



229250

ŽELEZARSKI ZBORNIK

VSEBINA

	Stran
Vodopivec Franc, Metalurški inštitut SODOBNE METODE METALOGRAFSKE PRE- ISKAVE IN SMERI NJIHOVEGA RAZVOJA	1
Kejžar Rajko, Železarna Jesenice RAZISKAVE UPORABNOSTI BOKSITA IN SU- ROVE GLINE BREŽICE PRI IZDELAVI MU- LITNIH OPEK	11
Grešovnik Ferdo, Železarna Ravne IZDELAVA IN PRAKTICNA UPORABA TTT DIAGRAMOV	31
Segel Jože, Železarna Ravne DOLOČEVANJE POTREBNEGA STEVILA PRE- IZKUSOV PRI UGOTAVLJANJU UDARNE UPO- GIBNE ŽILAVOSTI ORODNIH JEKEL	43
Stocca Bogdan, Železarna Jesenice KOROZIJA IN ZAŠČITA CINKOVE PREVLEKE	47
Rodič Jože, Železarna Ravne METODE MREŽNEGA PLANIRANJA	57

1971 · LETO V **I**



Dr. Franc Vodopivec, dipl. inž.
Metalurški inštitut

DK: 620.186; 62.001.6
ASM/SLA: M 21 c, e, fg; 23 n, p

Sodobne metode metalografske preiskave in smeri njihovega razvoja

V članku je zgoščen opis najbolj uporabljanih metod za metalografsko preiskavo kovin. Okvirno je opisana uporabnost, slabe strani in perspektive razvoja posameznih metod.

UVOD

Metode za metalografsko preiskavo kovin so mnogo preveč raznovrstne in prilagojene specifičnim potrebam raziskovalnega dela, da bi jih lahko opisali v tem sestavku. Zato se bomo omejili na splošen pregled in oceno smeri razvoja. Ne bomo opisovali raznih aparatov, ampak analizirali v glavnem področja njihove uporabe.

Razdelitev snovi v sestavku je naslednja: makroskopska in mikroskopska preiskava s pripravo obruskov, kvantitativna metalografska fazna analiza, elektronska mikroskopija, preiskava kovin s pomočjo strukturnega rentgena, preiskava kovin s pomočjo elektronske mikroskopske, preiskava prelomov in posebni postopki metalografske preiskave.

1. MAKROSKOPSKA IN MIKROSKOPSKA PREISKAVA

1.1 Namen metalografske preiskave

Z metalografsko preiskavo želimo ugotoviti strukturne značilnosti, od katerih so odvisne lastnosti in uporabnost kovine. Med te značilnosti štejemo:

- vrsto strukture; vrsto, velikost in razdelitev strukturnih komponent
- množino, vrsto in razdelitev nekovinskih komponent v strukturi, n. pr. nekovinskih vključkov in karbidov
- makro in mikronapake v kovinah, predvsem znake nekompaktnosti, kot so razpoke, plinski mehurčki in mikro-lunkerji

- neenakomernosti v razdelitvi strukturnih komponent ali elementov, ki so v trdni raztopini, n. pr. izceje karbidov, vključkov in različnih elementov.

Metalografsko preiskavo delimo v makroskopsko in v mikroskopsko. Pri prvi si pomagamo s prostim očesom ali lupo, ki zmora do $20\times$ -ne povečave, pri drugi uporabljamo metalografske mikroskopske do povečave približno $2000\times$ in elektronske mikroskopske do povečave $100000\times$ ali več.

Klasične metode metalografske preiskave so usmerjene predvsem v ugotovitev oblike velikosti in razdelitve strukturnih komponent v kovinah, poudarek je torej na kvalitativni analizi. Moderne metode pa omogočajo, da se določi fazna sestava kovin in elementna sestava posameznih komponent mikrostrukture. Bodočnost metalografije je v razvoju metod, ki bi omogočile, da se čim bolj selektivno in zanesljivo loči posamezne mikrostrukturne komponente ter da se določi elementna sestava teh komponent in njihov kvantitativni delež v masi kovine, oziroma da se določi fazna sestava kovin. Elementna sestava ne daje vedno prave slike o kovini in na njeni osnovi ni vedno mogoče tolmačiti lastnosti kovin. Od modernih metod in aparatov zahtevamo, da so enostavne, zanesljive in hitre in da dajo uporabne rezultate. Bodočnost pa imajo take aparature in metode, s katerimi bo mogoče izvršiti hitro in avtomatsko kvantitativne fazne analize. Druga smer razvoja metalografske preiskave je razvoj specialnih metod, namenjenih za preiskavo specifičnih kovin, za analizo specifičnih problemov ali pa za izvedbo preiskav v posebnih pogojih.

1.2 Zgradba in značilnosti modernih metalografskih mikroskopov

Optični mikroskop je osnovno orodje za metalografsko preiskavo kovin in bo svoj pomen ohranil tudi v bodočnosti. V uporabi sta dve

konstrukciji mikroskopa: stoječa (normalna) in obrnjena. Prva konstrukcija ima mikroskopsko mizico z bruskom pod objektivni, druga pa nad objektivni. Izdelujejo se že tudi kombinirani mikroskopi. Normalni mikroskop je bolj primeren za opazovanje večjih serij bruskov, sicer sta obe vrsti mikroskopa enakovredni. Dobri mikroskopi imajo okularje in objektivne, ki omogočajo opazovanje z direktno povečavo od pribl. 40 do 1500 \times . Povečave se spreminjajo navadno v stopinjah. V najmodernejših mikroskopih, pa se povečava spreminja zvezno, ne da bi bilo potrebno znova nastavljanje ostrino.

V uporabi sta v glavnem dve vrsti mikroskopov: majhni enostavni mikroskopi za rutinsko kontrolno delo in večji mikroskopi, ki so namenjeni za raziskovalno delo. Moderni mikroskopi imajo revolver objektivne, naprave za fotografiranje na plošče in na film z avtomatsko napravo za osvetljevanje, optiko za opazovanje v svetlem, temnem polju, ter polarizirani svetlobi; imajo dodatek za fazni in interferenčni kontrast ter napravo za merjenje mikrotrdote. Na nekatere mikroskope lahko montiramo posebne pečice, ki omogočajo, da se neposredno opazuje površina kovin segreta na visoke temperature. Nekateri mikroskopi imajo tudi naprave za optično ali televizijsko projekcijo slike na večji zaslon. Ta zaslon se lahko kombinira z avtomatskimi napravami za fazno analizo mikrostrukture.

Koristna dodatna naprava je tudi mikrorefleksimeter. Z njim merimo intenziteto odbite monohromatske svetlobe z zelo majhnih področij na površini bruska (do nekoliko mikronov v premeru). S primerjavo intenzitete odbite svetlobe določene strukturne komponente z intenziteto odbite svetlobe znanega etalona lahko določimo precej točno sestavo opazovane komponente. Naprava je precej točna in zanesljiva. Posebno je primerna za identifikacijo mineralnih komponent v kovinah, refleksijske indekse teh komponent poznamo iz mineralogije. Ko bodo eksperimentalno določeni refleksijski indeksi za različne kovine v čistem in legiranem stanju bo naprava lahko v bolj enostavnih primerih nadomestila mnogo dražje elektronsko mikrosondo.

1.3 Priprava bruskov za opazovanje na mikroskopu

Metode makroskopske preiskave vzorcev ne kažejo posebnega napredka. Za odkrivanje makrostrukture se uporablja klasično globoko jedkanje v mineralnih kislinah, preiskave z različnimi penetranti pa se uporabljajo za odkrivanje napak. Penetranti so razne tekočine, ki imajo majhno površinsko napetost in zato lahko in hitro prodirajo v napake v kovinah npr. razpoke ali mikrolunkerje in jih tako pokažejo.

a) Poliranje bruskov

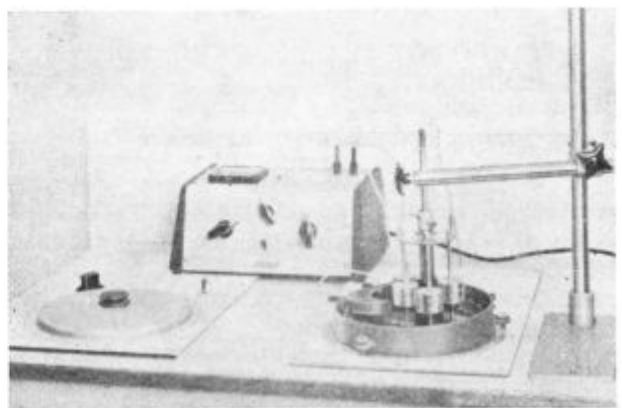
Naprave za pripravo bruskov za mikroskopsko preiskavo so dosegli lep razvoj. Trije činitelji so

ta razvoj pospešili: želja pa avtomatizaciji in pospešitvi izdelave bruskov, metalografska preiskava novih gradiv, za katere klasično poliranje ni bilo uporabno ter zahteva po boljši kvaliteti površine bruskov. Kvaliteta površine ročno pripravljenih bruskov običajno ni zadostna za uspešno analizo na modernih pripravah za fazno analizo kovin.

V klasičnem postopku priprave bruskov z ročnim brušenjem in poliranjem se mokro brušenje vedno bolj uveljavlja. Metode elektrolitskega poliranja so že toliko izpopolnjene, da jih z uspehom lahko uporabimo za praktično vse kovine. Obstojna celo naprava za elektrolitsko poliranje, ki omogoča, da se med poliranjem površina kovine neposredno opazuje v mikroskopu (Elipovist, Zeiss Jena). Elektrolitsko poliranje v staljenih soleh ni prešlo začetnih preizkusov. Zelo lepe obruske daje poliranje z avtomatično napravo, ki drži več bruskov naenkrat (slika 1). Elektromehanično poliranje (nemško Wischpoliren) je kombinacija mehanskega in elektrolitskega poliranja. Ta metoda poliranja se zelo uveljavlja. Daje lepe površine pri vseh kovinah tudi pri tistih, ki so premehke, da bi jih lahko uspešno mehansko polirali. Lepe rezultate daje ta metoda poliranja pri pripravi bruskov iz visokolegiranih jekel, ki imajo malo ogljika. Naprava se lahko kombinira z mehanično roko, ki drži več bruskov. Uveljavlja se tudi vibracijsko poliranje. Po tem postopku se avtomatsko mehanično brusijo ali polirajo bruski na plošči, ki vibrira. Intenziteto in kvaliteto poliranja se regulira z intenziteto vibracij in s spreminjanjem obtežbe bruskov. Vibracijsko mehnično poliranje se lahko kombinira z elektrolitskim poliranjem.

Kovine, katere polirne tekočine poškodujejo, je mogoče polirati na suho na posebno pripravljenih ravnih steklenih ploščah, ki imajo hrapavo površino. Ta postopek je uporaben tudi tedaj, ko hočemo dobiti ravne robove bruskov.

Napredek v snoveh za hladno zalivanje bruskov so epoksi smole in aralditi, ki imajo različno trdoto in so prilagojeni za zalivanje bruskov in



Slika 1

Naprava za elektromehanično poliranje Relapol z mehnično roko, ki drži več bruskov med poliranjem.

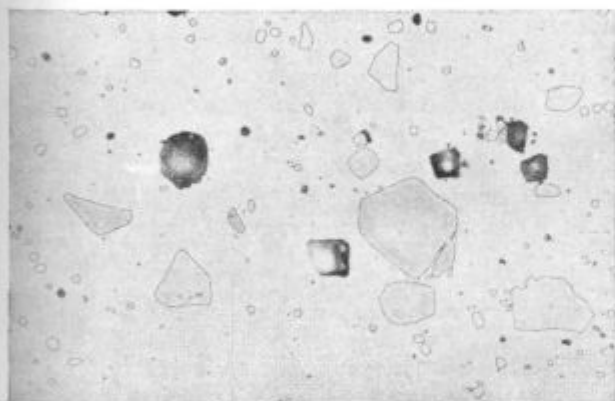
kovin z različno trdoto. Zaradi majhnih razlik v trdoti pri poliranju ne nastaja relief na obrusku in so robovi ostri.

b) Jedkanje obruskov

Klasična jedkalna sredstva za mikroskopsko jedkanje obruskov, predvsem raztopine mineralnih kislin in soli v vodi, alkoholu ali drugih tekočinah, brez dodatka ali z dodatkom organskih snovi za zmanjšanje površinske napetosti, se še vedno največ uporabljajo. Zahteva po velikem kontrastu med mikrostrukturnimi komponentami, ki edini lahko zagotovi, da bodo naprave za optično avtomatsko fazno analizo dale dobre rezultate, je na tem področju pospešila razvoj. Zelo se širijo jedkala, ki delujejo z usedanjem. Taka jedkala lepo pokažejo heterogenosti v razdelitvi legirnih elementov v kovini npr. makroskopske in mikroskopske izceje legirnih elementov, ki so raztopljeni v feritu ali v avstenitu.

Važen korak naprej je napravilo elektrolitsko jedkanje z uvedbo potenciostatskega jedkanja. To je jedkanje v primerni raztopini pod določenim potencialom, ki omogoča, da se odkrije samo določena faza. Slika 2 nam kaže, kako zelo je selektivno potenciostatsko jedkanje. Z drugimi postopki je težko doseči tak kontrast, težko pa je tudi zagotoviti zanesljivost in enakomernost jedkanja.

S polarizirano svetlobo si ne moremo veliko pomagati pri mikroskopski analizi kovin, optična anizotropnost kovinskih faz je namreč premajhna, da bi imeli s polarizirano svetlobo uspeh. Pač pa uspešno uporabljamo to svetlobo pri indetifikaciji vključkov. Optične razlike med posameznimi kovinskimi fazami močno povečamo, če na površino kovin v vakuumu naparimo tanek sloj optično aktivnih snovi, ki imajo velik lomni količnik. Take snovi so npr. kadmijev in cinkov sulfid ter selenid. Ko naparjeno površino opazujemo v polarizirani svetlobi, se nam struktura pokaže na podoben način kot, da je bil obrus jedkan, v nekaterih primerih pa dobimo celo boljše selektivnost.



Slika 2

× 500 — Potenciostatsko jedkani karbidi (MC temni in M6C svetli) v hitreznem jeklu.

Kovinske površine je mogoče jedkati tudi z ionskim bombardiranjem. Uporabljajo se ioni plemenitih plinov z energijo med 5 in 15 keV. To jedkanje je uporabno za vse kovine. Postopek je drag in zato se ga splača uporabiti le v primerih, ko hočemo odkriti strukturo posebnih kovin ali pa posebne detajle strukture.

2. Kvantitativne metode metalografske analize

Velikost kristalnih zrn najlažje in z zadostno natančnostjo določamo s štetjem ali s primerjavo z etaloni, ki so normirani na primer v ZDA in v SZ. Množino nekovinskih vključkov smo po klasičnih postopkih določali na podobne načine. Stetje je dajalo dobre rezultate, vendar so trajale predolgo analize mnogih mikroskopskih polj, ki so potrebne, da bi dobili realno povprečje. Sovjetski standardi s področja metalografske preiskave kovin imajo tudi etalone za določitev razmerja med množinami posameznih komponent mikrostrukture npr. med bainitom in martenzitom, med perlitom in feritom itd. Zelo se uporabljajo tudi etaloni za oceno oblike in velikosti grafitnih delcev v različnih litinah.

Kvantitativno fazno sestavo lahko točno določimo s planimetriranjem na medlici mikroskopa ali na mikroskopskih posnetkih. Ta postopek je natančen, vendar je zelo dolgotrajen, ker je potrebno planimetrirati veliko število mikroskopskih vidnih polj ali posnetkov, če hočemo dobiti realno povprečje. Zato ne prihaja v poštev za kontrolne in za serijske preiskave.

Napredek je omogočila uvedba integracijske mizice na mikroskopu in linijske analize. Z integracijsko mizico je postalo planimetriranje polavtomatsko in hitrejše, zato je bilo mogoče analizirati večje površine in določiti kvantitativni delež posameznih komponent. Vendar tudi ta postopek ni bil dovolj hiter, da bi ga lahko uporabljali pri kontrolnem serijskem delu. Zadnja leta so v razvoju ali že v prodaji popolnoma avtomatizirane naprave za metalografsko fazno analizo. Nekatere od njih delujejo na optični osnovi, druge pa na osnovi rentgenskih žarkov. Tu bomo opisali le eno napravo, ki deluje na optični osnovi, dve drugi napravi bomo opisali v odstavku o elektronski mikrosondi.

Prehodna stopnja k razvoju optičnih avtomatskih priprav so bile aparature, ki so s fotocelico registrirale optične intenzitete pri presevanju filmov ali plošč od metalografskih posnetkov. S pomočjo računalnika je mogoče take rezultate obdelati in določiti fazno sestavo. Do sedaj je edino televizijski mikroskop pokazal, da je primeren za serijsko delo. V tem mikroskopu se slika posname s televizijsko kamero in projicira na televizijski zaslon. Tu elektronska naprava zelo hitro izvrši linijsko analizo, vgrajen računalnik pa izračuna fazno sestavo. Na ta način deluje televizijski mikroskop Quantimet izdelek Metals Research Cambridge. Z njim je mogoče določiti kvantitativni

ploščinski delež različnih komponent mikrostrukture (npr. vključkov, perlita, ferita, bainita, karbidov itd.), če se le analizirane faze dovolj razlikujejo v optičnem kontrastu druga od druge oz. od osnove. Tako je mogoče posamezne izmed njih diskriminirati. Zato je važno, da je površina obruska tako jedkana, da je kontrast med preiskano fazo in drugimi čim večji. S pomočjo mikroskopa Quantimet avtomatsko določimo naslednje podatke:

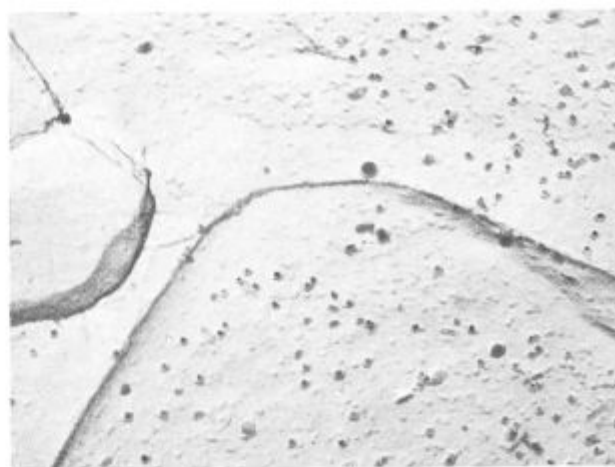
- število zrn analizirane faze na enoto površine,
- faktor oblike teh zrn,
- ploščinski delež zrn v procentih,
- poprečno velikost zrn v opazovani smeri in
- razdelitev zrn v izbrane velikostne razrede.

To je praktično vse, kar potrebujemo za popolno fazno analizo. Obruske za nalizo na Quantimet mikroskopu je potrebno pripraviti po enem izmed avtomatskih postopkov. Realne rezultate pa dobimo le s statistično analizo podatkov številnih mikroskopskih vidnih polj. S tem mikroskopom ne moremo določiti kemijske sestave posameznih faz. Po najnovejših podatkih iz strokovnega tiska sklepamo, da se mikroskop Quantimet uspešno uveljavlja.

3. Elektronska mikroskopija

Z optičnim mikroskopom lahko v optimalnih pogojih dosegamo ločljivost 0,5 mikrona. Večje povečave povečajo sliko, ne povečajo pa ločljivosti. Elektronski mikroskop uporablja elektrone, ki imajo mnogo manjšo valovno dolžino od vidne svetlobe in zato mnogo boljšo ločljivost od optičnih mikroskopov. Ločljivost dosega pri najboljših elektronskih mikroskopih že 2×10^{-8} cm. S takimi mikroskopi je praktično mogoče opazovati molekularne vrste. Vsi elektronski mikroskopi imajo še naprave za mikrodifrakcijo, s katerimi je mogoče identificirati drobne delce.

Klasično tehniko in direktne preiskave kovin s pomočjo odtisov ali replik površine obrusov je močno obogatilo neposredno opazovanje tankih kovinskih lamel, ki so prozorne za elektrone. Z opazovanjem takih lamel je mogoče določiti kristalno strukturo kovine, direktno je mogoče opazovati linijske kristalne napake npr. dislokacije in napake zloga, opazovati drobne izločke in določiti njihovo obliko, razdelitev, kristalizacijo in epitakcijo z osnovno kovino. Metode preiskave s pomočjo odtisov so dosegle tako popolnost, da je mogoče z replikami obvladati praktično vse probleme, ki se postavljajo pred elektronski mikroskop. Direktne in indirektno ogljene replike počasi izpodrivajo replike iz različnih organskih lakov in polimerov. Posebno uspešna je uporaba ekstrakcijskih ogljenih replik. S temi replikami lahko ekstrahiramo iz kovin praktično vse vrste drobnih izločkov, npr. karbide (slika 3), okside in intermetalne faze. Zato je mogoče točno določiti njihovo obliko, velikost in razdelitev,



Slika 3
 $\times 20.000$ — Ogljena replika ekstrahirana v brom etil alkoholu. Aluminijevi nitridi v jeklu z 0,03 Al in 0,007 % N.



Slika 4
 Elektronski uklonski diagram nitridnega zrna na sl. 3.

s pomočjo elektronskega mikrouklona (slika 4) pa še kristalizacijo in event. sestavo. Napredek predstavljajo dvostopenjske ekstrakcijske replike, katerih prednost je, da ne poškodujejo površine obrusa, zaradi raztapljanja v brom etilalkoholu. Elektronski mikroskop je nepogrešljivo orodje pri preiskavi prelomnih površin (glej točko 5).

Moderni elektronski mikroskopi imajo naprave za segrevanje, ohlajanje in plastično deformacijo vzorcev, imajo posebno napravo za opazovanje v magnetnem polju. Kombinirajo se še lahko s scanning pripravo (glej točki 4 in 6).

Elektronska mikroskopija je postala standardna raziskovalna in v mnogih primerih tudi kon-

trojna metoda v metalografskem laboratoriju. V naši državi je elektronska mikroskopija na metalurškem področju manj razvita, kot bi ustrezalo našemu industrijskemu potencialu.

4. PREISKAVA KOVIN Z ELEKTRONSKIM MIKROANALIZATORJEM

Z elektronskim mikroanalizatorjem lahko določimo elementno sestavo posameznih komponent mikrostrukture, katerih velikost ni manjša od 1–2 mikrona. Analiza je zanesljiva, če koncentracija elementa presega približno 0,1 %.

S standardnim elektronskim mikroanalizatorjem moremo določiti vse elemente z atomskim številom nad 4.

Elektronski mikroanalizator (slika 5) je sestavljen iz močnega vira elektronov (elektronske puške), optičnega mikroskopa za viziranje analiziranega mesta, kristalnih spektrometrov ter naprave za registracijo rentgenskih žarkov. Z elektroni bombardiramo vizirano mesto, tu nastajajo rentgenski žarki, katerih značilna valovna dolžina je odvisna od atomskega števila elementa. Zarke ločimo z uklonom v kristalu in izmerimo njihovo intenziteto, ki je proporcionalna v koncentraciji elementa.

S pomočjo posebne priprave (angl. scanning, franc. balayage) je mogoče avtomatsko določiti koncentracijsko razdelitev elementov na področju opazovalne površine z velikostjo do $0,5 \times 0,5$ mm. Pri »scanning« analizi z elektroni otipamo podobno, kot to dela s svetlobo v televizijski snemalni kameri, v zaporednih črtah celo področje, lokalne intenzitete rentgenskih žarkov spremenimo v črno-bele kontrastne točke na katodni cevi s spominskim zaslonom, kjer jih fotografiramo. Tako dobljena črno-bela slika razdelitve različnih elementov na analizirani površini je zelo verna in jasna (slika 6).

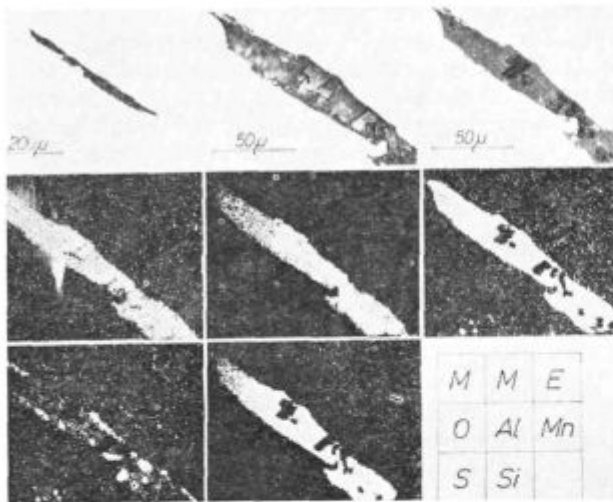
Obstojajo tudi scanning elektronski mikroskopi. Z njimi je mogoče napraviti posnetke reljefnih prelomnih površin, ki dajejo zelo prostorsko predstavo o obliki preloma.

Scanning slike dajejo že semi-kvantitativno fazno sestavo analizirane površine, popolna bi bila mikrosonda, ki bi dala tudi kvantitativno fazno sestavo, če je le razlika v elementni sestavi med posameznimi fazami dovolj velika, kot je v večini primerov. Z analizo scanning slik je mogoče določiti podobne informacije kot s Quantimet mikroskopom, zraven pa še določiti elementno sestavo posameznih faz.

Taka naprava je »števec vključkov« (angl. Inclusions counter), ki je namenjen za določanje



Slika 5
Elektronska mikrosonda, izdelek firme Jeolco.



Slika 6

Scanning slika, posneta na elektronski mikroskopi. Razdelitev različnih elementov v nekovinskem vključku.

nekovinskih vključkov. Deluje na osnovi logične analize vsaj dveh, lahko pa tudi več karakterističnih dolžin rentgenskih žarkov, ki istočasno izhajajo iz istega mesta, ki ga bombardiramo z elektroni, npr. žarke mangana in žvepla za vključke manganovega sulfida. Števec kvantitativno razvršča nekovinske vključke v 12 izbranih kategorij oz. 3 tipa vključkov v 4 velikostne razrede. Za analizo enega mikroskopskega vidnega polja na tej napravi je potrebno 3–60 sek., kar je zelo ugodno. Slaba stran naprave je v tem, da deluje zanesljivo le, če se karakteristični element v vključku kvalitativno razlikuje od osnove.

Popolnejša naprava je tako imenovani fazni integrator. Osnova za ločenje faze v tej napravi je minimalna intenziteta rentgenskega sevanja določenega elementa. Ta vrednost se elektronsko diskriminira in se pri scanning linijski analizi registrirajo le področja večje intenzitete. Naprava je uporabna, le če so med fazami zadostne razlike v koncentraciji analiziranih elementov, da je elektronska diskriminacija malih koncentracij zanesljiva. Za analizo področja s površino $0,5 \times 0,5$ mm potrebuje sedaj naprava 10–20 min., kar je preveč. Pričakujejo pa, da se bo naprava še izpopolnila in se bo čas analize zmanjšal največ na 10 sek., kar bo omogočilo njeno splošno uporabo.

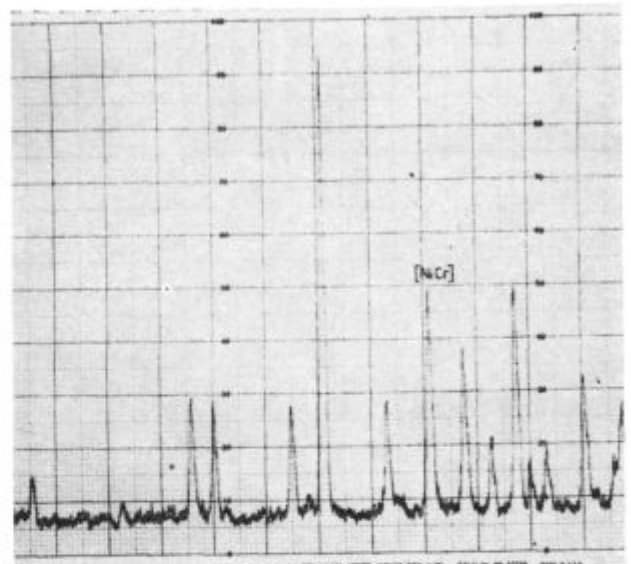
Zaenkrat sta obe napravi števec vključkov in fazni integrator v preiskusu, čeprav je zadnja naprava tudi že v prodaji.

5. PREISKAVA KOVIN S POMOČJO STRUKTURNEGA RENTGENA

Rezultati preiskave kovin s pomočjo rentgenskih žarkov so bili osnova za določitev kristalne strukture vseh trdnih snovi, tudi kovin. Ta panoga metalografske analize je zelo dovršena. Zadnja leta v njenem razvoju ni vsebinsko novih stvari,

temveč se metode izpopolnjujejo in prilagajajo na specifične probleme, aparature pa se avtomatizirajo. Rentgenske kamere se uporabljajo le za kvalitativne preiskuse in za preiskave po Lauepostopku. Kvantitativne preiskuse s fotometričnim filmom, dobljenih v kamerah, je nadomestila uporaba spektrometrov, na katerih z Geigerjevo cevjo ali drugo podobno napravo, ki registrira uklonjene rentgenske žarke, izmerimo intenziteto žarkov, jo registriramo na papir (slika 7) in nato grafično iz vrednotimo s planimetriranjem. Zadnja leta pa so že v prodaji naprave, ki planimetriranje izvršijo z avtomatskim integriranjem množine uklonjenih žarkov, kar olajša izračun kvantitativne sestave. Podobne naprave, ki ne izkoriščajo uklonskih žarkov, namreč sekundarno žarčenje, ki nastane zaradi absorpcije rentgenskih žarkov v snovi (fluorescentni žarki), se lahko uporablja za avtomatizirano elementno analizo kovin. Tudi za analize tekstur so že avtomatske naprave, ki zelo skrajšajo čas potreben za določitev tečajne figure.

Poglejmo katere so slabe strani rentgenskih metod za kvantitativno fazno analizo. Te naprave imajo majhno splošno občutljivost. Ta ne dovoljuje, da bi se v kovinah uspešno analizirale faze prisotne v majhnih množinah, ki pa imajo lahko bistven vpliv na lastnosti kovine. Malokdaj lahko določimo množine pod 2 %. Reprodukcijska in zanesljivost je razmeroma slaba tudi v začetnih zaznavnih koncentracijah, zato tudi z zelo skrbnim delom ne dosegamo vedno pričakovanih rezultatov. Rentgenska fazna analiza ne daje navadno nobenih podatkov o obliki in razdelitvi analizirane faze. Nemajhna pomanjkljivost je tudi dejstvo, da trajajo analize precej dolgo, zato je težko dobiti realne rezultate na makroskopsko heterogenih vzorcih.



Slika 7

Registrirni diagram analize trdnine $Cr_7C_3 - 15 Ni$ na strukturnem rentgenu z difraktometrom. Vrhovi ustrezajo značilnim uklonskim črtam za karbid Cr_7C_3 in trdno raztopino kroma v niklju.

Sodobne rentgenske strukturne naprave imajo dodatke za segrevanje, ohlajanje in deformacijo vzorcev.

S posebno rentgensko kamero se lahko napravi mikro-radiografska preiskava kovin. Pri tej preiskavi vzorce, ki imajo obliko tankih lamel, presvetlujejo z monohromatskimi rentgenskimi žarki. Zaradi razlik v absorpciji med posameznimi fazami in osnovo kovine, dobimo na filmu črno-belo sliko razdelitve posameznih faz v kovini. Z uporabo skrbno filtrirane monohromatske svetlobe in fino-zrnatega filma dobimo posnetke, ki so zadosti kvalitetni, da jih lahko 100 in večkrat povečamo z ločljivostjo, ki ne zaostaja za ločljivostjo mikroskopskih posnetkov pri isti povečavi.

Namesto rentgenskih žarkov se za uklonske preiskave lahko uporabijo nevtronski žarki. S pomočjo uklona nevtronov lahko določimo v kovinah teksturo, smerne magnetne lastnosti, termične lastnosti in valenčno razdelitev elektronov v kristalu. Te preiskave so precej komplicirane in zato se uporabljajo le pri specializiranih fizikalnih problemih.

6. PREISKAVA PRELOMNIH POVRŠIN

Prelomna površina je metalurgom bogat vir podatkov o kovini. Na njej lahko opazimo različne notranje napake, ugotovimo vrsto obremenitve, ki je prelom povzročila, ugotovimo morfologijo in naravo preloma in druge podatke, ki nam omogočijo, da si ustvarimo sliko o zgradbi, homogenosti in lastnostih kovine. Na oceni prelomne površine so osnovane nekatere klasične metode za preiskavo jekla: npr. ugotavljanje optimalne temperature kaljenja po Shepperdu na osnovi videza preloma, metoda za oceno makroskopskih nehomogenosti v jeklu (UJŽ, Interni standard 660.2-1964).

Prelomne površine lahko opazujemo v optičnem mikroskopu le izjemoma, ko so zelo ravne. Optični mikroskop ima namreč že pri sorazmerno majhni povečavi majhno globinsko ostrino. Pač pa vse prelomne površine z uspehom lahko pregledamo v presevnem elektronskem mikroskopu, ki ima kljub veliki povečavi veliko globinsko ostrino ali pa v scanning elektronskem mikroskopu. To metodo preiskave kovin imenujemo mikrofraktografijo.

Za opazovanje površin v presevnem mikroskopu lahko uporabimo enostopenjske in dvostopenjske replike. Enostopenjske replike pripravimo tako, da na prelomno površino naparimo ogljik, nato pa ogljeni film ločimo od površine z raztapljanjem v brom-etil alkoholu. Tako pripravljene replike verno predstavljajo prelomno površino. Na njih se ekstrahirajo nekovinski delci, ki so bili na prelomni površini ali pa tik ob njej. Dvostopenjske replike pripravimo tako, da površino preloma vtisnemo v zmehčano organsko maso, npr. rodoid, pustimo strditi in nato prelom odtrgamo. Na odtis

preloma v organski masi naparimo ogljeno repliko in jo nato ločimo z raztapljanjem v primernem organskem topilu. Tudi ta metoda daje verne slike prelomne površine, vendar ne dobimo ekstrahiranih nekovinskih delcev. Pred enostopenjskimi replikami ima prednost, da se ne poškoduje preiskana površina. Mnogokrat dvostopenjski odtis pripravimo samo kot predstopnjo z namenom, da prelomno površino dobro očistimo. Na osnovi mikrofraktografskega videza lahko ocenimo vrsto preloma: žilav (slika 8), krhek (slika 9), trenuten ali trajen; ocenimo potek preloma: intrakristalen ali interkristalen (slika 10) in, kar je zelo važno, lahko presodimo, ali so in kako so nekovinski delci v kovini vplivali na prelom. Mikrofraktografska slika je praktično edini način, da lahko ugotovimo absorpcijsko krhkost kovine.



Slika 8

2000 × — Direktna ogljena replika ločena z brom-etil alkoholom. Intrakristalna žilava prelomna površina jekla za cementacijo.



Slika 9

2000 × — Direktna ogljena replika ločena z brom-etil alkoholom. Interkristalna krhka prelomna površina jekla za cementacijo.



Slika 10

× 2000 — Direktna ogljena replika ekstrahirana z brom-etil alkoholom. Interkristalna prelomna površina nastala zaradi številnih drobnih karbidnih ploščic po kristalnih mejah. Nerjavno jeklo tipa 18/8, žarjeno 48 ur pri 650°C.

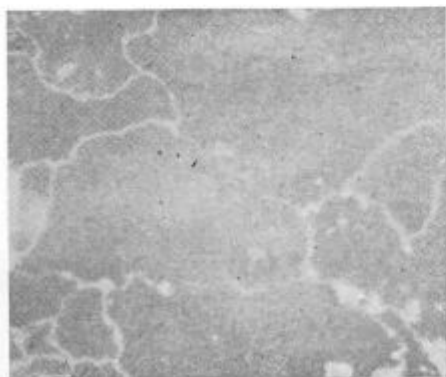
Mikrofraktografija se kot tehnika preiskave kovin vse bolj uporablja. Obstaja celo mikrofraktografski atlas jekla, ki je v veliko pomoč pri tolmačenju mikrofraktografskih slik. V naši državi je kot standardna raziskovalna metoda vpeljana samo na Metalurškem inštitutu v Ljubljani.

7. POSEBNE METODE ZA METALOGRAFSKO PREISKAVO KOVIN

V tem odstavku bomo na kratko opisali 3 metode za preiskavo kovin: autoradiografsko, neporušno metalografijo in direktno opazovanje kovin pri visokih temperaturah.

a) Autoradiografska preiskava kovin

Če kovino, v kateri je legiran radioaktivni element, postavimo na fotografsko emulzijo, ustvarijo radioaktivni žarki na emulziji sliko razdelitve tega elementa. Zato je autoradiografska preiskava zelo primerna za ugotavljanje razdelitve elementov



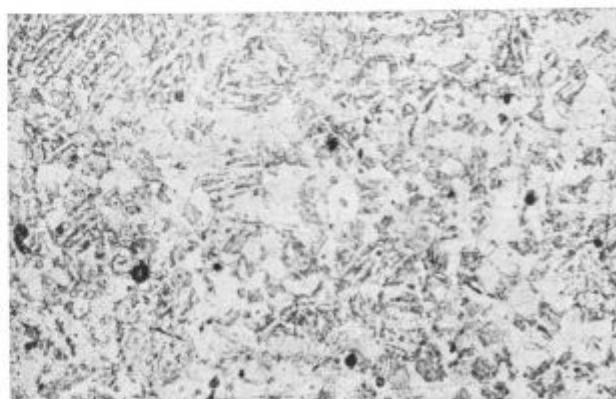
Slika 11

× 6 — Autoradiografija. Osiromašenje kristalnih mej v železu z 0,001 % S zaradi žarjenja v vakuumu pri 800°C.

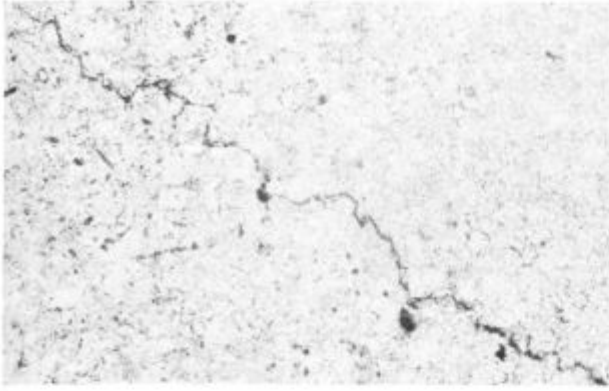
v kovinah, to je za preiskavo makro in mikro izcej. Samo v posebnih primerih, ko imamo opravka z elementi, ki sevajo alfa žarke, je ločljivost nekaj mikronov, v večini primerov pa autoradiografije lahko povečamo koristno največ 50-krat, kar pomeni, da je ločljivost sorazmerno slaba. Lahko pa jo bistveno povečamo s pripravo zelo tankih vzorcev (lamel) ali pa če na poseben način pripravljamo fotografsko emulzijo. Metoda ima izredno občutljivost. Z autoradiografijo lahko z uspehom ugotovimo razdelitev elementov, ki so v kovini v množini 0,0001 % ali še manj (slika 11). Enako je uspešna, če je analizirani element dodan v aktivni obliki v kovino, ali pa če se že legiran aktivira. Autoradiografijo lahko pripravimo že pri zelo majhni radioaktivnosti kovine, ko ni nobene nevarnosti zaradi sevanja. Zato jih lahko pripravljamo v normalno opremljenih metalografskih laboratorijih.

b) Neporušna metalografija

Mnogokrat želimo napraviti preiskavo kovin, ne smemo pa predmeta poškodovati, oziroma razrezati, da bi napravili obrusek primeren za opazovanje na mikroskopu. V takem primeru ročno, strojno ali elektrolitsko zbrusimo in spoliramo del površine predmeta, ki nas zanima, jo jedkamo in jo opazujemo s pomočjo prenosnega mikroskopa. Delo s tem mikroskopom je mnogokrat zelo naporno, mnogo točk na izdelkih, na primer krivine ali ogli, niso dosegljive za opazovanje. Zato se namesto prenosnega mikroskopa vse bolj uporablja preiskava s pomočjo odtisov. Na mestu, ki nas zanima, napravimo odtis in ta odtis nato pregledamo v mikroskopu kot normalne obruse. Za odtise lahko uporabljamo posebne snovi, katere dobavljajo nekatere specializirane firme za metalografski material, zelo uspešni pa so tudi odtisi iz lakov. Z 2 % raztopino laka v topilu, npr. formvarja v acetonu, premažemo večkrat pripravljeno mesto, pustimo posušiti, utrdimo z drugim premazom npr. s 4 % rastopino kolodija v kloroformu, odtis odlepimo in pregledamo na mikroskopu. Dobro pripravljeni odtisi verno prikazujejo preiskano površino (slika 12 in 13).



Slika 12



Slika 13

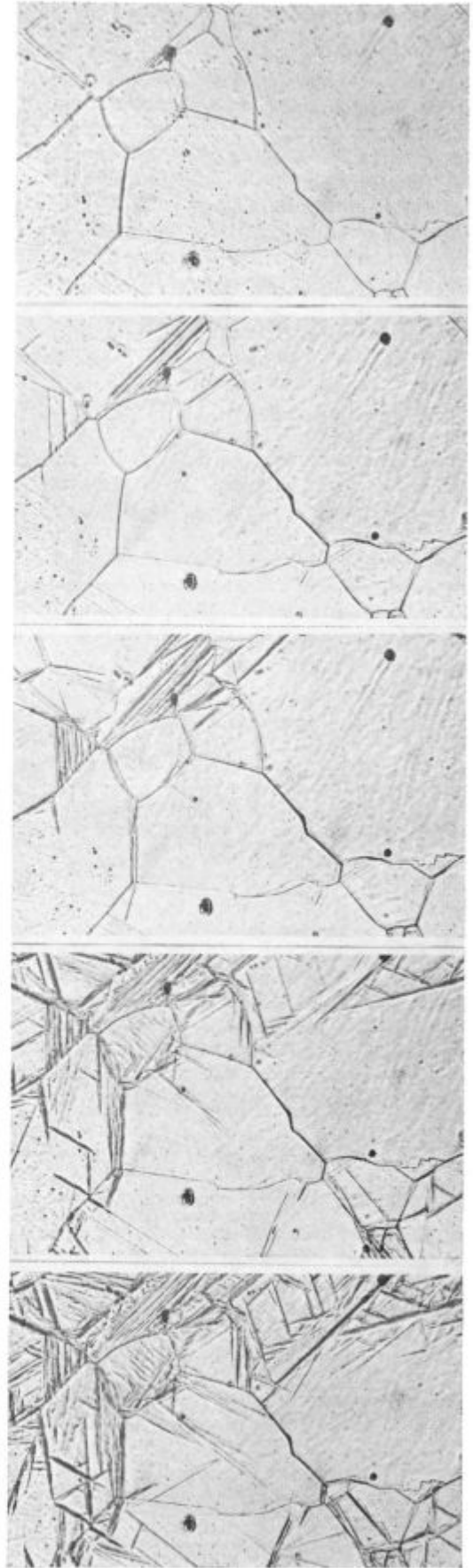
100 × — Odtisi strukture jekla v notranjosti bobna parnega kotla. Normalizirana feritno bainitna struktura (sl. 12) in kalilna struktura z razpokami pod zvarom (sl. 13).

c) Visokotemperaturna mikroskopija

Nekatere firme izdelujejo posebne peči, v katerih lahko kovine segrejemo na visoke temperature, tudi do 1700°C, in jih vroče neposredno opazujemo v mikroskopu. V peči mora biti vakuum ali varovalna atmosfera, da opazovana površina kovine ne oksidira. Največja povečava navadno ne presega 300-krat. Mikroskop lahko z uspehom uporabljamo za opazovanje različnih površinskih pojavov, npr. interakcije med atmosfero in površino kovine, lahko pa opazujemo vse strukturne pojave, ki jih odkriva termično jedkanje, ali pa povzročajo v kovini volumenske spremembe, ki spreminjajo obliko reliefa na opazovani površini. Taki pojavi so alotropske modifikacije, npr. bainitna (slika 14) in martenzitna premena, nataljevanje kovin, izločanje, kristalizacija, rekristalizacija in drugo. Potrebno je imeti zadostne izkušnje, da bi bilo delo uspešno in da bi bilo tolmačenje rezultatov pravilno. Visokotemperaturna mikroskopija se uveljavlja kot specifična veja metalografske preiskave.

8. PERSPEKTIVE RAZVOJA METALOGRAFSKE PREISKAVE KOVIN

Metalografska preiskava kovin se razvija na dveh področjih: na področju standardnih preiskav, katerih rezultati so v neposredno pomoč pri presoji tehnološkega postopka izdelave, predelave in termične obdelave kovin, ter osnova za presajo primernosti kovine za uporabo in na področju specializiranih metod preiskave, ki so potrebne pri razvoju novih zlitin ali poboljšanju lastnosti tistih zlitin, ki so že v uporabi. Uporabniki zahtevajo vse boljše kakovost jekla in kovin, s podatki elementne analize pa te kakovosti ne moremo vedno objektivno presoditi. Zato je potrebno, da



Slika 14

× 200 — Sekvence bainitne transformacije Cr-Ni-Mo jekla za poboljšanje pri 400°C.

se razvijejo in začnejo uporabljati metode, ki omogočajo kvantitativno fazno analizo kovin. Vzporedno s temi metodami bo potrebno razvijati tudi naprave, s pomočjo katerih bo mogoče kvantitativne fazne analize izvršiti avtomatsko na osnovi uklonjenih ali emitiranih rentgenskih žarkov, ali pa izkoriščale dosedaj neizkoriščene principe.

Take naprave bodo morale fazno analizo posameznega mikroskopskega vidnega polja izvršiti hitro (največ v nekaj 10 sekundah) tako, da bo mogoče izvršiti analizo na mnogih točkah kovinske površine in tako statistično določiti realno poprečno sestavo. Proizvajalci kvalitetnih jekel, bodo morali take naprave vpeljati v svoje raziskovalne in kontrolne laboratorije, če bodo hoteli slediti splošnemu trendu razvoja v tehnično naprednih državah. Da bi uspešno izvršili kvantitativno fazno analizo so potrebni brezhibno in enakomerno izdelani obrusi. Manuelno delo priprave brusov bo potrebno avtomatizirati. To je v tujini že več ali manj izvršeno, pri nas je še malo takih naprav.

Elektronska mikrosonda in elektronski mikroskop sta postala standardno orodje vsakega resnega razvojnega dela. V bodočnosti se pa lahko pričakuje da se bo uporaba obeh instrumentov razširila s področja raziskovalne tematike na področje neposrednih kontrolnih preiskav.

Literatura

- E. Plöckinger in G. Dorfler: Moderne Verfahren der stereometrischen Analyse;
Radex Rundschau, 1967, št. 3—4, str. 777—781.

B. Dudek: Die Anwendung des Quantimet in Metallographie;

Radex Rundschau, 1967, št. 3—4, str. 790—794.

F. Hofer: Erfahrungen beim Einsatz eines Fernschmikroskopes in einem Stahlwerk;

Radex Rundschau, 1967, št. 3—4, str. 794—805.

P. Scaaat in H. J. Schiller: Die Anwendung der Ionenätzung in der Metallographie;

Radex Rundschau, 1967, št. 3—4, str. 742—749.

H. E. Buhler: Ein Beitrag zur Gefügeentwicklung durch Interferenz — Aufdampfschichten;

Radex Rundschau, 1967, št. 3—4, str. 672—678.

F. Vodopivec, V. Marinković in L. Kosec: Uvajanje metode mikrofraktografije pri raziskavah metalurških problemov v zvezi z mehansko tehnološkimi lastnostmi jekel;

Poročilo Metalurškega inštituta v Ljubljani, nov. 1964.

F. Vodopivec: O upotrebi autoradiografija za ispitivanje metala;

Tehnik — Radioaktivni izotopi i zračenja, 1964, št. 3, 419—428.

F. Vodopivec in L. Kosec: Ispitivanje metala u mikroskopu kod visokih temperatura;

Tehnika — Rudarstvo i metalurgija, 1965, br. 9, 193—203.

J. Sinkovic, J. Megušar in N. Majcen: Studije izolacije in separacije karbidov iz jekel;

Poročilo Metalurškega inštituta v Ljubljani, marec 1967.

G. Petzow, L. Gessner in D. Hölscher: Über die Schliiffherstellung nach den Vibrationsverfahren;

Zeitschrift für Metallkunde, 53, 1962, št. 8, 535—540.

G. Reinacher: Die Anwendung des Elektrowischpolierens auf Eisen-Alluminium und Magnesium Werkstoffe;

Berg — und Hüttenmännische Monatshefte 109, 1964, št. 3, 62—65.

G. Henry in J. Plateau: La Microfractographie;

Editions Metaux, St. Germain en Laye, 1966.

ZUSAMMENFASSUNG

Im kurzen sind im Artikel die gebräuchlichsten Methoden für die metallographische Untersuchung der Metalle beschrieben, und zwar: Makro- und Mikrountersuchungen am optischen Mikroskop, Methoden für die quantitative Phasenanalyse, mikrofraktographische Untersuchungen und Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop, Untersuchungen mit dem Feinstrukturröntgen und Mikro-

sondenuntersuchungen, Hochtemperaturmikroskopie, Autoradiographie und die zerstörungsfreie Mikroskopie mit der Hilfe von Ausziehadrücken.

Am Anfang und bei den einzelnen Methoden ist auch die Art der Probenvorbereitung beschrieben. Zum Schluss ist noch eine kurze Analyse über Aussichten der künftigen Entwicklung der einzelnen Untersuchungsmethoden und Methoden für die Probenvorbereitung gegeben.

SUMMARY

The most used methods in metallographic investigation of metals are shortly described in the paper: macro- and microinvestigations in the optical microscope, methods for quantitative phase analysis, microfractographic investigations and investigations with electron microscope, X-ray investigations of structure and electron probe microana-

lyzer investigations, high-temperature microscopy, autoradiography and nondestructive microscopy by replicas. In general also the way of sample preparations is described in the beginning of the paper and with single methods. At the end the author shortly analyzes the prospects of development of single investigation methods and sample preparation methods.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье кратко рассмотрены методы которые находятся в употреблении при металлографическом испытании металлов т.е.: макро и микро испытание при помощи оптического микроскопа, метода количественно фазного анализа, микрофрактографическое испытание, испытание с электронным микроскопом, рентгеноструктурное испытание, электронный микроанализ, высокотемпе-

ратурная микроскопия, авторадиграфия и, наконец, микроскопия без разрушения, соблюдение повторения.

В начале, при описании отдельных методов указано также на способы приготовления образцов. В заключении автор дает краткий анализ перспективы развития отдельных методов испытания для приготовления необходимых образцов.

Raziskave uporabnosti boksita in surove gline Brežice pri izdelavi mulitnih opek

Mulitne opeke spadajo v grupo visokogliničnih ognjeodpornih opek, ki so dobro odporne proti kombiniranim korozijskim mehanskim in temperaturnim obremenitvam. Kot osnovne surovine za izdelavo teh opek smo uporabili sintetičen mulit (pripravili smo ga iz boksita in gline), sortirane šamotne odpadke in vezivno glino.

Pri izdelavi sintetičnega mulita in mulitnih opek morajo biti vse surovine fino zmlete, ker le na ta način dobimo veliko stično površino med glino in boksitom. Od njene velikosti je namreč v veliki meri odvisna intenzivnost kemičnih reakcij — nastajanje mulita in tvorba steklaste faze (sintranje).

Mulitne opeke, izdelane iz sintetičnega mulita (pripravljen iz boksita Gvajana in surove gline Brežice z žganjem na 1400°C), oblikovane pod pritiskom vsaj 400 kp/cm² in žgane odvisno od sestave mulitne mase v temp. območju od 1400 do 1500°C, imajo odlične fizikalno kemične lastnosti. Uporabljamo jih lahko za obzidavo korozijsko, mehansko in temperaturno obremenjenih delov peči.

UVOD

Mulitne opeke so zaradi višje vsebnosti Al₂O₃ korozijsko in temperaturno odpornejše od šamotnih opek ter zato tudi primernejše za obzidavo metalurških peči, ki so skoraj vedno podvržene tako visokim temperaturnim obremenitvam kot tudi močnemu korozijskemu delovanju zelo agresivnih snovi, kot so žlindra, škaja in podobno.

Agresivnost posameznih komponent žlindre lepo prikazuje diagram št. 1.

Ugoden vpliv višje vsebnosti Al₂O₃ na korozijsko odpornost šamotnih opek pa je prikazan v diagramu št. 2.

Iz prikazanega diagrama korozijske odpornosti šamotnih opek je razvidno, da so mulitne opeke, ki vsebujejo nad 50 % Al₂O₃ in imajo po diagramu ca. 2 % korozijo, približno 2 × odpornejše proti koroziji kot običajne šamotne opeke (ca. 20—40 % Al₂O₃), ki imajo po diagramu ca. 3,5—4,5 % korozijo.

Visoki odstotek Al₂O₃ lahko dobimo v šamotnih opekah tako, da pri izdelavi opek uporabljamo surovine, ki so bogate na Al₂O₃, to so korund, boksit, mulit itd. Elektro taljeni korund in boksit

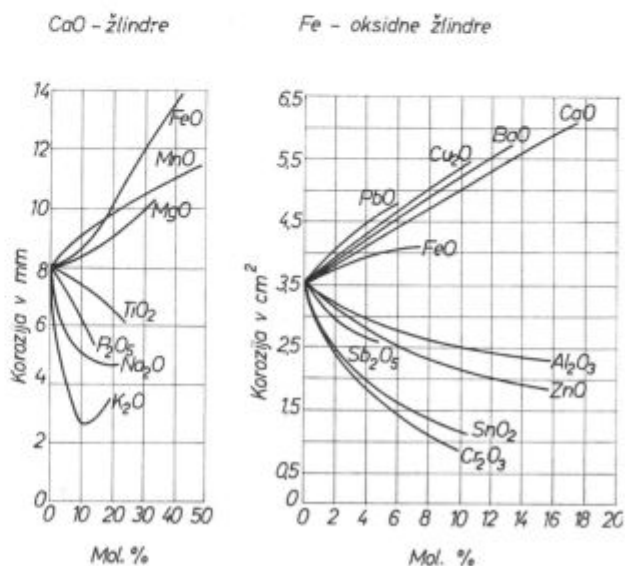


Diagram št. 1

Vpliv posameznih komponent na korozijo bazičnih žlinder

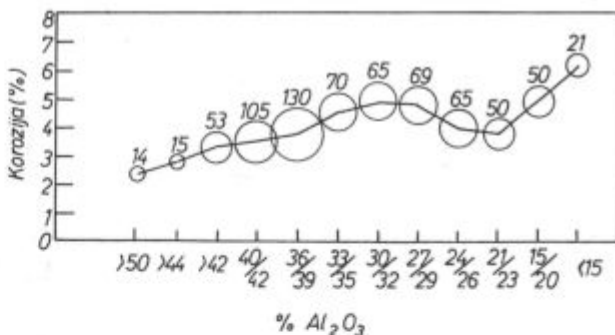


Diagram št. 2

Vpliv Al₂O₃ na korozijsko odpornost šamotov

(predžgan na temp. 1560°C) se uporabljata predvsem za izdelavo opek z več kot 70 % Al₂O₃. Te visokoglinične opeke imenujemo korundne, oz. boksitne opeke. Ker je samo predžganje boksita zelo težavno (1560°C), je primernejše, če fino zdrobljen surovi boksit najprej pomešamo in prenetemo s surovo glino ter zatem z žganjem na temp. 1400°C dobimo sintetičen mulit, ki je zelo kvalitetna surovina za izdelavo visokogliničnih — mulitnih opek, ki vsebujejo ca. 50—70 % Al₂O₃.

MIKRO IN MAKROSKOPSKA ZGRADBA MULITNIH OPEK

1. Kemijska in mineraloška sestava mulitnih opek

Mulitne opeke so visokoglinične opeke. Visok odstotek Al_2O_3 je pri njih dosežen z dodatkom sintetičnega mulita. Mineraloška sestava mulitnih opek in sintetičnega mulita je razvidna iz faznega diagrama $SiO_2 - Al_2O_3$ (glej diagram št. 3).

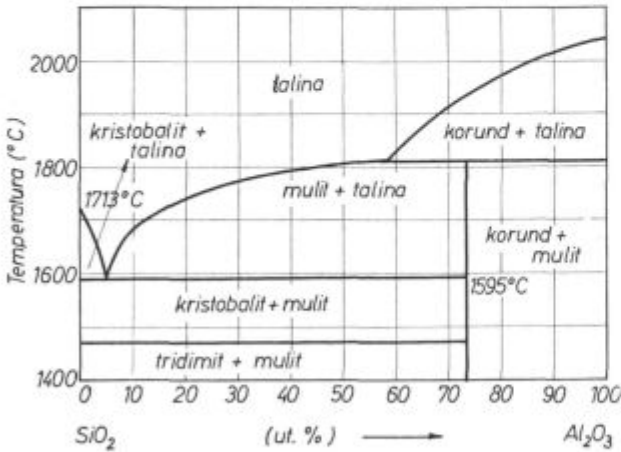
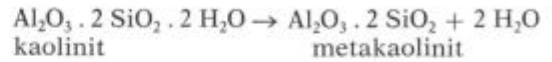


Diagram št. 3
Sistem $SiO_2 - Al_2O_3$

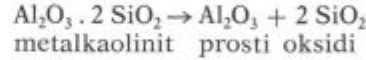
Kemijske reakcije žganja sintetičnega mulita, ki smo ga pripravili iz kalciniranega boksita in surove gline ter žganja mulitnih opek, ki smo jih

pripravili iz sintetičnega mulita, šamota in surovih glin, so sledeče:

— razgradnja glinenih mineralov pri temperaturi ca. $500^\circ C$



— razpad metakaolinita v temp. območju 700 do $780^\circ C$



— nastajanje mulita pri temperaturah nad $900^\circ C$
 $3 Al_2O_3 + 2 SiO_2 \rightarrow 3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$
 prosti oksidi mulit

— nastajanje steklaste faze — evtektikov pri temperaturah nad $1000^\circ C$ (glej tabelo št. 1)

Pri sintranju se del SiO_2 in Al_2O_3 (odvisno od količine FeO , CaO in MgO) porabi za tvorbo steklaste faze — evtektikov. V tabeli št. 2 so glede na kemično analizo surovin podane preostale količine SiO_2 in Al_2O_3 , ki so na razpolago za tvorbo mulita.

Iz podanih preostalih količin SiO_2 in Al_2O_3 (delež SiO_2 in Al_2O_3 , ki se porabi za tvorbo evtektikov, je že odštet) pa lahko izračunamo sestavo mešanice za izdelavo sintetičnega mulita s teoretično največjo možno količino mulitnih kristalov na sledeč način:

a) kalc. glinica + surova glina Brežice

Količino kalc. glinice »X« moramo pomešati s količino surove gline Brežice »Y«.

Sestava mulita je $3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$

Tabela št. 1

Evtektik	Sestava evtektika	Tališče evtektike
$FeO-SiO_2-Al_2O_3$	45 % FeO , 42 % SiO_2 , 13 % Al_2O_3	$1073^\circ C$
$CaO-SiO_2-Al_2O_3$	23,3 % CaO , 62 % SiO_2 , 14,7 % Al_2O_3	$1175^\circ C$
$MgO-SiO_2-Al_2O_3$	20,3 % MgO , 61,4 % SiO_2 , 18,3 % Al_2O_3	$1345^\circ C$

Tabela št. 2

	Kalc. glinica	Boksit Gvajana	Sur. gl. Brežice	Sur. gl. Blatuša	Sur. gl. Rudovci	
Kemična analiza	SiO_2		4,94 %	57,20 %	47,20 %	
	Al_2O_3 ca. 100 %		86,70 %	32,84 %	32,54 %	
	Fe_2O_3		2,88 %	2,89 %	1,62 %	2,45 %
	CaO		0,67 %	1,34 %	0,90 %	1,00 %
	MgO		0,24 %	0,88 %	0,80 %	0,88 %
	TiO_2		2,90 %	1,13 %	1,14 %	0,58 %
	žar. izg.		1,50 %	10,20 %	6,50 %	13,20 %
SiO_2		Ø	ca. 37,7 %	ca. 51,0 %	ca. 39,9 %	
Al_2O_3 ca. 100 %		ca. 85,4 %	ca. 30,5 %	ca. 27,7 %	ca. 30,5 %	

Razmerje prostalih oksidov (SiO_2 in Al_2O_3) v mešanici mora torej biti sledeče:

$$\frac{\text{delež } \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{delež } \text{SiO}_2} = \frac{3 \text{ Al}_2\text{O}_3}{2 \text{ SiO}_2} = \frac{306}{112} = \frac{X \cdot 1,00 + Y \cdot 0,305}{Y \cdot 0,377}$$

$$\frac{Y}{X} = 1,38; Y = 1,38 X$$

$$X + Y = 1$$

$$X + 1,38 X = 2,38 X = 1$$

$$X = 0,42; Y = 0,58$$

42 % kalc. glinice + 58 % surove gline Brežice

b) 53 % kalc. glinice + 47 % surove gline Blatuša

c) 44 % kalc. glinice + 56 % surove gline Rudovci

d) 46 % boksita Gvajana + 54 % surove gline Brežice

e) 56 % boksita Gvajana + 44 % surove gline Blatuša

f) 48 % boksita Gvajana + 52 % surove gline Rudovci

Sintetični mulit je le surovina za izdelavo mulitnih opek. Če hočemo tudi v mulitnih opekah imeti veliko mulitnih kristalov, je za izdelavo mulitnih opek primernejši sintetični mulit s prebitkom Al_2O_3 .

Pri izdelavi sintetičnega mulita mora biti stična površina med delci kalc. glinice, oz. delci boksita Gvajana in delci surovih glin čim večja. To dosežemo, tako, da vse surovine zelo fino zmeljemo ter temeljito premešamo — pregnetemo. Surove kepe sintetičnega mulita pripravljamo za žganje po plastičnem postopku. Minimalen procent surove gline, ki je potreben za dosego zadovoljive plastičnosti mulitne mase, je ca. 40 %. Sestava sintetičnega mulita s prebitkom Al_2O_3 je torej sledeča:

60 % boksita Gvajana + 40 % surove gline Brežice.

Teoretična sestava omenjenega sintetičnega mulita s prebitkom Al_2O_3 je:

SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	TiO_2 %
ca. 23	ca. 70	ca. 3	ca. 1	ca. 0,5	ca. 2,5

Iz teoretično izračunane sestave sintetičnega mulita sledi, da se približno 7 % SiO_2 in 2 % Al_2O_3 porabi za tvorbo steklaste faze — evtektikov, preostalih 16 % SiO_2 pa se veže s ca. 44 % Al_2O_3 v mulit tako, da vsebuje opisani sintetični mulit še ca. 24 % Al_2O_3 v prebitku. Če bi hoteli pri izdelavi mulitnih opek ves prebiten Al_2O_3 iz opisanega sintetičnega mulita vezati v mulit s prebitnim SiO_2 iz surove gline Blatuša, bi morali obe surovini pomešati v sledečem razmerju: »X« g sint. mulita z

»Y« g surove gline Blatuša. V sintetičnem mulitu ostane po tvorbi evtektikov še ca. 16 % SiO_2 in ca. 68 % Al_2O_3 .

V surovi glini Blatuša pa ostane po tvorbi evtektikov še ca. 51 % SiO_2 in ca. 27,7 % Al_2O_3 .

$$\frac{\text{delež } \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{delež } \text{SiO}_2} = \frac{306}{112} = \frac{X \cdot 0,68 + Y \cdot 0,277}{X \cdot 0,16 + Y \cdot 0,51}$$

$$\frac{Y}{X} = 0,218; Y = 0,218 X$$

$$X + Y = 1$$

$$X + 0,218 X = 1,218 X = 1$$

$$X = 0,82; Y = 0,18$$

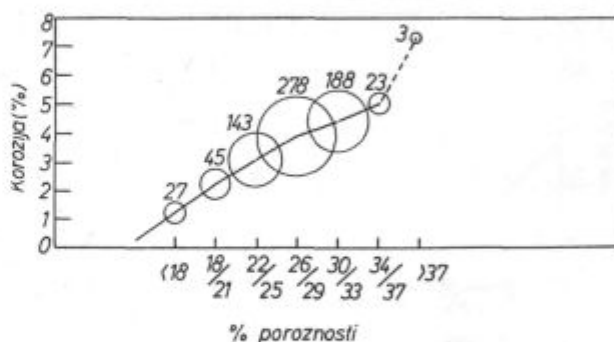
82 % sintetičnega mulita + 18 % surove gline Blatuša.

Dobro oblikovane mulitne mase morajo poleg sint. mulita vsebovati še min. 30—40 % surove gline. Mulitne opeke, izdelane iz opisanih sintetičnih mulitov, vsebujejo poleg mulitnih kristalov in steklaste faze še tridimit in kristobalit (prosti SiO_2).

2. Granulacijska sestava

Pri pripravi tako sintetičnega mulita kot mulitnih opek želimo dobiti v izdelku čim več mulita. Ker je intenzivnost kemičnih reakcij v veliki meri odvisna od velikosti stične površine med glino in žganimi materiali, je pri pripravi teh izdelkov zelo pomembna granulacija. Pri pripravi sintetičnega mulita morajo biti vse surovine zelo fino zmlete. Podobno je tudi pri izdelavi mulitnih opek, kjer z mletjem žganih materialov pod 1 mm dobimo fina zrna, delci surovih fino zmeljih glin pa so še finejši ter zapolnijo nastale prazne prostore med finimi zrnji žganih materialov.

Ker od kvalitetnih mulitnih izdelkov pričakujemo tudi dobro korozijsko odpornost, ta pa je v znatni meri odvisna tudi od poroznosti (glej diagram št. 4), moramo pripravljati mulitne izdelke tako, da postanejo čim gostejši, s čim manjšim številom odprtih por, kar je pogoj za majhno kon-



Velikost krogov je proporcionalna številu poskusov, ki predstavljajo določeno točko krivulje

Diagram št. 4

Vpliv poroznosti na korozijsko odpornost šamotov

taktno površino mulitnega izdelka z agresivnim sredstvom in s tem za dobro korozijsko odpornost mulitnih opek.

Poroznost mulitnih izdelkov je odvisna od razmerja med količinami žganih materialov (večja zrna) in surovih glin (bistveno finejša zrna) v mulitni masi ter od oblikovalnega pritiska in temp. sintranja pri izdelavi mulitnih izdelkov.

S predpostavkami, da sestavljajo fino zmlet (pod 1 mm) žgan material zrna (kroglice), ki se po velikosti bistveno ne razlikujejo med seboj, surovo glino pa bistveno manjši delci, kar lahko storimo, saj je velikost zrn pod 1 mm zmlatega žganega materiala večinoma med 0,1 in 1 mm, velikost delcev surove glin pa je pod 20 μ , lahko teoretično izračunamo najprimernejše razmerje žganih materialov in surovih glin v mulitni masi za doseg najbolj gostih — kompaktnih mulitnih izdelkov.

V teoretično izračunanem diagramu poroznosti za sistem z dvema frakcijama (glej diagram št. 5) je prikazana odvisnost poroznosti od sestave in postavitve zrn. Zgornja krivulja predstavlja poroznost pri postavitvi zrn žganega materiala v obliki kocke, spodnja krivulja pa postavitev zrn žganega materiala v obliki tetraedra. Postavitvi zrn v obliki kocke in v obliki tetraedra sta ekstremin. Pri obliki kocke je med zrn največ praznega prostora, zato pri izdelavi kompaktnih gostih izdelkov težimo za tem, da čim več zrn zavzame postavitev v obliki tetraedra, pri kateri dobimo najgostejše izdelke z najmanj praznega prostora.

Pri idealnem pomešanju bo točka, ki predstavlja poroznost neke sestave, vedno med obema krivuljama, od zunanjih sil (obl. pritiska, mešanja, vibriranja itd.) pa je odvisno, kateri od obeh krivulj bo bližje. Pri višjih oblikovalnih pritiskih bo bližje spodnji krivulji, ki predstavlja poroznost v primeru, da vsa zrna zavzamejo najgostejšo postavitev zrn — v obliki tetraedra.

Iz diagrama št. 5 je razvidno, da je za izdelavo gostih kompaktnih mulitnih izdelkov najprimernejše, da mulitna masa vsebuje poleg žganih materialov (sintetični mulit, šamotni odpadki, žgane glin itd.) še od 30—35 vol. % surovih glin (idealno

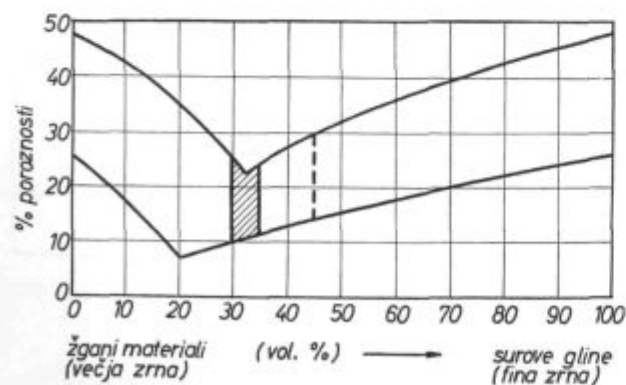


Diagram št. 5

Teoretični diagram poroznosti dvofrakcijskega sistema — izbira najprimernejše sestave za izdelavo kompaktnih izdelkov

pomešanje), pri višjih oblikovalnih pritiskih je, kot je razvidno iz diagrama št. 5, lahko surove glin tudi pod 30 vol. %, pri nižjih oblikovalnih pritiskih pa je priporočljivo, da je surove glin nad 30 vol. %. V diagramu št. 5 je področje možnih poroznosti v območju najprimernejših sestav pri idealnem pomešanju označeno črtkano.

Zaradi razlike v sp. teži sint. mulita ($3,02 \text{ g/cm}^3$) in sp. teži glin (ca. $2,5 \text{ g/cm}^3$) moramo iz diagrama dobljene volumske procente preračunati v utežne procente na sledeč način:

$$\sigma = \frac{G}{V}; \quad G = \sigma \cdot V$$

Sestava s 30 vol. % glin

$$G \text{ glin} = 2,5 \cdot 30 = 75,0$$

$$G \text{ mulita} = 3,02 \cdot 70 = 211,4$$

$$G \text{ glin} + G \text{ mulita} = 75,0 + 211,4 = 286,4$$

$$\frac{75,0}{286,4} \cdot 100 = 27,1 \text{ ut. \% glin}$$

Sestava s 35 vol. % glin

$$G \text{ glin} = 2,5 \cdot 35 = 87,5$$

$$G \text{ mulita} = 3,02 \cdot 65 = 196,5$$

$$G \text{ glin} + G \text{ mulita} = 87,5 + 196,5 = 284,0$$

$$\frac{87,5}{284,0} \cdot 100 = 30,8 \text{ ut \% glin}$$

Pri idealnem pomešanju vsebuje teoretično najprimernejša sestava mulitne mase za izdelavo gostih mulitnih izdelkov ca. 30 ut. % surove glin (črtkano področje v diagramu št. 5).

Pomešanje pa praktično ni nikdar idealno, zato je pri praktični pripravi mulitnih mas za izdelavo gostih mulitnih izdelkov najprimernejša sestava mulitne mase premaknjena nekoliko v prid surove glin, ki je vsebuje ca. 45 vol. %, na diagramu št. 5 pa je označena s črtkano črto.

Sestava s 45 vol. % glin

$$G \text{ glin} = 2,5 \cdot 45 = 112,5$$

$$G \text{ mulita} = 3,02 \cdot 55 = 166,0$$

$$G \text{ glin} + G \text{ mulita} = 112,5 + 166,0 = 278,5$$

$$\frac{112,5}{278,5} \cdot 100 = 40,4 \text{ ut \% glin}$$

Praktično najprimernejša sestava mulitne mase za izdelavo gostih mulitnih izdelkov vsebuje torej ca. 40 ut. % surove glin (črtkana črta v diagramu št. 5).

PRAKTIČNA PRIPRAVA IN LASTNOSTI MULITNIH OPEK

1. Uporaba sintetičnega mulita s teoretično največjo možno količino mulitnih kristalov (količine preostalih oksidov SiO_2 in Al_2O_3 , ki ne tvorijo evtetikov — steklaste faze, so v omenjenem sintetičnem mulitu v enakem razmerju kot v molekuli mulita).

a) Izbira najprimernejših komponent za izdelavo sintetičnega mulita in vpliv finoče zrn na kvaliteto mulitnih opek.

Kot surovine za izdelavo sintetičnega mulita smo za laboratorijske poizkuse izbrali kalc. glinico, boksit Gvajana, surovo glino Brežice, surovo glino Blatuša in surovo glino Rudovci. Mešanice omenje-

a) 420 g kalc. glinice	+ 580 g surove osušene gline Brežice
b) 530 g kalc. glinice	+ 470 g surove osušene gline Blatuša
c) 440 g kalc. glinice	+ 560 g surove osušene gline Rudovci
d) 460 g boksita Gvajana	+ 540 g surove osušene gline Brežice
e) 560 g boksita Gvajana	+ 440 g surove osušene gline Blatuša
f) 480 g boksita Gvajana	+ 520 g surove osušene gline Rudovci

Ker je intenzivnost nastajanja mulitnih kristalov pri žganju (1350°C) odvisna od velikosti stične površine, morajo biti vse sestavine čim fineje zmlate. Velikost zrn surovih glin in glinice je bila pod 0,25 mm, boksit Gvajana pa je imel tako granulacijsko sestavo:

1—2 mm %	0,5—1 mm %	0,25—0,5 mm %	pod 0,25 mm %
5,5	15,7	19,3	59,5

Po temeljitem pomešanju ustrezne surove gline s kalc. glinico oz. boksitom Gvajana v predpisanim razmerju, smo mešanico navlažili in dobro pregnetli. Iz dobro pregnetene mase smo ročno oblikovali valjasta telesa, težka po ca. 1 kg ter jih žgali ca. 1 uro na temp. 1350°C.

Po žganju smo ohlajena valjasta telesa (sintetični mulit) zdrobili delno na velikost zrn pod 5 mm, delno pa na velikost zrn pod 1 mm.

Iz opisanih sintetičnih mulitov smo pripravili mase za izdelavo mulitnih opek na sledeč način:

40 % sintetičnega mulita
30 % žgane gline Zagreb (zmlata pod 1 mm)
30 % surove osušene gline Blatuša (fino zmlata)

Probni vzorci se razlikujejo le v uporabljenem sintetičnem mulitu.

A. sintetični mulit »a«	(zmlat pod 5 mm)
B. sintetični mulit »a«	(zmlat pod 1 mm)
C. sintetični mulit »b«	(zmlat pod 5 mm)
D. sintetični mulit »b«	(zmlat pod 1 mm)
E. sintetični mulit »c«	(zmlat pod 5 mm)
F. sintetični mulit »c«	(zmlat pod 1 mm)
G. sintetični mulit »d«	(zmlat pod 5 mm)
H. sintetični mulit »d«	(zmlat pod 1 mm)
I. sintetični mulit »e«	(zmlat pod 5 mm)
J. sintetični mulit »e«	(zmlat pod 1 mm)
K. sintetični mulit »f«	(zmlat pod 5 mm)
L. sintetični mulit »f«	(zmlat pod 1 mm)

nih surovin smo sestavili tako, da ima po žganju izdelani sintetični mulit teoretično največjo možno količino mulitnih kristalov (izbira sestave je podrobno opisana v poglavju »Kemijska in mineraloška sestava mulitnih opek«).

Sestave mešanic kalc. glinice oz. boksita »Gvajana« s surovimi glinami so sledeče:

Maso za izdelavo mulitnih opek smo pripravili tako, da smo najprej pomešali in navlažili granulato (sintetični mulit + žgano glino Zagreb) na ca. 9 % vlažnost ter zatem primešali še surovo glino Blatuša.

Po ca. 1-dnevem odležanju (voda se mora enakomerno porazdeliti med vso surovo glino — plastičnost surove gline in s tem oblikovnost mase se med odležanjem izboljša) mulitne mase smo iz nje oblikovali probna telesa (valjčke Ø ca. 35 mm, h ca. 35 mm) s stiskanjem pod oblikovalnim pritiskom 200 kp/cm² ter jih zatem še toplotno obdelali takole:

- le osušili pri 105°C
- žgali na 800°C (1 uro)
- žgali na 1350°C (30 minut)

Kvaliteta na opisan način pripravljenih mulitnih probnih teles je prikazana v tabeli št. 3.

V diagramih št. 6 in št. 7 so dobljeni rezultati, ki so podani v tabeli št. 3, prikazani ločeno, in sicer takole:

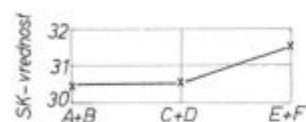
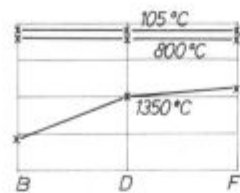
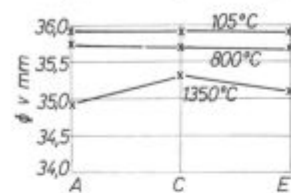
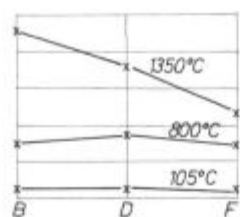
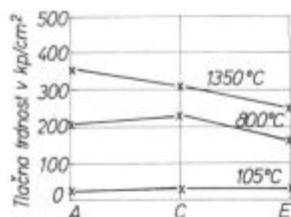
— v diagramu št. 6 je prikazana uporaba kalc. glinice za izdelavo sintetičnega mulita,

— v diagramu št. 7 pa je prikazana uporaba boksita Gvajana za izdelavo sintetičnega mulita.

Iz diagramov št. 6 in št. 7 je razvidno, da je boksit Gvajana ravno tako primeren za izdelavo mulitnih opek kot kalcinirana glinica. Razlika je le v nekoliko nižji SK točki, to pa zato, ker vsebujejo mulitne opeke, pripravljene z uporabo boksita Gvajana, nekoliko več talil, kot npr. Fe₂O₃, ki reduciran do FeO tvori eitektike, nereduciran pa pospešuje tvorbo mulita — vstopa v kristalno rešetko mulita. Prisotnost nekoliko večje količine Fe₂O₃ v mulitnih opekah, pripravljenih z uporabo boksita Gvajana, ima za posledico večjo gostoto in trdnost teh opek. Ekonomsko še primernejši od boksita Gvajana pa bi bil surovi boksit; ker pa tega nismo imeli na zalogi, smo vse nadaljnje poizkuse izvedli z boksitom Gvajana.

Sintet. mulit zmlét pod 5mm

Sintet. mulit zmlét pod 1mm



A in B - uporaba surove gline Brežice za izdelavo sintet. mulita
C in D - " " " Blatuša " "
E in F - " " " Rudovci " "

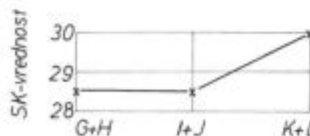
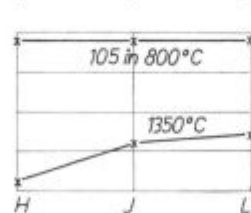
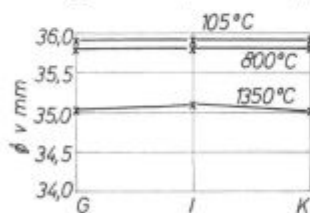
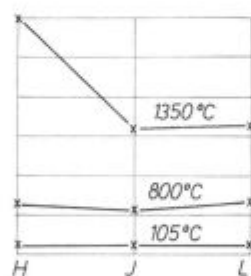
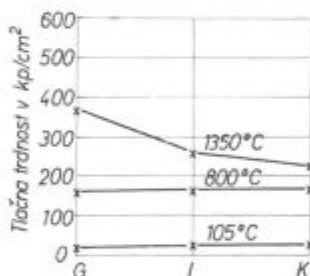
Diagram št. 6

Vpliv granulacijske sestave in surove gline pri izdelavi sintetičnega mulita na tlačno trdnost, spremembe Ø in SK-vrednosti pri mulitnih probnih telesih

Uporaba kalcinirane glinice za izdelavo sintetičnega mulita

Sintet. mulit zmlét pod 5mm

Sintet. mulit zmlét pod 1 mm



G in H - uporaba surove gline Brežice za izdelavo sintet. mulita
I in J - " " " Blatuša " "
K in L - " " " Rudovci " "

Diagram št. 7

Vpliv granulacijske sestave in surove gline pri izdelavi sintetičnega mulita na tlačno trdnost, spremembe Ø in SK-vrednosti pri mulitnih probnih telesih

Uporaba boksita Gvajana za izdelavo sintetičnega mulita

Tabela 3 — Fizikalne lastnosti

Sestava	Topl. obd. °C	Ø mm	Tl. trd. kp/cm²	SK
A	105	35,9	20	30/31
	800	35,7	200	
	1350	34,9	350	
B	105	35,9	25	30/31
	800	35,8	150	
	1350	34,4	450	
C	105	35,9	30	30/31
	800	35,7	225	
	1350	35,3	310	
D	105	35,9	30	30/31
	800	35,8	170	
	1350	35,0	360	
E	105	35,9	25	31/32
	800	35,7	160	
	1350	35,1	250	
F	105	35,9	25	31/32
	800	35,8	140	
	1350	35,1	230	
G	105	35,9	20	28/29
	800	35,8	160	
	1350	35,0	370	
H	105	35,9	20	28/29
	800	35,9	125	
	1350	34,1	600	
I	105	35,9	25	28/29
	800	35,8	165	
	1350	35,1	260	
J	105	35,9	25	28/29
	800	35,9	115	
	1350	34,6	320	
K	105	35,9	25	30
	800	35,8	170	
	1350	35,0	230	
L	105	35,9	25	30
	800	35,9	135	
	1350	34,7	330	

Iz primerjav fizikalnih lastnosti mulitnih probnih teles, ki so bila izdelana iz grobo zrnatih (sint. mulit zmlét pod 5 mm) in fino zrnatih (sint. mulit zmlét pod 1 mm) sestav mulitnih mas (glej diagrama št. 6 in 7) je razviden pomen velike kontaktne površine na zasintranje. Vsi mulitni vzorci, pripravljene iz fino zrnatih mulitnih mas, imajo pa enournem sintranju na temp. 1350°C višje trdnosti ter se pri sintranju bolj skrčijo kot ustrezni mulitni vzorci, ki so pripravljene iz grobo zrnatih mulitnih mas. Oba našeta pojava (zvišanje trdnosti in intenzivnejše skrčenje) sta posledica intenzivnejšega poteka kemijskih reakcij (nastanka mulitnih kristalov in steklaste faze) v probnih vzorcih, ki so pripravljene iz fino zrnatih mulitnih mas.

Nekoliko višje trdnosti mulitnih vzorcev, pripravljenih iz grobo zrnatih mulitnih mas, ki so bili žgani pri temp. pod 800°C, so posledica boljše

zapolnitve praznih prostorov po oblikovanju. Pri grobo zrnatih mulitnih masah imamo praktično trofrakcijski sistem (groba zrna sint. mulita, velikosti 1—5 mm, srednja zrnja žgane glin Zagreb, velikosti 0,1—1 mm, in zelo fina zrna surove glin, velikosti pod 20 μ), ki da po oblikovanju gostejše izdelke kot dvofrakcijski sistem, ki ga imamo pri fino zrnatih mulitnih masah (velikost zrn žganih materialov je od 0,1—1 mm, surovih glin pa pod 20 μ).

Od vseh uporabljenih surovih glin se je izkazala kot najboljša in najprimernejša za pripravo sintetičnega mulita surova glina Brežice. Zelo dobre lastnosti te glin za pripravo sintetičnega mulita v veliki meri izvirajo iz dobre plastičnosti, ki je posledica fine zrnatosti omenjene glin, in nekoliko višje vsebnosti Fe_2O_3 , ki pospešuje nastanek mulitnih kristalov.

Iz izvedenega poizkusa je razvidno, da sta za izdelavo sintetičnega mulita najprimernejši surovini boksit Gvajana (še primernejši bi bil surovi boksit) in surova glina Brežice. Vse surovine za pripravo sintetičnega mulita in mulitnih opek pa morajo biti fino zmlete.

b) Vpliv dodatka veziva na kvaliteto mulitnih opek

Kot vezivni dodatek (dodatek za izboljšanje sintranja) smo uporabili surovi fosfat, ki je kemijsko približno 90 % $Ca_3(PO_4)_2$. P-ion je zaradi visokega naboja (+5) in majhnega ionskega radija (0,35 Å) zelo dober steklotvorec (boljši kot Si-ion), poleg tega pa pospešuje tudi nastajanje mulita.

Najprej smo primerjali mulitne probne vzorce sestave »J« iz prejšnjega poizkusa s probnimi vzorci sestave »J1«, ki se je od sestave »J« razlikovala le v tem, da smo ji dodali še 3 % surovega fosfata.

Iz sestave mulitne mase »J1« smo izdelali probna telesa na popolnoma enak način kot v prejšnjem poizkusu.

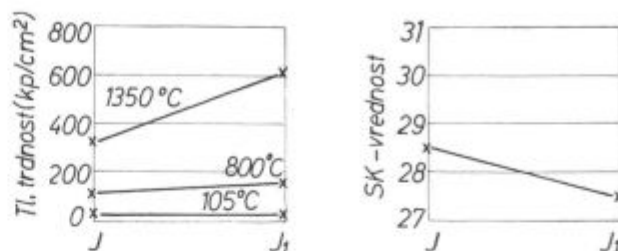
Rezultati tlačnih trdnosti in SK vrednosti mulitnih vzorcev, pripravljenih iz sestav mulitnih mas »J« in »J1«, so podani v tabeli št. 4.

Tabela 4 — Fizikalne lastnosti

Sestava	Topl. obd. °C	Tl. trd. kp/cm ²	SK
J	105	25	28/29
	800	115	
	1350	320	
J1	105	35	27/28
	800	155	
	1350	610	

Iz dobljenih rezultatov, ki so podani v tabeli št. 4 in diagramu št. 8, se jasno vidi, da dodatek vezivnega sredstva zniža SK vrednost, tlačno trdnost — zasintranje pa izboljša.

Ker morajo imeti mulitne opeke tudi visoko SK vrednost, smo pripravili nove sestave mulitnih opek, ki smo jih označili s »H2«, »J2« in »L2«, tako da smo pri mulitnih sestavah iz prejšnjega poizkusa »H«, »J« in »L« zamenjali žgano glino Zagreb z žgano glino Velika Opatovica ter za izboljšanje sintranja dodali še 3 % surovega fosfata (z zamenjavo žgane glin Zagreb z žgano glino Velika Opatovica smo izboljšali SK — vrednost mulitnih opek).



J — brez surovega fosfata
J₁ — 3 % surovega fosfata

Diagram št. 8

Vpliv dodatka surovega fosfata na tlačno trdnost in SK — vrednost mulitnih vzorcev

Iz opisanih novih sestav mulitnih mas »H2«, »J2« in »L2« smo izdelali mulitne probne vzorce na popolnoma enak način kot v prejšnjem poizkusu.

Rezultati tlačnih trdnosti in SK — vrednosti mulitnih vzorcev, pripravljenih iz sestav mulitnih mas »H2«, »J2« in »L2«, so podani v tabeli št. 5.

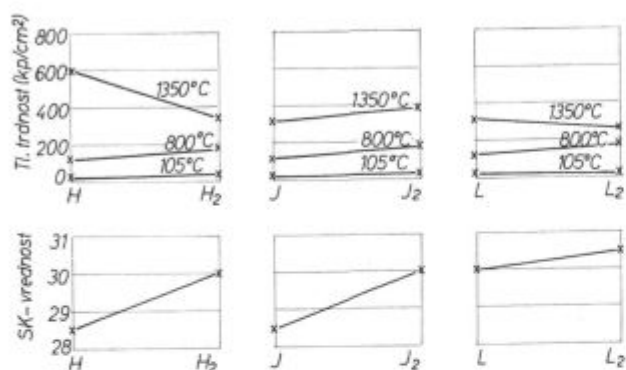
Tabela 5 — Fizikalne lastnosti

Sestava	Topl. obd. °C	Tl. trd. kp/cm ²	SK
H2	105	30	30
	800	175	
	1350	330	
J2	105	35	30
	800	180	
	1350	380	
L2	105	35	30/31
	800	195	
	1350	270	

Z zamenjavo žgane glin Zagreb z žgano glino Velika Opatovica smo sicer izboljšali SK vrednosti mulitnim vzorcem, toda fizikalne lastnosti (tlačne trdnosti) so se kljub 3 %-nemu dodatku vezivnega sredstva (surovega fosfata) poslabšale (glej diagram št. 9).

Iz opisanih poizkusov je razvidno, da bi dodatek surovega fosfata prišel v poštev le, če bi mulitne opeke delali iz sintetičnega mulita, pripravljenega s surovo glino Blatuša, ki vsebuje malo Fe_2O_3 ter je dodatek fosfata potreben kot pospeševalec tvorbe mulitnih kristalov. Pri izdelavi mulitnih opek iz sintetičnega mulita, priprav-

ljenega s surovo glino Brežice, ki je po rezultatih prvega poizkusa za te namene najprimernejša, pa dodatek surovega fosfata ni primeren.



H - z žgano glino Zagreb brez surovega fosfata
 J - " " " " " "
 L - " " " " " "
 H₂ - z žgano glino Velika Opatovica in 3% surovega fosfata
 J₂ - " " " " " "
 L₂ - " " " " " "

Diagram št. 9

Vpliv surovega fosfata in zamenjave žgane gline Zagreb z žgano glino Velika Opatovica na tlačno trdnost in SK-vrednost mulitnih vzorcev

c) Vpliv oblikovalnega pritiska na kvaliteto mulitnih opek

Probne mulitne vzorce, izdelane iz mulitnih mas sestav »H2« in »L2« (opisani sta v prejšnjem poizkusu) smo oblikovali še pod pritiskom 400 in 600 kp/cm².

Rezultati fizikalnih lastnosti omenjenih mulitnih vzorcev, ki so bili oblikovani pod pritiskom 200, 400 in 600 kp/cm² in po pol ure žgani na temp. 1350° C, so podani v tabeli št. 6.

Tabela 6 — Fizikalne lastnosti

Sestava	Obl. pritisk kp/cm ²	Tl. trd. kp/cm ²	Poroznost %
H2	200	330	28,6
	400	545	24,6
	600	580	23,3
L2	200	270	29,2
	400	400	24,7
	600	450	23,5

Z oblikovalnim pritiskom raste tudi gostota mulitnih vzorcev (glej diagram št. 10) — posta-

A. 70 % sint. M (pod 1 mm)

B. 70 % sint. M (pod 1 mm)

C. 45 % sint. M (2—3 mm) + 25 % sint. M (0,25—0,5 mm) + 30 % sur. gl. Blatuša

D. 45 % sint. M (2—3 mm) + 25 % sint. M (0,25—0,5 mm) + 30 % sur. gl. Blatuša + 3 g/100 g-sur. fosf.

nejo trdnješi in manj porozni. Vpliv oblikovalnega pritiska je do 400 kp/cm² velik, naprej pa znatno manjši, tako da je priporočljivo oblikovati mulitne opeke pri 400 kp/cm², ker z zvišanjem obl. pritiska na 600 kp/cm² ne dosežemo več bistvenega izboljšanja.

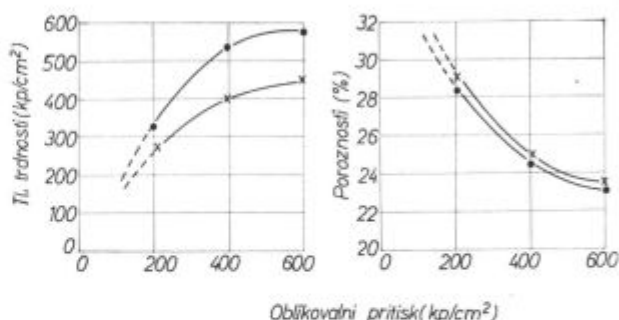


Diagram št. 10

Vpliv oblikovalnega pritiska na tlačno trdnost in poroznost mulitnih opek

2. Uporaba sintetičnega mulita s prebitkom Al₂O₃ (količine SiO₂ in Al₂O₃ v sintetičnem mulitu so v takem razmerju, da po tvorbi steklaste faze in mulita ostane še vedno nekaj prostega Al₂O₃)

a) Izbira sintetičnega mulita ter vpliv dodatka veziva in velikosti zrn na kvaliteto mulitnih opek

Uporabnost sintetičnega mulita sestave »d« (boksit Gvajana + surova glina Brežice), ki se je v prejšnjih poizkusih pokazal kot najprimernejši za izdelavo mulitnih opek, smo primerjali z uporabnostjo novega sintetičnega mulita (s prebitkom Al₂O₃) za izdelavo mulitnih opek.

Sestava sintetičnih mulitov je takale:

Sint. mulit sestave »d« — 46 % boksita Gvajana + 54 % surove gline Brežice
 Sint. mulit s prebitkom Al₂O₃ — 60 % boksita Gvajana + 40 % surove gline Brežice

Sintetični mulit s prebitkom Al₂O₃ smo pripravili popolnoma enako kot sintetični mulit sestave »d« (opisano v poglavju 1. a) »Izbira najprimernejših komponent za izdelavo sintetičnega mulita in vpliv finoče zrn na kvaliteto mulitnih opek«).

Iz obeh sintetičnih mulitov smo pripravili vzorce mulitnih opek, ki smo jih izdelali iz naslednjih sestav mulitnih mas:

Uporaba sintetičnega mulita sestave »d«:

+ 30 % sur. gl. Blatuša

+ 30 % sur. gl. Blatuša + 3 g/100 g-sur. fosf.

Uporaba sintetičnega mulita s prebitkom Al_2O_3 :

- E. 70 % sint. M (pod 1 mm) + 30 % sur. gl. Blatuša
 F. 70 % sint. M (pod 1 mm) + 30 % sur. gl. Blatuša + 3 g/100 g-sur. fosf.
 G. 45 % sint. M (2—3 mm) + 25 % sint. M (0,25—0,5 mm) + 30 % sur. gl. Blatuša
 H. 45 % sint. M (2—3 mm) + 25 % sint. M (0,25—0,5 mm) + 30 % sur. gl. Blatuša + 3 g/100 g-sur. fosf.

Opisane mulitne mase smo pripravili tako, da smo najprej navlažili granulāt (sint. mulit) na 9 %-no vlažnost ter zatem primešali še surovo glino in surovi fosfat.

Po ca. 1-dnevem odležanju mulitnih mas smo oblikovali probna telesa s stiskanjem pod pritiskom 400 kp/cm^2 ter jih po temeljitem osušenju na zraku žgali po pol ure na temp. 1400°C .

Na opisan način pripravljena probna telesa so bila takšne kvalitete (glej tabelo št. 7):

Tabela 7 — Fizikalne lastnosti

Sestava	Tl. trd. kp/cm^2	SK
A	710	32/33
B	730	29/30
C	550	32/33
D	560	29/30
E	600	34
F	620	32/33
G	260	34
H	400	32/33

Dobljene tlačne trdnosti in SK vrednosti, prikazane v diagramih št. 11 in št. 12, lepo prikazujejo vpliv veziva in granulacijske sestave na tlačno trdnost in SK — vrednost pri mulitnih opekah.

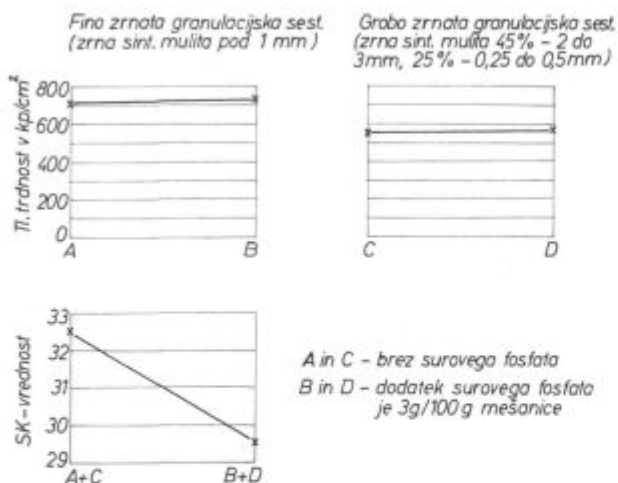


Diagram št. 11

Vpliv veziva in granulacijske sestave na tlačne trdnosti in SK-vrednosti pri mulitnih probnih telesih
 Uporaba sintetičnega mulita sestave »d« za izdelavo mulitnih opek

Iz prikazanih diagramov (glej diagrama št. 11 in št. 12) se jasno vidi, da imajo mulitne opeke, izdelane iz fino zrnatih mulitnih mas, znatno boljše fizikalne lastnosti kot mulitne opeke, izdelane iz grobo zrnatih mulitnih mas. Dodatek veziva (surovega fosfata) pa je v našem primeru, ko izdelujemo mulitne opeke iz sintetičnega mulita, ki je pripravljen iz boksita Gvajana in surove gline Brežice, neprimeren, ker samo znižuje SK-vrednost, tlačnih trdnosti pa ne izboljša, to pa zato, ker je že v surovinah (boksitu Gvajana in surovi glini Brežice) zadosti talil za nastanek steklaste faze in zadosti Fe_2O_3 , ki pospešuje tvorbo mulita, da dobimo trdne mulitne izdelke.

Zelo dobri rezultati tlačnih trdnosti in SK-vrednosti mulitnih vzorcev, ki so bili pripravljene iz fino zrnate mulitne mase, ki je bila sestavljena iz sintetičnega mulita s prebitkom Al_2O_3 in surove

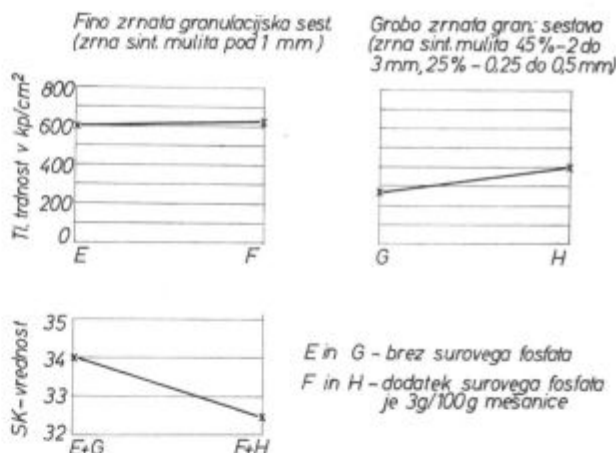


Diagram št. 12

Vpliv veziva in granulacijske sestave na tlačne trdnosti in SK-vrednosti pri mulitnih probnih telesih
 Uporaba sintetičnega mulita s prebitkom Al_2O_3 za izdelavo mulitnih opek

gline Blatuša (rezultati prikazani v diagramu št. 12), so bili razlog, da smo pri nadaljnjih poizkusih uporabljali le omenjeni sintetični mulit s prebitkom Al_2O_3 pri izdelavi mulitnih vzorcev.

b) Vpliv količine gline na kvaliteto mulitnih opek

Za ugotavljanje vpliva količine gline na kvaliteto mulitnih opek smo iz sintetičnega mulita s prebitkom Al_2O_3 , žgane gline Zagreb in surove gline Blatuša, pripravili za izdelavo mulitnih vzorcev naslednje sestave mulitnih mas:

- I. 40 % sint. mulita s preb. Al_2O_3 + 20 % žg. gl. Zagreb + 40 % sur. gl. Blatuša
 II. 40 % sint. mulita s preb. Al_2O_3 + 30 % žg. gl. Zagreb + 30 % sur. gl. Blatuša
 III. 40 % sint. mulita s preb. Al_2O_3 + 40 % žg. gl. Zagreb + 20 % sur. gl. Blatuša
 IV. 40 % sint. mulita s preb. Al_2O_3 + 50 % žg. gl. Zagreb + 10 % sur. gl. Blatuša

Vse surovine morajo biti fino zmlete (sint. mulit in žg. gl. Zagreb — pod 1 mm, surova glina Blatuša pa pod 0,25 mm).

Po ustreznem navlaženju mulitnih mas (navlaženje je odvisno od dodane gline — mulitna masa s 40 % sur. gl. Blatuša naj vsebuje ca. 9 % vlage) in ca. 1-dnevnom staranju, da se vlaga enakomerno porazdeli, oblikujemo mulitna probna telesa pod pritiskom 400 kp/cm^2 ter po temeljitem osušenju na zraku žgemo po pol ure na temp. 1400° C.

Fizikalne lastnosti pripravljenih probnih teles so podane v tabeli št. 8.

Tabela 8 — Fizikalne lastnosti

Sestava	% sur. gline	Tl. trd. kp/cm^2	Sp. teža g/cm^3	Poroznost %	SK
I.	40	855	2,66	23,4	30/31
II.	30	790	2,64	27,3	30/31
III.	20	600	2,66	31,3	30/31
IV.	10	290	2,65	32,7	30/31

Iz tabele št. 8 in diagrama št. 13 je razvidno, da se z dodatkom surovih glin (do 40 ut. %) mulitnim masam fizikalne lastnosti ustreznih mulitnih opek izboljšujejo. To se ujema tudi s teoretičnim diagramom poroznosti (glej diagram št. 5 — idealno pomešanje je praktično nemogoče).

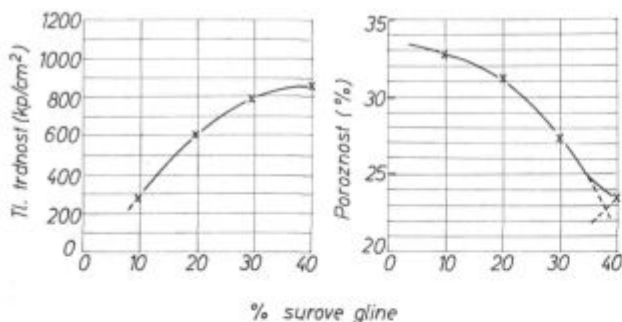


Diagram št. 13
Vpliv količine gline na kvaliteto mulitnih opek

Ker vsebuje surova glina Blatuša nizek procent Al_2O_3 (29,37 %) ter bi z 40 %-nim dodatkom te gline močno znižali SK vrednost, moramo pri izdelavi mulitnih opek surovo glino Bratuša delno zamenjati s surovo glino Češki Brod, ki je bogatejša z Al_2O_3 (36,82 %).

c) Ugotavljanje temperature sintranja sintetičnega mulita in mulitnih izdelkov

Za ugotavljanje potrebne temperature sintranja sint. mulita in mulitnih izdelkov smo pripravili

vzorke mulitnih opek z uporabo sintetičnega mulita s prebitkom Al_2O_3 (40 ut. % surove gline Brežice + 60 % ut. boksita Gvajana), ki smo ga pripravili tako, da smo ga po eno uro žgali pri temperaturah:

- 1400° C
- 1500° C

Kemična sestava sint. mulita s prebitkom Al_2O_3 je takšna:

SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	TiO_2 %
22,50	66,90	4,48	1,12	0,64	2,71

Mulitne probne vzorce smo izdelali iz mulitnih mas takšne sestave:

- 40 % sint. mulita (pod 1 mm)
- 20 % šam. odpadkov z SK ca. 30 (pod 1 mm)
- 20 % sur. glina Češki Brod (pod 0,25 mm)
- 20 % sur. glina Blatuša (pod 0,25 mm)

Pripravljeni sestavi mulitnih mas (»A« in »B«) sta se razlikovali le v uporabljenem sintetičnem mulitu.

Mulitna masa sestave »A« je bila pripravljena iz sintetičnega mulita prej opisane sestave, ki je bil žgan pri temperaturi 1400° C.

Mulitna masa sestave »B« pa je bila pripravljena iz sintetičnega mulita, ki je bil enake sestave kot pri mulitni masi sestave »A«, le da je bil žgan pri temp. 1500° C.

Probna telesa smo po enodnevnom odležanju mulitnih mas oblikovali pod pritiskom 400 kp/cm^2 ter po osušenju po pol ure žgali pri temperaturah:

- 1400° C
- 1500° C

Fizikalne lastnosti pripravljenih mulitnih vzorcev so podane v tabeli št. 9.

Tabela 9 — Fizikalne lastnosti

Sestava	Top. obd. °C	Tl. trd. kp/cm^2	Sp. teža g/cm^3	Poroznost %	SK
A	1400	940	2,71	22,4	31/32
	1500	1380	2,75	13,3	
B	1400	1070	2,72	19,7	31/32
	1500	1540	2,71	12,0	

Iz diagrama št. 14 in tabele št. 9 je jasno razviden vpliv višine temperature sintranja sintetičnega mulita in mulitnih izdelkov na kvaliteto mulitnih izdelkov.

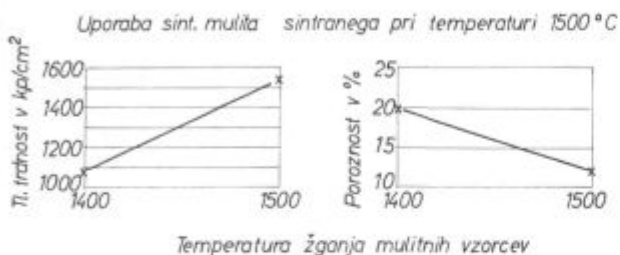
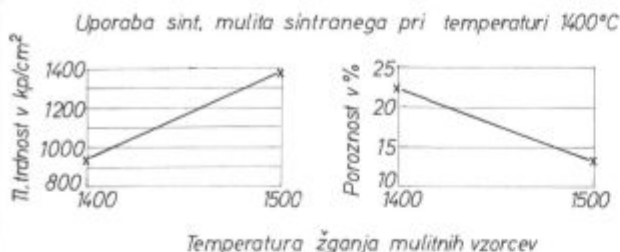


Diagram št. 14
Vpliv temperature sintranja sintetičnega mulita in mulitnih vzorcev, na kvaliteto mulitnih vzorcev

Dobljeni rezultati fizikalnih lastnosti kažejo, da temp. sintranja sint. mulita nima tako izrazitega vpliva na kvaliteto mulitnih izdelkov, kot ga ima temp. sintranja mulitnih izdelkov. Iz izvedenega poizkusa sledi, da temp. 1400°C zadostuje za sintranje sintetičnega mulita, mulitne izdelke pa bi morali sintrati po možnosti pri temp. 1500°C. Sele pri tej temperaturi nastopi zgostitev mulitnih izdelkov — poroznost se jim znatno zmanjša (glej tabelo št. 9 in diagram št. 14).

3. Prednosti uporabe sintetičnega mulita pred uporabo kalciniranega boksita in žganega boksita (1400°C) pri izdelavi visokogliničnih opek

a) Žganje kalciniranega boksita na temp. 1400°C

Boksit Gvajana, ki je kalciniran, smo približno eno uro žgali pri temperaturi 1400°C. Iz razlik

Sestave boksitnih mas:

I. 40 % žg. boksita Gvajana	+ 20 % šam. odp. z SK 30	+ 20 % sur. gl. Češki brod	+ 20 % sur. gl. Blatuša
II. 40 % žg. boksita Gvajana	+ 20 % šam. odp. z SK 33	+ 40 % sur. gl. Češki brod	
III. 60 % žg. boksita Gvajana		+ 40 % sur. gl. Češki brod	
IV. 40 % kalc. boksita Gvajana	+ 20 % šam. odp. z SK 30	+ 20 % sur. gl. Češki brod	+ 20 % sur. gl. Blatuša
V. 40 % kalc. boksita Gvajana	+ 20 % šam. odp. z SK 33	+ 40 % sur. gl. Češki brod	
VI. 60 % kalc. boksita Gvajana		+ 40 % sur. gl. Češki brod	

v spec. težah pred žganjem na 1400°C in po njem smo ugotovili, da so bile pri kalcinaciji boksita Gvajana odstranjene le hlapne primesi (vezana voda in sl.), v strukturnem pogledu pa ni prišlo do sprememb. γ Al_2O_3 ($\sigma = 3,65 \text{ g/cm}^2$), ki pri segrevanju pri temp. okoli 1000°C in več preide v α Al_2O_3 ($\sigma = 3,96 \text{ g/cm}^3$), je ostal v kalciniranem boksitu Gvajana večinoma nespremenjen.

Rezultati žganja boksita Gvajana:

Sp. teža boksita Gvajana pred žganjem na temp. 1400°C — 3,26 g/cm³

Sp. teža boksita Gvajana po žganju na temp. 1400°C — 3,85 g/cm³

Močno zvišanje spec. teže po žganju kalc. boksita Gvajana pri temp. 1400°C je znak, da je v njem prisoten Al_2O_3 v glavnem v γ obliki ter po žganju pri 1400°C preide v α obliko. Ker je razlika v spec. težah precejšnja, je tudi sprememba volumna znatna — zrna boksita Gvajana se volumensko skrčijo za ca. 15 % (izračunano iz razlike v spec. težah).

b) Pomen žganja boksita na kvaliteto visokogliničnih boksitnih opek

Boksitne vzorce smo pripravili na podoben način, kot smo pri prejšnjih poizkusih pripravljali mulitne vzorce. Pri izdelavi boksitnih probnih teles smo pripravili boksitno maso, podobno mulitni masi, le da smo zamenjali sintetični mulit s kalciniranim in z žganim (1400°C) boksitom Gvajana.

Boksitna probna telesa smo pripravili iz sledečih boksitnih mas (glej »Sestave boksitnih mas«):

Vse žgane surovine smo zmleli na zrno pod 1 mm, surove glinice pa na zrno pod 0,25 mm.

Po približno 1-dnevnom odležanju navlaženih boksitnih mas smo iz njih oblikovali probna telesa pod prit. 400 kp/cm² ter po osušenju sintrali sledeče:

- 1 uro na temp. 1500°C
- 2 uri na temp. 1400°C

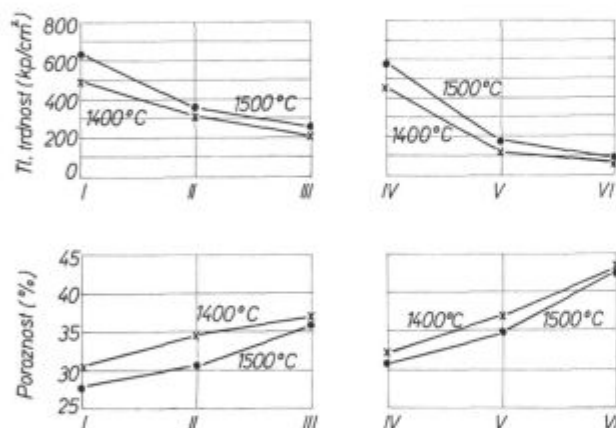
Pripravljena boksitna probna telesa so imela sledeče fizikalne lastnosti (glej tabelo št. 10):

Tabela 10 — Fizikalne lastnosti

Sestava	Topl. obd. °C	Tl. trd. kp/cm ²	Spec. teža g/cm ³	Poroznost %	SK
I.	1400	490	2,92	30,6	nad 34
	1500	640	2,94	27,8	nad 34
II.	1400	310	3,07	34,7	nad 34
	1500	360	2,98	30,6	nad 34
III.	1400	210	3,24	36,8	nad 34
	1500	270	3,24	35,8	nad 34
IV.	1400	460	2,98	32,0	nad 34
	1500	580	2,88	30,4	nad 34
V.	1400	120	3,02	36,7	nad 34
	1500	185	2,96	34,6	nad 34
VI.	1400	80	3,19	42,7	nad 34
	1500	85	3,20	42,7	nad 34

Uporaba žganega boksita (1400°C) pri izdelavi boksitnih opek

Uporaba kalciniranega boksita (boksit Gvajana) pri izdelavi boksitnih opek



Sestave boksitnih opek

Diagram št. 15

Vpliv žganja boksita na tlačno trdnost in poroznost boksitnih opek

Iz tabele št. 10 in diagrama št. 15 je razvidno, da so boksitni vzorci, ki so pripravljene iz žganega boksita Gvajana (1400°C), kvalitetnejši kot boksitni vzorci, ki so pripravljene iz kalciniranega boksita Gvajana. Razlika v kvaliteti pa je tem večja, čim več boksita je bilo uporabljene pri izdelavi boksitnih opek. Iz diagrama se to jasno vidi — razlika v tlačni trdnosti in poroznosti med vzorcema »I« in »IV« (40 %-ni dodatek boksita) je znatno manjša kot med vzorcema »III« in »VI« (60 %-ni dodatek boksita). Popolnoma enake zaključke glede uporabe kalciniranega boksita Gvajana dobimo tako pri temp. žganja boksitnih opek 1400°C kot pri temp. žganja boksitnih opek 1500°C.

Z zvišanjem temperature žganja od 1400 na 1500°C se fizikalne lastnosti boksitnim opekam sicer nekoliko izboljšajo, toda še vedno so pre malo zasintrane.

c) Primerjava kvalitete visokogliničnih vzorcev s približno enako količino Al_2O_3 , ki so sintrani pri temp. 1400 in 1500°C ter smo pri njih uporabili kot surovino z visokim procentom Al_2O_3 :

prvič — kalcinirani boksit Gvajana

drugič — žgani boksit Gvajana (1400°C)

tretjič — sintetični mulit

Visokoglinične probne vzorce smo pripravili iz takih sestav visokogliničnih mas:

1. Uporaba kalciniranega boksita Gvajana

40 % kalc. boksit Gvajana (zmlet pod 1 mm)

20 % šamot.odpadki s SK ca. 30 (zmleti pod 1 mm)

20 % sur. gl. Češki Brod (zmleta pod 0,25 mm)

20 % sur. gl. Blatuša (zmleta pod 0,25 mm)

2. Uporaba žganega boksita Gvajana (temp. žganja 1400°C)

40 % žg. boksit Gvajana (zmlet pod 1 mm)

20 % šamot odpadki s SK ca. 30 (zmleti pod 1 mm)

20 % sur. gl. Češki Brod (zmleta pod 0,25 mm)

20 % sur. gl. Blatuša (zmleta pod 0,25 mm)

3. Uporaba sintetičnega mulita

60 % sint. mulit s prebitkom Al_2O_3 (zmlet pod 1 mm)

20 % sur. gl. Češki Brod (zmleta pod 0,25 mm)

20 % sur. gl. Blatuša (zmleta pod 0,25 mm)

Po približno 1-dnevem odležanju smo navlažene visokoglinične mase (boksitni masi in mulitno maso) oblikovali v probna telesa pod pritiskom 400 kp/cm² ter po osušenju sintrali po eno uro pri temp. 1400 in 1500°C.

Fizikalne lastnosti pripravljenih visokogliničnih vzorcev so podane v tabeli št. 11

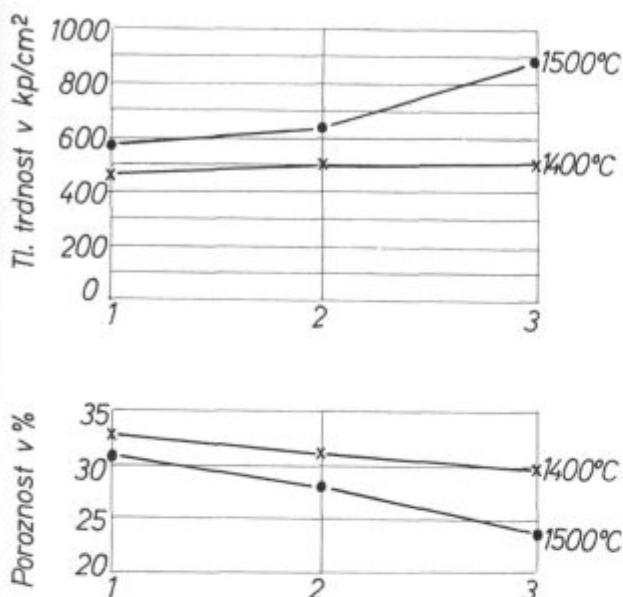
Tabela 11 — Fizikalne lastnosti

Sestava	Topl. obd. °C	Tl. trd., kp/cm ²	Spec. teža g/cm ³	Poroznost %	SK	Ta-točka °C
1	1400	460	2,98	32,0	nad 34	1580
	1500	580	2,88	30,4		
2	1400	490	2,92	30,6	nad 34	1580
	1500	640	2,94	27,8		
3	1400	495	2,85	29,7	nad 34	1580
	1500	890	2,87	23,8		

Iz rezultatov fizikalnih lastnosti pripravljenih visokogliničnih vzorcev, ki so podani v tabeli št. 11 in diagramu št. 16, je razvidno, da je za pripravo

gostih in trdnih visokogliničnih izdelkov potrebno imeti žgan boksit, še boljši pa je sintetični mulit.

Razlike v fizikalnih lastnostih (tl. trdnosti in poroznosti) so med visokogliničnimi vzorci, ki so žgani na temp. 1400° C, še neizrazite, med visokogliničnimi vzorci, ki so žgani na temp. 1500° C, pa



Sestave visokogliničnih opek

- 1 - boksit opeka pripravljena iz kalciniranega boksita Gvajana
- 2 - boksit opeka pripravljena iz žganega boksita Gvajana (temp. žganja 1400° C)
- 3 - mulit opeka

Diagram št. 16

Vpliv sestave visokogliničnih opek na fizikalne lastnosti (tlačno trdnost in poroznost)

že zelo jasne (visoko glinična probna telesa, ki so bila pripravljena z uporabo sintetičnega mulita po kvaliteti jasno odstopajo od ostalih boksitnih probnih teles) — mulitna probna telesa so gostejša in trdnejša.

4. Fizikalno kemijske lastnosti izbranih sestav mulitnih opek — vpliv temp. žganja in obl. pritiska na njihovo kvaliteto

- a) Priprava in fizikalno kemične lastnosti mulitnih vzorcev izdelanih iz izbranih sestav mulitnih mas

Na osnovi rezultatov, dobljenih pri prejšnjih poizkusih, smo izbrali kot najprimernejše sledeče sestave mulitnih mas za izd. mulitnih opek (glej tabelo št. 12):

Tabela št. 12

Sest. mul. mase	Sintet. mulit s preb. Al_2O_3 (zrno pod 1 mm)	Sam. odpad. s SKca. 30 (zrno pod 1 mm)	Sur. gl. C. Brod fino zmleta (zrno pod 0,25 mm)	Sur. gl. Blatuša fino zmleta (zrno pod 0,25 mm)
M 32	40 ut. %	20 ut. %	20 ut. %	20 ut. %
M 33	50 ut. %	10 ut. %	20 ut. %	20 ut. %
M 34	60 ut. %	—	20 ut. %	20 ut. %

Opisane mulitne mase smo pripravili tako, da smo mešanico predpisanih sestavin med mešanjem navlažili na približno 9 %-no vlažnost.

Po približno 1-dnevnem odležanju smo oblikovali probna telesa pri takšnih oblikovalnih pritiskih (glej tabelo št. 13):

Tabela št. 13

Oznaka vzorcev	Sestava mase	Oblikovalni pritisk
A	M 32	200 kp/cm^2
B	M 33	200 kp/cm^2
C	M 34	200 kp/cm^2
D	M 32	400 kp/cm^2
E	M 33	400 kp/cm^2
F	M 34	400 kp/cm^2
G	M 32	600 kp/cm^2
H	M 33	600 kp/cm^2
I	M 34	600 kp/cm^2

Po temeljitem osušenju na zraku smo probna telesa toplotno obdelali na sledeč način:

- le osušili pri 105° C
- po eno uro žgali na 800, 1300, 1400 in 1500° C

Izdelani mulitni vzorci so imeli naslednje fizikalno-kemične lastnosti (glej tabeli št. 14 in št. 15):

Tabela 14 — Kemična analiza

Sestava mulitne mase	Oznaka vzorcev	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	TiO_2 %
M 32	A, D in G	44,00	49,47	2,56	0,90	0,64	2,22
M 33	B, E in H	40,60	52,12	3,36	0,90	0,80	2,22
M 34	C, F in I	37,00	55,60	3,04	0,90	0,64	2,48

Tabela 15 — Spremembe med toplotno obdelavo in fizikalne lastnosti

Sest. mase	Ozn. vzorca	Topl. obd. °C	Oblik. prit. kp/cm ²	$\frac{\Delta G}{G}$ %	$\frac{\Delta V}{V}$ %	σ g/cm ³	Tl. trdnost kp/cm ²	Sp. teža g/cm ³	Poroznost %	Ta točka °C	Najedanje mm	SK	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
M 32	A	po obl.	200			2,05							
		105		5,7	0,6	1,94	45						
		800		10,8	0,9	1,84	210						
		1300		11,3	7,6	1,96	410						32/33
		1400		11,7	10,8	2,02	700	2,73	26,5	1520	2,8		
1500		11,4	12,3	2,06	1220	2,70	18,9	1520	2,3				
M 33	B	po obl.	200			2,07							
		105		6,4	0,6	1,95	45						
		800		11,4	0,9	1,85	200						
		1300		11,9	5,6	1,93	420						33/34
		1400		11,3	7,4	1,98	490	2,80	31,0	1520	2,7		
1500		11,3	8,6	2,01	1090	2,81	21,7	1550	2,2				
M 34	C	po obl.	200			2,09							
		105		6,7	0,6	1,96	50						
		800		11,4	0,9	1,86	210						
		1300		11,4	3,6	1,92	370						34/35
		1400		11,6	4,5	1,93	440	2,85	31,9	1560	2,7		
1500		11,4	4,8	1,95	810	2,88	26,1	1580	2,0				
M 32	D	po obl.	400			2,13							
		105		6,7	0,6	2,00	50						
		800		11,4	0,9	1,90	250						
		1300		12,1	7,3	2,01	460						32/33
		1400		11,6	9,1	2,07	780	2,75	22,7	1510	2,6		
1500		11,4	9,4	2,09	1700	2,68	13,7	1560	2,3				
M 33	E	po obl.	400			2,14							
		105		5,8	0,6	2,02	55						
		800		11,0	0,6	1,92	245						
		1300		11,0	5,5	2,01	480						33/34
		1400		11,3	7,3	2,04	610	2,79	26,8	1530	2,0		
1500		11,3	8,5	2,07	1190	2,80	20,4	1560	2,0				
M 34	F	po obl.	400			2,16							
		105		6,7	0,6	2,03	55						
		800		11,3	0,9	1,93	240						
		1300		11,6	4,0	1,99	430						34/35
		1400		11,4	4,9	2,01	495	2,85	29,7	1580	2,0		
1500		11,4	6,2	2,04	890	2,87	23,8	1590	2,0				
M 32	G	po obl.	600			2,18							
		105		6,7	0,6	2,05	70						
		800		11,4	0,9	1,95	300						
		1300		12,1	7,5	2,06	550						32/33
		1400		12,0	8,7	2,10	855	2,71	20,6	1540	2,0		
1500		12,0	9,6	2,12	nad 1700	2,69	5,3	1580	2,0				
M 33	H	po obl.	600			2,19							
		105		6,7	0,6	2,06	75						
		800		11,4	0,9	1,96	290						
		1300		11,7	5,0	2,04	520						33/34
		1400		11,3	5,6	2,06	680	2,78	25,4	1550	1,9		
1500		11,4	6,3	2,07	1550	2,77	16,5	1580	1,9				

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
M 34	I	po obl.	600				2,20						
		105			6,7	0,6	2,06	75					
		800			11,3	0,9	1,97	280					
		1300			11,7	3,7	2,02	485					34/35
		1400			11,6	4,4	2,04	610	2,88	26,4	1580	1,9	
		1500			11,3	5,0	2,06	1020	2,87	22,9	1590	1,9	

b) Prikaz sprememb teže in dimenzij opisanih mulitnih vzorcev med žganjem

teže, volumna in volumske teže med žganjem mulitnih izdelkov (glej daigram št. 17).

Med žganjem se mulitnim vzorcem zmanjša teža zaradi odstranjevanja nevezane in vezane vode. Do temp. 100° C odstranjujemo nevezano vodo (sušenje), v temp. območju 400—500° C pa vezano — kristalno vodo. Zmanjšanje teže mulitnih opek pri

Rezultate $\frac{\Delta G}{G}$, $\frac{\Delta V}{V}$ in σ — vrednosti za različno toplotno obdelane mulitne vzorce iz tabele št. 15 sem vnesel v diagrame, ki prikazujejo spremembo

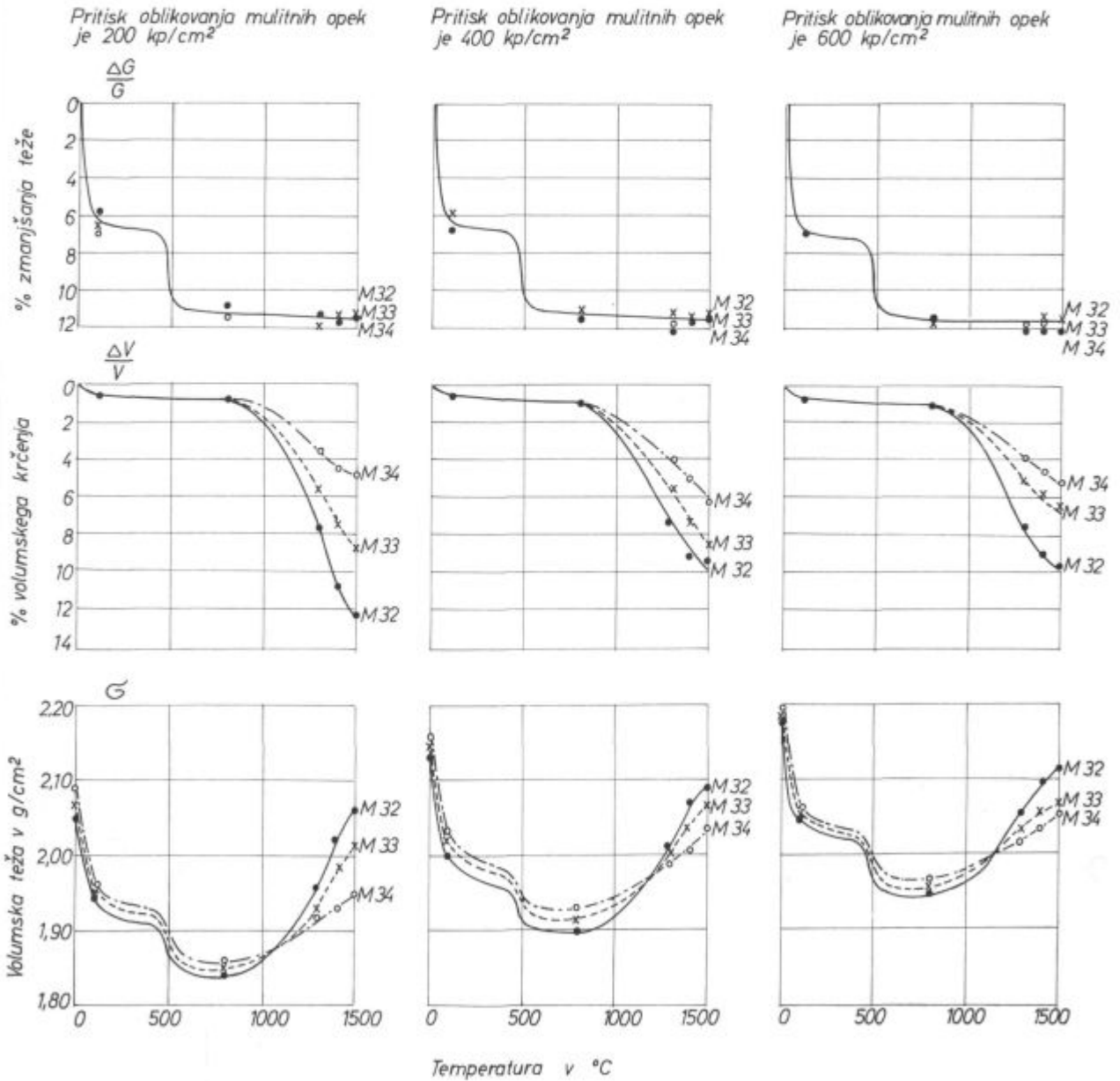


Diagram št. 17
Spremembe teže, volumna in volumske teže med žganjem mulitnih opek

žganju, to je potek odstranjevanja nevezane in vezane vode, je pri vseh sestavah mulitnih opek enak — je neodvisen od sestave mulitne mase (procent vlage je pri vseh sestavah mulitnih mas približno enak — ca. 7 %, ker mulitne opeke izdelujemo vse po polsuhem postopku, dodatek surovih glin pa je tudi pri vseh mulitnih masah 20 % sur. gl. Češki Brod in 20 % sur. gl. Blatuša, ostale surovine pa so vse predhodno žgane) in od oblikovalnega pritiska (glej diagram št. 17).

Iz diagrama št. 17 je razvidno, da je krčenje mulitnih izdelkov med žganjem močno odvisno od sestave mulitne mase — od vsebnosti Al_2O_3 (z naraščanjem vsebnosti Al_2O_3 se zmanjšuje krčenje mulitnih opek med žganjem), delno pa tudi od oblikovalnega pritiska — predvsem pri masah z nižjo vsebnostjo Al_2O_3 (pri probnih telesih oblikovanih pod nižjimi pritiski, ki imajo manj gosto strukturo — več praznih prostorov, je možno močnejše skrčenje). Do temp. $800^{\circ}C$ še ni razlik v krčenju, te nastopijo šele pri višjih temperaturah ter so posledica nastajanja steklaste faze (zaradi površinskih napetosti steklaste faze se mulitna zrna zblížajo — mulitna opeka se zgosti — skrči).

Zelo pomembno je spreminjanje volumske teže (σ) mulitnih opek med žganjem (glej diagram 17). V območju odstranjevanja nevezane ($100^{\circ}C$) in vezane (400 — $500^{\circ}C$) vode volumska teža mulitnih izdelkov pada, v območju nastajanja steklaste faze (nad $800^{\circ}C$) — zgoščevanje mulitnega izdelka — pa volumska teža narašča.

Volumska teža mulitnih opek je odvisna tudi od njihove kemične sestave. Surove mulitne opeke z višjo vsebnostjo Al_2O_3 imajo višjo volumsko težo, po žganju pa je zaradi slabše zgostitve (manj steklaste faze) njihova volumska teža nižja kot volumske teže enako obdelanih mulitnih opek z nižjo vsebnostjo Al_2O_3 (iz diagrama št. 17 je razvidno, da se omenjeni preobrat izvrši v temp. območju 1100 — $1200^{\circ}C$).

Iz diagrama št. 17 je lepo razviden tudi vpliv oblikovalnega pritiska na volumsko težo (pri višjih oblikovalnih pritiskih je postavitve zrn bolj kompaktna — bliže postavitvi zrn v obliki tetraedra),

c) *Vpliv temperature in oblikovalnega pritiska na tlačno trdnost mulitnih opek*

Vpliv temp. žganja na zasintranje mulitnih opek in s tem na tlačno trdnost mulitnih opek je prikazan v diagramu št. 18, ki je izdelan na osnovi tlačnih trdnosti mulitnih vzorcev, ki so podane v tabeli št. 15.

Iz diagrama št. 18 je razvidno, da je za sintranje mulitnih opek potrebna temperatura min. $1400^{\circ}C$, če želimo dobiti trdne, dobro zasintrane mulitne izdelke. Višina temperature, ki je potrebna za dobro zasintranje mulitnih izdelkov, pa je odvisna tudi od njihove kemične sestave. Tako mulitni izdelki, narejeni iz mulitne mase sestave »M 32«

(49,47 % Al_2O_3) dobro zasintrajo, če je temperatura žganja nad $1400^{\circ}C$, mulitni izdelki, narejeni iz mulitne mase sestave »M 33« (52,12 % Al_2O_3), če je temp. žganja nad $1450^{\circ}C$, mulitni izdelki, narejeni iz mulitne mase sestave »M 34« (55,60 % Al_2O_3), pa če je temp. žganja nad $1500^{\circ}C$.

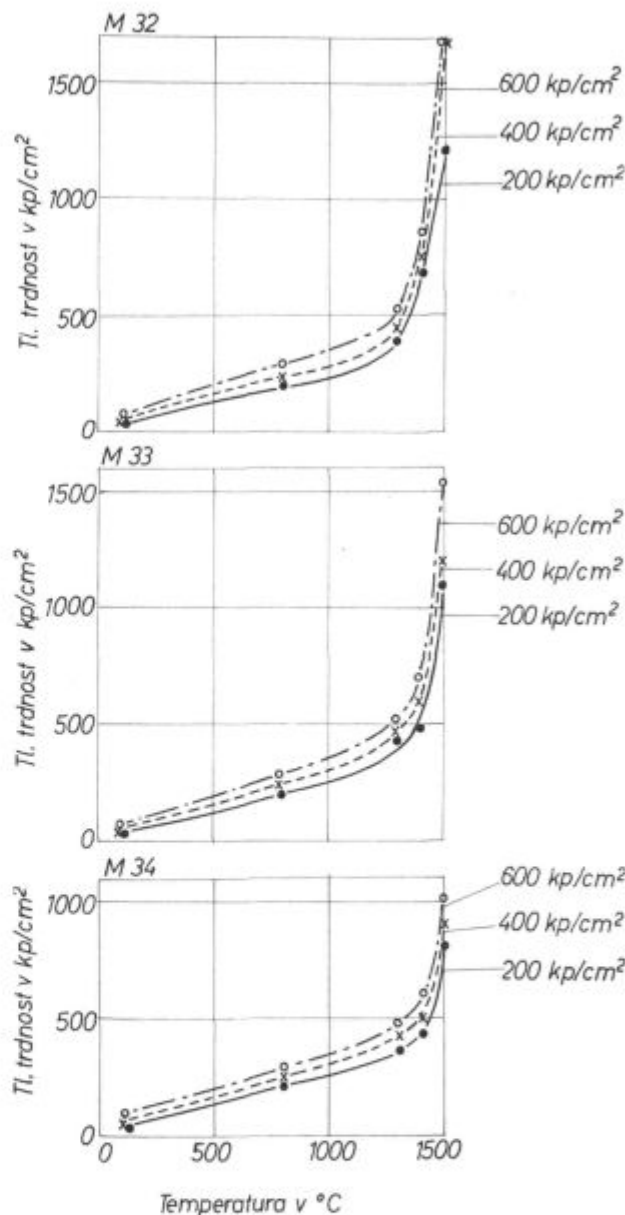


Diagram št. 18

Vpliv temperature žganja na tlačno trdnost mulitnih opek

Boljše sintriranje mulitnih mas z nižjim procentom Al_2O_3 je lepo razvidno iz diagrama št. 18, še bolj pa iz diagrama št. 19, ki prikazuje vpliv pritiska oblikovanja mulitnih izdelkov na njihovo tlačno trdnost.

Mulitni izdelki, oblikovani pod višjimi oblikovalnimi pritiski, imajo tudi višje tlačne trdnosti (glej diagram št. 19).

Iz diagrama št. 19 je tudi razvidno, da se pozna vpliv sestave na trdnost mulitnih izdelkov šele pri temp. okoli 1300° C — torej šele v območju nastajanja steklaste faze.

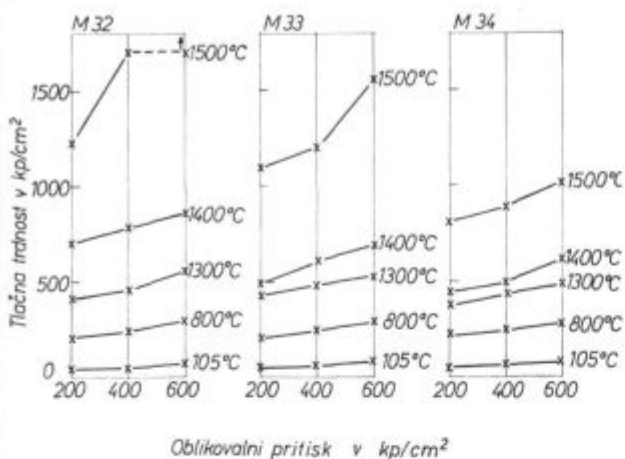


Diagram št. 19
Vpliv oblikovalnega pritiska na tlačno trdnost mulitnih opek

d) Vpliv temperature in oblikovalnega pritiska na poroznost mulitnih opek

Vpliv temp. žganja in oblikovalnega pritiska na poroznost mulitnih izdelkov je prikazan v diagramu št. 20, ki je izdelan na osnovi poroznosti mulitnih vzorcev, ki so podane v tabeli št. 15.

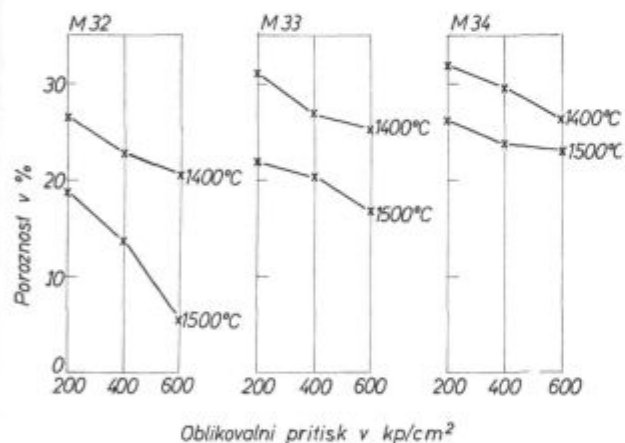


Diagram št. 20
Vpliv oblikovalnega pritiska in temperature žganja na poroznost mulitnih opek

Zgostitev mulitnih izdelkov nastopi pri žganju zaradi nastajanja steklaste faze, ki povzroči zaradi svoje površinske napetosti zblizanje mulitnih zrn, to pa ima za posledico volumsko skrčenje izdelka ter zmanjšanje poroznosti. Ker pri višji temp. nastane pri žganju mulitnih izdelkov več steklaste faze, so tudi ti izdelki bolj gosti — imajo nižjo poroznost.

Mulitni izdelki, oblikovani pri višjih oblikovalnih pritiskih, so gostejši, to pa zato, ker v skladu

z Le Chatelierjevim principom zavzemajo mulitna zrna bolj gosto postavitev — postavitev mulitnih zrn v obliki tetraedra.

Boljša zgostitev (nižja poroznost) mulitnih vzorcev, ki so pripravljene iz sestav mulitnih mas z manj Al₂O₃, je posledica prisotnosti večje količine talil, kar je vzrok, da pri žganju nastane več steklaste faze.

e) Vpliv temperature žganja in oblikovalnega pritiska na točko zmeščanja (Ta-točka) pri mulitnih opekah

Iz diagrama št. 21 je razvidno, da na zvišanje Ta-točke pri mulitnih opekah ugodno vplivajo sledeči faktorji:

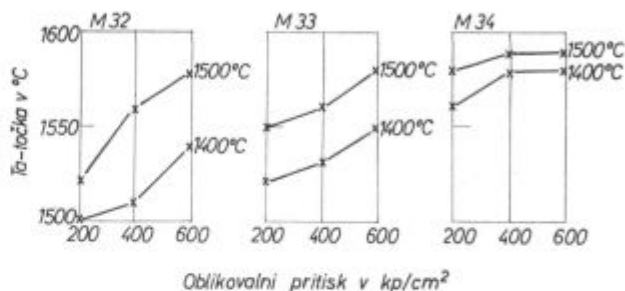


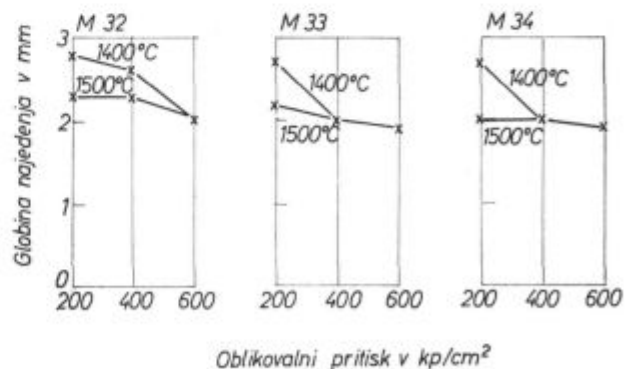
Diagram št. 21
Vpliv temperature žganja in oblikovalnega pritiska na točko zmeščanja (Ta-točka) pri mulitnih opekah

- visok oblikovalni pritisk (bolj gosti izdelki)
- visoka temperatura (nastane več mulita)
- visok procent Al₂O₃ v mulitni masi, ki ima za posledico tudi visok procent mulita v mulitni opeki.

f) Vpliv temp. žganja in oblikovalnega pritiska na odpornost mulitnih opek proti najedanju agresivnih medijev (žlindra, škaja itd.)

Iz diagrama št. 22 je razvidno, da so mulitni izdelki korozivno odpornejši, če so:

- čim gostejši (oblikovani pod visokimi oblikovalnimi pritiski in toplotno obdelani pri visokih temperaturah žganja)



Slika 22
Vpliv temperature žganja in oblikovalnega pritiska na odpornost proti najedanju pri mulitnih opekah

— pripravljene iz mulitnih mas s čim višjim procentom Al_2O_3 .

Mulitne izdelke z visokim procentom Al_2O_3 je težko izdelati goste — z nizko poroznostjo, tako je običajno pri njih visoka poroznost vzrok za nizko korozijsko odpornost. Na ta način si lahko tudi razlagamo razmeroma majhne razlike v korozijski odpornosti opisanih mulitnih izdelkov, pripravljenih iz mulitnih mas sestav »M 32«, »M 33« in »M 34« (mulitna masa sestave »M 32« — z najnižjim odstotkom Al_2O_3 je korozijsko nekoliko manj odporna od mulitnih mas sestav »M 33« in »M 34«, med katerima pa ni bistvene razlike v korozijski odpornosti).

Korozijsko odpornost zmanjšuje tudi nastanek večje količine steklaste faze (pri višji temp. žganja nastane več steklaste faze), ki tako kompenzira ugoden vpliv, ki ga ima zmanjšanje poroznosti na korozijsko odpornost mulitnih izdelkov. To je razloga, ki pojasni, zakaj pri mulitnih vzorcih, ki so oblikovani pri visokih obl. pritiskih toplotna obdelava (temp. žganja 1400 ali 1500°C) ne vpliva bistveno na korozijsko odpornost.

Zaključek

1. Visokoglinične opeke delamo tako, da pri izdelavi opek uporabljamo surovine z visokim odstotkom Al_2O_3 , kot npr.: korund, boksit, mulit itd. Priprava korunda in boksita za izdelavo visokogliničnih opek pa je v primerjavi s pripravo sint. mulita zelo draga (korund pripravimo s taljenjem boksita v posebnih elektro pečeh, boksit pa tako, da ga predžgemo na temperaturi 1560°C).

Laboratorijski poizkusi priprave sintetičnega mulita so pokazali, da je temp. žganja 1400°C že zadostna, da dobimo iz dobro premešane in prenetene navlažene mešanice fino zmletega boksita Gvajana (ekonomsko še primernejši bi bil surovi boksit) in fino zmlete surove glinice Brežice po žganju sintetični mulit, ki je zelo primeren kot surovina za izdelavo visokogliničnih mulitnih opek.

Prednost surove glinice Brežice pred ostalimi preizkušeni glinami je predvsem njena dobra plastičnost in nekoliko višji procent talil — ni potreben dodatek vezivnih sredstev, nekoliko višji odstotek Fe_2O_3 pa pospešuje tudi nastajanje mulita.

2. Tako pri pripravi sintetičnega mulita kot pri izdelavi mulitnih opek morajo biti vse surovine fino zmlete, le na ta način dobimo veliko stično površino med glino in boksitom (oz. žganimi materiali). Od velikosti stične površine je namreč v veliki meri odvisna intenzivnost kemičnih reakcij — nastajanje mulita in tvorba steklaste faze (sintranje).

Laboratorijski poizkusi so pokazali, da je najprimernejša sestava mulitne mase za izdelavo sintetičnega mulita sledeča:

60 % ut. boksita Gvajana (fino zmlet)

40 % ut. surove glinice Brežice (fino zmleta)

Po navlaženju, temeljitem pomešanju in prenetenju oblikujemo mulitno maso omenjene sestave po plastičnem postopku v kepe (oblika ni pomembna), ki jih po osušenju žgemo na temp. 1400°C. Žgane kepe sintetičnega mulita pripravimo kot surovino za izdelavo mulitnih opek tako, da jih zdrobimo na zrno pod 1 mm.

Ker od kvalitnih mulitnih opek pričakujemo tudi dobro korozijsko odpornost, ta pa je v znatni meri odvisna od poroznosti, moramo pripravljati mulitne izdelke tako, da postanejo čim gostejši. Ker vpliva na poroznost granulacijska sestava, ki mora biti pri izdelavi mulitnih izdelkov fino zrnata, moramo doseči zapolnitev praznih prostorov med finimi zrni žganih materialov, katerih velikost je od 0,1 do 1 mm, s še finejšimi zrni surovih glin, katerih velikost je pod 20 μ .

Za izdelavo gostih, kompaktnih mulitnih izdelkov je teoretično (idealno pomešanje) najprimernejše, da mulitna masa vsebuje poleg žganih materialov še 30—35 vol. % surove glinice (ca. 30 ut. % surove glinice). Pomešanje pa praktično ni nikdar idealno, zato je praktično najprimernejša sestava mulitne mase premaknjena nekoliko v prid surovi glini, ki naj je vsebuje ca. 45 vol. % (ca. 40 ut. %).

3. Laboratorijska primerjava uporabnosti kalc. boksita, žg. boksita (1400°C) in sint. mulita za izdelavo visokogliničnih izdelkov je pokazala, da je žg. boksit (1400°C) kot surovina za izd. visoko gliničnih boksitnih izdelkov primernejši od kalc. boksita, sintetični mulit pa je za te namene najprimernejši, saj visokoglinična mulitna probna telesa, ki so pripravljena z uporabo sintetičnega mulita, po gostoti in trdnosti znatno odstopajo od visokogliničnih — boksitnih probnih teles. Pri temp. žganja okoli 1500°C dobimo že dobro zasintranje, goste in trdne visokoglinične — mulitne opeke, pri visokogliničnih — boksitnih opekah, ki imajo vsebnost Al_2O_3 približno enako kot mulitne opeke, pa pri tej temperaturi še ne pride do zadostnega zasintranja.

4. Najprimernejše sestave mulitnih mas za izdelavo kvalitetnih, korozijsko, mehansko in temperaturno dobro odpornih mulitnih izdelkov so podane v naslednji tabeli:

Sest. mulitne mase	Sint. mulit s preb. Al_2O_3	Samot. odp. s SK ca. 30	Sur. glina Češki Brod	Sur. glina Blatuša
M 32	40 ut. %	20 ut. %	20 ut. %	20 ut. %
M 33	50 ut. %	10 ut. %	20 ut. %	20 ut. %
M 34	60 ut. %	—	20 ut. %	20 ut. %

Iz zasledovanja sprememb volumna, teže in fizikalnih lastnosti mulitnih izdelkov opisanih sestav mulitnih mas med žganjem smo ugotovili, da mora biti pri žganju mulitnih izdelkov, ki so

narejeni iz mulitne mase sestave »M 32« (49,47 % Al_2O_3), temp. žganja nad 1400°C , pri žganju mulitnih izdelkov, ki so narejeni iz mulitne mase sestave »M 33« (52,12 % Al_2O_3), temp. žganja nad 1450°C , pri žganju mulitnih izdelkov, ki so narejeni iz mulitne mase sestave »M 34« (55,60 % Al_2O_3), pa temp. žganja nad 1500°C .

Mulitni izdelki, oblikovani iz opisanih sestav mulitnih mas pri višjih oblikovalnih pritiskih, so gostejši in trdnjši — imajo boljše fizikalne lastnosti. Za pripravo kvalitetnih, korozijsko, mehansko in temperaturno dobro odpornih mulitnih izdelkov je potrebno, da so oblikovalni pritiski vsaj 400 kp/cm^2 . Laboratorijsko smo ugotovili, da so mulitni vzorci, oblikovani pod pritiskom

400 kp/cm^2 znatno kvalitetnejši od mulitnih vzorcev, oblikovanih pod pritiskom 200 kp/cm^2 . S povečanjem oblikovalnega pritiska od 400 kp/cm^2 na 600 kp/cm^2 pa bistveno ne izboljšamo kvalitete mulitnih izdelkov.

Literatura

1. Harders-Kienow: Feuerfestkunde (1960)
2. H. Salmang: Die Keramik (1958)
3. Beljankin-Lapin-Iwanov: Technische Petrographie (1960)
4. R. Kejžar: Priprava in uporabnost korundnih opek v metalurgiji — Zelezarski zbornik III (1969) št. 4, str. 241—261
5. Spravočnik himika I. (1962)

ZUSAMMENFASSUNG

Die Mullitsteine gehören zu den hochtonerdehaltigen Steinen welche gut korrosions-, mechanisch- und temperaturbeständig sind. Als Rohstoff für die Erzeugung dieser Steine wurde sintetischer Mullit (aus Bauxit und Ton gefertigt), sortierte Schamotteabfälle und Bindeton angewendet.

Sowohl bei der Vorbereitung von sintetischen Mullit wie auch bei der Erzeugung der Mullitsteine müssen alle Rohstoffe in fein gemahlenem Zustand vorliegen. Nur auf diese Weise wird eine grosse Berührungsfläche zwischen dem Ton und Bauxit erreicht. Von der Grösse der Berührungsfläche zwischen Ton und Bauxit hängt in grossem Masse die Intensität der chemischen Reaktionen bei der Bildung von Mullit und der glasigen Phase.

Sintetischer Mullit ist für die Erzeugung hochtonerdehaltigen Erzeugnisse mit ca. 55 % Al_2O_3 der geeignetste Rohstoff. Die Erzeugung von Mullit (Sintern der Mischung von Bauxit Gvajana und der rohen Tonerde Brežice im Gewichtsverhältnis 60 + 40 bei einer Temperatur von 1400°C) ist im Vergleich mit der Erzeugung von Korund (durch das Schmelzen von Bauxit in Elektroöfen) und Bauxit (Vorsintern von Bauxit bei 1560°C) am billigsten. Aus kalziniertem oder gebranntem Bauxit (1400°C) erzeugte hochtonerdehaltige Erzeugnisse waren bedeutend schlechter von den chemisch gleichwertigen (mit demselben % Al_2O_3) hochtonerdehaltigen Mulliterzeugnissen (wenn auch die Erzeugungsbedingungen gleich waren: Formungsdruck 400 kp/cm^2 , Brenntemperatur rund 1500°C).

Da die Granulationszusammensetzung welche bei der Fertigung von Mulliterzeugnissen sehr fein sein muss, die Porosität und damit auch die Korrosionsbeständigkeit dieser Erzeugnisse stark beeinflusst, muss bei diesen die Kompaktheit mit dem richtigen Mengenverhältnis der gebrannten Materialien und der rohen Tonerde in der Mullitmasse erzielt werden. (Die Nachfüllung der leeren Räume zwischen den gebrannten Körnern von 0.1 bis

1 mm Grösse wird durch die feinen Teilchen der rohen Tonerde deren Grössen unter 20μ (Mikron) ist erreicht.) Für die Erzeugung von dichten kompakten Mulliterzeugnissen ist theoretisch am geeignetsten, dass die Mullitmasse neben den gebrannten Materialien noch etwa 30 Gewichtsprozent der rohen Tonerde enthält.

Die Durchmischung ist praktisch nie ideal, deshalb ist die praktisch am geeignetste Zusammensetzung der Mullitmasse etwas zu Gunsten der rohen Tonerde verschoben, von der sie etwa 40 Gewichts % enthalten soll.

Die am geeignetsten Zusammensetzungen der Mullitmasse für die Erzeugung von qualitären, korrosions-, mechanisch und temperatur gut beständigen Mulliterzeugnisse sind in der unteren Tabelle angegeben:

% Al_2O_3 in der Mullitmasse	Gesintert Mullit mit Al_2O_3	Schamotteabfälle mit SK cca. 30	Rohe Tonerde Tscheschki Brod	Rohe Tonerde Blatuscha
M 32 (49,47 %)	40 Gew. %	20 Gew. %	20 Gew. %	20 Gew. %
M 33 (52,12 %)	50 Gew. %	10 Gew. %	20 Gew. %	20 Gew. %
M 34 (55,60 %)	50 Gew. %	—	20 Gew. %	20 Gew. %

Aus der angegebenen Zusammensetzung der Mullitmasse können qualitäts-, korrosions-, mechanisch und temperatur gut beständige Mulliterzeugnisse gefertigt werden, wenn sie mit einem Druck von mindestens 400 kp/cm^2 geformt werden, und wenn sie abhängig von der Zusammensetzung der Mullitmasse in einem Temperaturintervall von 1400°C bis 1500°C gesintert werden.

SUMMARY

Mullite bricks belong to the group of high-alumina refractory bricks, which have good corrosion, mechanical and temperature resistance. As the basic raw material for manufacturing these bricks the synthetic mullite (prepared of bauxite and clay), sorted fire-clay odds and ends, and binding clay were used.

For preparation of the synthetic mullite and for manufacture of mullite bricks all raw materials must be finely ground in order to obtain big contact surface between the clay and the bauxite. The area of the contact surface between clay and bauxite has a great influence on the intensity of chemical reactions — formation of mullite, and formation of glassy phase (sintering).

The synthetic mullite is the most suitable raw material for manufacture of high-alumina products with about 55 % Al_2O_3 . Its preparation (sintering of mixture of Guajana bauxite and Brežice raw clay in weight ratio 60:40 at 1400°C) is cheaper than preparation of corundum (smelting of bauxite in special electrofurnaces) and of bauxite (calcination of bauxite at 1560°C). High-alumina bauxite products made of calcined bauxite at 1560 or 1400°C had much worse properties than chemically equivalent (the same % Al_2O_3) high-alumina mullite products (conditions in manufacturing bauxite and mullite products were absolutely the same: forming pressure 400 kp/cm^2 , sintering temperature 1500°C).

As the grain composition which must in manufacture of mullite products consist of very fine grains influences the porosity and thus also the corrosion resistance of products the compactness must be achieved by the correct ratio between calcined components and the raw clay in mullite mixture (empty spaces between the grains of calcined materials of size 0,1 to 1 mm can be filled with fine particles smaller than 20μ of the raw clays). To obtain dense, compact mullite products theoretically (ideal mixing) most suitable mullite mixture must contain about 30 wt. % raw clays beside the calcined components. But mixing practically never is ideal and therefore practically the best mullite mixture must contain about 40 wt. % raw clays.

The best compositions of mullite mixtures for manufacture of quality mullite products with good corrosion, mechanical, and temperature resistance are given in the following table:

Composition of mullite mixture (Al_2O_3)	Synth. mullite with Al_2O_3 surplus	Fire-clay odds Orton Conc about 30	Raw clay Češki Brod	Raw clay Blatúša
M 32 (49,47 %)	40 wt. %	20 wt. %	20 wt. %	20 wt. %
M 33 (52,12 %)	50 wt. %	10 wt. %	20 wt. %	20 wt. %
M 34 (55,60 %)	60 wt. %		20 wt. %	20 wt. %

From the described compositions of mullite mixture good mullite products are obtained if the forming pressure is at least 400 kp/cm^2 and if they are sintered in the temperature range 1400 to 1500°C depending on the composition of mullite mixture.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Муланитные кирпичи относятся к группе высокоуглеродистых огнеупорных кирпичей которые обладают также механической устойчивости и стойкости против коррозии. Как основное сырьё для изготовления этих кирпичей употреблен синтетический муланит приготовлен из боксита и глинны, сортированного скрапа шамота и вязкой глинны.

Чтобы получить хорошую связь между глиной и бокситом необходимо, чтобы составные части синтетического муланита а также и кирпич были хорошо смолаты. От величины соприкосновенной поверхности между глиной и бокситом зависит главным образом интенсивность химических реакций: образование муланита и стекляной фазы (агломерация).

Для приготовления высокоуглеродистых изделий с содержанием прибл. 55 % Al_2O_3 самое подходящее сырьё именно синтетический муланит. При сравнении его приготовления спеканием смеси 60 % боксита Гваяна (Gvajana) и 40 % сырой глинны Брежнице (Brežice) при темп. 1400°C с приготовлением корунда-предварительный обжиг боксита при темп. от 1560°C и потом последующее плавление в специальной электропечи — что синтетический муланит дешевле.

В случае когда был употреблен кальцинованный боксит, приготовлен обжигом при темп. 1400°C , высокоуглеродистые бокситные продукты были гораздо худшего качества в сравнении с химически эквивалентными (одинаковое содержание Al_2O_3) высокоуглеродистыми муланитными изделиями несмотря на то, что условия приготовления одних и других были совсем одинаковы: пластичное давление при 400 kp/cm^2 и темп. обжиг прибл. 1500°C .

Так как гранулярный состав, крайне мелкозернистый, влияет на пористость а с этим на на устойчивость против коррозии этих изделий, необходимо получить определенную плотность смеси правильным выбором отношения количества обожженных компонентов и сырой глинны в муланитной массе. Установлено, что, чтобы заполнить пустые промежутки между зёрнами величина которых

находится в пределах $0,1$ — 1 мм, частицы глинны должны быть меньше 20 -ти микронов. Для изготовления густых и плотных муланитных продуктов теоретически самое подходящее количество сырой глинны в муланитной массе составляет прибл. 30 %. Но, так как, практически, приготовление смеси что касается плотности, не достигает желанного результата, количество сырой глинны надо увеличить на прибл. 40 % веса.

Самый подходящий состав муланитной массы для приготовления хорошаго качества, устойчивых против темп-ы коррозии и механическим влияниям муланитных изделий приведен в следующей таблице:

Содер. мулан. массы (Al_2O_3)	Синтет. муланит с прибл. Al_2O_3	Шамотный скрап, 30 SK	Сырая гл. Češki Brod (Češki Brod)	Сырая гл. Благунша (Blatúša)
M 32 (49,47 %)	40 вес. %	20 вес. %	20 вес. %	20 вес. %
M 33 (52,12 %)	50 вес. %	10 вес. %	20 вес. %	20 вес. %
M 34 (55,60 %)	60 вес. %	—	20 вес. %	20 вес. %

При формованию при давлении от 400 kp/cm^2 и спекании, в зависимости от содержания, при темп-ы 1400 — 1500°C , полученные продукты отвечают желанному качеству что касается устойчивости против коррозии, темп-ы и механическим влияниям.

Izdelava in praktična uporaba TTT diagramov

Opisan je dilatometer DITIRC, ki služi za izdelavo izotermnih in kontinuirnih TTT diagramov. Poudarjene so predvsem različne možnosti uporabe te naprave. Navedeni so načini doseganja različnih ohlajevalnih hitrosti, ki so potrebne za izdelavo TTT diagramov. Omenjene so pomožne metode za dopolnitev premenskih krivulj nekaterih jekel. Razloženo je vrednotenje diagramov čas—temperatura—dilatacija. Opisane so fазne premene pri avstenitizaciji in pri ohlajanju avstenitne faze. Na praktičnih primerih je prikazan vpliv premen na obliko dilatometrskih krivulj pri kontinuirnem ohlajanju in izotermnem držanju. Naveden je postopek za praktično uporabo TTT diagramov.

UVOD

Mnogo zlitin ima pri visokih temperaturah enofazno strukturo, ki se lahko zadrži v metastabilnem stanju do dosti nižjih temperatur, kot jih predvideva ravnotežni diagram. Iz te metastabilne faze se tvorijo strukturne faze z dokaj različnimi lastnostmi od onih, ki jih sečamo pri fazah, izoblikovanih v termično ravnotežnih pogojih. Za uporabnike takih zlitin so zanimive transformacijske krivulje, ki kažejo potek faznih premen bodisi v izotermnih pogojih ali pa pri kontinuirnem ohlajanju. Če vrišemo transformacijske krivulje v pravokotni koordinatni sistem, pri katerem nanašamo na abscisno os log t, na ordinatno pa T, dobimo TTT diagram.

Do sedaj so se TTT diagrami uporabljali največ za jekla, zato se bomo zadržali na teh zlitinah. Pri raziskavah faznih transformacij merimo fizikalne lastnosti materiala, ki so odvisne od fazne sestave: mikroskopski videz, specifični električni upor, specifično toploto, magnetne lastnosti, kristalografske značilnosti, specifično prostornino in podobno. Nobeden izmed teh načinov ne nudi popolne slike o faznih transformacijah, kljub temu pa lahko rečemo, da se z dilatometrijo (merjenjem raztezков) dobi na najenostavnejši način največ podatkov.

Opis in uporabnost dilatometra DITIRC

V železarni Ravne uporabljamo za izdelavo TTT diagramov dilatometer DITIRC, ki ga je razvila francoska firma ADAMEL. Vidimo ga na sliki 1. Aparat je sestavljen iz dveh ločenih enot:

— podstavka, na katerem so nameščeni: naprava za merjenje, peči in pomožni deli, ki omogočajo

izvedbo različnih toplotnih ciklov in atmosfer, v katerih držimo preizkušance,

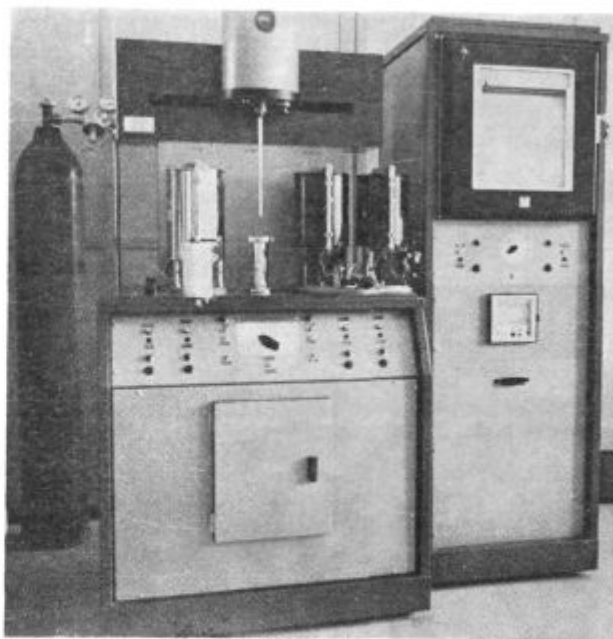
— registratorske omare, v katero so vgrajeni: registrator, elektronska naprava za napajanje in sprejem signalov iz sistema za merjenje podaljškov in elektromehanski sistem za avtomatsko dviganje in spuščanje pisača.

a) Naprava za merjenje.

Preizkušanec ima obliko cevke; njegova dolžina je 30 mm, zunanji premer 4 mm. Nameščen je v kremenčevi cevki, ki je na spodnji strani zaprta. Dimenzijske spremembe se prenašajo preko kremenčeve palice, ki hkrati služi za izolacijo termoelementa; le-tega privarimo direktno na preizkušanec. Sprememba dolžine preizkušanca premakne jedro linearnega diferencialnega transformatorja, zaradi česar se inducira v sekundarnih tuljavah spremenjena napetost.

b) Naprava za prenos.

Konec cevke z vzorcem lahko uvedemo v katerokoli peč ali posodo s sredstvom za ohlajanje. Poleg tega lahko zaščitimo to cevko z dodatnimi cevmi, s čemer dosežemo manjšo ohlajevalno hitrost. Prenos izvedemo s kombinacijo dveh translatornih gibanj: vertikalnega s premikanjem gibljivega podstavka in horizontalnega s premikanjem



Slika 1
Dilatometer DITIRC

plošče, na kateri je pritrjena naprava za merjenje. Maksimalen čas prenosa je okrog štiri sekunde. Sistem blažilcev zmanjšuje sunke pri prenosu.

c) Peči in ostali deli na podstavku.

Dilatometer ima tri peči: ena služi za avstenitizacijo, ostali dve pa za izvedbo izotermnih kopeli. Za izotermno kopel uporabljamo bodisi primerno sol ali eutektik (npr. Pb/Bi). Peči so Chevenard-Joumierove vrste (regulacija z dilatacijsko žico). Pri prvi je možno regulirano segrevanje s stalno hitrostjo in izotermno držanje, pri ostalih dveh pa samo izotermno držanje s točnostjo $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Na srednji nosilec lahko postavimo Dewarjevo posodo ali šobo za hlajenje s pihanjem zraka. Na gibljivem podstavku so posebne šobe za odpihovanje korozivnih par, ki izhajajo iz izotermnih kopeli. Sistem cevi in zaklopk omogoča skupaj z rotacijsko vakuumsko črpalko doseganje vakuuma v cevki z vzorcem in dodatno ohlajanje z inertnim plinom.

d) Registratorska omara

Registrator je kompenzacijski in omogoča risanje takihle diagramov:

— dilatacije Δl (na osi x) v odvisnosti od temperature $T\Delta l$ (na osi y)

— dilatacije Δl (na osi x) v odvisnosti od časa t, ki ga registriramo z odvijanjem diagramskega papirja s konstantnimi hitrostmi (na osi y).

V prvem primeru lahko brez težav beležimo Δl na osi y, T pa na osi x. Na ta način v drugem primeru registriramo temperaturo v odvisnosti od časa, kar je posebno važno za eksperimentalno določanje ohlajevalnih krivulj na različnih vzorcih.

V vsakem primeru lahko s pomočjo elektromehanskega sistema za dviganje in spuščanje pisača v enakomernih časovnih presledkih črtkamo registrirno krivuljo; število črtic je sorazmerno času. Časovne intervale lahko izberemo na deset različnih načinov.

Posebna elektronska naprava napaja primarne ovoje linearnega diferencialnega transformatorja s sinusnim tokom, katerega frekvenca je 5 kHz, sprejete signale iz sekundarnih ovojev pa preoblikuje v enosmerno napetost. Le-ta raste sorazmerno z raztezanjem dilatometrijskega vzorca, njeno začetno vrednost pa lahko naravnamo z gumbom.

Pri merjenju temperature ni posebnih težav, ker je registrator prirejen za merjenje enosmernih napetosti iste velikosti, kot jih daje termoelement Pt/Pt-Rh (10 %); upoštevati pa je treba, da je napetost termoelementa odvisna od absolutnih temperatur vročega in hladnega spoja, zaradi česar je treba držati hladni spoj med eksperimentiranjem pri določeni temperaturi.

Pri merjenju linearnega temperaturnega raztegnostnega koeficienta na diagramu odčitana vrednost po deljenju z ojačevalnim faktorjem še

vedno ne ustreza pravi vrednosti. Če segrejemo dilatometrijski preizkušane skupaj s spodnjim delom kremenčeve cevke in palice za ΔT , se preizkušanec raztegne za Δl , oni del kremenčeve cevke, ki obdaja preizkušane, pa za Δl_{SiO_2} . Raztezanje višjih delov kremenčeve cevke in palice zaradi enakih temperatur ne vpliva na rezultat meritve. Preizkušanec dvigne palico samo za $\Delta l' = \Delta l - \Delta l_{\text{SiO}_2}$. To pomeni, da je treba tudi pri določanju linearnega temperaturnega raztegnostnega koeficienta iz diagrama izračunani vrednosti dodati še raztegnostni koeficient cevke ($= 0,55 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$).

$$\alpha = \alpha' + \alpha_{\text{SiO}_2} \quad (1)$$

DOLOČANJE OHLAJEVALNIH KRIVULJ PRI EKSPERIMENTIH NA DILATOMETRU DITIRC

Važen del kontinuirnih TTT diagramov so ohlajevalne krivulje in njihov časovni odvod — ohlajevalna hitrost. Čim več različnih ohlajevalnih hitrosti lahko dosežemo, tem natančneje lahko narišemo TTT diagram. Pri dilatometru DITIRC lahko to dosežemo na tri načine:

a) z regulacijo atmosfere, v kateri držimo preizkušane

b) z uporabo zaščitnih cevi

c) z izbiro sredstva, v katerem ohlajamo cevko z vzorcem.

Kombinacija vseh teh načinov nam da množico ohlajevalnih krivulj, katerim pripadajo ohlajevalne hitrosti med 150°C/h in 150°C/s .

a) Regulacija atmosfere, v kateri držimo preizkušane

Vzorec obkroža v kremenčevi cevki tanek sloj plina. Debelina te plasti je ocenjena na 0,1 mm, a kljub temu vpliva na ohlajevalno hitrost zaradi nizke toplotne prevodnosti. S pomočjo kinetične teorije plinov ugotovimo, da se toplotna prevodnost za določeni plin ne menja, dokler ni pritisk plina tako nizek, da je prosta pot molekul približno enaka širini zračne reže; v našem primeru je ta pritisk okrog 1 tor. Toplotna prevodnost se pri nižjih pritiskih manjša linearno s padcem pritiska, v vsakem primeru pa je odvisna od kvalitete plina.

b) Uporaba zaščitnih cevi

Za zmanjšanje hitrosti ohlajanja pri ohlajevanju na zraku lahko uporabljamo zaščitne cevi z različnimi debelinami stene.

c) Izbira sredstva, v katerem ohlajamo cevko z vzorcem

Cevko z vzorcem lahko ohlajamo v peči za avstenitizacijo bodisi s prekinitvijo električnega toka, bodisi po urnem mehanizmu, v šobi za pihanje zraka, v navadni posodi z različnimi sredstvi

za ohlajanje (z vodo, oljem, raztopinami kislin, baz in soli) in v Dewarjevi posodi z različnimi kriogenimi sredstvi (tekočim dušikom in podobno).

Pri ohlajanju z različnimi tekočinami je ohlajevalna hitrost odvisna od fizikalnih lastnosti tekočine: vrelišča, specifične izparilne toplote, toplotne prevodnosti in viskoznosti; pri ohlajanju s pihanjem zraka je ohlajevalna hitrost odvisna od hitrosti zračnega curka.

Ohlajevalna hitrost navadno ni konstantna po celem temperaturnem intervalu; zaradi tega je ugodneje navesti povprečno ohlajevalno hitrost med dvema različnima temperaturama:

$$v = \frac{T_2 - T_1}{t_1 - t_2}$$

Za nekatere vrste jekel maksimalne dosežene hitrosti ohlajanja z dilatometrom DITIRC ne zadoščajo (npr. za podeltektoidna ogljikova jekla). Problem je v tem, da ni primerne materiala, ki bi imel hkrati dobro toplotno prevodnost in konstanten razteznostni koeficient. Pri visokih ohlajevalnih hitrostih bi bilo tolmačenje dilatometrskih rezultatov tudi kočljivo zaradi velikih temperaturnih gradientov. Tu dilatometrijo vsaj delno nadomesti termična analiza in magnetna merjenja.

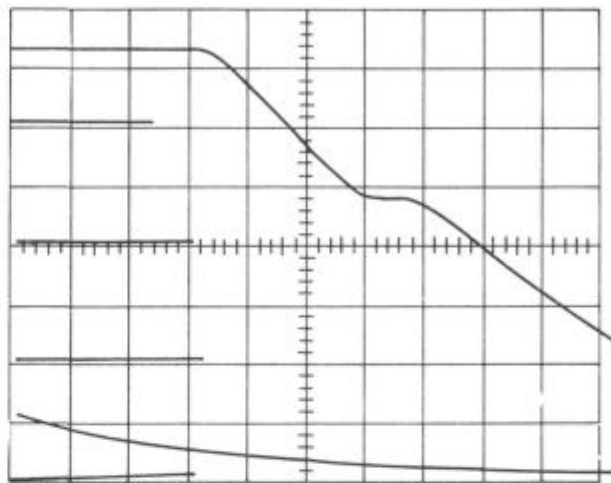
Eden izmed najudobnejših načinov je enostavna termična analiza, ki je osnovana na pojavu, da se pri vsaki transformaciji strukturnih faz znatno spremeni notranja energija, kar začasno vpliva na potek temperature v odvisnosti od časa. To pomeni, da je treba samo registrirati ohlajevalne krivulje na čim manjših preizkušanjih, s čemer preprečimo vpliv temperaturnih gradientov na rezultate meritev. Zaradi zaščite pred korozijo je najbolje eksperimentirati v vakuumu, kot ohlajevalno sredstvo pa uporabljati inertni plin. Registracijo najlaže izvedemo s primernim oscilografom. Na osi x izberemo primerno časovno bazo, na os y pa vodimo ojačeno napetost termoelementa. Primer za ogljikovo jeklo z okrog 0,35 % C vidimo na slikah 2 in 3.

Magnetna merjenja so osnovana na pojavu, da so nekatere strukturne faze v jeklu v določenih temperaturnih intervalih feromagnetne, v drugih pa paramagnetne, modifikacija γ pa je pri vseh temperaturah paramagnetna. Če se transformacija $\gamma \rightarrow \alpha$ izvrši pri dovolj nizki temperaturi, spremlja spremeno pojav feromagnetizma.

Spremembo magnetnih lastnosti detektiramo z magnetnimi tehtnicami ali z merjenjem induktivnosti tuljav, katerih jedra so iz raziskovanega jekla. Prvi način je možno uporabiti predvsem v laboratorijih. Pri njem izkoriščamo zakonitost, da je sila na snov v nehomogenem magnetnem polju odvisna od susceptibilnosti materiala. Pomankljivost metode je v tem, da so načini ohlajanja dokaj omejeni, s tem pa tudi ohlajevalne hitrosti.

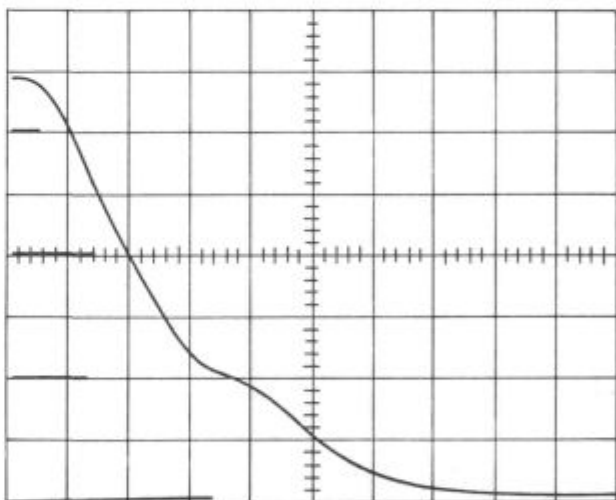
Drugi način se že uporablja v industrijskih laboratorijih, npr. za določanje točk Ms. Induktiv-

nost tuljave z merjencem najlaže merimo v enem izmed ustreznih mostov. Če na horizontalne odklonske plošče katodne cevi priključimo napetost termoelementa, privarjenega na preizkušane, vertikalne plošče pa nam služijo kot ničelni indikator, je dokaj preprosto določiti temperature, pri katerih dobimo močan prirastek induktivnosti tuljave.



Slika 2

Posnetek ohlajevalne krivulje direktno z zaslona oscilografa s spominom. Enemu razdelku na abscisni osi ustreza 0,5 s. Na ordinatni osi je kalibrirana napetost termoelementa. Transformacija $\gamma \rightarrow \alpha$ se je izvršila v martenzitni stopnji.



Slika 3

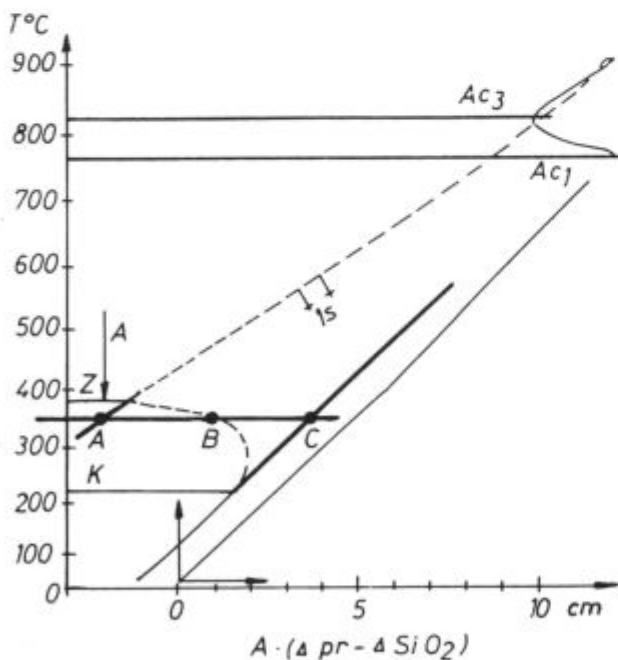
Posnetek ohlajevalne krivulje direktno z zaslona oscilografa s spominom. Enemu razdelku na abscisni osi ustreza 0,2 s. Na ordinatni osi je kalibrirana napetost termoelementa. Transformacija $\gamma \rightarrow \alpha$ se je izvršila v martenzitni stopnji.

RAZLAGA DIAGRAMOV $t - T - \Delta l$

Dilatometrsko določanje faznih premen je osnovano na pojavu, da je specifična prostornina različnih faz različna in da se za posamezne faze razlikujejo tudi linearni temperaturni razteznostni

koeficienti. Numerični podatki za omenjene konstante se spreminjajo od ene do druge vrste jekla v odvisnosti od kemične sestave (poseben vpliv ima vsebnost ogljika). Najpogosteje nas zanima premena avstenita v ferit, mešanico ferita in karbidov ter v martenzit. Vse nastale faze imajo večjo specifično prostornino kot avstenit. Razlika je odvisna še od temperature, ker je temperaturni razteznostni koeficient avstenita okrog 1,7-krat večji kot ferita ali martenzita; torej je razlika manjša pri višjih kot pri nižjih temperaturah. Če želimo pri dilatometriškem eksperimentu za neko temperaturo vedeti, kolikšen del avstenita se je že preoblikoval v novo fazo, je potrebno poznati specifično prostornino za avstenit in nastalo fazo pri določeni temperaturi, nato pa linearno interpolirati izmerjeno vrednost specifične prostornine med prej omenjeni vrednosti. Običajno ne poznamo vseh potrebnih specifičnih prostornin, ampak moramo ekstrapolirati eksperimentalno določene vrednosti. Natančnost takega določevanja ni posebno dobra, vendar je za prakso zadovoljiva. Ekstrapolacija je uspešna samo v primeru, če poteče transformacija avstenita vsaj pri nižjih temperaturah popolnoma, to pomeni, da pri normalni temperaturi ne sme biti prisoten zaostali avstenit. V nasprotnem primeru je treba najprej določiti vsebnost zaostalega avstenita, nato pa ostalih faz.

Na sliki št. 4 vidimo primer za določanje odstotka pretvorjenega avstenita v jeklu VCMo-125 (C.4730), ki je bilo po 10-minutni avstenitizaciji pri 900°C ohlajeno v dilatometriški kremenčevi



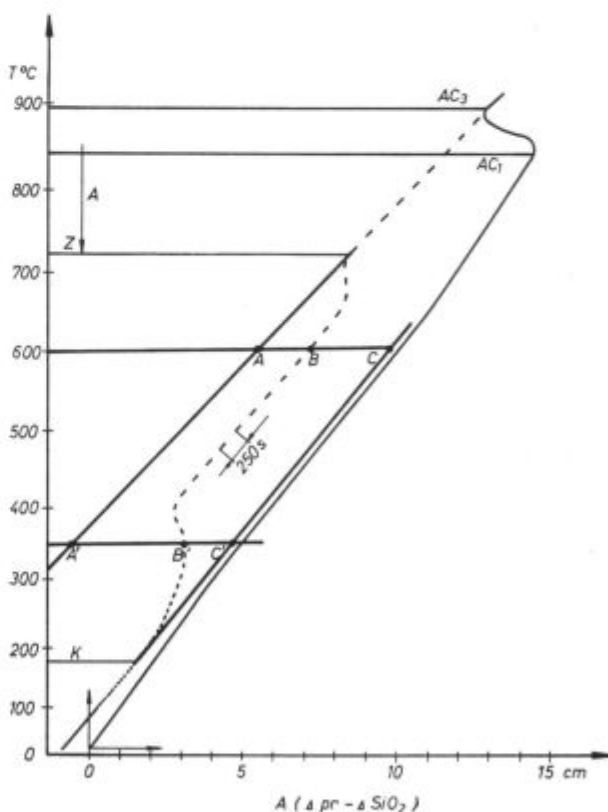
Slika 4

Dilatometriški diagram za jeklo VCMo-125; avstenitizacija 10 minut pri temperaturi 900°C; ohlajanje brez zaščitne cevi s pihanjem zraka; $v = \frac{500}{900} = 22^\circ \text{C/s}$

cevki s pihanjem zraka. Poprečna ohlajevalna hitrost med 900 in 500°C je 29°C/s. Iz oblike krivulje je razvidno, da je začetek premene avstenita pri temperaturi 385°C, konec pa pri 225°C. Pri nadaljnjem ohlajanju je dilatometriška krivulja spet približno premica. Določimo, koliko avstenita se je že pretvorilo pri 350°C! Najprej ekstrapoliramo dilatometriško krivuljo pred pretvorbo in po njej, nato pa potegnemo zaželeno izotermo. Presečne točke izoterme s podaljškom dilatometriške krivulje in samo dilatometriško krivuljo so označene z A, B in C. Odstotek pretvorjenega avstenita dobimo po obrazcu:

$$p (\text{v} \%) = \frac{AB}{AC} \cdot 100 \% (= 54 \%) \quad (2)$$

Na sliki 4 vidimo, da je na dilatometriški krivulji pri omenjenem načinu ohlajanja samo ena anomalija, kar pomeni, da se je avstenit pretvoril v eno samo novo fazo. Pogosto srečamo bolj zapletene primere, eden takih je na sliki št. 5. Postopek določanja deleža avstenita, ki se je pretvoril v nove faze, je enak kot prej; vedno najprej ekstrapoliramo dilatometriško krivuljo čistega avstenita in po popolni premeni avstenita, nato pa podobno kot prej določimo za posamezno izotermo, koliko avstenita se je že pretvorilo



Slika 5

Dilatometriški diagram za jeklo OCR-12 VM; avstenitizacija 10 minut pri temperaturi 920°C; ohlajanje s hitrostjo $v = \frac{500}{920} = 4,6^\circ \text{C/min.}$

v nove faze. Tak način ni povsem pravilen, ker smo predpostavili, da imajo vse nove faze isto specifično prostornino. Napaka zaradi tega navadno ni dosti večja, kot je natančnost odčitavanja dolžin na diagramu.

Nekoliko večji problem imamo pri izločanju (ali raztopu) karbidov. Tu bi morali določiti ustrezen odstotek iz sistema enačb:

$$\begin{aligned} V_A + V_K &= V' && \text{enačba volumnske sestave} \\ \rho_A V_A + \rho_K V_K &= \rho_A V_o && \text{enačba ohranitve mase} \end{aligned} \quad (3)$$

- V_A prostornina osnove
- V_K prostornina karbidov
- V' prostornina vzorca po izločitvi karbidov
- V_o prostornina vzorca pred izločanjem karbidov
- ρ_A ustrezni gostoti
- ρ_K

Rešitev za V_K je:

$$V_K = \frac{\rho_A (V' - V_o)}{\rho_A - \rho_K}$$

Prostorninski del karbidov v odstotkih je:

$$\rho_K = \frac{\rho_A \cdot \frac{\Delta V}{V}}{\rho_A - \rho_K} \cdot 100 \% = \frac{3 \rho_A \cdot \frac{\Delta l}{l}}{\rho_A - \rho_K} \cdot 100 \% \quad (4)$$

Spet imamo linearno zvezo med vsebnostjo karbidov in dilatacijo, poznati pa je treba razmerje med gostoto karbidov in faze, iz katere so se karbidi izločili pri določeni temperaturi.

S pomočjo dilatometra lahko določimo tudi odstotek zaostalega avstenita, kar je zelo ugodno za popolnost TTT diagramov. Po dilatometriškem poskusu pogosto ostane v preizkušancu še nekaj zaostalega avstenita tudi pri normalni temperaturi. Podoben pojav imamo pri kaljenju izdelkov v proizvodnji. Vsebnost avstenita ima znaten vpliv na lastnosti jekla, zaradi česar je razumljiva težnja za njenim določanjem.

Dilatometriški način je osnovan na pojavu, da se zaradi vsebnosti nepretvorjenega avstenita spremeni naklon dilatometriške krivulje na začetku (pri 20° C). Če bi vzorec vseboval edino fazo α , bi znašal njegov temperaturni razteznostni koeficient α_F , če pa edino fazo γ , bi bil ta koeficient α_A . Teoretična obdelava pojava da razmerje

$$\frac{\alpha_A}{\alpha_F} = 1,7$$

Vzorec z dvofazno sestavo ($\alpha + \gamma$) ima po predpostavki, da velja zakon za mešanice, temperaturni razteznostni koeficient

$$\alpha_{A+F} = \alpha_A \cdot \frac{A \%}{100} + \alpha_F \cdot \frac{100 - A \%}{100}$$

A vsebnost zaostalega avstenita v %

Od tod dobimo:

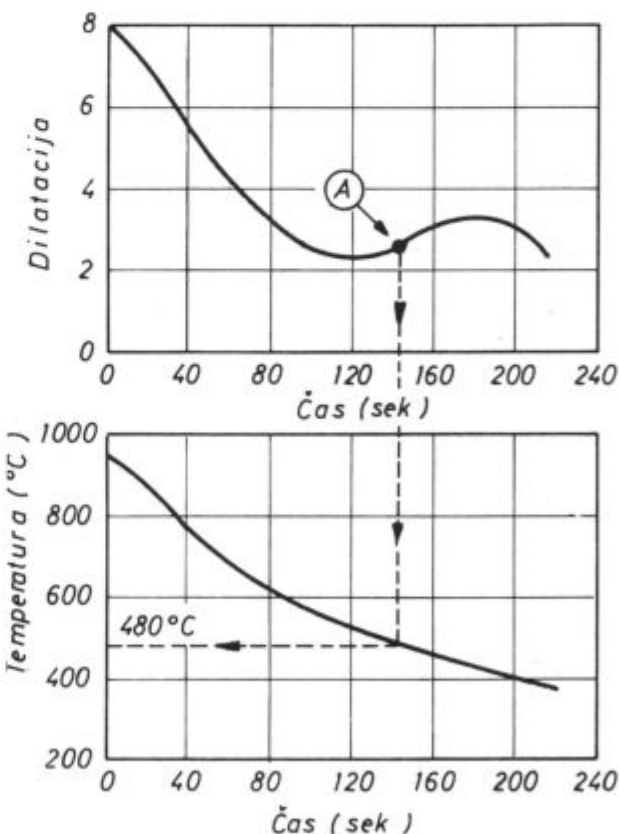
$$A \% = 100 \cdot \frac{\alpha_{A+F} - \alpha_F}{\alpha_A - \alpha_F}$$

α_{A+F} , α_F in α_A je treba izmeriti v istem temperaturnem intervalu. Problem je v tem, kako dobiti preizkušanece iz istega jekla, a s strukturo, ki bi ustrezala fazi α v preizkušancu z ostalim avstenitom. Nekateri avtorji trdijo, da je najboljši način popuščanje preizkušancev z ostalim avstenitom pri temperaturah med 300 in 450° C. Za merjenje ostalih temperaturnih razteznostnih koeficientov je najbolje uporabljati kombinacijo absolutne in diferencialne dilatometrije. V vsakem primeru je treba vzorce najprej popuščati pri temperaturi 100° C, če merimo temperaturni razteznostni koeficient v intervalu 20 do 100° C.

S podatki, ki jih razberemo iz absolutne dilatometriške krivulje, lahko določimo tudi temperaturo, pri katerih se avstenit najhitreje pretvarja v nove faze. V tistih točkah je odvod dolžine preizkušanca po času maksimalen. Ker je:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{d(l - l_{20})}{dt} = \frac{d(\Delta l)}{dt}$$

moramo narisati samo krivuljo $\Delta l = \Delta l(t)$ in poiskati čase, pri katerih je naklon tangente na krivuljo maksimalen. Iz ustrezne ohlajevalne krivulje določimo še temperature. Primer vidimo na sliki št. 6.



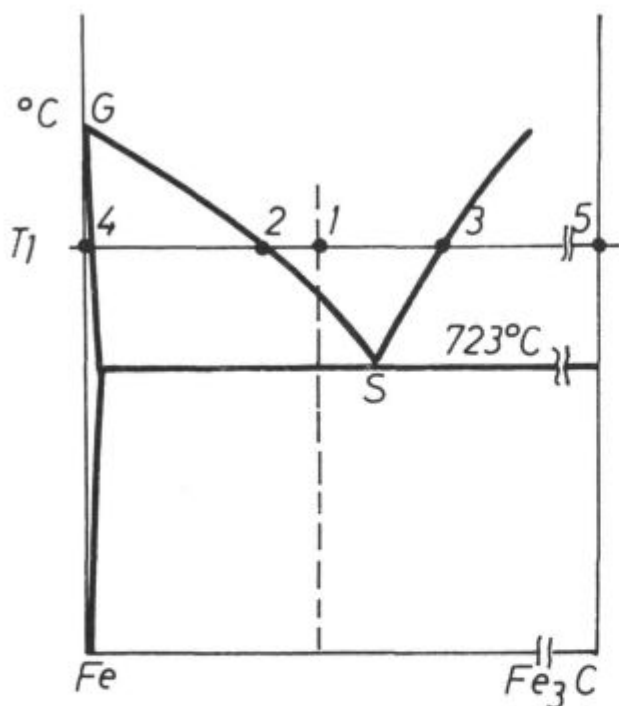
Slika 6
Določanje temperature, pri kateri je hitrost transformacije $\gamma \rightarrow \alpha$ maksimalna.

IZDELAVA TTT DIAGRAMOV

Obstajata dve vrsti TTT diagramov: izotermni in kontinuirni. Pri obeh tipih rišemo v koordinatnem sistemu $T/\log t$ področja transformacije avstenita v nove faze. Razlika je v tem, da pri poskusu za izotermni diagram poteka premena pri konstantni temperaturi, pri poskusu za kontinuirni TTT diagram pa se temperatura menja v odvisnosti od časa in ima njen potek najmočnejši vpliv na nastale transformacije. Do sedaj smo obravnavali samo določanje poteka premene, nič pa narave nastalih faz. Za razpoznavanje le-teh uporabljamo mikroskopiranje, rentgensko difraktometrijo in podobno. S poznavanjem splošnih značilnosti nastajanja in razpada avstenita nam dosti povedo tudi same dilatometrijske krivulje.

Avstenitizacija je transformacija, ki da iz zmesi ferita in cementita bolj ali manj homogeno avstenitno fazo. To definicijo lahko uporabljamo tudi za martenzitno izhodno strukturo, ker nastane iz martenzita pri segrevanju najprej ferit in cementit¹, šele nato dosežemo področje stabilnosti faze γ .

Na delu metastabilnega Fe-C diagrama, slika št. 7, vidimo shematski prikaz avstenitizacije pod eutektoidno temperaturo ga sestavljajo delci cementita v feritni osnovi. Če vzorec segrejemo na temperaturo T_1 , cementit (točka 5) v stiku s feritom (točka 4) ni več v ravnotežju, ampak nastane med njima reakcija; delci cementita se obdajo z avstenitom. V trenutku nastanka avstenita je sistem v sledečem stanju:

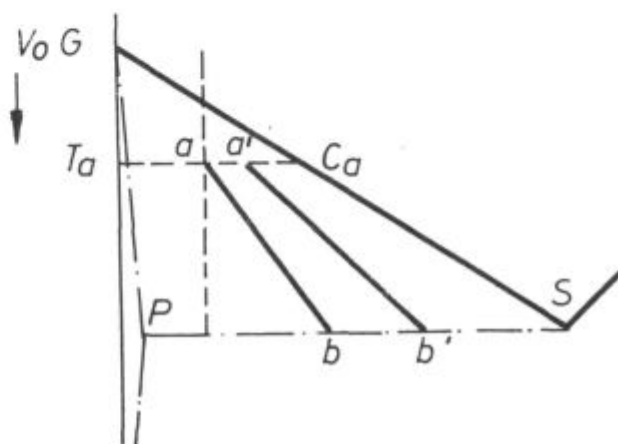


Slika 7

Shematski prikaz procesa avstenitizacije na delu Fe-C diagrama.

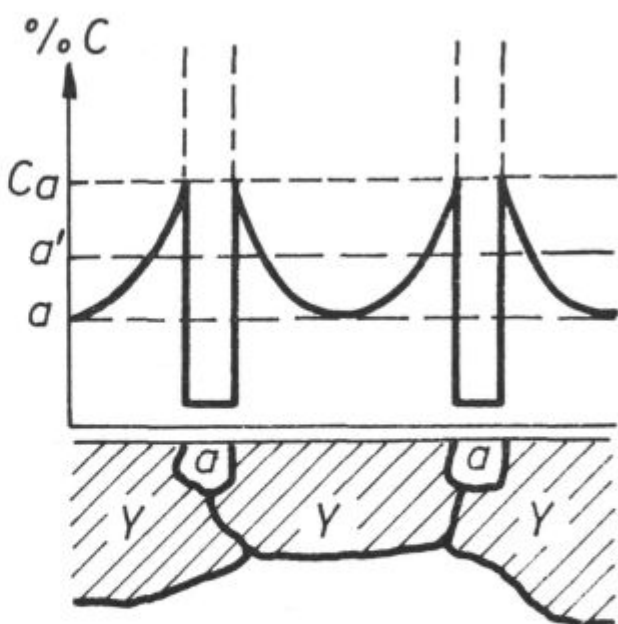
cementit (točka 5), avstenit v dotiku s feritom (točka 2), ferit (točka 4). To pomeni, da v avstenitni fazi še nimamo enakomerne koncentracije ogljika (pada od točke 3 k 2). Maksimalna koncentracija ostane nespremenjena, dokler še imamo cementit, podobno je z minimalno koncentracijo, dokler še obstaja ferit. Avstenit teži k ravnotežju, predstavljenim s točko 1. Avstenitizacija poteka analogno pri nadevtektoidnih jeklih. V vsakem primeru so temperature, pri katerih se izvrši, odvisne od ogrevalne hitrosti zaradi potrebnih difuzijskih procesov.

Potek transformacije $\gamma \rightarrow \alpha$ je odvisen od ohlajevalne hitrosti že pri elementarnem železu, še bolj pa v primeru, ko je v železu raztopljen ogljik in drugi legirni elementi (to je pri jeklu). Vzrok za to je končna difuzijska hitrost ogljika.



Slika 8a

Vpliv ohlajevalne hitrosti na začetek izločanja feritnih kristalov.



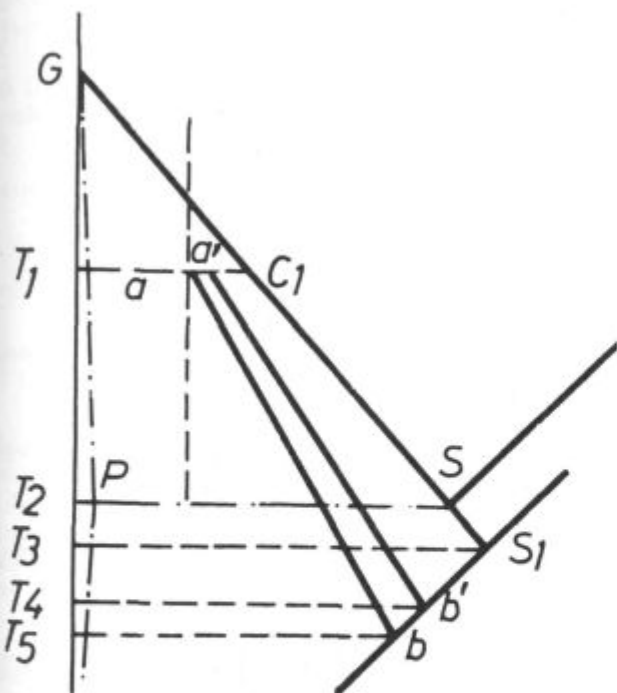
Slika 8b

Potek koncentracije ogljika v avstenitu in feritu.

Ce ohlajamo jeklo z 0,2 % C od temperature avstenitizacije z določeno hitrostjo v_0 , se feritni kristali ne začnejo izločati na ravnotežni črti GS (slika 8a), ampak pri nekoliko nižji temperaturi. Med svojim nastajanjem ferit odpušča ogljik v okoliški avstenit, ki ima na meji sestavo C_a (slika 8b); ta sestava je pri temperaturi T_a v ravnotežju s feritom. Pri nadaljnjem ohlajanju se koncentracija ogljika na meji avstenit-ferit spreminja po črti C_aS , koncentracija na največji oddaljenosti od meje po črti ab , srednja koncentracija pa po $a'b'$. Črta ab hkrati predstavlja temperature začetka premene v odvisnosti od vsebnosti ogljika in to za ohlajevalno hitrost v_0 . Črta ab ima tudi večji naklon kot GS, kar pomeni, da stabilnost avstenita raste pri povišanju vsebnosti ogljika.

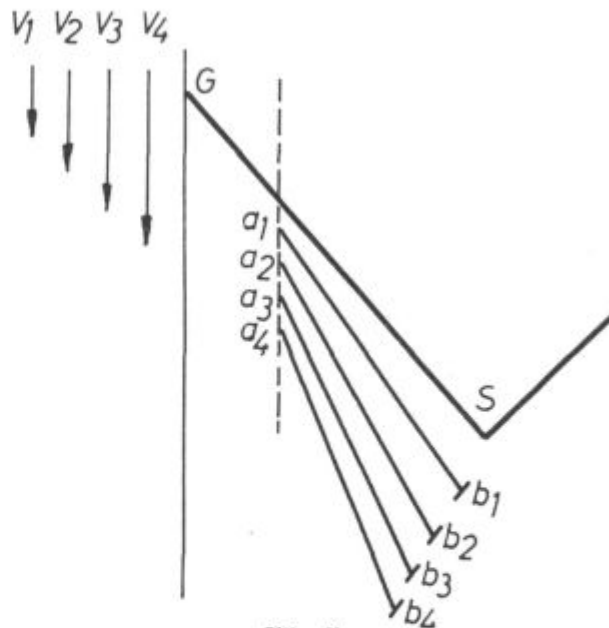
Novi kristali ferita lahko nastajajo v področju nizke koncentracije ogljika. Ko doseže avstenit na meji točko S, se cementit ne pojavi takoj pri temperaturi T_2 (slika 9a), ampak pri S_1 , to je pri temperaturi T_3 . Avstenit, ki ni v direktnem stiku s feritom, ima še nižjo vsebnost ogljika in doseže mejo nasičenja pri T_4 ; iz avstenita, ki vsebuje najmanj ogljika, se cementit izloči šele v točki b pri temperaturi T_5 . Točka b' predstavlja poprečno sestavo eutektoidne strukture. V neposredni bližini cementita se avstenit osiromaši z ogljikom, zato nastane ferit. Na meji ferita je dovolj ogljika, zato se tam pojavi cementit itd. Taka struktura se imenuje perlit.

Povišana ohlajevalna hitrost pomakne eutektoidno točko k nižjim temperaturam in k nižji koncentraciji ogljika (slika 9b). Pri nižji temperaturi transformacije se poveča število klic, zaradi česar so perlitna zrna številnejša in manjša. Lahko



Slika 9a

Vpliv ohlajevalne hitrosti na potek tvorbe perlita.

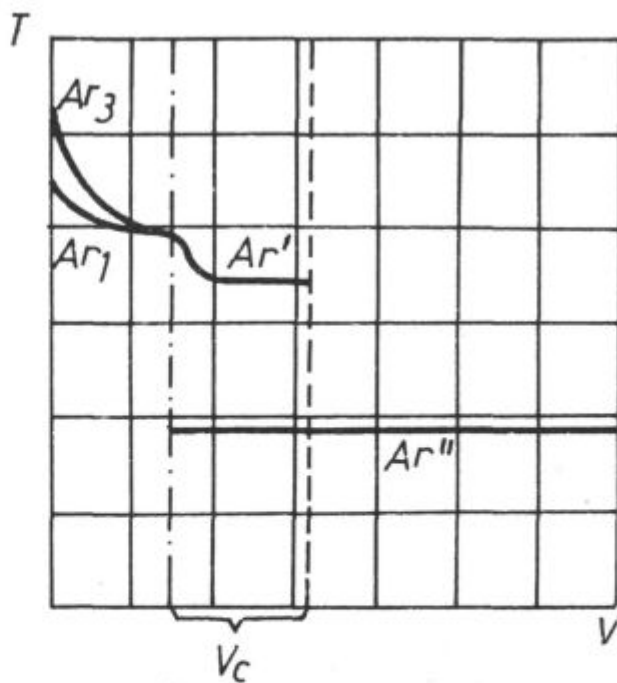


Slika 9b

Vpliv različnih ohlajevalnih hitrosti na premik eutektoidne točke.

se zgodi, da jih z optičnim mikroskopom sploh ne moremo več ločiti.

Pri zelo visokih ohlajevalnih hitrostih je tvorba perlita onemogočena. Maksimalna hitrost, pri kateri še dobimo popolno perlitno transformacijo, oziroma najmanjša hitrost, pri kateri dobimo transformacijo avstenita tudi pri Ar'' (slika 10), se imenuje spodnja kritična hitrost za kaljenje. Na sliki 10 vidimo odvisnost temperature transformacije avstenita od ohlajevalne hitrosti. Nad spod-



Slika 10

Odvisnost temperature transformacije avstenita od ohlajevalne hitrosti.

njo kritično hitrostjo za kaljenje v_0 se izvrši transformacija v dveh etapah po novem mehanizmu. Pri Ar'' se pojavi martenzit. Nad zgornjo kritično hitrostjo je transformacija avstenitna na stopnici Ar' nemogoča in se začne pretvarjati šele pri temperaturi Ar'' .

Pri ohlajanju s hitrostjo, ki je le malo manjša od gornje kritične, je difuzija ogljika še zadovoljiva za pojav transformacije, a je difuzija železa prepočasna. Zaradi tega se ferit orientira v smeri nekaterih ravnin v avstenitni mreži in služi kot klica za tvorbo medstopenjskih struktur (pri perlitu ima to vlogo cementit). Medstopenjskih struktur je več, a v novejšem času opažamo težnjo, da se imenujejo s skupnim imenom bainit.

Poglejmo na primeru jekla VCMo-125 s kemično sestavo v %:

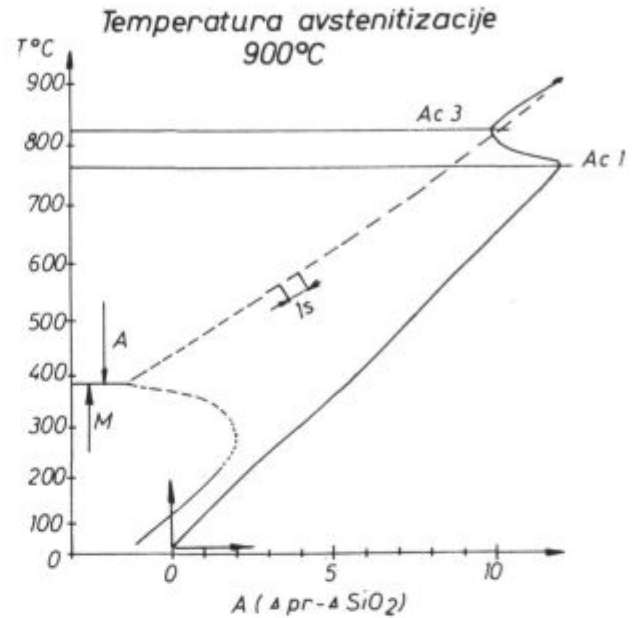
C	Mn	Cr	Ni	Mo	Si	Cu
0,25	0,68	1,1	0,19	0,22	0,20	0,16

kako se prej opisane transformacije izražajo na dilatometrijskih krivuljah pri kontinuirnem ohlajanju!

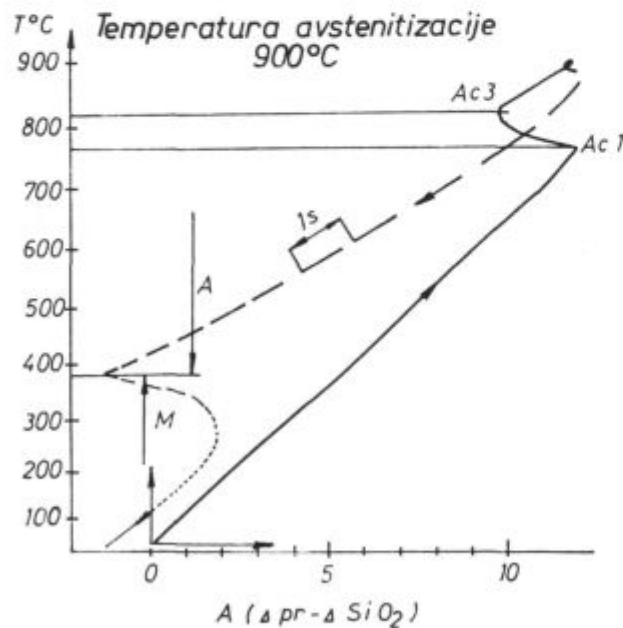
Na sliki 11 vidimo, da se je ves avstenit pretvoril v martenzit. Anomalija na dilatometrijski krivulji pri višjih temperaturah je posledica razlike temperatur kremenčeve cevke in preizkušanca pri hitrem ohlajanju. Popolno transformacijo avstenita v martenzit dobimo pri nekoliko počasnejšem ohlajanju (slika 12). Pri še počasnejšem ohlajanju (slika 13) se pojav predevektoidnega ferita izraža kot majhna sprememba naklona dilatometrijske krivulje med 530 in 490°C. Pri tej zadnji temperaturi se začneja močna ekspanzija, ki predstavlja pojav bainita. Pri 385°C ima krivu-

lja nezvezen odvod — znak, da je tam začetek tvorbe martenzita. Pri naslednji manjši ohlajevalni hitrosti (slika 14) ima dilatometrijska krivulja sledeče značilnosti:

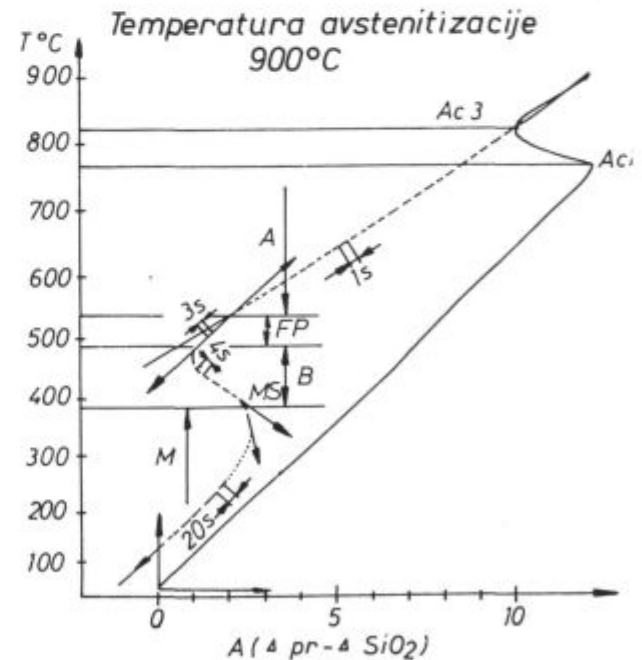
— prva sprememba nagiba med 650 in 570°C: predevektoidni ferit



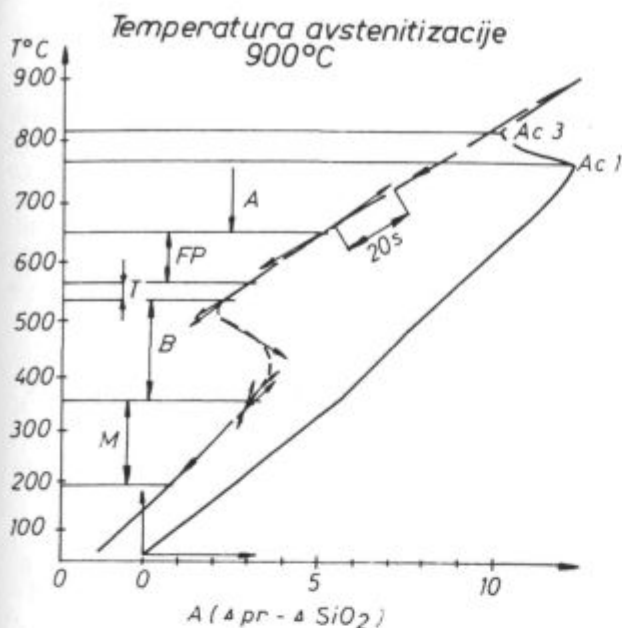
Slika 12
Dilatometrijski diagram za jeklo VCMo-125; avstenitizacija 10 min. pri 900°C; ohlajanje brez zaščitne cevi s pihanjem zraka; $v \frac{500}{900} = 22^\circ \text{C/s}$



Slika 11
Dilatometrijski diagram za jeklo VCMo-125; avstenitizacija 10 min. pri 900°C; ohlajanje v vodi; $v \frac{500}{900} = 53^\circ \text{C/s}$



Slika 13
Dilatometrijski diagram za jeklo VCMo-125; avstenitizacija 10 min. pri 900°C; ohlajanje brez zaščitne cevi na zraku; $v \frac{500}{900} = 9,5^\circ \text{C/s}$



Slika 14

Dilatometrijski diagram za jeklo VCMo-125; avstenitizacija 10 min. pri 900°C; ohlajanje z uporabo zaščitne cevi I na zraku; $v = \frac{500}{900} = 2,8^\circ \text{C/s}$

- začetek krivljenja med 570 in 540°C: prehodna tvorba manjše količine gornjega bainita
- ekspanzija od 540°C naprej: tvorba spodnjega bainita
- pri 360°C začena tvorba manjše količine martenzita iz zaostalega avstenita.

Iz dilatometrijske krivulje na sliki 15, ki je bila posneta pri že zelo nizki ohlajevalni hitrosti, razberemo:

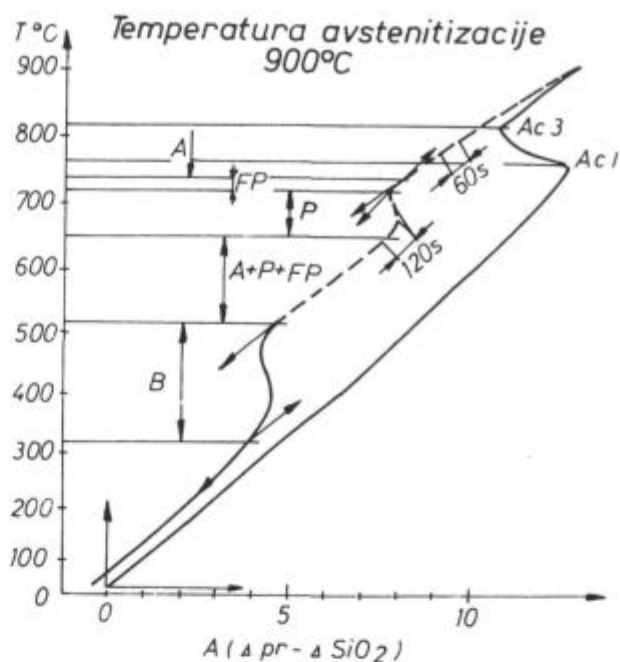
- od 740 do 725°C: tvorba predevtektoidnega ferita
- od 725 do 650°C: tvorba perlita
- od 650 do 515°C: začasen zastoj premene avstenita
- od 515 do 315°C: tvorba bainita
- od 315°C naprej z dilatometrijo ni možno odkriti premen; če nastopajo, so v malem obsegu.

Ne da bi računali vsebnost posameznih faz po premeni avstenita, dobimo iz gornjih podatkov TTT diagram, ki ga kaže slika 16.

Za ilustracijo, kako lahko legirani elementi spremenijo pretvarjanje avstenita, je na sliki 17 podan kontinuirni TTT diagram nadevtektoidnega jekla OCR-12 VM (Č.4850). Izločanje karbidov ni posebej prikazano, njihova vsebnost po ohlajanju s hitrostjo 150°C/h je bila ocenjena mikroskopsko na okrog 10%.

Snemanje izotermnih TTT diagramov z dilatometrom DITIRC je prikazano na sliki 18. Na dilatometrijskem diagramu so tipični odseki:

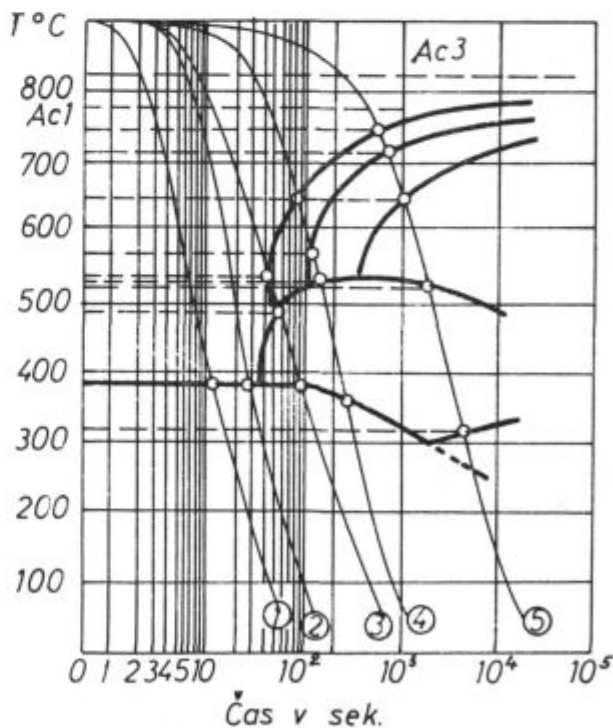
- krivulja ohlajanja CD od 900°C do temperature izotermne držanja 725°C



Slika 15

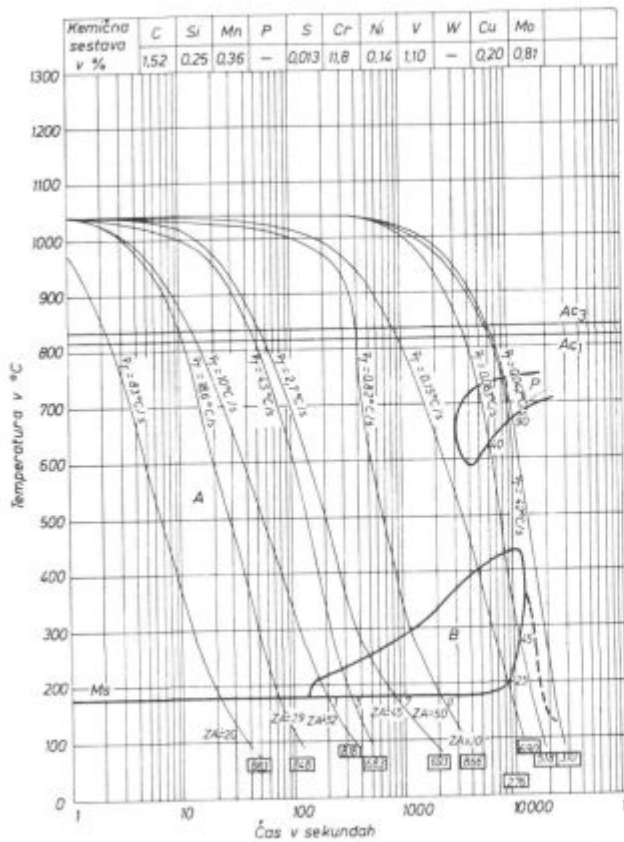
Dilatometrijski diagram za jeklo VCMo-125; avstenitizacija 10 min. pri 900°C; ohlajanje v peči za avstenitizacijo s prekinitvijo električnega toka; $v = \frac{500}{900} = 10,5^\circ \text{C/min.}$

- čas izotermne inkubacije DE
- krivulja izotermne transformacije EFG
- končna ohlajevalna krivulja HI, na kateri ne vidimo nikakršne transformacije

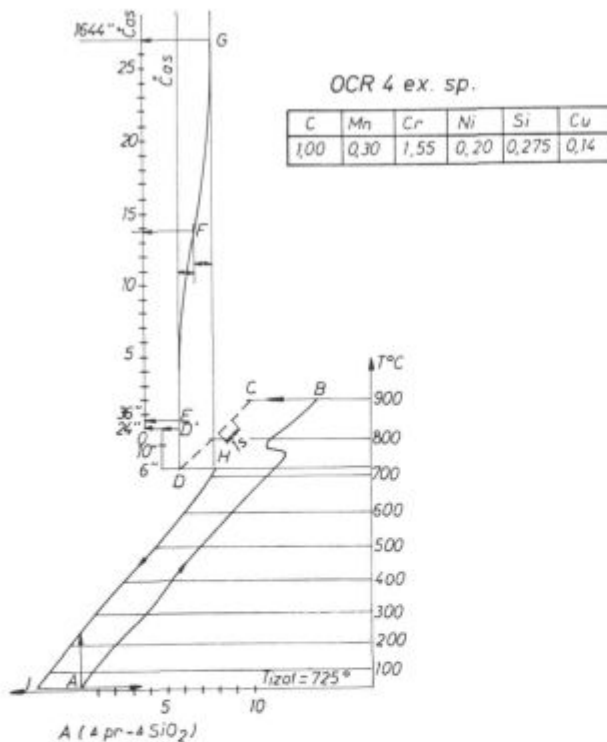


Slika 16

Kontinuirni TTT diagram za jeklo VCMo-125; avstenitizacija 10 min. pri 900°C.



Slika 17
Kontinuirni TTT diagram za jeklo OCR-12 VM; avstenitizacija 10 min. pri 1040°C.

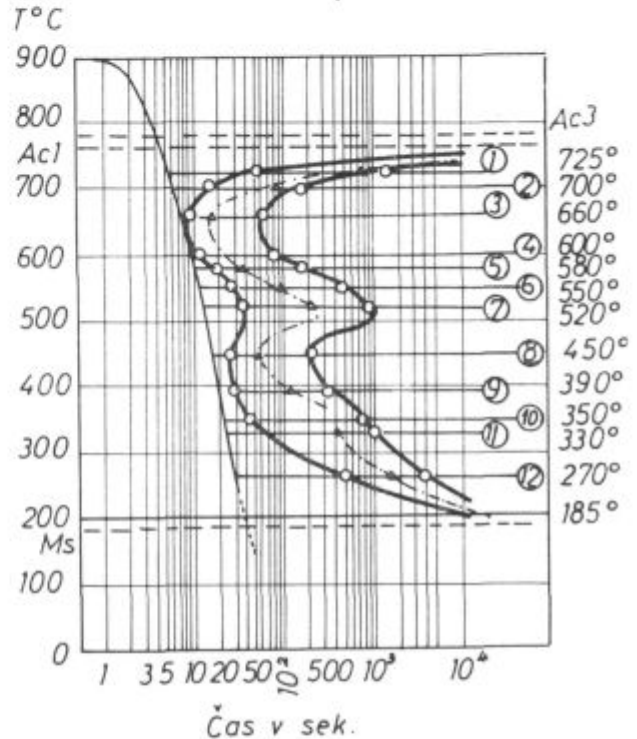


Slika 18
Primer snemanja izotermnega dilatometrijskega diagrama na jeklu OCR-4 ex. sp.; avstenitizacija 10 min. pri 900°C; izotermno držanje pri 725°C.

Pri snemanju odsekov AB, CD in HI je bil registrator vključen na položaj »xy«, pri snemanju izotermne krivulje DEFG pa na »xt«.

Podobne krivulje posnamemo še pri drugih temperaturah izotermne kopeli, za katero je najboljše uporabljati evtektsko zlitino Pb/Bi², ker se lahko uporablja v zelo širokem temperaturnem intervalu. Do temperature izotermnega držanja hitreje ohlajamo s pihanjem zraka kot v kopeli. Primer izotermnega TTT diagrama vidimo na sliki 19.

OCR 4 ex. sp.



Slika 19
Izotermni TTT diagram za jeklo OCR-4 ex. sp.; avstenitizacija 10 min. pri 900°C.

PRAKTIČNA UPORABA TTT DIAGRAMOV

Za praktično uporabo kontinuirnih TTT diagramov v toplotni obdelavi jeklenih izdelkov je nujno poznati ohlajevalne krivulje po preseku kosov. Najboljše bi bilo, če bi jih določili teoretično, ker pri merjenju temperature v notranjosti primerkov delno zmotimo temperaturno polje. Zaradi pomanjkanja podatkov je nemogoče točno računati poteka temperature. Običajno računamo samo za okrogle in pravokotne profile. Temperatura se v trdnih telesih spreminja skladno s toplotno difuzijsko enačbo:

$$\Delta T = \frac{\delta T}{\delta t}$$

Koeficient D je odvisen od toplotne prevodnosti, specifične toplote in gostote materiala. Enačba v tej obliki velja samo v primeru, če so tempera-

turni gradienti mali ali če je koeficient toplotne prevodnosti malo odvisen od temperature, sicer je enačba nelinearna. Gornjo enačbo je možno analitično rešiti le v primeru zelo idealiziranih robnih in začetnih pogojev. Realnejše ohlajevalne pogoje, ki jih določimo eksperimentalno, lahko upoštevamo le pri numeričnem reševanju.

Če položimo na prozornem papirju narisane ohlajevalne krivulje na ustrezen TTT diagram, lahko spremljamo, katere transformacije se bodo izvršile v različnih globinah profila, če pa razpolagamo še s podatki o fizikalnih lastnostih posameznih struktur (te bi izmerili na izotermno obdelanih preizkušancih) lahko določimo različne karakteristike kontinuirno ohlajenega kosa. Med take lastnosti moramo šteti predvsem trdoto in trdnost.

V novejšem času so dobili praktičen pomen tudi izotermni TTT diagrami in to predvsem za izotermnoboljšanje, stopenjsko kaljenje in izotermno normalizacijo.

Ker je v vsakem TTT diagramu narisano tudi področje premene $\alpha \rightarrow \gamma$, služijo tudi za določanje žarilnih temperatur.

Pri praktični uporabi TTT diagramov moramo upoštevati, da so transformacijske krivulje izdelane v posebnih pogojih: samovoljno smo izbrali pogoje avstenizacije (čas in temperaturo), čeprav smo težili, da se približamo pogojem v praksi, poleg tega pa lahko imamo razliko v kemijski sestavi dilatometriških preizkušancev in izdelkov v proizvodnji. Na potek transformacije vplivajo tudi notranje napetosti, ker material vedno teži za tem, da je v takem stanju, v katerem se zmanjša pritisk.

Literatura

1. de Sy A., Vidts J.: *Métallurgie Structurale*, 2^{ème} édition Paris, DUNOD, 1968
2. Cizeron, G.: »Dilatometrie de trmepe«, Mesures (Paris) Vol. 33, N° 8, 9 (1968)

ZUSAMMENFASSUNG

Es ist die dilatometrische Methode für die Begleitung der Phasenumwandlungen im Stahl beschrieben. Als Beispiel einer Aparatur, für die Messung der Ausdehnungen beim isothermen Halten und kontinuierlicher Abkühlung ist der Dilatometer DITIRC beschrieben. Die vielseitigen Möglichkeiten für die Anwendung dieser Aparatur sind betont. Aufgezählt sind die Arten für die Erzielung verschiedener Abkühlungsgeschwindigkeiten. Für die Ergänzung der Umwandlungskurven einiger Stähle kann die magnetische Methode und die thermische Analyse ange-

wendet werden. Die Auswertung der dilatometrischen Diagramme bei der Ausarbeitung der TTT Diagramme wird erklärt. Zwecks der einfacheren Identifizierung der entstehenden Phasen während des dilatometrischen Versuches, sind die Phasenumwandlungen bei der Austenitisierung und Abkühlung der austenitischen Phase angegeben. Einige Beispiele der dilatometrischen Kurven und davon erhaltenen TTT Diagrammen sind angegeben. Bei der Beschreibung des Verfahrens für die praktische Anwendung der TTT Diagramme, wird auf die Faktoren die dabei berücksichtigt werden müssen hingedeutet.

SUMMARY

The dilatometric method for studying phase transformations in steel is described. As an example of the apparatus for isothermic measurements of expansions and for measurements during continuous cooling the dilatometer DITIRC is described. The possibilities of the use of this apparatus are stressed, and the ways how to obtain various cooling rates are enumerated. As supplement to the transformation curves of some steels also magnetic

method and thermal analysis can be used. Evaluation of the dilatometric plots is explained when TTT diagrams are composed. For easier identification of the formed phases during the dilatometric test the phase transformations in austempering are cited. Some examples of dilatometric curves and the obtained TTT diagrams are given. The description of the practical use of TTT diagrams stresses the parameters which must be taken in account.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описан dilatометрический метод прослеживания различных фазных перемен в стали. Напр.: dilatометр по DITIRC-у, прибор для измерения растяжения при изотермическом задерживании и непрерывном охлаждении. Подчеркнуты возможности употребления этого прибора и отмечены способы достижения различной скорости охлаждения. Чтобы дополнить переменные кривые некоторых сортов сталей можно употребить магнитный метод и термический анализ. Дано объяснение к оценке dilat-

ометрических диаграмм при разработке диаграмм TTT. Для более легкой идентификации полученных фаз при dilatометрическом исследовании приведены переменные фаз во время австенитизации и охлаждения австенитной фазы. Рассмотрены несколько примеров dilatометрических кривых и, полученных на их основании, TTT диаграмм. При описании способа применения TTT диаграмм в практическом осуществлении упомянуты факторы которые надо при этом учесть.



Srednja proga v ravenski jeklarni (foto Exportprojekt)

Določevanje potrebnega števila preizkusov pri ugotavljanju udarne upogibne žilavosti orodnih jekel

Metoda določevanja števila paralelek je uporabna pri vseh tistih meritvah, kjer je zaradi velike standardne deviacije potrebno večje število paralelek.

Pri izbiri števila paralelek upoštevamo: potrebno ločljivost, standardno deviacijo in verjetnostni nivo predvidenih preizkusov.

V članku je ta metoda aplicirana na določevanje števila paralelek za merjenje udarne upogibne žilavosti orodnih jekel.

UVOD

V praksi se večkrat srečamo s problemom: koliko paralelek izbrati za preizkus, za katerega že vnaprej vemo, iz izkušenj, da bo imel večje ali manjše trosenje rezultatov posameznih meritev. Če hočemo ta problem rešiti, moramo vedeti: na kakšnem verjetnostnem nivoju gotovosti bomo delali preizkuse, kakšna ločljivost je potrebna in kakšno standardno deviacijo lahko pričakujemo.

Običajno se smatra, da je 95 % verjetnostni nivo gotovosti dovolj visok za prakso in le redko, to je v posebnih primerih, uporabljamo višji 99 % verjetnostni nivo gotovosti.

Za racionalno izbiro števila paralelek je važno, da delamo s takšno natančnostjo, kot je potrebna, kajti zgodi se, da mnogokrat delamo po nepotrebem z večjo natančnostjo. To pa pomeni, da delamo z večjim številom navadno dragih paralelek, kot je potrebno.

Pri primerjanju dveh srednjih vrednosti nekih preizkusov, za katere je značilno, da nastopi trosenje, ne moremo preprosto trditi, da se eden preizkus razlikuje od drugega, že samo zato, ker se razlikujejo srednje vrednosti. Nujno moramo upoštevati standardno deviacijo, število paralelek in verjetnostni nivo gotovosti.

Natančnost preizkusa pomeni v našem primeru: ločljivost srednjih vrednosti dveh ali več primerjajočih preizkusov, ki jih zaradi standardne deviacije ne moremo poljubno natančno ločiti. Pri tem se vprašamo: pri kakšnem številu paralelek že lahko z določeno statistično gotovostjo trdimo, da se dve srednji vrednosti preizkusov z določenimi standardnimi deviacijami razlikujeta in kdaj tega še ne moremo trditi.

Navadni Charpyjev preizkus upogibne udarne žilavosti z normalno zarezo (DVM) ima pri orodnih jeklih majhno sposobnost ločenja, če pa vzamemo probe brez zareze, dobimo zelo veliko trosenje rezultatov. Orodna jekla z udarno upogibno žilavostjo od 2 do 9 kpm/cm² zahtevajo za preizkus udarne upogibne žilavosti, merjene s probami brez oslavitve, 30 do 40 paralelek.¹ Ker je v praksi takšen preizkus zaradi velikega števila paralelek težko izvedljiv, so pred leti pričeli v železarni Ravne uvajati metodo preizkušanja udarne upogibne žilavosti s plitvo oslavitvijo, ki jo uporabljajo v ZDA.²

Metoda določevanja racionalnega števila paralelek bo modificirana na določevanje števila paralelek po zgodaj omenjeni metodi s plitvo oslavitvijo, pri kateri se je do sedaj uporabljalo dvanajst do petnajst paralelek.

Metoda določevanja števila paralelek

Pri primerjanju dveh srednjih vrednosti \bar{x}_1 in \bar{x}_2 upoštevamo: število podatkov (paralelek) N_1 in N_2 , standardno deviacijo S_1 in S_2 ter verjetnostni nivo P . Od vseh teh faktorjev je odvisno, ali bomo lahko v nekem primeru trdili, da se dve srednji vrednosti statistično pomembno razlikujeta ali ne. Kajti zgodi se lahko, da kljub razliki srednjih vrednosti:

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 \pm 0 \quad (1)$$

še ne vemo, ali je omenjena razlika statistično pomembna ali ne.

Mnogokrat so za prakso važne samo dovolj velike razlike srednjih vrednosti merjenih veličin, manjše pa se smatrajo nepomembne. V takšnem primeru bomo delali samo s takšnim številom paralelek, ki bodo pomembno razliko še pokazale — manjše, nepomembne, pa ne več.

V ustrezni formuli^{3,5} za izračun števila paralelek:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{Sd} \sqrt{\frac{N_1 \cdot N_2}{N_1 + N_2}} \quad (2)$$

je t funkcija prostostnih stopenj n , ki so:

$$n = N_1 + N_2 - 2 \quad (3)$$

Standardna deviacija Sd v enačbi (2) se dobi iz formule:

$$Sd^2 = \frac{S_1^2 (N_1 - 1) + S_2^2 (N_2 - 1)}{N_1 + N_2 - 2} \quad (4)$$

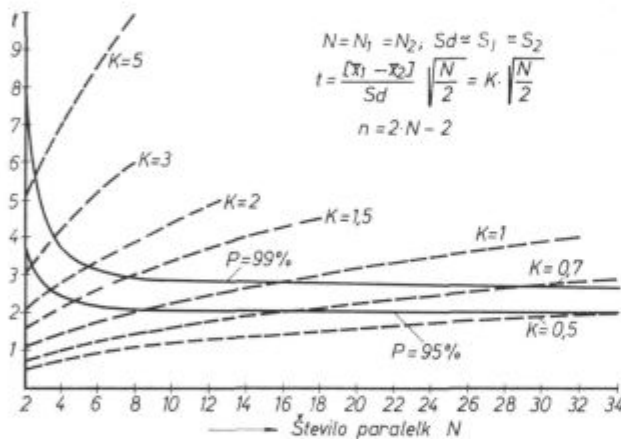
V primeru, da je $S_1 = S_2$ in $N_1 = N_2$, je:

$$Sd^2 = S_1^2 = S_2^2 \quad (5)$$

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{Sd} \sqrt{\frac{N}{2}} = K \sqrt{\frac{N}{2}} \quad (6)$$

Iz poenostavljene enačbe (5) ni mogoče direktno poiskati števila paralelek N , pri znani standardni deviaciji »Sd« in ločljivosti $(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)$, ker je $t = f(N)$. Zato si pomagamo z grafično metodo, ki je prikazana na sliki 1.

Na sliki sta s polno črto označeni odvisnosti med t in N pri verjetnostnih nivojih 95 in 99 %. Dejansko se v tabelah^{3,4} dobijo odvisnosti med t in prostostnimi stopnjami n , vendar pa je za nas bolj praktično, če te pretvorimo in podamo s pomočjo enačbe (3) v obliki števila paralelek N . Prekinjene črte na sl. 1 označujejo enačbo (6) pri različnih kvocientih »K«. Kvocient »K« v enačbi (6) pomeni razmerje med razlikami srednjih vrednosti $(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)$, to je ločljivostjo in standardno deviacijo Sd .



Slika 1
Nomogram odvisnosti med t , N in K .

Sečišča omenjenih dveh funkcij, ki so označene s polnimi in prekinjenimi črtami, nam pomagajo pri izdelavi dveh novih praktičnih nomogramih, ki sta prikazana na sliki 2 in 3.

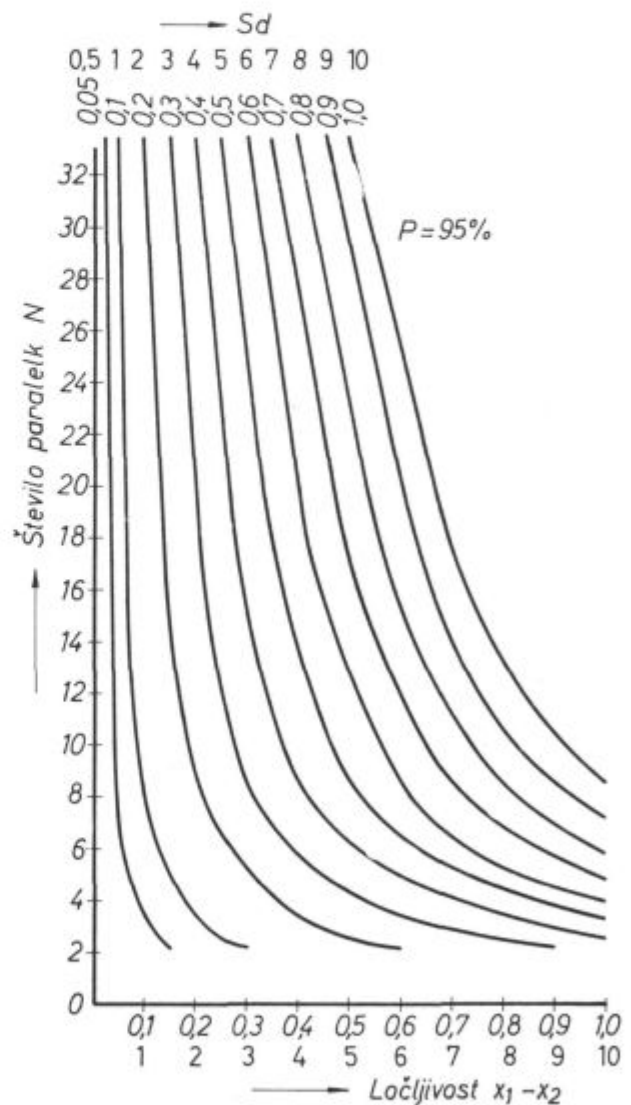
Diagrama na slikah 2 in 3, ki služita za izbiro števila paralelek glede na izbrano ločljivost in predvideno standardno deviacijo, se razlikujeta samo po tem, da upoštevata v prvem primeru 95 %, v drugem pa 99 % verjetnostni nivo gotovosti. Območje ločljivosti je podano od 0,1 do 10 in ravno tako standardne deviacije. Ta območja so vzeta zaradi uporabnosti pri določevanju števila paralelek žilavostnih prob pri orodnih jeklih.

Kot primer uporabnosti diagramov na sliki 2 in 3 naj služi kar naslednje poglavje:

Potrebno število paralelek pri ugotavljanju in primerjanju udarne upogibne žilavosti orodnih jekel

Če hočemo ugotoviti potrebno število paralelek pri določenih poizkusih, se moramo na osnovi izkušenj odločiti, kakšno standardno deviacijo predvidevamo. Kadar izkušenj nimamo, si pomagamo s predpoizkusi. V tabeli 1 so vpisane povprečne standardne deviacije udarne upogibne žilavosti za jekla, preizkušena v železarni Ravne. Pri izbiri predvidene standardne deviacije moramo vedeti, da je to odvisno ne samo od vrste jekla, temveč tudi od toplotne obdelave jekla, izdelave oslabitve (brušena ali frezana) itd.

Poleg tega se moramo odločiti za nas potrebno ločljivost in verjetnostni nivo gotovosti. Glede potrebne ločljivosti se moramo vprašati, kakšne razlike srednjih vrednosti preizkusov so za nas



Slika 2
Nomogram za izbiro števila paralelek glede na izbrano ločljivost in predvideno standardno deviacijo »Sd« pri 95 % verjetnostnem nivoju.

lelk, kot to lahko ugotovimo pri primerjavi nomogramov na slikah 2 in 3.

1. primer:

Preizkušamo udarno upogibno žilavost različno toplotno obdelanega brzoreznega jekla Č.9682 (BRC-3). Predpostavimo, da je razlika srednjih vrednosti 0,1 kpm/cm² udarne upogibne žilavosti dveh različno toplotno obdelanih serij za nas še pomembna, manjša pa ne več. Iz tabele 1 najdemo poprečno standardno deviacijo, ki je za to jeklo $S_d = 0,08$. Delali bomo pri 95 % verjetnostnem nivoju in zato uporabljali nomogram na sliki 2. Z interpoliranjem ugotovimo, da je pri $\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 0,1$ $S_d = 0,08$ in $P = 95\%$ število potrebnih paralelek 6–7. Iste vrednosti dobimo tudi iz diagrama na sliki 1, če prej poiščemo vrednost kvocienta K.

$$K = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{S_d} = \frac{0,1}{0,08} = 1,2$$

$$N = 6-7$$

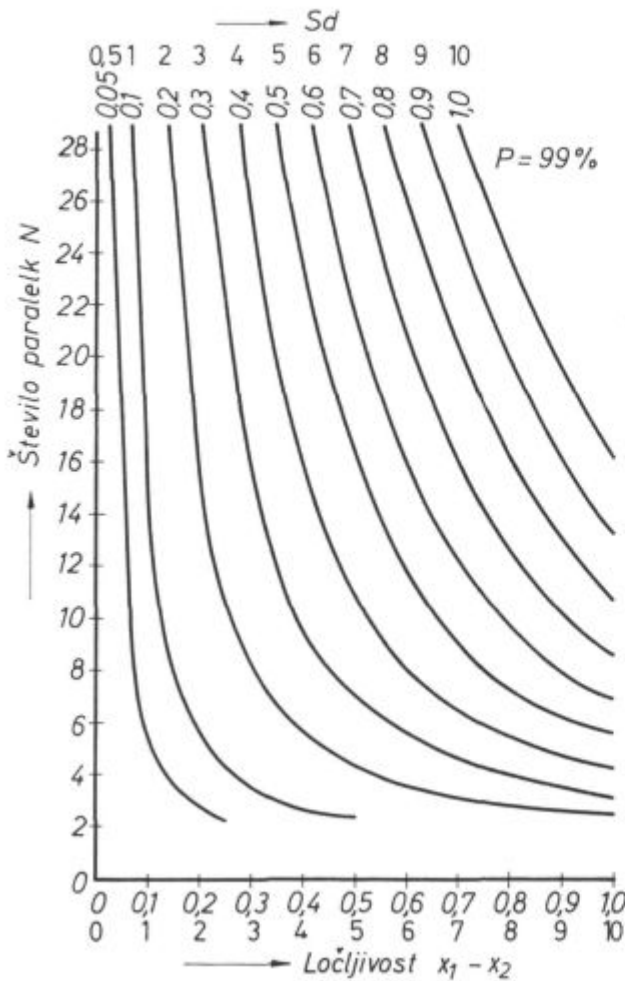
Poprečna standardna deviacija $S_d = 0,08$ se nanaša samo na preizkuse udarne upogibne žilavosti BRC-3 po metodi, za katero so značilne probe s plitvo oslavitvijo.

Zanimivo je še poiskati, kakšno bi bilo potrebno število paralelek v primeru, da predvidevamo minimalno oz. maksimalno po izkušnjah dobljeno standardno deviacijo. Iz diagrama na sliki 2 dobimo za interval od $S_{min} = 0,04$ do $S_{max} = 0,11$ od 3 do 9 paralelek.

Poleg tega pa je še zanimivo, koliko paralelek je potrebno pri isti poprečni standardni deviaciji in ločljivosti pri višjem 99 % verjetnostnem nivoju. Iz slike 3 najdemo, da je število paralelek dosti večje, to je dvanajst.

2. primer:

Metodo določevanja števila paralelek bi lahko uporabljali tudi v primeru, da se uvede redna kontrola udarne upogibne žilavosti nekaterih orodnih jekel.



Slika 3

Nomogram za izbiro števila paralelek glede na izbrano ločljivost in predvideno standardno deviacijo »Sd« pri 99 % verjetnostnem nivoju.

praktično še pomembne in katere ne več. Pri preizkusih bomo običajno vzeli verjetnostni nivo 95 % gotovosti in le v izjemnih primerih, ko bodo potrebne posebno točne meritve, bomo vzeli 99 % verjetnostni nivo in s tem dosti večje število para-

Tabela 1: Standardne deviacije udarne upogibne žilavosti nekaterih orodnih jekel

Vrsta jekla	S _d	S _{min}	S _{max}	Probe z:	Območje toplotne obdelave (°C)	
					temperatura kaljenja	temperatura popuščanja
Č.9682 (BRC-3)	0,08	0,04	0,11	brušeno plitvo oslavitvijo	1260—1320	530—590
Č.6980 (BRC)	0,18	0,08	0,31	brušeno plitvo oslavitvijo	1260—1320	530—590
Č.6880 (BRW)	0,10	0,05	0,15	brušeno plitvo oslavitvijo	1230—1290	530—590
Č.6882 (BRW-2)	0,12	0,08	0,17	brušeno plitvo oslavitvijo	1230—1290	530—590
Č.7680 (BRM-2)	0,15	0,07	0,25	brušeno plitvo oslavitvijo	1170—1260	530—590
Č.6443 (BRU)	0,10	0,06	0,15	brušeno plitvo oslavitvijo	1200—1260	530—590
Č.4750 OCR 12 ekstra	0,32	0,17	0,53	frezano plitvo oslavitvijo	1030— 970	500

Razlika med srednjo vrednostjo in zgornjo ali spodnjo predpisano mejo bi pomenila nivo ločljivosti ($\bar{x}_1 - \bar{x}_2$).

Vzemimo primer kontrole izdelkov iz jekla OCR 12 ekstra popuščene pri temperaturi 500°C. Predpisana udarna upogibna žilavost naj bo od 0,90 do 1,50 kpm/cm². Pri tem je ločljivost ($\bar{x}_1 - \bar{x}_2$) 0,30. Iz tabele 1 najdemo za ta primer poprečno standardno deviacijo $S_d = 0,32$. Potrebno število prob na 95 % verjetnostnem nivoju odčitamo iz nomograma na sliki 2. To število znaša 9 prob.

Za en preizkus pri redni kontroli udarne upogibne žilavosti bomo morali torej vzeti 9 prob.

Zaključek

Pri metalurških raziskavah udarne upogibne žilavosti bo število paralelk v odvisnosti od standardne deviacije in verjetnostnega nivoja nihalo od 3 do 15. Zato bo pri širših raziskavah žilavosti

orodnih jekel racionalna izbira števila paralelk pomenila znatno pocenitev razmeroma dragih preiskav.

Primer uporabe opisane metode v redni kontroli žilavosti nam kaže, po kakšnih kriterijih bomo izbirali število paralelk in obenem tudi to, da bomo zaradi velikega števila paralelk redno kontrolo udarne upogibne žilavosti orodnih jekel uporabili le v izjemnih primerih.

Literatura

1. Bungardt K., O. Mülders, W. Spyra: »Statistische Auswertung von Zähigkeitsuntersuchungen an ungekerbten Schlagbiegeproben aus Stählen hoher Härte« — Stahl und Eisen 77, št. 26.
2. Steven G.: »Impact Test of Evaluating Toolsteels« Metal Progress, 1959, 5.
3. Graf U., H. J. Henning: Formeln und Tabellen der mathematischen Statistik, Springer-Verlag — Berlin 1958.
4. Rode B., J. Rodič: »Statistično planiranje in vrednotenje metalurških raziskav« — Zelezarski zbornik, Jesenice, 2 (1968) 2, str. 99—113, tabela 5.
5. Palazzi A.: Metodi statistici nella ricerca industriale e nel controllo della produzione, ET/AS Kompass — Milano 1964.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Bestimmung der notwendigen Zahl der parallelen Proben ist die nötige Trennbarkeit (Genauigkeit), die standard Abweichung und der Wahrscheinlichkeitsniveau der vorgesehenen Untersuchungen zu berücksichtigen.

Im Artikel ist eine Methode für die Bestimmung der

notwendigen Zahl der parallelen Proben, die gegenseitige Abhängigkeit der obengenannten Faktoren welche die Wahl der Probenzahl beeinflussen, und die Applikation dieser Methode bei der Bestimmung der Kerbschlagbiegefähigkeit der Werkzeugstähle beschrieben.

SUMMARY

When number of parallel test is to be determined the necessary selectivity (accuracy), standard deviation, and the probability level of the foreseen experiments must be taken in account.

The paper describes the method of determination of the number of parallel test, correlation between the mentioned parameters, and the application of the method in determining the bending impact toughness of the tool steels.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При определении необходимого числа параллельных проб надо учесть необходимую точность, стандартную девиацию и ниво вероятности намеченных опытов.

В статье рассмотрены: методы определения числа параллельных проб, взаимной зависимости упомянутых факторов которые влияют на выбор числа параллельк и применение метода для определения изгибной ударной вязкости инструментальной стали.

Korozija in zaščita cinkove prevleke

Pri vskladiščenju in posebno pri transportu pocinkane pločevine pride v dneh visoke relativne vlage v zraku do korozije cinkove prevleke. Ta korozija je včasih tako izrazita, da lahko v sorazmerno kratkem času popolnoma uniči sloj cinka.

Cinkova prevleka je podvržena močni koroziji tudi ob morski obali in v močno onesnaženih industrijskih predelih.

Da ne bi prevleka med transportom korodirala in da bi njeno življenjsko dobo podaljšali, jo je potrebno zaščititi.

Članek obravnava pojave korozije, številne možne zaščite ter rezultate, ki smo jih pri tem dosegli. Na koncu je podano nekaj napotkov, kako izvesti vskladiščenje in transport.

Uvod

Glavni namen pocinkanja jeklenih predmetov je zaščita teh pred korozijo, predvsem zaščita proti raznim atmosferskim vplivom in vodi. V dotiku z zgoraj omenjenimi agenti je prevleka lahko pod določenimi pogoji podvržena kemičnim vplivom, ki jo lahko v celoti uničijo.

V tem članku bom obravnaval potek korozije, ukrepe za zaščito ter preiskave korozijske obstojnosti cinkove prevleke.

KOROZIJA CINKOVE PREVLEKE

Kakor nam je dobro znano, spada čisti cink med barvne kovine in ima dobro kemično odpornost proti atmosferskim vplivom.

S cinkom zaščitimo številne jeklene predmete, predvsem pločevino, cevi, žico itd. Cink nanašamo na različne načine. Najbolj razširjena sta vroči način pocinkanja, kjer se jekleni predmeti prekrijejo s cinkom, oziroma s cinkovo zlitino pri temperaturah od 430—460°C, in elektrolitski način pocinkanja. Prevleka, s katero zaščitimo jeklene predmete, je pod določenimi pogoji podvržena koroziji. Jakost korozije je odvisna od korozivnega sredstva, od sestave prevlek in od temperature, pri kateri korozija poteka; čas trajanja prevleke, ki je izpostavljena določenim korozivskim vplivom, pa je odvisen tudi od njene debeline in homogenosti (poroznosti).

Tu bom obravnaval le atmosfersko korozijo, to je tisto, kjer se vršijo procesi v temperaturnem območju med -30 in +50°C.

Stopnjo korozije merimo na dva načina, in sicer kot izgubo na teži v g/m² na enoto časa ter kot zmanjšanje debeline v μ , ravno tako na enoto časa. Kot enoto časa lahko vzamemo dan, mesec ali leto odvisno pač od hitrosti korozije. Te vrednosti lahko med seboj primerjamo. Za ugotovitev srednje vrednosti zmanjšane preseka v mikronih je dovolj, da delimo vrednost izgube na teži v g/m² s 7,13, t. j. specifično težo cinka.

Osnove korozije

Na površini cinka, oziroma cinkove prevleke, če je ta izpostavljena vplivu atmosfere, se tvori zaščitni film.

Če je cink izpostavljen vplivu suhe atmosfere, se tvori na njegovi površini le izredno tanek oksidni film, ki ga na plošno ne smatramo za zaščitnega. V zraku se vedno nahaja še določena količina ogljikovega dioksida, zaradi katerega se tvori film bazičnega cinkovega karbonata, ki je kompakten, neporozen, v vodi netopen in zato močno zaščiti kovino. V atmosferi debelina tega filma postopoma narašča. Po Andersonu in Fullerju se ta film tvori na suhem zraku v 100 dneh, v atmosferi s 33 % relativne vlage v 14 dneh, s 75 % relativne vlage pa v 3 dneh. Kakor je iz navedenega razvidno, ima relativna vlaga odločujoč vpliv na tvorbo in debelino karbonatnega filma.

Iz tega sledi, da bo imela cinkova prevleka, na zraku, ki ne vsebuje SO₂, tudi v visoki relativni vlagi sorazmerno visoko korozivno odpornost. Vedeti pa moramo, da se posebno pri visoki relativni vlagi in pri močnem nihanju dnevnih temperatur doseže rosišče zraka, pri katerem pride do tvorbe kondenzata na površini cinkove prevleke. Zaradi tega korozivna obstojnost prevleke izredno pade. Kvarni vpliv kondenzata je zmanjšan le na tistih mestih, kjer je dobro prezračevanje in s tem hitro odstranjevanje kondenzata s površine. Tam, kjer je prezračevanje slabo ali ga sploh ni, se zaradi malih količin ogljikovega dioksida v zraku in s tem tudi v kondenzatu ne more tvoriti zaščitni film bazičnega cinkovega karbonata, temveč se celo že obstoječi zaščitni film pretvori v cinkov hidroksid, ki nima več zaščitnega značaja in ki je mnogo bolj porozen od cinkovega oksida.

Posledica te korozije je nastanek modrih in belih madežev, odnosno cinkovega prahu na površini prevleke. Ti madeži, kolikor niso močno poškodovani cinkove prevleke, so le estetskega

značaja in nimajo večjih kvarnih posledic ter se dajo odpraviti, kakor bomo kasneje videli.

S to korozijo se je leta 1962 posebno ukvarjal profesor Schikorr. Preiskoval je produkte korozije (belega prahu), ki so nastali na spodnjih delih strešnih elementov, to je na tistih delih, ki niso bili direktno izpostavljeni atmosferskim padavinam, z namenom, da bi ugotovil njihovo sestavo in potek korozije. Ugotovil je, da reakcija z ogljikovim dioksidom začenja potekati šele tedaj, ko je že nastal kot začetni produkt korozije cinkov oksid. Ta cinkov oksid pa se v prisotnosti kondenzata ali atmosferske vlage pretvori v cinkov hidroksid. Ti dve spojini, cinkov oksid in cinkov hidroksid sta, čeprav malo, vendar le topni v vodi, kar seveda povečuje korozijo v kondenzatu. Raztopost cinkovega karbonata v vodi pa je skoraj enaka ničli. Iz tega sledi po Schikorru, da je karbonat tisti produkt, ki daje pasivizacijo pocinkane površine. Pri vsem tem moramo imeti v vidu, da se zaradi premajhne vsebnosti CO_2 v zraku in še manjše v vodi veš cinkov oksid ne more pretvoriti v karbonat. Produkt korozije bo torej sestavljen iz bazičnega karbonata in hidroksida, ki odgovarja sestavi $\text{X Zn CO}_3 \cdot \text{Y Zn(OH)}$. Katera od teh dveh komponent prevladuje, pa je odvisno od vseh faktorjev, ki na korozijo vplivajo.

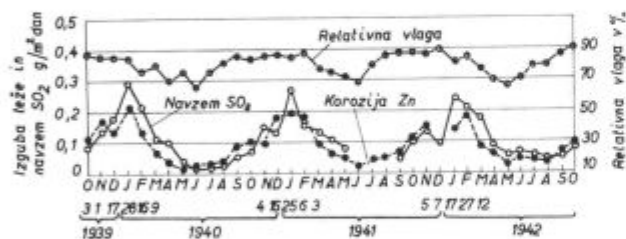
Atmosferska korozija

Kakor je bilo že rečeno, so pocinkani predmeti izpostavljeni v pretežni večini atmosferski koroziji, katero glede na prisotne reagentne v zraku delimo na korozijo v mestni, podeželski, industrijski in obmorski atmosferi.

Zmanjšanje debeline zaradi atmosferske korozije je zelo različno. Glede na atmosfero naj bi bile te izgube naslednje:

Podeželska atmosfera	— 0.4 — 5.0 um/leto
Mestna atmosfera	— 1.6 — 7.0 um/leto
Obmorska atmosfera	— 0.6 — 15 um/leto
Tropska atmosfera	— 0.2 — 39 um/leto
Industrijska atmosfera	— 3.4 — 41 um/leto

Da je korozija v eni atmosferi večja kot v drugi atmosferi, moramo iskati vzroke v številnih nečistočah, ki se nahajajo v zraku v obliki plinov, vlage itd.



Slika 1

Vrednosti relativne vlage navzema žveplovega dioksida in izgube na teži, odvisno od letnega časa, ločeno po mesecih. Vrednosti žveplovega dioksida so podane v obliki pridobivanja na teži neke komponente, ki absorbira SO_2 .

V mestni atmosferi je hitrost korozije zelo različna, odvisno pač od stopnje onesnaženosti zraka, od letnega časa, relativne vlage itd. Ta korozija je v zimskih mesecih večja kot poleti, večja je tudi v poznih večernih, nočnih in zgodnjih jutranjih urah dneva zaradi rose, ki povzroča naraščanje relativne vlage v zraku.

Slika 1 prikazuje vpliv letnega časa na korozijo cinka v severni Nemčiji za obdobje 1939—1942.

Korozija je največja ob najvišjem navzemu SO_2 in najvišji relativni vlagi. Izgube na teži so v zimskem času nekajkrat večje kot v poletnem. Ta pojav močnejše zimske korozije si razlagamo s slabšim prezračevanjem površine pocinkanih predmetov in z raztopnostjo v vodi dela žveplovega dioksida, ki se nahaja v zraku.

Iz vsega zgoraj navedenega je razvidno, da bo korozija v podeželski atmosferi, kjer ni škodljivega SO_2 v zraku, najmanjša in odvisna pač od količine vlage in stopnje prezračevanja.

Korozija cinkove prevleke je v industrijskih predelih največja. Hitrost korozije v tej atmosferi je tako kot pri mestni atmosferi predvsem odvisna od vsebnosti SO_2 v zraku in od relativne vlage. Tu moramo omeniti, da so meritve pokazale, da je kljub visoki vsebnosti SO_2 v zraku potek korozije počasen v tistih krajih, kjer je relativna vlaga v zraku nizka, kar velja predvsem za dežele s suhim podnebjem.

Iz vsega zgoraj navedenega je razvidno, da je žveplov dioksid izredno škodljiva komponenta, ki se nahaja v atmosferah v količinah od 0,01 do 10 mg/m^3 zraka. Razumljivo ga bo najmanj na podeželju, največ pa v mestih in v bližini industrijskih centrov.

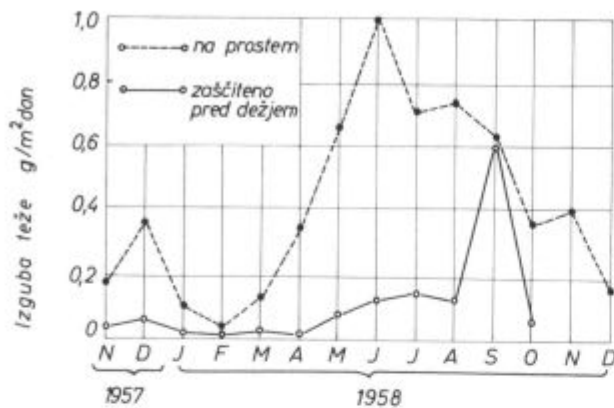
Prah, ki se nahaja v zraku v velikih količinah, predvsem v mestih in industrijskih atmosferah, nima praktično bistvenega vpliva na potek korozije.

Pri industrijski atmosferi moramo omeniti še korozijo zaradi povečane koncentracije škodljivih komponent v bližini raznih kemičnih tovarn, lužilnic itd.

Poznano je, da je cinkova prevleka podvržena koroziji tudi ob morski obali. Ta korozija je posebno intenzivna tedaj, ko je površina direktno izpostavljena vplivu vode ali solnih meglic. Če pa je cinkova prevleka izpostavljena vplivu suhega morskega zraka, ki vsebuje soli, se tvorijo produkti korozije, ki konstantno naraščajo. Po preteku nekega določenega časa (nekaj let) naraščanje debeline teh produktov preneha, ker se je na površini tvoril pasiviziran film, sestavljen iz magnezijevih soli.

Razumljivo, da je potek korozije najbolj intenziven tik ob morski obali, manjši pa, čim bolj se od obale oddaljujemo, zato ker se zmanjša koncentracija klora v zraku. Preiskave so pokazale, da je padec klora pri različnih zemljepisnih širinah in pri različni konfiguraciji terena različen. Kot primer naj navedem, da znaša vsebnost klora v deževnici 500 m od obale med 15—20 mg/liter , v oddaljenosti 1 km pa že 8—12 mg/liter .

V diagramu slike 2 je razvidna občutna razlika v koroziji med vzorci, ki so bili na prostem, izpostavljeni direktnemu vplivu atmosfere, in vzorci, ki so bili na pokritem, zaščiteni pred padavinami. Največjo stopnjo korozije so zabeležili od meseca maja do septembra.



Slika 2

Vpliv letnega časa na potek korozije na obalah Indijskega oceana pri mestu Anamalaij v letu 1958

Na podlagi vsega zgoraj navedenega je razvidno, da na atmosfersko korozijo vplivajo predvsem relativna vlaga, SO_2 , CO_2 in v morskimi atmosferami še prisotnost Cl-ionov ter soli. Tu moram še pripomniti, da deževnica ali druge tekoče vode niso nevarne in da celo odstranjujejo s površine razne reagentne. Stojča voda pa povzroča močno korozijo tudi če je to deževnica.

ZAŠČITA CINKOVE PREVLEKE

Za preventivno zaščito pred korozijo je bilo opravljenih že mnogo raziskav. Namen vseh teh pa je bil podaljšati življenjsko dobo cinkove prevleke, predvsem tiste, ki je izpostavljena močnim korozijskim vplivom. Kot zaščitna sredstva poznamo:

- barve
- olje
- kemične prevleke

Skušal bom na kratko opisati posamezna zaščitna sredstva:

Barve:

Barve so najstarejša zaščitna sredstva. Poleg osnovnega namena, to je zaščite, jih uporabljamo tudi v dekorativne namene. Zaščitimo cinkovo prevleko, ki jo korozija še ni načela in tako, ki je že močno korodirana. Ne glede na namen, ki ga želimo doseči z barvno prevleko, mora biti en pogoj vedno izpolnjen, to je, da moramo doseči čim boljše oprijemljivost barve na cinkovo osnovo.

Poznano je, da je cinkova prevleka sestavljena iz več plasti. Zgornja plast, ki ima debelino med 8–12 μ , imenujemo η plast. Ta plast je pri sveže pocinkanih predmetih in pri tistih, kjer površina prevleke še ni oksidirala, izredno gladka in zato zelo neprikladna za barvanje zaradi slabe oprijemljivosti. Da dosežemo boljše oprijemljivost, moramo pustiti prevleko starati, to je oksidirati, da postane hrapava. Pri tem moramo seveda paziti, da ne pride do tvorbe belega prahu. To staranje traja ca. 2–6 mesecev, odvisno pač od vrste atmosfere. Hrapavo površino lahko naredimo tudi z rahlim peskanjem, vendar je ta način obdelave zelo redek.

V kolikor je prevleka izpostavljena le podeželski atmosferi in delovanju deževnice, ni nujno, da površino prevleke prebarvamo. Nujno potrebno je barvanje tistih pocinkanih predmetov, ki so izpostavljeni industrijskim atmosferam, posebno tistih v bližini kemičnih tovarn.

Pri izbiri barv v industrijskih predelih moramo le paziti, ali je prevleka podvržena kislim ali bazičnim reagentom. Posebno nevarna je atmosfera, ki je zasičena s hlapi H_2SO_4 .

Olja:

Zaščita cinkove prevleke z različnimi olji ni našla uporabne poti, niti kot zaščita pri vskladiščenju niti pri transportu. Včasih se ti premazi uporabljajo le kot zaščita pri prekomorskem transportu.

Kemične zaščite:

Kakor sem že navedel, cinkova prevleka ni dovolj obstojna v kondenzatu vode, v šibkih kislinah, bazah itd. Da bi njeno odpornost proti koroziji povečali, jo v zadnjem času vse bolj pogosto zaščitimo kemično.

Poleg zelo dobre kemične odpornosti imajo te zaščite še to prednost, da jih lahko nanesemo na površino tik po pocinkanju, kar velja posebno za trakove, žico itd.

Poznamo dve vrsti kemične zaščite, in sicer fosfatiranje, to je zaščita površine s potapljanjem ali z brizganjem, ter kromatizacija, kjer se vrši zaščita izključno s potapljanjem v posebno izdelanih raztopinah.

Pred kemično zaščito je potrebna primerna predpriprava površine pocinkanih predmetov, ki sestoji iz razmaščevanja, temeljitega izpiranja in sušenja. Kot razmaščevalna sredstva se uporabljajo trikloretiren, bencin, razni detergenti itd., kot sredstvo za izpiranje pa topla ali mrzla voda ali blaga alkalna raztopina.

Kakor sem že navedel, je kromatizacija kemični postopek zaščite cinkove površine, ki jo dosežemo z namakanjem v raztopinah, ki vsebuje

kromove kisline. Cinkova prevleka, ki jo potopimo v take raztopine, se prevleče s plastjo kromovega hidroksida in bazičnega bikromata.

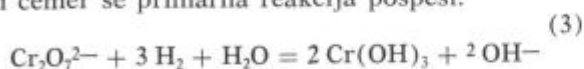
Tvorba zaščitne plasti poteka takole: ko pride cinkova prevleka v dotik s kislom raztopino, pride do reakcije, pri kateri nastanejo cinkovi ioni in vodik po naslednji formuli:



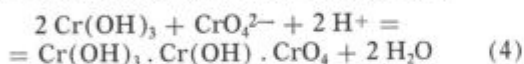
Pri tem se koncentracija vodikovih ionov v stični ploskvi tekočina — prevleka zmanjša. Kot posledica takega osiromašenja na H^+ ionih začne potekati po formuli 2 reakcija v desno, v smeri kromatizacije, tako da se ponovno začenja tvoriti vodik.



Vodik, ki je nastal po formuli (1) se, kakor je razvidno v spodaj navedeni formuli, depolarizira, pri čemer se primarna reakcija pospeši.



Zaščitna plast na cinkovi prevleki pa nastane, kakor je razvidno, iz naslednje formule (4)



Ta kromatna zaščitna plast $[\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{Cr}(\text{OH}) \cdot \text{CrO}_4]$ pa je lahko brezbarvna, zelene ali rumene barve, kar dosežemo s primernimi dodatki, s spremembo pH ter delovnih pogojev.

Prisrava ter delo s temi raztopinami je zelo enostavna, tudi investicijski stroški so nizki. S pomočjo kromatizacije lahko zaščitimo vse cinkove prevleke, ne glede na tehnologijo pocinkanja. Samo elektrolitsko nanese prevleke niso najbolj primerne za tako zaščito zaradi izredno tanke debeline Zn plasti.

Naslednja tabela prikazuje stopnjo korozijske obstojnosti čistega cinka ter toplo in elektrolitsko nanese prevleke v odvisnosti od različnih načinov kromatizacije. Kakor je iz tabele I razvidno,

Tabela št. 1

Obdelava	Čas do začetka korozije v urah		
	98,5 % Zn	toplo nanese, prevleka	elektrolit. nanese, prevleka
Neobdelana površina	1	1	1
Brezbarvna kromatizacija	100	70	70
Zelena kromatizacija	500	350	500
Rumena kromatizacija	250	170	300
Rumena kromatizacija izpiranje v NaOH	50	20	50

nam daje najvišjo odpornost proti koroziji prevleka, ki je bila obdelana v raztopini zelene kromatizacije. Preiskave korozije so se vršile v megli, 5 % vodne raztopine NaCl pri temp. 35° C (ASTM B 117-54 T). Navedene vrednosti niso absolutne vrednosti, ker je korozijska obstojnost močno odvisna od debeline varovalne plasti, to je od obdelovalnih pogojev.

Po sleherni kromatizaciji je potrebno površino temeljito izprati in posušiti. Temperatura sušenja ne sme biti višja od 80° C, ker se v nasprotnem slučaju zmanjša korozijska obstojnost kromatizirane prevleke.

Brezbarvna kromatizacija — Brezbarvno kromatizacijo imenujemo tudi pasivizacijo. Predmete potapljam v raztopine, ki vsebujejo kromovo, žvepleno in solitrno kislino, oziroma v raztopine njihovih soli. pH teh raztopin je pod 1. Temperatura raztopin pri brezbarvni kromatizaciji niha med 15—30° C, čas potapljanja pa ca. 5—20 sek. Višja temperatura raztopine in daljši časi niso priporočljivi zaradi nevarnosti poškodb same prevleke.

Pri potapljanju cinkovih predmetov v prej omenjene kisle raztopine pride do močne reakcije med cinkom in kislino. V 1 minuti se zmanjša debelina cinkove prevleke za ca. 5—6 μ , kar odgovarja izgubam ca. 35—45 g/m²/min. Iz tega sledi, da mora biti čas potapljanja sorazmerno kratek, kar je posebno važno za elektrolitsko pocinkane predmete, ki imajo zelo tanko prevleko. Torej se v času potapljanja raztaplja le cink. Do izoblikovanja zaščitne plasti na cinkovi prevleki pa pride šele tedaj, ko predmete vzamemo iz raztopine. V tem trenutku začenja potekati reakcija med cinkom in raztopino, ki se je obdržala na površini. Pasivizirana plast, ki pri tem nastane, ni debelejša od 0.1—0.3 μ , ter ima rahlo rumeno barvo zaradi kromovih spojin v zaščitni plasti. Ta rumeni odtenek pa odpravimo z izpiranjem v šibki alkalni raztopini, tako da ostane prevleka prozorna.

Praktično lahko izvedemo to pasivizacijo na katerem koli pocinkanem predmetu. Poraba kemikalij znaša ca. 50 g/m². Zaradi sorazmerno visokih stroškov proizvodnje se ta način pasivizacije ni uveljavil za masovno zaščito pocinkanih predmetov.

Zelena kromatizacija — Prevleka, ki jo pri tem postopku dobimo, ima močno zeleno olivno barvo, zato ima poleg korozijske obstojnosti tudi dekorativni pomen.

Raztopine, ki se za to uporabljajo, so podobno sestavljene kot raztopine za brezbarvno zaščito in vsebujejo poleg kromovih kislin, oziroma njihovih mineralnih soli še posebne dodatke organskih kislin, ki dajejo zaščitni prevleki omenjeno barvo. Raztopina je kislja, vrednost pH je približno 3. Iz tega sledi, da bodo pri namakanju izgube na teži prevleke mnogo manjše kot pri brezbarvni kromatizaciji.

Čas potapljanja je zaradi tega lahko daljši in lahko doseže vrednosti nad 90 sek. Izgube na teži cinkove prevleke znašajo ca. 1 g/m² na min.

Debelina zaščitne plasti je odvisna od časa potapljanja in od obdelovalnih pogojev. Teža zaščitnega sloja se giblje med 2—7 g/m² in je zaradi tega odpornost proti koroziji velika. Temperatura raztopine ne sme presegati vrednosti 30° C, tako kot pri brezbarvni kromatizaciji.

Poraba kemikalij je pri zelenem kromatiziranju nekoliko manjša od porabe pri brezbarvnem kromatiziranju in znaša ca. 25 g/m². Ta poraba pa je previsoka za ceneno zaščito in se zato zeleno kromatizacijo za masovno ne uporablja.

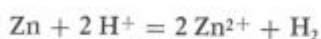
Rumena kromatizacija — Raztopine, ki se uporabljajo za rumeno kromatizacijo, imajo približno enako sestavo kot raztopine, ki se uporabljajo za brezbarvno kromatizacijo. Poleg kromove, žveplene in solitrne kisline vsebujejo še solno kislino ali soli teh kislin. Raztopina je sorazmerno kislila, saj znaša vrednost pH med 2—3.5. Zaradi navedenega je čas potapljanja lahko daljši. Izgube na teži pri tem potapljanju znašajo ca. 1 g/m² na min. in so približno enake kot pri zelenem in neprimerno manjše kot pri brezbarvni kromatizaciji.

Teža zaščitnega sloja se giblje med 0.3 do 3.5 g/m², odvisno pač od koncentracije raztopine, od pH vrednosti in od časa obdelave. Višje bodo te vrednosti, večja bo debelina plasti. Odvisno od debeline se spreminja tudi barva prevleke od svetle pri tanjši prevleki do rjave barve pri debelejših zaščitnih plasteh. Ta prevleka ima poleg zaščitnega značaja tudi dekorativni pomen. Rumeno prevleko je mogoče narediti brezbarvno z namakanjem v raztopini NaOH.

Poraba kemikalij je pri tem postopku sorazmerno nizka in znaša ca. 7 g/m². Ta poraba pa lahko precej niha, odvisno od debeline zaščitne prevleke, ki jo želimo doseči. Rumena kromatizacija se od vseh najbolj uporablja in to predvsem za zaščito masovnih proizvodov, kot so pocinkani in hladno valjani trakovi itd.

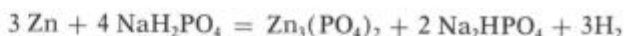
Fosfatna prevleka. Tako kot je mogoče fosfatirati čisto površino jeklenih predmetov, je mogoče fosfatirati tudi cinkovo prevleko. Poznamo dva različna postopka fosfatizacije in sicer:

Fosfatiranje — pasivizacija. Pri tem postopku se vrši pasivizacija površine cinkove prevleke. V ta namen se uporabljajo kislno alkalno fosfatne raztopine z vrednostjo pH med 3.5—6.0. Zaščita poteka po naslednji enačbi:



Ker so Zn ioni v teh šibkih fosfatnih raztopinah malotopni, se začenja izločevati terciarni Zn fosfat

na metalno površino v obliki prevleke. Končna enačba je naslednja:



Debelina zaščitne fosfatne plasti [$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$] se nahaja med 0.1—0.5 μ . Nastala prevleka nima visoke korozijske obstojnosti in jo je potrebno zato naknadno obdelati v zelo razredčeni krom fosfatni kislini. To fosfatiranje služi najpogosteje le kot predpriprava za lakiranje, ker nam naredi prevleko hrapavo. Taka prevleka odlično drži lak na njeni površini.

To fosfatiranje se vrši s potapljanjem ali brizganjem pri 40—70° C. Potreben čas potapljanja je sorazmerno dolg (1—4 min.), izgube na teži pa izredno majhne. Nizka je tudi poraba kemikalij ca. 0.5 g/m².

Fosfatiranje z nastankom prevleke — Ta postopek fosfatiranja, pri katerem nastane zaščitna plast, se vrši v raztopini, ki v glavnem vsebuje primarni cinkov fosfat in prosto fosforno kislino. pH vrednost raztopine znaša 2.5—3.5. Fosfatna zaščitna plast nastane podobno kot pri fosfatiranju železa. Zn prevleka reagira s prosto fosforno kislino po enačbi



Med luženjem nastopi v neposredni bližini kovinske površine znižanje koncentracije H ionov zaradi česar se premakne reakcija v desno k tvorbi H ionov. Cinkova prevleka reagira s fosforno kislino po enačbi



Cinkov fosfat se izloči v obliki zelo finih trdih kristalov. Za pospešitev nastanka te fosfatne plasti $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ dodamo raztopini oksidante, kot so NaNO_3 , NaNO_2 , NaClO_3 .

Debelina fosfatne plasti niha med 2—10 μ in je odvisna od obdelovalnih pogojev in od sestave raztopine. Korozijska obstojnost tako nastale plasti je zelo dobra in najpogosteje služi kot osnova za lakiranje. Fosfatiranje se vrši pri temperaturi 40—70° C. Čas fosfatiranja se giblje med 0.5 do 3 min. Izgube na teži so sorazmerno nizke. Visoka pa je poraba kemikalij, ki znaša 20—30 g/m² površine, to je znatno več kot pri pasivizaciji.

Preiskave korozijske obstojnosti fosfatnih prevlek so bile izdelane v megli 5 % vodne raztopine NaCl pri temperaturi 35° C po ASTM normah B 117-54 T. Rezultati so razvidni v tabeli 2.

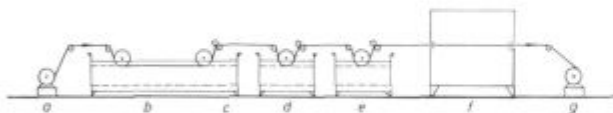
Po končani fosfatizaciji je cinkovo prevleko potrebno izpirati v zelo razredčeni krom-fosfatni raztopini. Če se ta fosfatna prevleka namerava dodatno še lakirati, je potrebno izpiranje v vodi, ki je prosta vseh soli. Soli namreč povzročajo mehurčavost laka. Po vsakem izpiranju je potrebno temeljito sušenje. Sušimo lahko s pihanjem zraka, najpogosteje pa v posebnih sušilnih pečeh.

Obdelava	Čas do začetka korozije v urah		
	98,5 % Zn	toplo nanos. prevleka	elektrolit. nanos. prevleka
brez obdelave	1	1	1
pasivizacija	10	10	10
fosfatiranje z nastankom prevleke	20	50	50

Naprave za kemično zaščito — V novejšem času se v vse večji meri uporablja površinska zaščita vroče ali elektrolitsko pocinkane pločevine. Ta zaščita se izvede takoj po končanem pocinkanju.

Proge za površinsko zaščito elektrolitsko pocinkanih trakov se nekoliko razlikujejo od naprav za zaščito toplo pocinkane pločevine. Kakor je iz slike 3 razvidno, je proga za kemično zaščito elektrolitsko pocinkanih trakov zelo enostavna in brez predhodne kopeli za razmaščevanje. Progo sestavljajo

- odvijalec
- kad s sredstvom za zaščito
- valji za ožemanje
- kad z izpiralnim sredstvom
- kad z izpiralnim sredstvom
- komora za sušenje
- navijalec

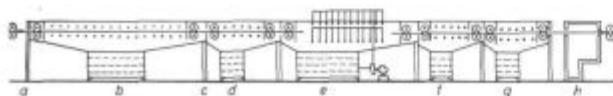


Slika 3

Kontni proga za kemično zaščito elektrolitsko pocinkanih trakov

Proga za površinsko zaščito toplo valjane pločevine je razvidna na sliki 4. Pri tej progi je potrebna predhodna razmastitev površine, ostali deli so:

- vstopna odprtina
- čiščenje
- valji za ožemanje
- izpiranje
- sredstvo za kemično zaščito
- izpiranje
- izpiranje
- sušenje
- izstopna odprtina

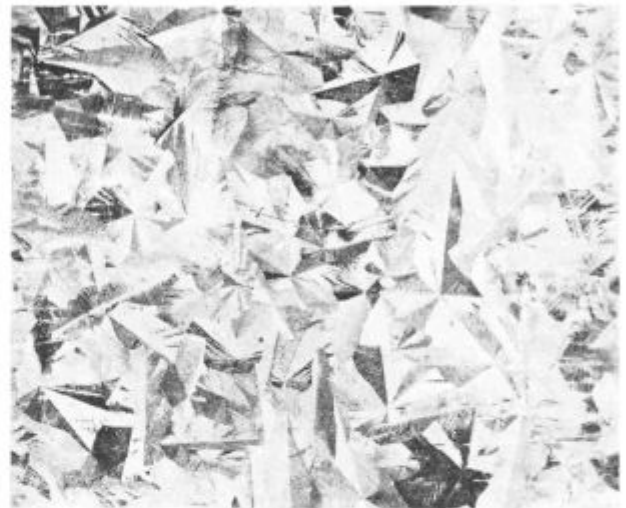


Slika 4

Kontni proga za kemično zaščito toplo pocinkane pločevine

PREISKAVE KROMATIZACIJE PLOČEVINE

V Železarni Jesenice smo pločevino odpremljali raznim kupcem v zaprtih kamionih in vagonih, vendar brez vsake druge zaščite. Pri pločevini, ki se je nezaščiten transportirala v skladih, smo ugotavljali pogostokrat več ali manj korodirano površino. Do te korozije pa je prišlo le v slučajih, ko smo pločevino transportirali v času, ko je bila v zraku visoka relativna vlaga in velike temperaturne razlike med dnevi in nočmi. Vse zgoraj navedeno jasno govori, da je prišlo med transportom do tvorbe kondenzata vode na površini pocinkane površine in s tem do korozije. Površina je izgubila svoj kovinski sijaj in postala več ali manj mat barve. Nastal je na površini film cinkovega hidro-



Slika 5

Lepa sijajna kovinska prevleka



Slika 6

Prevleka z rahlo pomodreno površino



Slika 7
Močno korodirana prevleka

ksida, ki je odseval rahlo modro. Ta hidroksid ni v ničemur prizadel korozijsko obstojnost cinkove prevleke, vendar je pločevina dobila s tem lepotno napako. Ta napaka je motila slehernega, ki se z njenim nastankom ni spoznal. Tako je nastal dvom o kvaliteti, oziroma korozijski obstojnosti cinkove prevleke. Nič niso pomagala pojasnila, da je korozijska obstojnost prevleke enaka kot pred pomodritvijo, da je taka površina celo boljša, ker je prikladna za takojšnjo prevleko z barvo ali s katerim koli drugim sredstvom.

Za primerjavo navajam 3 posnetke Zn prevleke; in sicer na sliki 5 je razvidna lepa nekorodirana prevleka, na sliki 6 pomodreno, na sliki 7 pa močno korodirano prevleko z belim prahom.

Zaradi tega problema smo morali napraviti preiskave, kako že nastalo pomodritev in beli prah odpraviti in kako pločevino zaščititi, da ne bi pomodnila, oziroma korodirala med transportom.

Odstranjevanje modre površine in belega prahu

Za odstranitev belega prahu poznamo več postopkov. V železarni Jesenice smo poskušali odpraviti to s potapljanjem prizadete površine v koncentrirani raztopini amon-klorida. Po potapljanju, ki je trajalo kratek čas, smo površino temeljito izprali v vodi in posušili. S to operacijo nam je sicer uspelo popolnoma odpraviti ves bel prah, vendar je ostala površina mat, skoraj sive barve. Odprava te sive površine je možna s potapljanjem v kromovi kislini, vendar se s tem problemom nismo ukvarjali. Odprava belega prahu po omenjenem postopku se izplača le, če cinkova prevleka ni preveč korodirana, kajti v obratnem slučaju dobimo po odstranjevanju belega prahu porozno prevleko, ki ni več sposobna zaščititi površino železnih predmetov.

Pomodritev površine pa smo odpravili po krajšem postopku. Vzorce smo ca. 60 sek. namakali v vodni raztopini 150 g/liter kromove kisline in 2 g/liter žveplene kisline, in to pri navadni temperaturi. Površino smo nato močno sprali in posušili. Tako obdelana prevleka je ponovno pridobila svoj lepi kovinski sijaj.

Kromatizacija

Od vseh načinov zaščite površine pocinkane pločevine se nam je zdela najbolj prikladna kromatizacija. Najprej smo vršili laboratorijske preiskave. Kot sredstvo za kromatizacijo smo vzeli natrijev bikromat. Raztopino za kromatizacijo smo izdelali v različnih koncentracijah od 1 g do 200 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/1\text{H}_2\text{O}$. Raztopino smo okisali s H_2SO_4 do pH 4–6, to je ($6\text{--}9\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{SO}_4/1\text{H}_2\text{O}$). To okisanje je nujno potrebno, ker se v obratnem slučaju natrijev bikromat pretvori v $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, ki je sicer še rumene barve, vendar nima več zaščitnega značaja. Pocinkane vzorce smo namakali v 5–30 sek. v omenjeni raztopini.

Preiskave zaščite prevleke smo najprej začeli v raztopinah z visoko koncentracijo natrijevega bikromata. Pri tem smo ugotovili, da površina prevleke izredno močno reagira z raztopino, tako da postane v nekaj trenutkih prevleka močno rumene barve. Korozijska obstojnost tako pridobljene zaščite je bila sicer odlična, vendar za naše potrebe nesprejemljiva, ker je dobila površina pocinkane pločevine drug videz. To rumeno površino smo skušali odpraviti z namakanjem še mokre prevleke v alkalni raztopini 40 g NaOH/liter vode. Pri tem nam je sicer uspelo v glavnem odpraviti rumeno barvo, vendar so še ostali rumeni odtlenki. Tudi s povečano vsebnostjo NaOH v vodi nismo prišli do zaželenega uspeha.

Te raziskave v vodni raztopini z visoko koncentracijo natrijevega bikromata smo opustili, ker smo želeli kljub zaščiti imeti, oziroma obdržati kovinsko sijajno površino.

Preiskave so nam pokazale, da se gostota rumene barvne prevleke vedno bolj zmanjšuje, čim bolj znižamo koncentracijo natrijevega bikromata v raztopini. Pri raztopini 10 g natrijevega bikromata je bila nastala prevleka komaj še vidna, in se je pri preiskavi odpornosti proti kondenzatu vode dobro obnesla.

Najugodnejše rezultate smo dosegli pri okisani raztopini 3–5 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ /liter vode. Površina prevleke je obdržala kovinsko sijajno barvo tudi po daljšem potapljanju. Po končani pasivizaciji smo pločevino temeljito izprali in posušili. Na neizprani površini smo ugotovili, da ostanejo na mestih posušenih kapljic rumeno oranžni madeži.

Enake preiskave, ki smo jih zgoraj opisali, smo izdelali tudi v industrijskem merilu in dosegli enake rezultate. Pločevino smo zaradi tehnoloških zahtev morali držati v kisli raztopini 3–5 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/1$ vode celo 20 min. Nato smo jo izprali v vodi in posušili v tunelski sušilni peči. Pločevina je imela pri izstopu peči ca. 70° C. Videz tako obdelane pločevine je bil normalen, brez madežev natrijevega bikromata.

Na kromatiziranih vzorcih smo preizkusili njihovo korozijsko obstojnost proti vodnemu kondenzatu. Preiskave smo izvršili na naslednji način: Vzorce pločevine smo položili nad vodo, ki je bila segreta nad 40° C. Hlapi, ki so se pri tem tvorili, so se kondenzirali na površini pločevine. Po pre-

teku ene minute smo vzorce odstranili in vodni kondenzat posušili na mirujočem zraku. Postopek smo ponovili tolikokrat, dokler se niso na površini pokazali prvi znaki korozije. Vse preiskave smo vršili v paralelkah. Da bi bili rezultati čimbolj verodostojni, smo izpostavili koroziji kondenzata istočasno vzorce z kromatizirano površino in vzorce, ki niso bili kromatizirani.

Pri teh preiskavah smo ugotovili, da je cinkova prevleka, ki ni bila kromatizirana, pokazala prve znake korozije že po prvem orosenju. Pri vzorcih, katerih površina je bila kromatizirana, pa smo ugotovili močno povečano korozijsko obstojnost. Ta je naraščala s koncentracijo natrijevega bikromata v vodni raztopini. Pri namakanju v raztopini 3—5 g natrijevega bikromata smo ugotovili, da je odpornost prevleke 3—4× večja od prevleke, ki ni bila kromatizirana. Slika 8 nam prikazuje 2 vzorca pocinkane pločevine, ki sta bila podvržena 4-kratnemu rosenju. Svetla mesta so korodirana. Spodnji vzorec je bil kromatiziran, zgornji ne.



Slika 8

Korozija na kromatizirani in nekromatizirani prevleki

Iz navedenih rezultatov je razvidno, da kromatizacija v zgoraj navedeni raztopini popolnoma zadostuje za zaščito pločevine med transportom tudi pri najbolj neugodnih vremenskih pogojih.

Korozija različnih Zn prevlek

Poznano je dejstvo, da na korozijsko obstojnost cinkove prevleke močno vplivajo nečistoče v obliki elementov, ki jih te prevleke vsebujejo. To so v prvi vrsti svinec, kositer, kadmij itd. Cinkova prevleka pa pogostokrat vsebuje večjo količino teh elementov. Prav zaradi tega dejstva smo želeli ugotoviti, kako ti elementi, vzeti v celoti, vplivajo na korozijsko obstojnost. Pristopili smo zato k preiskavam obstojnosti v kondenzatu vode za kvalitete prevlek z 98.5 % Zn, 99.0 % Zn in 99.5 % Zn in 99.7 % Zn. Vpliva drugih faktorjev nismo zasledovali. Vse štiri prevleke smo izdelali na vroč način s potapljanjem. Vsi ostali pogoji, kot so temperatura, kopeli, hitrost izvlačenja itd. so bili za vse štiri kvalitete enaki.

Preiskave korozijske obstojnosti v kondenzatu smo izvedli pod popolnoma enakimi pogoji kot že prej opisane preiskave za kromatizirano prevleko pločevine.

Rezultati, ki smo jih pri tem dosegli, so pokazali, da obstaja občutna razlika v korozijski obstojnosti med posameznimi kvalitetami. Razlika je bila najbolj izrazita med kvaliteto prevleke 98.5 % in 99.7 % Zn. Korozijska obstojnost je naraščala z naraščajočo čistočo cinka. Kvaliteta 98.5 % Zn je že po enkratnem orosenju pokazala prve znake korozije, kvaliteta 99.7 % Zn pa po drugem orosenju.

TRANSPORT IN VSKLADIŠČENJE

Pri transportu in vskladiščenju nam pocinkani predmeti ne smejo korodirati niti zaradi vlage niti zaradi drugih korodirajočih plinov. Tam, kjer se ne izvajajo zaščite, ki je opisana v članku, je potrebno pri odpremi upoštevati naslednje:

Vskladiščenje

1. Pocinkani predmeti se morajo vskladiščiti v suhih in dobro prezračenih prostorih.
2. Pocinkani predmeti se morajo skladiščiti daleč od lužilnice in pocinkovalnice, ker so ti obrati močno nasičeni s kislinskimi hlapi.
3. V sklade je treba vskladiščiti le popolnoma hladno pocinkane predmete.
4. Prepovedano je skladiščenje pocinkanih predmetov, na katerih površinah se nahajajo še ostanki fluxa (nepocinkana mesta). Ta flux je močno hidroskopski in izredno pospešuje korozijo.
5. V slučaju, da je cinkova prevleka mokra, jo moramo pred skladiščenjem temeljito posušiti.

Transport

Pri transportu je priporočljivo upoštevati naslednje:

1. Pocinkane predmete, posebno pločevine ne smemo odpremljati v deževnih dneh, čeprav so zaščiteni pred vodo.
2. Pocinkane predmete, posebno sklade pločevine je dobro odpremiti le, če je relativna vlaga manjša od 60 %.
3. V kolikor se odprema mora izvršiti v slabem, neodgovarjajočem vremenu, se mora material zaščititi z embalažo.
4. Prevoz pocinkanih predmetov se mora vršiti vedno v zaprtih kamionih ali vagonih.

Literatura

- R. Souské: La Galvanisation a chaud. Izdaja Dunod 1963 — Paris
- H. Hansen: Bänder-Bleche-Rohre 1962, zv. 6, str. 269
- Hot Dip Galvanizing — Izdaja Pergamon Press — junij 1967, London
- E. Varady — La Metallurgia Italiana 1968 — zv. 6, str. 557
- G. Schikorr — Werkstoffe und Korrosion — 1964, zv. 7, stran 537

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Zink und dessen Legierungen werden die unzähligen Artikel aus Stahl überzogen um sie vor der Korrosion zu schützen. Dabei ist es aber notwendig zu wissen, dass der Zinküberzug unter gewissen Umständen mehr oder weniger starker Korrosion vor allem der atmosphärischen Korrosion unterworfen ist. Diese Korrosion ist besonders stark in der Industrielatmosphäre am Meer und in der Atmosphäre mit einer hohen relativen Feuchtigkeit.

Im Artikel werden neben der theoretischen Beschreibung der Korrosionsentstehung, der Korrosionsbestimmung in verschiedenen Atmosphären u. s. w. auch die Art der Beschützung des Zinküberzuges die laboratorischen Versuchsergebnisse mit der Chromatierung, und die Art der Abscheidung der Korrosionsprodukte behandelt.

Es sind zum Schluss auch noch einige Hinweise für die Beschützung der verzinkten Artikel beim Lagern und Transport angegeben.

SUMMARY

Zinc and its alloys are used for coating various steel products with intention to protect them against corrosion. But it must be stressed that also zinc coating is liable to stronger or weaker corrosion under certain conditions, especially to atmospheric corrosion. This corrosion is especially strong in industrial atmospheres, at the seaside, and in the atmospheres with high relative air humidity.

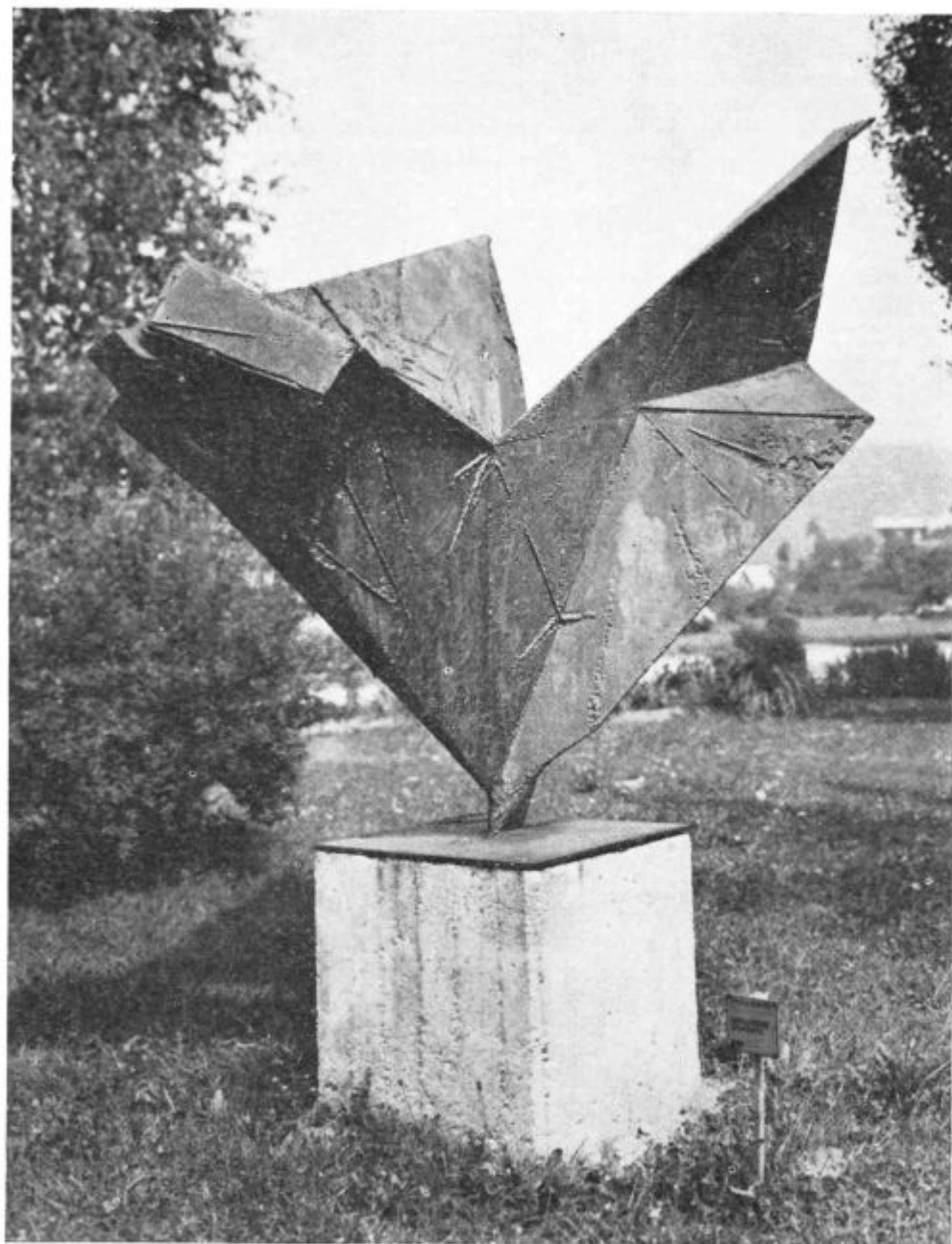
The paper describes the theoretical origin of corrosion, the determination of the corrosion resistance in various atmospheres, the methods to protect zinc coatings, the results obtained by chromatography in the laboratory scale, and the ways of removing the product of corrosion.

At the end short instructions are given how to protect zinc coated products when stored or transported.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С цинком и его сплавами покрывают большое количество изделий из стали чтобы предохранить их от коррозии. Но надо принять во внимание, что налёт цинка сам по себе при определенных условиях, более или менее, подвергается сильной коррозии, особенно атмосферной. Эта коррозия выражена в первой очереди в индустриальных центрах, на побережье моря и в атмосфере с относительно высоким содержанием влаги в воздухе.

Кроме осмотра и описания теоретической стороны образования коррозии, определения инклинации к коррозии, рассмотрены способы предохранения налётов из цинка, результаты полученные хромированием в лабораторном масштабе и, наконец, устранение продуктов коррозии. В конце статьи кратко приведены несколько сведений каким образом предохранить оцинкованные предметы во время транспорта и при укладывании.



Kristal v ravenskem naselju — FORMA VIVA

(foto Exportprojekt)

Metode mrežnega planiranja

Avtor opisuje v članku pomen metod mrežnega planiranja pri programiranju, vodenju in kontroli različnih nalog.

Posebej obravnava osnove PERT metode z opisom uporabljenih pojmov, izračunavanja časov, ugotavljanja kritične poti, izdelave terminskega plana itd.

Članek predstavlja z opisom metode osnovo za serijo nadaljnjih člankov, ki bodo opisovali uporabo PERT metode pri vodenju laboratorijskega dela in raziskovalnih nalog v železarni Ravne.

1. UVOD IN SPLOŠEN POMEN METOD MREŽNEGA PLANIRANJA

Izkoriščanje delovne sile in proizvodnih sredstev izgleda ponekod že na skrajni meji možnosti. Razvoj tehnike je silovit. Rezerve za izboljšanje produktivnosti v širšem merilu je težko iskati le v neposredni proizvodnji — ali neposredno v delu, ampak predvsem v pripravi in organizaciji proizvodnje ali kakršnega koli dela. Potrebne so moderne metode planiranja in vodenja, ki omogočajo boljše izkoriščanje proizvodnih sredstev, usklajeno in predvsem terminsko garantirano proizvodnjo. Tako kot pri vodenju in pripravi proizvodnje imajo posegi za izboljšanje organizacije z ustreznimi specialnimi metodami ogromen pomen tudi na področju investicijske gradnje, vzdrževalnih del, raziskav in dolgoročnejšega razvoja.

Večino teh metod je prinesel razvoj zadnjih dveh desetletij. Vsaka od njih je usmerjena na reševanje čisto določenih problemov. Naj samo omenimo le nekaj najvažnejših po področjih uporabnosti⁵:

— določanje terminov in stopnje verjetnosti pri časovnem planiranju: PERT/TIME (Program Evaluation and Review Technique),

— razpored, planiranje in kontrola stroškov: CPM (Critical Path Method), LESS (Least Cost Estimating and Scheduling), PERT/COST.

— planiranje in kontrola kapacitet:

Manpower Scheduling,

Manpower Smoothing,

RAMPS (Resource Allocation and Multiproject Scheduling).

Popolnoma razumljivo je, da časa, stroškov in kapacitet med seboj ne moremo strogo ločiti, zato je v nadaljnjem razvoju prišlo do modifikacij originalnih metod in do medsebojnega povezovanja omenjenih področij.

Osnovni cilji teh organizacijskih metod so v ugotavljanju najkrajšega časa in najmanjših stroškov z upoštevanjem kapacitet in delovnih zmogljivosti za izvedbo določenega projekta (v širšem pomenu besede), ali pa planiranje naloge na točno določen termin.

V taki obliki so te metode osnovno orodje v rokah organizacijskega vodstva pri poslovnih ekonomsko tehničnih odločitvah.

Tako nalogo ali projekt planiramo z upoštevanjem objektivnih možnosti, obenem pa dobimo vso potrebno dokumentacijo za kontrolo nad potekom naloge in opozorila za potrebno ukrepanje ob pravem času.

V nadaljnjem se bomo omejili na probleme časovnega planiranja in izvajanja nalog.

Ena izmed metod, ki omogoča delno rešitev teh problemov, je zelo poznana metoda Ganttovih diagramov, ki pa ima to pomanjkljivost, da ne more prikazati medsebojne povezanosti različnih ciljev (npr. če je za en proizvod potrebno več delov z večjim številom operacij, se na gantogramu ne vidi, kdaj je potrebno pristopiti k izdelavi posameznega sestavnega dela, da bi bil končni proizvod narejen v čim krajšem času). Za rešitev postavljene naloge je potrebno drediti roke vsem fazam in podfazam dela vključno z roki izvršitve, stroški in ostalimi proizvodnimi komponentami.

Rešitev tega problema je podana bolje z metodo PERT, ki je bila izdelana v letih 1957 do 1958 v ameriški mornarici pri planiranju proizvodnje rakete polaris. PERT je angleška kratica za Program Evaluation Review Technique, kar v prevodu pomeni Tehnika ocenjevanja programa. PERT se je hitro prenesel na industrijska tla in danes se v ZDA projekti sploh ne odpravljajo, če niso obdelani po tej metodi. Za PERT lahko trdimo, da je orožje vodilnega kadra pri definiranju in sestavljanju dogodkov, ki se morajo izvesti v odrejenem času. PERT bo torej osvetlil problem rokov, lahko pokaže tudi alternative, toda vodstveni delavci se morajo odločiti za izbiro poti z namenom, da se določeni cilj doseže v zelenem času.

Zelo podobna je metoda CPM, zato bomo šele kasneje, ko bomo nekoliko boljše spoznali PERT, opozorili na nekaj značilnosti CPM metode.

2. OPIS PERT METODE

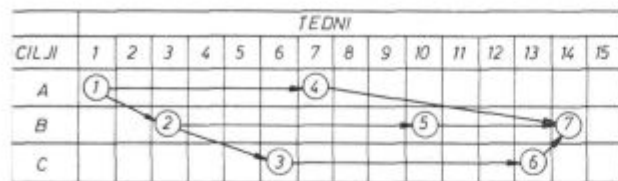
2.1 — Mrežni diagram

Pri PERT metodi je najvažnejše, da si izdelamo pregledni spisec vseh dejavnosti od začetka do konca nekega projekta ali naloge, nato pa jih pre-

gledno in pravilno prikažemo z mrežnim diagramom. Elementi mrežnega diagrama so dogodki in dejavnosti, ki jih v diagramu prikažemo z upoštevanjem medsebojnih odvisnosti in logičnega zaporedja.

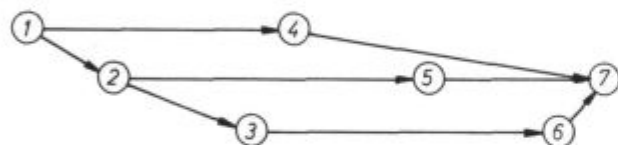
Poglejmo, kako nastane mrežni diagram:

Iz slike 1 se vidi, da obstajajo trije cilji, ki so s planom predvideni, in da je za njihovo izvršitev potreben določen, odrejen čas.



Slika 1
Casovni plan za 7 dogodkov

Obenem je na sl. 1 prikazana odvisnost dogodkov s puščicami. Vsak krog označuje mesto nekega dogodka, medtem ko puščica označuje, kje se neko delo začne in kje konča, oziroma kje se dogodek mora izvršiti pred nekim drugim dogodkom. Če sedaj izpustimo koordinatni sistem časa, dobimo PERT mrežo, kakršna je prikazana na sliki 2.

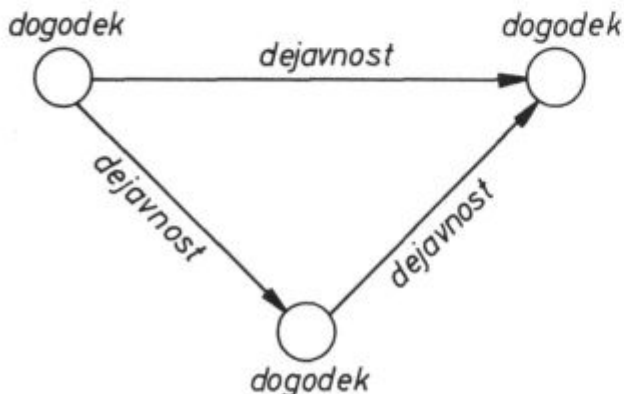


Slika 2
Primer PERT mreže za 7 dogodkov

Seveda PERT vključuje v sebi čas, toda sistem je izveden na ta način, da nam časovna os ni potrebna, pač pa je to regulirano na drug način, kar bomo videli kasneje.

Vsak dogodek v PERT mreži je prikazan s krogom in se mora zgoditi v odrejenem času.

Dva sosednja dogodka sta povezana s puščico, ki predstavlja dejavnost, omejeno z začetnim in končnim dogodkom (sl. 3).



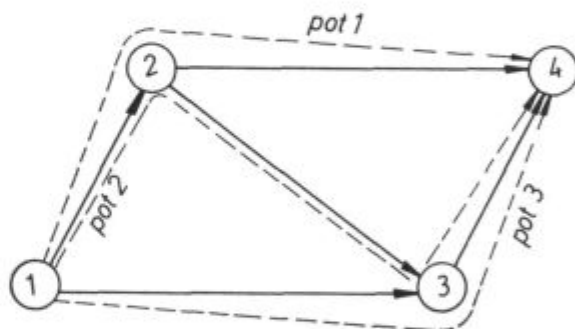
Slika 3
Povezave dogodkov in dejavnosti

Dejavnost je v PERT metodi vse, kar zahteva določen čas in sredstva za izvršitev, kot npr. pripravljanje programa neke naloge, izvrševanje naloge, nabava materiala, vodenje razgovorov, sklepanje pogodb in podobno.

PERT dogodek se dogodi ali pa je planiran, da se bo zgodil v odrejenem času in zaradi tega nima časovnega trajanja. Tak dogodek je npr. začetek dela na enem proizvodu, konec pogovorov itd. Tak dogodek dobi svojo številko, dejavnost pa dobi oznako začetnega in končnega dogodka. Npr. dejavnost 3—5 označuje, da se puščica te dejavnosti prične pri dogodku 3 in konča pri dogodku 5, kar je obenem začetni in končni dogodek dejavnosti. Vsak dogodek v PERT mreži je lahko začetni za več dejavnosti, ne samo za eno, in analogno temu je lahko tudi končni dogodek za več dejavnosti.

Dogodek, pri katerem se mreža prične, imenujemo začetni dogodek mreže, medtem ko se ta, pri katerem se mreža končuje, imenuje končni dogodek mreže. Lahko pa se dogodi, da ima mreža več končnih dogodkov.

Snop dejavnosti v PERT mreži tvori pot, ki se začne pri začetnem dogodku mreže in vodi do katerega koli dogodka v mreži. Na sliki 4 so za primer prikazane tri različne poti s črtkanimi linijami z oznako 1, 2 in 3.



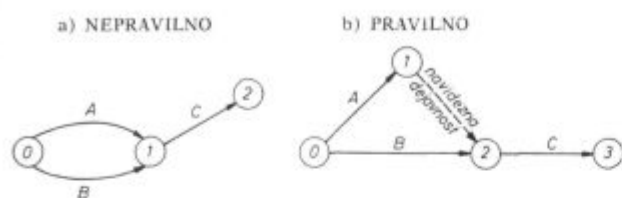
Slika 4
Poti od začetnega do končnega dogodka

Zelo važno je, da si zapomnimo, da ne more in ne sme obstajati nobena pot, ki bi privedla nazaj do enega izmed prejšnjih dogodkov. Da bi se izognili napakam, moramo brezpogojno izpolniti štiri osnovna pravila PERT tehnike:

1. v PERT mreži morajo biti prikazani vsi potrebni dogodki in vse dejavnosti;
2. niti ena dejavnost se ne more začeti, dokler se ni zgodil njen začetni dogodek;
3. niti en dogodek se ne more zgoditi, dokler niso dovršene vse dejavnosti, ki vodijo k njemu;
4. vsak dogodek se lahko zgodi samo enkrat.

V PERT mreži mnogo dejavnosti poteka v istem času. To so simultane dejavnosti, ki so med seboj neodvisne in ne vplivajo druga na drugo v času izvrševanja. Prav tako dejavnosti, ki so povezane v seriji preko enega in istega dogodka, ne vplivajo na trajanje dejavnosti.

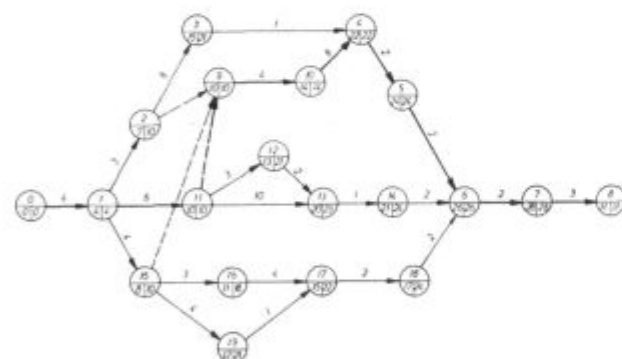
Ko smo omenili, da dejavnost v PERT mreži pomeni vse, kar zahteva določen čas in sredstva za izvršitev, moramo pripomniti, da včasih prikazujemo tudi tako imenovane navidezne dejavnosti. Za navidezno dejavnost ni potreben čas, moramo pa jo prikazati, če v mreži med dvema dogodkoma potekata dve dejavnosti, ki ju moramo posebej obravnavati in za kateri moramo prikazati dve poti. Poglejmo tak primer na sliki 5:



Slika 5
Navidezna dejavnost

Med dogodkoma 0 in 1 moramo opraviti dve različni dejavnosti A in B. Če bi prikazali ti dve dejavnosti tako, kakor kaže slika 5 a, potem poti A in B ne bi bili določeni in tudi izračun časov ne bi bil pravilen. Zato moramo v takem primeru narisati mrežo tako, kakor prikazuje slika 5 b. V tem primeru je dejavnost med dogodkoma 1 in 2 le navidezna in zanjo ne potrebujemo nobenega časa, jasno pa kaže, da dogodek 2 ne more nastopiti, oz. da se dejavnost C ne more začeti, preden nista izvršeni obe dejavnosti A in B.

Primer PERT mreže z 20 dogodki je prikazan na sliki 6 samo za ilustracijo, za razumevanje vseh oznak pa potrebujemo še razlago naslednjih točk tega poglavja.



Slika 6
PERT mreža za projekt z 20 dogodki

Pri dobrem planiranju moramo paziti tudi na preglednost mrež. Zelo veliki projekti bi s prikazovanjem vseh podrobnosti v PERT mreži postali tako nepregledni, da bi bile mreže za kontrolo poteka praktično neuporabne. Zato se tudi pri PERT sistemu poslužujemo delitve na grobo in fino planiranje. V grobem planiranju prikažemo kot okvirni plan PERT mrežo z glavnimi fazami projekta. Vsaka faza, ki je prikazana kot dejavnost med začetnim in končnim dogodkom te faze, je lahko pri finem planiranju prikazana s posebno PERT mre-

žo, ki obravnava podrobnejše dejavnosti. Začetni in končni dogodek te celotne mreže prikazujeta začetni in končni dogodek pripadajoče dejavnosti v glavnem planu oziroma eno od glavnih faz celotnega projekta.

2.2 — Določevanje časov v PERT mreži

Ko so vse dejavnosti in vsi dogodki vneseni v mrežo, je potrebno določiti trajanja posameznih dejavnosti in čase posameznih dogodkov. Pri planiranju po PERT sistemu uporabljamo kot enoto trajanja največkrat 1 teden in računamo z deli tedna, kar pa ni obvezno in je prav tako uporabna včasih pa prikladnejša enota tudi dan, izmena in podobno.

Pri določenih delih je včasih zelo težko določiti točen čas trajanja posamezne faze dela, in to iz različnih razlogov: izdelava proizvodov, ki so prvič v proizvodnem programu, sprememba dimenzij, menjanje tehnologije, nesigurnost normativov itd. V PERT sistemu je ta problem rešen na ta način, da se za vsako dejavnost določijo trije časi trajanja, in to:

- najverjetnejši čas, označen s črko m,
- optimistični čas, označen s črko a,
- pesimistični čas, označen s črko b.

Najverjetnejši čas predstavlja časovno trajanje neke dejavnosti, ki je v praksi najverjetnejše.

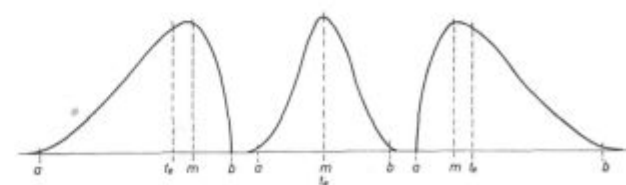
Optimistični čas predstavlja najkrajše trajanje neke dejavnosti, ki se v praksi lahko doseže v izredno ugodnih okolnostih in kjer ne bi računali s kakšnimi težavami v proizvodnji.

Pesimistični čas predstavlja najdaljše trajanje neke dejavnosti, ki poteka pod izredno neugodnimi okolnostmi in je verjetnost takšnega dogodka 1 odstotek. Seveda pri tem ni mišljeno, da se upoštevajo elementarne nesreče, temveč so mišljene razne nevesčnosti okoli procesa, dela, napake v materialu, netočni načrti glede na to, da se prvič dela določen proizvod, lom ali kvar strojev itd.

Časi a, m in b predstavljajo le ocenitev časov dejavnosti, s pomočjo katerih določimo pričakovani čas dejavnosti t_e , katerega potem uporabljamo pri izračunih rokov v PERT mreži. Pričakovani čas določimo z upoštevanjem porazdelitve verjetnosti takole:

$$t_e = \frac{a + 4m + b}{6}$$

Pomen vseh do sedaj omenjenih časov bi si lahko na osnovi znanih statističnih porazdelitev predstavljali po shemi na sliki 7, pri čemer je t_e



Slika 7
Ocene časov a, m, b, t_e

tisti čas, pri katerem je verjetnost, da bo čas dogodka krajši, enaka verjetnosti, da bo čas dogodka daljši (Verjetnost 50 % : 50 %.) V primeru normalne porazdelitve verjetnosti sta čas m in t_e enaka.

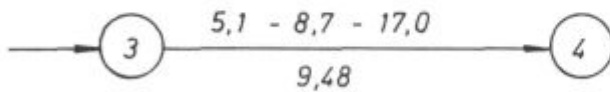
Vzemimo za primer, da smo po različnih informacijah za dejavnost 3—4 na sliki 4 ugotovili

optimistični čas $a = 5,1$ tedna,
 najverjetnejši čas $m = 8,7$ tedna,
 pesimistični čas $b = 17,0$ tedna.

Pričakovani čas t_e je torej:

$$t_e = \frac{a + 4m + b}{6} = \frac{5,1 + 4 \times 8,7 + 17,0}{6} = 9,48 \text{ tedna.}$$

Te podatke lahko vpišemo k dejavnosti v PERT mrežo, kakor kaže slika 8.

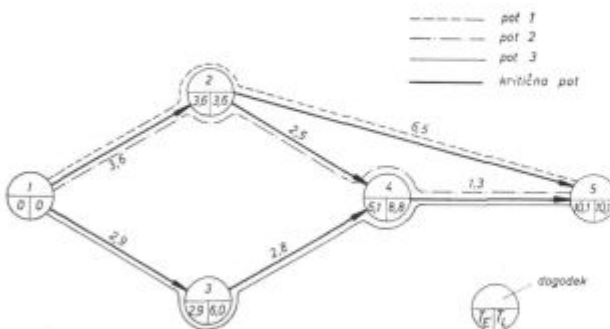


Slika 8
Vpis časov k dejavnosti v PERT mreži

V praksi srečujemo tudi tako imenovane »nula aktivnosti«, če za določeno dejavnost praktično ne potrebujemo časa, ki bi bil upoštevanja vreden. Ta primer nastane tedaj, če se neki dogodek zgodi takoj za drugim dogodkom praktično brez časovnega razmaka.

Vzemimo za primer, da mehansko obdelujemo več kosov, medtem pa moramo določena dva kosa odložiti v priročno skladišče, ker ju bomo potrebovali v eni od kasnejših dejavnosti. Vskladiščenje je v tem primeru dejavnost, ki jo moramo upoštevati in v PERT mreži nujno prikazati, praktično pa za to delo ni potreben čas. Drug tak primer nula dejavnosti je, če vžgemo motor in avto takoj odpelje, ni pa praktično nobenega trajanja. Dejavnost kot tako pa moramo upoštevati, ker avto ne more »začeti« peljati, dokler nismo »končali« vžiganja.

Kot je rajvidno iz slike 4, lahko različni dogodki na različne načine vplivajo na poti znotraj PERT mreže in tako nastaja niz poti, ki vodijo od



Slika 9
Primer mreže s 5 dogodki

začetnega dogodka mreže do katerega koli znotraj mreže. Ena od osnovnih nalog PERT mreže je ta, da se ugotovi, koliko časa je potrebno, da se doseže kakršen koli dogodek znotraj mreže ali pa končni dogodek v njej.

To je zelo lahko ugotoviti. Predpostavimo, da imamo mrežo kot na slik 9, kjer so že vneseni časi t_e za vsako dejavnost in da se pojavlja vprašanje, koliko časa je potrebno, da se doseže dogodek št. 5.

Pravzaprav je potrebno odrediti pot in nato sešteti čase t_e vseh dejavnosti, ki se na tej poti nahajajo. Na sliki 9 so prikazane tri možne poti, po katerih se doseže dogodek 5.

Potrebni časi za vse tri poti so:

$$\text{Pot 1} = 3,6 + 6,5 = 10,1$$

$$\text{Pot 2} = 3,6 + 2,5 + 1,3 = 7,4$$

$$\text{Pot 3} = 2,9 + 2,8 + 1,3 = 7,0$$

Definicija PERT smatra, da se noben dogodek ni zgodil, če niso vse dejavnosti, ki peljejo k njemu, zaključene, in tako se tudi v našem primeru dogodek 5 ne bo zgodil, dokler se dejavnosti 4—5 in 2—5 ne izvršita. Z druge strani dejavnosti 4—5 in 2—5 ne bosta končani, v kolikor se ne zgodita dogodka 4 in 2, ki se pa ne moreta zgoditi, če se ne končajo dejavnosti 1—2, 2—4 in 3—4. Če želimo vedeti, koliko časa je potrebno, da se zgodi dogodek 5, potem moramo vzeti čas najdaljše poti skozi mrežo dogodkov. V našem primeru je to pot 1.

Čas trajanja najdaljše poti od začetnega dogodka do nekega dogodka znotraj mreže dobimo na ta način, da seštevamo pričakovane čase vseh dejavnosti, ki ležijo na tej poti. Označimo ga s T_E , vpišemo pa ga v spodnjo levo četrtinko kroga pri vsakem dogodku. T_E je najkrajši možni čas ali termin nekega dogodka, nekateri pa ga imenujejo tudi kumulativni pričakovani čas. Kumulativni pričakovani čas T_E je torej največja vsota vseh t_e vrednosti od začetnega do obravnavanega dogodka v mreži, ali preprosto vsota časov t_e najdaljše poti.

Praktično računanje pri iskanju T_E časa za kateri koli dogodek si olajšamo s tabelo 1.

Tabela 1: Izračun časov za mrežo na sliki 9

Dejavnost		t_e	Σt_e	T_E	Pot
začetni dogodek	končni dogodek				
1	2	3,6	3,6	3,6	1—2
1	3	2,9	2,9	2,9	1—3
2	4	2,5	6,1	6,1	1—2—4*
3	4	2,8	5,7	6,1	1—3—4
2	5	6,5	10,1	10,1	1—2—5*
4	5	1,3	7,4	10,1	1—2—4—5

Opomba: *označuje pot do navedenega končnega dogodka z najdaljšim časom.

Seveda se v tabeli začne z začetnim dogodkom mreže in se zato najprej vpiše dejavnost 1—2 ter v 3. kolni tej dejavnosti pripadajoči čas t_e . Ker se v četrti koloni vpišuje izračunana vsota vseh t_e do končnega dogodka obravnavane dejavnosti, je v primeru prve dejavnosti čas T_E enak času t_e . Enako postopamo pri dejavnosti 1—3.

V tretji horizontali tabele je vpisana dejavnost 2—4, kjer znaša $t_e = 2,5$ in je tako izračunana vrednost vrste vseh t_e od začetnega dogodka do dogodka 4, kar znaša $3,6 + 2,5 = 6,1$, to pa pripada poti 1—2—4. Analogno je izračunan podatek za pot 1—3—4. S komparacijo podatkov poti 1—2—4 in 1—3—4 se konstatira, da je pot 1—2—4 daljša in zato na koncu to pot zaznamujemo z zvezdico. Izhajajoč iz vsega tega je to T_E za dogodek 4 in ta čas vpišemo v 5. koloni.

Do dogodka 5 vodi najdaljša pot 1—2—5, za katero smo ugotovili $T_E = 10,1$. Z dejavnostjo 4—5 bi izračunali za dogodek 5 čas 7,4, kar pa ni najkrajši možni čas za dogodek 5, ker je druga pot daljša in jo moramo zato upoštevati. Čas T_E za dogodek 5 je torej 10,1. Čas t_e vsake dejavnosti prištevamo že ugotovljenemu času T_E začetnega dogodka iste dejavnosti.

Pot, ki ima najdaljše trajanje med začetnim in končnim dogodkom mreže, imenujemo kritično pot. Torej je v primeru sl. 9 izračunana v tabeli sl. 1 kritična pot 1—2—5, njeno trajanje pa znaša 10,1 ter je ta vrednost torej T_E končnega dogodka mreže.

Vsak dogodek v PERT mreži ima svojo skrajno časovno mejo ali najkasnejši dopustni termin, T_L , ki še omogoča izpolnitev roka, katerega smo z upoštevanjem pričakovanih časov na kritični poti izračunali za končni dogodek mreže. Vsaka prekoračitev termina T_L kateregakoli dogodka v mreži povzroča zakasnitev termina končnega dogodka. V tem je bistvo učinkovitosti kontrole poteka dogodkov s PERT mrežo. Kadarkoli pri nekem dogodku ugotovimo prekoračitev termina T_L , je to opozorilo, da celoten projekt ne bo končan v predvidenem času in moramo zato v naslednjih fazah zamujeno nadoknaditi.

Vsak dogodek v PERT mreži je tako s časom T_E in T_L zelo važna in jasno definirana kontrolna točka. Uporaba PERT mreže pri kontroli poteka dejavnosti nas na vsakem »koraku« oz. v vsaki fazi opozarja na termine z ozirom na začetni dogodek — na osnovi T_E angažiramo ali izbiramo in razporejamo rezervacijo kapacitet — in enako z ozirom na termin končnega dogodka mreže, katerega lahko le na ta način z določeno gotovostjo izpolnimo.

Poglejmo si izračunavanje časov T_E in T_L ter ugotavljanje kritične poti nekoliko podrobneje:

Na sliki 9 je prikazana mreža, za katero smo v tabeli 1 izračunali čase T_E posameznih dogodkov. Čas T_E končnega dogodka 5 je bil 10,1 tedna. Če je to termin, ki ustreza našim željam ali potrebam,

potem je tudi T_L končnega dogodka 5 enak 10,1 tedna in ta čas vpišemo v desno spodnjo četrtiniko kroga.

Za dogodek 4 izračunamo T_L tako, da od T_L dogodka 5 odštejemo pričakovani čas t_e dejavnosti 4—5. Torej za dogodek 4 skrajna časovna meja $T_L = 10,1 - 1,3 = 8,8$ tedna. To vrednost T_L vpišemo k dogodku 4. Pri dogodku 4 pomeni $T_E = 6,1$, da se dogodek 4 lahko zgodi najprej 6,1 tedna po začetku celotnega projekta, to je po dogodku 1 s časom $T_E = 0$. Dogodek 4 se mora zgoditi najkasneje 8,8 tednov po začetku projekta, kajti če se bo zgodil pozneje, ne bo dovolj časa za dejavnost 4—5 in projekt ne bo mogel biti zaključen 10,1 teden po začetku projekta. Predpisani ali pričakovani termin bomo v takem primeru zamudili, v kolikor ne bomo nekaj posebnega ukrenili, da bo čas dejavnosti 4—5 lahko krajši (nadure, dodatna delovna sila, več strojev, posebna prednost, izjemni postopek in podobno).

Tako postopamo v vsakem primeru, ko moramo izračunati T_L predhodnega dogodka z upoštevanjem ene same dejavnosti.

Pri izračunu T_L za dogodek 2 pa moramo upoštevati dve dejavnosti 2—5 in 2—4. Z upoštevanjem teh dveh poti bi izračunali:

$$\begin{aligned} & \text{— za pot 2—5} & T_L = 10,1 - 6,5 = 3,6 \\ & \text{— za pot 2—4} & T_L = 8,8 - 2,5 = 6,3 \end{aligned}$$

Premislek, da pridemo od dogodka 2 do končnega dogodka 5 po poteh 2—5 ali 2—4—5 nam seveda takoj pomaga k ugotovitvi skrajne časovne meje dogodka 2, ki mora zagotoviti dovolj časa za dejavnost daljše poti. Za dogodek 2 bi torej $T_L = 6,3$ povzročilo zamudo na poti 2—5 in zato je za dogodek 2 pravilna skrajna časovna meja $T_L = 3,6$ in jo vpišemo v desno spodnjo četrtiniko kroga.

Tako smo spoznali pravilo, da pri izračunavanju časov T_L posameznih dogodkov pri upoštevanju več poti, ki izhajajo iz tega dogodka upoštevamo najmanjši izračunani čas in tega vpišemo k dogodku v mrežo.

Sedaj nam preostaneta še dva dogodka za izračun T_L . Za dogodek 3 je $T_L = 8,8 - 2,8 = 6,0$ in za dogodek 1 je $T_L = 3,6 - 3,6 = 0$. Sedaj lahko s podatki v tabeli 2 za čase T_L končnih dogodkov vsake dejavnosti dopolnimo tabelo 1.

Tabela 2

Dejavnost		T_L za končni dogodek	Pot
začetni dogodek	končni dogodek		
1	2	3,6	1—2
1	3	6,0	1—3
2	4	8,8	1—2—4
3	4	8,8	1—3—4
2	5	10,1	1—2—5
4	5	10,1	1—2—4—5 (1—3—4—5)

predvsem za kasnejši termin dejavnosti. To bo najbolj razumljivo na primeru: Vzemimo, da smo dejavnost 1—3 končali šele 6,0 tednov po začetnem dogodku. S tem smo seveda že porabili tudi vso zračnost dejavnosti 3—4 in 4—5, ki s tem postane kritični in smo jih prisiljeni izvajati s skrajnimi roki. Zato pa moramo imeti vsaj za ta termin zagotovljene potrebne kapacitete.

Omenili smo že, da je vrednost T_L končnega dogodka lahko tudi manjša od vrednosti T_E tega dogodka, če je zaključek celotnega dela posebej zahtevan. V takem primeru bodo vse zračnosti dogodkov na kritični poti manjše od nič.

To je znak, da ni dovolj časa, da se dejavnosti, prikazane v mreži, z normalnim delom končajo v zahtevanem roku, zato pa mora vodstvo podvzeti ustrezne ukrepe, ki bodo izvršitev v postavljenem času zagotovili. Praktična rešitev takega primera je v dodatku delovne sile, boljši delitvi dela in selekciji dejavnosti, boljši delitvi kapacitet med kritičnimi in nekritičnimi dejavnostmi, izkoriščanju prostih kapacitet, večizmenskem delu in po-

dobno. Lahko morda delo sploh drugače organiziramo in sestavimo morda boljši mrežni plan.

Ni pa priporočljivo takih problemov reševati z zmanjševanjem ocenjenih časov (a, m, b), če ni taka sprememba res opravičena, ker bi s tem dosegli le skrajšanje na papirju, računali pa bi z nerealnimi časi, prekoračevali termine ter rušili celoten plan.

2.3 — »Job-lista«

Terminski plan, kakršen je prikazan na sliki 10, je zelo primeren za vodenje in kontrolo poteka naloge, planirane po PERT metodi. Tak grafičen prikaz je zelo priporočljiv in se uporablja posebno pri planih z manjšim številom dejavnosti, ko celotno analizo izvajamo grafično in računsko brez posebnih pripomočkov.

Včasih, posebno pa pri obdelavi PERT programa z računalnikom, se izdelata tako imenovana »job-lista« ali preglednica dejavnosti s termini, kakršno za mrežni plan na sliki 6 z 20 dogodki prikazuje tabela 3.

Tabela 3: »Job-lista« dejavnosti za mrežni plan na sliki 6

Dejavnost	Trajanje tednov	Najhitrejši možni		Najkasnejši dopustni		Zračnost	
		začetek	konec	začetek	konec	celotna	prosta
0— 1	4	0	4	0	4	0	0
1— 2	3	4	7	7	10	3	0
1—11	6	4	10	4	10	0	0
1—15	4	4	8	6	10	2	0
2— 3	8	7	15	13	21	6	0
3— 4	1	15	16	21	22	6	0
9—10	4	10	14	10	14	0	0
11—12	3	10	13	18	21	8	0
11—13	10	10	20	13	23	3	0
12—13	2	13	15	21	23	8	5
15—16	3	8	11	15	18	7	0
16—17	4	11	15	18	22	7	0
15—19	8	8	17	17	21	9	0
19—17	1	12	13	21	22	9	2
17—18	2	15	17	22	24	7	0
18— 6	2	17	19	24	26	7	7
13—14	1	20	21	23	24	3	0
14— 6	2	21	23	24	26	3	3
10— 4	8	14	22	14	22	0	0
4— 5	2	22	24	22	24	0	0
5— 6	2	24	26	24	26	0	0
6— 7	2	26	28	26	28	0	0
7— 8	3	28	31	28	31	0	0

Seveda lahko tudi tako »job-listo« iz protokola računalnika prikažemo grafično v obliki terminskega plana na enak način, kakor na sliki 10, ker imamo v tabeli 3 vse potrebne podatke.

Vse dejavnosti, ki imajo v tabeli 3 zračnost 0, ležijo na kritični poti, kar vidimo tudi na sliki 6.

Pri zračnosti v tabeli 3 ločimo celotno in prosto zračnost.

Celotna zračnost predstavlja prosti čas v primeru, da se vse predhodne dejavnosti začnejo z najkrajšim možnim terminom, vse sledeče dejavnosti pa z najkasnejšim dopustnim terminom.

Prosta zračnost predstavlja prosti čas v primeru, da se vse predhodne in vse sledeče dejavnosti začnejo z najkrajšim možnim terminom.

2.4 Varianca dejavnosti in verjetnost posameznih dogodkov

Pri določevanju pričakovanih časov v PERT mreži smo se poslužili poleg najverjetnejšega časa še optimistične in pesimistične ocene časov.

Čim večja je razlika med optimistično in pesimistično oceno, tem večja je negotovost pričakovanega časa. To negotovost karakterizira varianca, poznan pojem iz metod matematične statistike. Če je varianca velika, je pričakovani čas za izvršitev dejavnosti vezan na veliko negotovost, če pa je varianca majhna, je ocena časa za izvršitev dejavnosti precej natančna — pesimistična in optimistična ocena se malo razlikujeta. Za dejavnosti v PERT mreži izračunamo varianco

$$\sigma^2 = \left(\frac{b-a}{6} \right)^2$$

S pomočjo varianc za dejavnosti na kritični poti lahko v slučaju posebej zahtevanih terminov (T_s) za izvršitev celotnega projekta izračunamo verjetnostni faktor (Z) in s pomočjo tabele 4 določimo verjetnost (P_R) realiziranja zahtevanega roka.

2.5 — Pregled glavnih pojmov in standardnih oznak, uporabljenih pri PERT metodi in njihov pomen

Dogodek — predstavlja začetek ali konec neke dejavnosti in zanj ni potreben niti čas niti poraba sredstev.

Dejavnost — pomeni vse, kar zahteva določen čas in sredstva za izvršitev. Dejavnost je omejena z začetnim in končnim dogodkom.

Navidezna dejavnost — v mreži povezuje dva dogodka, a za njeno izvršitev dejansko ni potreben čas.

a — optimistična ocena časa ali najkrajše trajanje dejavnosti.

m — najverjetnejša ocena časa ali najverjetnejše trajanje dejavnosti.

b — pesimistična ocena časa ali najdaljše trajanje dejavnosti.

t_e — pričakovani čas dejavnosti, ki ga izračunamo iz ocenjenih časov a , m in b .

$$t_e = \frac{a + 4m + b}{6}$$

σ^2 — varianca ali mera negotovosti posamezne dejavnosti.

$$\sigma^2 = \left(\frac{b-a}{6} \right)^2$$

T_E — najkrajši možni termin za neki dogodek ali kumulativni pričakovani čas, ki ga dobimo kot vsoto pričakovanih časov t_e za najdaljšo pot od začetnega dogodka mreže do tega dogodka.

T_L — najkasnejši dopustni termin ali skrajna časovna meja nekega dogodka z ozirom na končni dogodek mreže. Dobimo ga z odštevanjem pričakovanih časov t_e od termina končnega dogodka v celotni mreži. Če po več poteh izračunamo več vrednosti T_L za neki dogodek, potem upoštevamo samo najmanjšo vrednost.

T_s — predpisan, želen ali kakorkoli posebej zahtevan termin končnega dogodka celotne mreže ali nekega vmesnega kontrolnega dogodka v mreži.

Zračnost ali časovna rezerva je razlika med najkasnejšim dopustnim in najkrajšim možnim terminom nekega dogodka ($T_L - T_E$). Za dogodke na kritični poti je zračnost najmanjša, večinoma enaka nič, lahko je pa tudi negativna v primeru predpisanega končnega termina. Kritična pot povezuje dogodke z najmanjšo ali najbolj negativno zračnostjo.

Z — faktor verjetnosti.

$$Z = \frac{T_s - T_E}{\sqrt{\sum \sigma_{TE}^2}}$$

V imenovalcu je kvadratni koren vsote varianc vseh tistih dejavnosti, ki smo jih uporabili za izračun termina T_E obravnavanega dogodka.

P_R — verjetnost, ki jo določimo s pomočjo izračunanega faktorja Z iz tabele 4.

Tabela 4: za določanje verjetnosti

Z	P _z	Z	P _z
0,0	0,5000	- 3	0,0013
0,1	0,5398	- 2,9	0,0019
0,2	0,5793	- 2,8	0,0026
0,3	0,6179	- 2,7	0,0035
0,4	0,6554	- 2,6	0,0047
0,5	0,6915	- 2,5	0,0062
0,6	0,7257	- 2,4	0,0082
0,7	0,7580	- 2,3	0,0107
0,8	0,7881	- 2,2	0,0139
0,9	0,8159	- 2,1	0,0179
1,0	0,8413	- 2,0	0,0228
1,1	0,8643	- 1,9	0,0287
1,2	0,8849	- 1,8	0,0359
1,3	0,9032	- 1,7	0,0446
1,4	0,9192	- 1,6	0,0548
1,5	0,9332	- 1,5	0,0668
1,6	0,9452	- 1,4	0,0808
1,7	0,9554	- 1,3	0,0968
1,8	0,9641	- 1,2	0,1151
1,9	0,9713	- 1,1	0,1357
2,0	0,9772	- 1,0	0,1587
2,1	0,9821	- 0,9	0,1841
2,2	0,9861	- 0,8	0,2119
2,3	0,9893	- 0,7	0,2420
2,4	0,9918	- 0,6	0,2743
2,5	0,9938	- 0,5	0,3085
2,6	0,9953	- 0,4	0,3446
2,7	0,9965	- 0,3	0,3821
2,8	0,9974	- 0,2	0,4207
2,9	0,9981	- 0,1	0,4602
3,0	0,9987	- 0,0	0,5000

3. METODI PERT IN CPM, NJUN RAZVOJ IN PRIMERJAVA

Med metodama PERT in CPM ni bistvenih razlik. Tudi namen obeh je praktično isti. PERT metodo so razvili v ZDA v glavnem za potrebe vojne industrije in za vodenje projektov, potem pa se je njena uporaba razširila ob malenkostnih modifikacijah še na področje civilne državne in privatne industrije.

Skoraj istočasno in popolnoma neodvisno sta firmi Remington Rand in Du Pont de Nemours Co. razvili CPM metodo.

Kljub tej popolni neodvisnosti v razvoju je zasnova obeh metod enaka, ker je bila osnovna ideja ista.

Obe metodi naj bi

- omogočili pregled nad časovnim potekom in medsebojno usklajenostjo posameznih dejavstev v okviru nekega projekta,

- odkrivali kritična mesta, od katerih je odvisno doseganje končnega cilja,

- dajali možnost izdelave alternativnih planov in objektivno osnovo za odločanje o njihovi uporabnosti,

- odkrivali negotovosti pri posameznih fazah dela in jakost teh vplivov na zanesljivost izvedbe celotnega projekta v določenem času.

Kasneje se je uporabnost obeh metod razširila na področje problematike stroškov in zasedanja kapacitet.

Ena od prednosti, ki jih imata metodi PERT in CPM v primerjavi s klasičnimi metodami planiranja, je v tem, da je mogoče analizo strukture projekta obravnavati ločeno od analize časov, končno pa oboje, obenem s stroški in zasedanjem kapacitet kompleksno prikazati.

Analizo strukture projekta dobimo pri PERT in pri CPM metodi v obliki mrežnega plana, ki se le v načinu prikazovanja nekoliko razlikuje.

Obe metodi se razlikujeta v analizi časov, v postopku in nekoliko tudi v terminologiji.

CPM metoda je v bistvu bolj orientirana na dejavnosti, PERT metoda pa bolj na dogodke. Bistvenih razlik med obema metodama ni. V glavnem gre le za dve varianti istega postopka, zato se razlika med njima vse bolj izgublja in tudi podrobnejše obravnavanje razlik med tema metodama nima praktičnega pomena.

Prvotna koncepcija PERT in CPM metode je bila usmerjena predvsem na planiranje logičnega zaporedja dejavnosti in na izračunavanje časovnih terminov. V zadnjem času dobivajo v tehniki mrežnega planiranja vedno večji pomen še drugi faktorji planiranja — predvsem stroški, kapacitete, delovna sila. Obravnavanje odnosov med stroški in časom ter obravnavanje direktnih stroškov dejavnosti predstavlja pri mrežnem planiranju zelo velik in pomemben napredek.

Ugotavljanje kritične poti in izračunane zračnosti predstavljajo solidno osnovo za optimalno razporejanje stroškov, angažiranosti kapacitet in delovne sile, tako da so obremenitve čimbolj enakomerne in s tem posredno stroški najmanjši.

Take metode planiranja so pridobile izredno pomembnost v sistemu najrazličnejših kooperacijskih dejavnosti v proizvodnji, pri investiranju in pri raziskovalno razvojnih projektih. V zadnjem času so se močno uveljavile tudi v šolstvu pri programiranju študija in v industriji pri planiranju kadrov.

Literatura

1. Lockyer K. G.: Introduction to Critical Path Analysis, Pitman — London 1967.
2. Programmierte Einführung in PERT — R. Oldenbourg Verlag München — Wien 1969.
3. Lockyer K. G.: Critical Path Analysis — Seminar, practical exercises, British Productivity Council, London.
4. Critical Path Analysis, 18 Case histories, British Productivity Council, London.
5. Egert H.: Netzplantechnik — eine neue Planungsmethode, Maschinenmarkt 1968, 74, št. 16, str. 1—4 Vogel-Verlag Würzburg.
6. Jože Segel — Diplomsko delo — Železarna Ravne.
7. Jože Koželnik — Diplomsko delo — Železarna Ravne.
8. Ciril Zevnik — Diplomsko delo — Železarna Ravne.
9. Jože Pšeničnik — Osvajanje orodij za valjanje vijakov — Interni elaborat raziskovalne naloge P-6703 c — Železarna Ravne.
10. Orožen P.: Industrijsko podjetje z industrijsko miselnostjo, Koroški fužinar 17 (1967) 1, str. 22—27.
11. Vili A., Skripta Zavoda za unapredjivanje produktivnosti rada, Zagreb.
12. Teodorović A.: PERT i CPM — novi instrumenti za uskladjivanje složenih radnih tokova i operacija, Automatizacija poslovanja, Beograd 1963, 1/12, str. 1—15.
13. Battersby A.: Network Analysis for Planning and Scheduling, Macmillan & Co. Ltd., London.
14. Miller R. W.: Schedule, Cost and Profit Control with PERT McGraw Hill Book Co. Inc. New York, London etc.
15. Schmitt H. L.: Netzwerkplanung als umfassende Planungs- und Kontrollmethode in der Eisen und Metall schaffenden und verarbeitenden Industrie, Bänder Bleche Röhre, Düsseldorf, 9 (1968) št. 2.
16. Schmidt J.: Methodik der Praktischen Verfahrenstechnik, Krausskops-Verlag.

ZUSAMMENFASSUNG

Im Artikel wird die Bedeutung der Methoden der Netzplantechnik beim Programmieren, Führen und der Kontrolle verschiedener Aufgaben beschrieben.

Einzelnen werden die Grundlagen der PERT Methode mit der Beschreibung der angewendeten Begriffe, die Berechnung der Zeiten, die Bestimmung der kritischen Wege,

die Ausarbeitung des Terminplans u. s. w. behandelt.

Dieser Artikel stellt mit der Beschreibung der Methode die Grundlage für eine weitere Folge ähnlicher Aufsätze dar, in denen die Anwendung der PERT Methode bei der Führung der Laborarbeiten und der Forschungsaufgaben im Hüttenwerk Ravne beschrieben wird.

SUMMARY

Author describes in the paper the significance of the network analysis for planing in designing, and controlling various processes.

The fundamentals of the PERT method together with description of the used terms, time evaluation, determi-

nation of the critical path, and composing of the time plan are especially treated.

The paper presents by its description of the method the basis for a series of further papers which will describe the use of the PERT method in controlling the lab work and investigations in Ravne Steelworks.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье автор описывает значение сеткового планирования при программировании, руководстве и при контроле различных задач.

Отдельно рассмотрена основа метода PERT с описанием употребляемых понятий, вычисления времени, определения крити-

ческого направления, выработки срочного плана и пр. Статья представляет основание для целой серии новых работ в которых будет описано применение метода PERT при исполнении лабораторных работ и задач в поле исследования металлургического завода Равне.

Odgovorni urednik: Jože Arh, dipl. inž. — Člani: Jože Rodič, dipl. inž., Janez Barborič, dipl. inž., Aleksander Kveder, dipl. inž., Edo Žagar, tehnični urednik.
Tisk: ČP »Gorenjski tisk«, Kranj