaturo žarjenja po postopkih A, B, C in D smo prikazali na **sliki 4**.



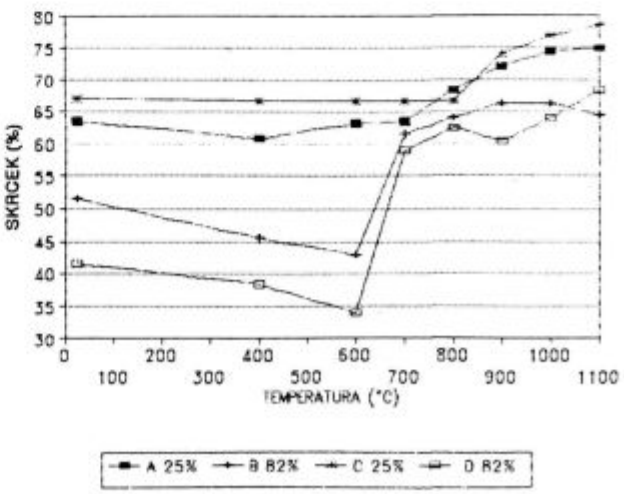
Slika 1: Odvisnost trdote od temperature žarjenja
Figure 1: Influence of annealing temperature upon hardness



Slika 3: Odvisnost raztezka A5 od temperature žarjenja
Figure 3: Influence of annealing temperature upon elongation A5



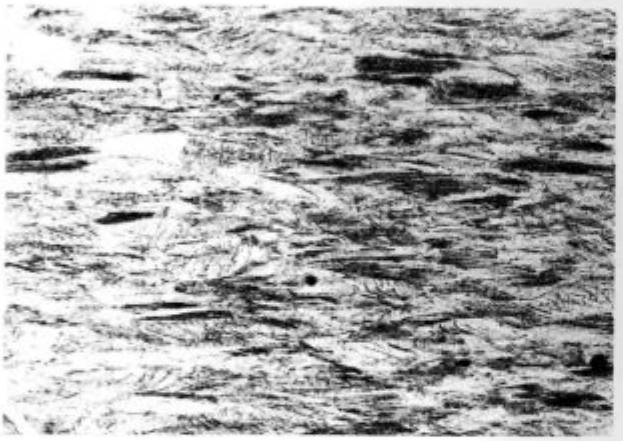
Slika 2: Odvisnost natezne trdnosti od temperature žarjenja
Figure 2: Influence of annealing temperature upon tensile strength



Slika 4: Odvisnost skrčka od temperature žarjenja
Figure 4: Influence of annealing temperature upon contraction



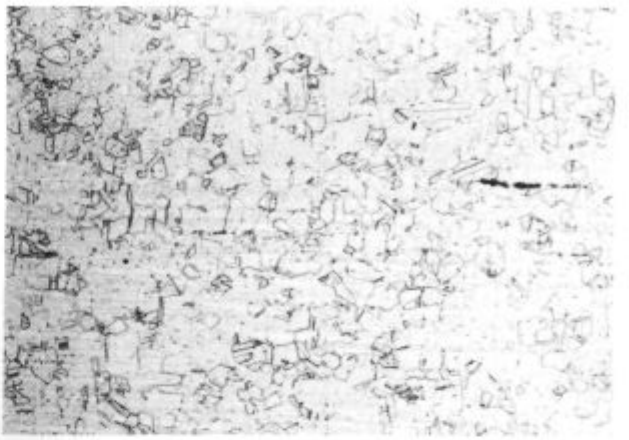
Slika 5: Mikrostruktura jekla 18/8 pred vlečenjem (povečava 100x)
Figure 5: Microstructure of stainless steel 18/8 before drawing (100x)



Slika 6: Mikrostruktura vlečenega stanja jekla 18/8 (povečava 100x)
Figure 6: Microstructure of drawn stainless steel 18/8 (100x)



Slika 7: Mikrostruktura rekristalizacijsko žarjenega jekla 18/8 na 950°C (povečava 100x)
Figure 7: Microstructure of recrystallization annealed steel 18/8 at 950°C (100x)



Slika 8: Mikrostruktura rekristalizacijsko žarjenega jekla 18/8 na 1000°C (povečava 100x)
Figure 8: Microstructure of recrystallization annealed steel 18/8 at 1000°C (100x)

5 Razvoj mikrostrukture

Na naslednjih **slikah 5, 6, 7, 8** prikazujemo strukturo in njeno spreminjanje v odvisnosti od hladne predelave in temperature rekristalizacije pri 100 kratni povečavi. Izhodno stanje žice je bilo gašeno.

6 Razlaga

Rezultati kažejo, da se jeklo 18/8 dobro plastično preoblikuje v obeh izhodnih stanjih, to je v surovo valjanem in v gašenem stanju.

Najprej primerjajmo vedenje valjanega jekla po različni stopnji deformacije. Pri 25% redukciji dosega jeklo trdnost dobrih 1000 N/mm^2, pri 82% pa se močno približa trdnosti 1850 N/mm^2. Pri nizkih temperaturah žarjenja, pod 400°C, se jeklo še rahlo utrdi, kar se s pridom izkorišča pri izdelavi vzmeti iz avstenitnega nerjavnega jekla. Izrazito spremembo mehanskih lastnosti doživi jeklo v temperaturnem območju med 600 in 800°C, ko se trdota in natezna trdnost hitro znižata.

Skrček pri nizkih redukcijah ne pade tako izrazito kot raztezek, npr.: pri 25% redukciji se je zmanjšal le za okrog 10%, medtem se je raztezek znižal za dobrih 50% prvotne vrednosti.

82% hladna deformacija ima močne posledice. Pri že omenjeni utrditvi na okrog 1800 N/mm^2 je raztezek padel krepko pod 10%, torej na petino svoje prvotne vrednosti. Za skrček pa še naprej velja ugotovitev, da njegova sprememba ni tako velika, saj ima jeklo po vlečenju z 82% redukcijo še vedno 50% skrčka.

Spremembe mehanskih lastnosti kažejo, da so le te po žarjenju izrazitejše pri močneje hladno deformiranem jeklu. Prvi znaki poprave mehanskih lastnosti se pokažejo pri 700°C, rekristalizacija pa poteče v popolnosti šele pri 1000°C, ko se mehanske lastnosti čisto

približajo tistim, ki jih je imelo jeklo pred hladno deformacijo.

Podobno kot surovo valjano jeklo se vede tudi gašeno. Razlika je v absolutnih vrednostih mehanskih lastnosti. Pri gašenem jeklu sta pri 25% redukciji trdnost in meja plastičnosti znatno nižja kot pri enako deformiranem surovo valjanem jeklu. Zanimivo je, da se se s stopnjevanjem hladne deformacije mehanske lastnosti v obeh stanjih približujejo, saj je natezna trdnost po 82% redukciji gašenega jekla tudi dosegla 1800 N/mm^2.

Žarjenje vlečenega gašenega jekla pri okrog 700°C povzroči popravo mehanskih lastnosti, popolna rekristalizacija pa poteče pri 1000°C.

Z diagramov je razvidno, da potekajo procesi poprave in rekristalizacije hitreje, če je jeklo pred žarjenjem močneje deformirano. To si razlagamo tako, da je vnesena energija z večjo redukcijo večja, povečajo se notranje napetosti v jeklu in zato pride do omenjenih procesov znatno prej.

7 Sklepi

Preiskovali smo žico iz nerjavnega jekla 18/8 z mikrostrukturo avstenitnih zrn z večjim ali manjšim deležem karbidnih izločkov, kar je odvisno od vsebnosti ogljika in stanja toplotne obdelave.

Žico smo hladno plastično deformirali z vlečenjem. Rezultate smo predstavili za dve stopnji redukcije: 25% in 82%.

Preverjali smo vpliv dveh različnih začetnih stanj: surovo valjano ter gašeno.

Mehanske lastnosti v začetnem stanju so se močno razlikovale, velika razlika pa je bila tudi v velikosti avstenitnega zrna.

Mehanske lastnosti po vlečenju s 25 - odstotno redukcijo se med obema stanjema še razlikujejo. Po vlečenju z 82% redukcijo pa se lastnosti ene in druge žice močno približajo.

Odločitev o tem, ali vleči žico kvalitete 18/8 v surovo valjanem ali v gašenem stanju, se nagiba na stran gašenega. Osnovna toplotna obdelava je potrebna za raztop karbidov ter s tem za boljšo korozijsko odpornost jekla.

8 Literatura

Interna dokumentacija Metal Ravne, d.o.o.

Kovine, zlitine, tehnologije, 31, 1997, 5, 463-464

Hladna deformacija jekla 18/8

Cold Deformation of 18/8 Austenitic Stainless Steel

I. Kos[1], Metal Ravne

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Predstavljeni so rezultati preizkušanja jekla 18/8 in odvisnosti med lastnostmi in stopnjo deformacije.

Ključne besede: avstenitno nerjavno jeklo, hladna deformacija, mehanske lastnosti, trdota

The results of testing of austenitic stainless steel 18/8 are shown. In diagrams the relationship between mechanical parameters and reduction of area is presented.

Key words: austenitic stainless steel, cold deformation, mechanical parameters, hardness

1 Uvod

Nerjavna jekla se uporabljajo v različnih industrijskih panogah. Prvotno je bila uporaba teh jekel bolj usmerjena na živilsko in kemično industrijo, danes pa prodira tudi v avtomobilsko industrijo. Med drugimi možnostmi omenimo tudi uporabo za vzmeti. V preteklosti so se za ta namen uporabljala izključno ogljična in nizkolegirana vzmetna jekla.

Avstenitna nerjavna jekla se za razliko od prej omenjenih jekel, ki se utrjujejo s toplotno obdelavo, utrjujejo s hladno plastično deformacijo in so korozijsko obstojnejša.

Jeklo 18/8 spada v skupino avstenitnih nerjavnih jekel in je pri povečanem ogljiku primerno tudi za izdelavo vzmeti.

2 Preiskava

Jeklo vrste 18/8 izdelujemo na Ravnah pod imenom Prokron 11. Za izhodišče smo vzeli žico premera 8 mm, ki je bila gašena s temperature 1050°C. Z različnimi stopnjami hladne predelave smo jo potegnili na končni premer 3,44 mm s skupno redukcijo 82% in pri posamičnih stopnjah hladne deformacije ugotavljali njene lastnosti.

2.1 Rezultati

Mehanske lastnosti po gašenju:

- meja plastičnosti Re = 271 N/mm^2
- natezna trdnost Rm = 569 N/mm^2
- raztezek A5 = 69,5%
- skrček Z = 74,5%
- trdota = 130 HV
- velikost zrn = 6 po ASTM E 112

Nato smo žico vlekli na enostopenjskem žičnem stroju skozi trdokovinske votlice. Mazivo je bil prašek na osnovi Ca stearata. Površina žice je bila pred vlečenjem pripravljena z luženjem in ustreznim nosilcem maziva.

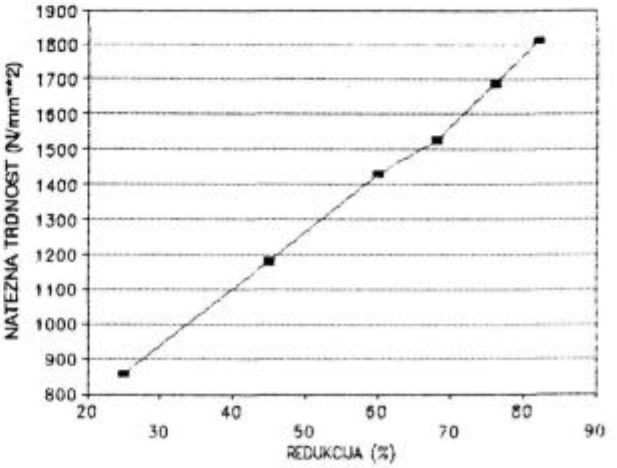
V **tabeli 1** so prikazane mehanske lastnosti pri parcialnih redukcijah, merjene pri sobni temperaturi kot povprečje treh paralelk.

Tabela 1: Mehanske lastnosti, dosežene pri različnih stopnjah hladne deformacije z vlečenjem

Redukcija (%)	Trdota (HV)	Natezna trdnost (N/mm^2)	Raztezek (%)	Skrček (%)
25	301	856	32,3	67
45	371	1182	14	58,9
60	387	1430	10,9	59,9
68	411	1526	11,1	54,6
76	425	1690	8,6	52,4
82	441	1813	7,1	41,5

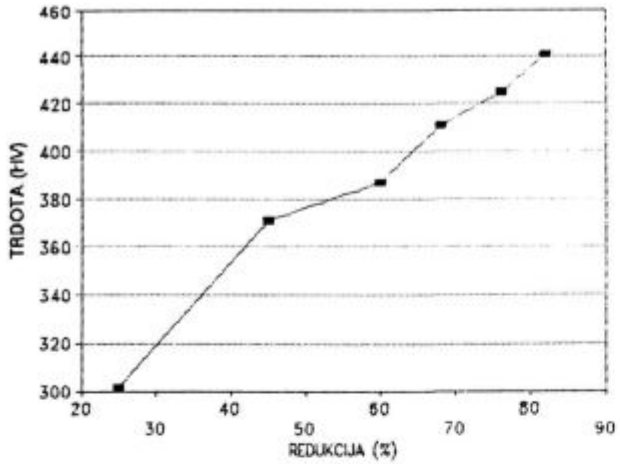
Na **slikah 1, 2, 3 in 4** so diagramski prikazi odnosov med mehanskimi lastnostmi in redukcijo.

Z diagramov na **slikah 1 in 2** je razvidno da je odvisnost natezne trdnosti in trdote od stopnje deformacije dokaj podobna in sta maksimuma dosežena pri končni

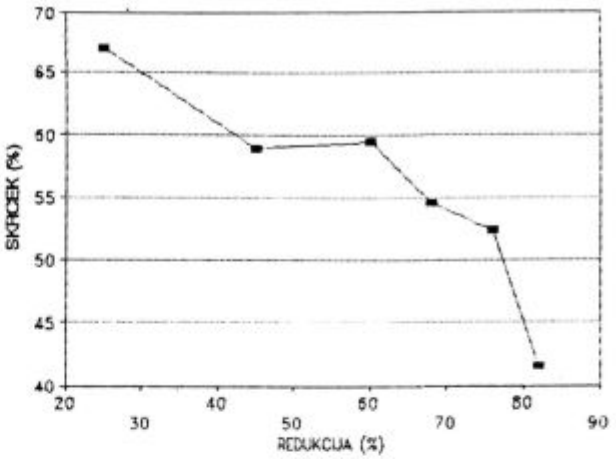


Slika 1: Rast trdote s stopnjo deformacije pri vlečenju v hladnem
Figure 1: Increase of hardness with cold drawing deformation

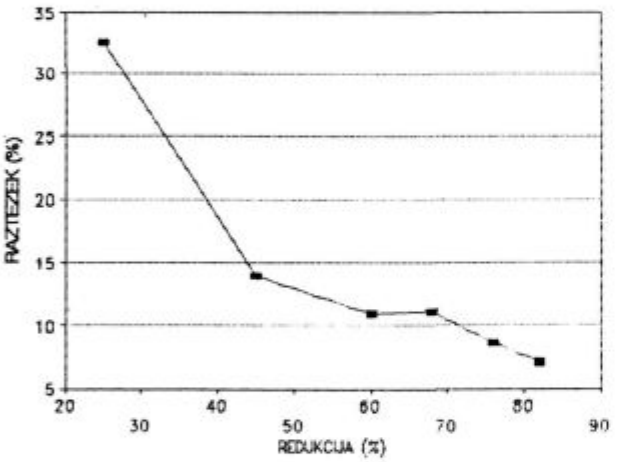
[1] Ivan KOS, dipl. inž. met.
Metal Ravne, Proizvodnja svetlih profilov
Koroška cesta 14, 2390 Ravne na Koroškem



Slika 2: Rast natezne trdnosti s stopnjo deformacije pri vlečenju v hladnem
Figure 2: Increase of tensile strentght with cold drawing deformation



Slika 4: Zmanjšanje skrčka s stopnjo deformacije pri vlečenju v hladnem
Figure 4: Reduction of contraction with cold drawing deformation



Slika 3: Zmanjšanje raztezka s stopnjo deformacije pri vlečenju v hladnem
Figure 3: Reduction of elongation with cold drawing deformation

skupni redukciji 82%, ko doseže natezna trdnost 1813 N/mm^2, trdota pa 440 HV.

Največja natezna trdnost je bila dosežena pri redukciji 82%, ko je prišlo do porušitve materiala, zato moramo optimalno redukcijo iskati med 60 in 70%. To trditev potrjujeta tudi diagrama na **slikah 3 in 4**.

Značilen je izrazit padec kontrakcije in še bolj raztezka v prvem delu diagrama, saj se raztezek zniža s 64% na vsega 14% pri 45-odstotni redukciji. To pove, da je raztezek nad 10% še zadosten za nadaljnjo hladno plastično predelavo, medtem ko njegovo znižanje pod to vrednost pomeni skorajšnje končanje vlečenja.

3 Sklepi

S preiskavo smo ugotovili območje hladne plastične predelave nerjavnega avstenitnega jekla 18/8 v gašenem stanju, in sicer:

- optimalna redukcija za predelavo z vlečenjem brez vmesnega rekristalizacijskega žarjenja je za premere žice med 8 in 4 mm med 60 in 70%. Pri drugih dimenzijah pa so stopnje optimalnih redukcij različne; npr. v območju pod ϕ 1 mm se žica deformira s skupnimi redukcijami tudi preko 90% in s tem dosega znatno višje trdnosti, kar si lahko razlagamo z večjo stopnjo predhodne predelave, ki prinese bolj fino mikrostrukturo
- maksimalno redukcijo smo dosegli pri 82% odvzema po preseku, vendar se v praksi maksimalnim redukcijam izogibamo
- pri 68-odstotni redukciji je jeklo doseglo natezno trdnost 1526 N/mm^2, kar je v območju vrednosti, ki so predpisane za nerjavno vzmetno žico z ustreznim standardom DIN 17224.

EUROMAT '98

CONFERENCE ON

MATERIALS IN OCEANIC ENVIRONMENT

TOPICAL

22-24 JULY

LISBON, PORTUGAL

1998

SCOPE

»Materials in Oceanic Environment« is one of the conferences in the EUROMAT series which is devoted to one main topic.

The Conference will be held in Lisbon, from 22 to 24 July 1998, and its scope is related to the behaviour of systems, structures and materials in oceanic environment. Therefore this EUROMAT '98 will be an important event and its scope is closely related to the »International Year of Oceans«, both taking place in 1998.

The place chosen – Lisbon – has a very special meaning. An exhibition at this same city will be open to the public at this occasion – EXPO '98 – which theme is »The Oceans, a Heritage for the Future«. In the XV century the Portuguese ships – the caravells – left from Lisbon to open to the World the maritime roads to the other Continents and Seas.

Understanding and prediction of the behaviour and performance of materials used in systems under marine environment are essential. The Conference will mainly discuss development related to all aspects of safety and risk, reliability and lifetime of equipments, pollution reduction and the sea as a source of resources.

EUROMAT '98 MAIN THEME:

Materials in Oceanic Environment

Specific topics:

I) Behaviour of systems and their structures.
- ships
- platforms offshore
- pipelines
- harbour systems and installations
- airplanes
- bridges and civil engineering structures

II) Behaviour of materials and protection mechanisms:
- corrosion
- biodegradation
- fatigue, fracture, stress-corrosion
- low temperatures

III) Materials characterization, testing and selection
- metals (ferrous, non-ferrous)
- concrete, reinforced concrete
- wood, plywood
- polymers, composites
- rubber
- ceramics and glass
- adhesives
- coatings, paints

IV) Influence of manufacturing processes on materials behaviour:
- metallurgical processes
- powder technology
- welding, brasing
- forming, machining
- heat treatment
- surface treatment
- gluing

V) The oceans as a source of material

VI) Recycling and disposal of waste materials

VII) Case studies