

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

METALS ALLOYS TECHNOLOGIES

LETO 28 št. 3 1994



IZDAJAJO SŽ ACRONI JESENICE, METAL RAVNE, JEKLO ŠTORE IN
INŠTITUT ZA KOVINSKE MATERIALE IN TEHNOLOGIJE LJUBLJANA

ISSN 1318-0010

Navodila avtorjem za pripravo člankov za objavo v reviji Kovine, zlitine, tehnologije

V letu 1992 uvajamo nov način tehničnega urejanja in priprave za tisk revije *Kovine, zlitine, tehnologije*. Da bi pocenili tiskarske stroške, skrajšali čas od prejema članka do njegove objave in prepustili avtorju končno odgovornost za morebitne neodkrita tipografske napake, smo se v uredništvu odločili, da izkoristimo možnosti, ki jih danes nudi namizno *založništvo*.

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

- WORDSTAR, verzija 4, 5, 6, 7 za DOS
- WORD za DOS ali WINDOWS
- WORDPERFECT.

Če je besedilo napisano z urejevalnikom besedil: CHI WRITER, naj ga avtor prekonvertira v WORDSTAR DOCUMENT.

Naprošamo avtorje, da pošljejo uredništvu disketo z oznako datoteke in računalniškim izpisom te datoteke na papirju.

Formule naj bodo v datoteki samo naznačene, na papirju pa ročno izpisane.

Vsebina članka

Kako naj članek izgleda vsebinsko, naj si avtorji ogledajo v starih izdajah *Železarskega zbornika*. Vsak članek pa mora vsebovati:

- slovenski in angleški naslovi članka,
- imena ter naslove avtorjev,
- povzetka v angleščini in slovenščini,
- reference, ki naj bodo v besedilu članka označene z zaporednimi številkami, primer¹⁻⁵. Način citiranja članka: avtor, inicialkam naj sledi priimek, naslov članka, ime revije, letnik, strani, leto. Način citiranja knjige: avtor, naslov, založnik in kraj izdaje, leto, po potrebi poglavje ali strani.

Besedilo članka naj bo razdeljeno na razdelke (označene z zaporednimi številkami) in po potrebi še na podrazdelke (označene z decimalno številko, kjer celi del označuje razdelek).

Slike

Vse slike naj bodo na posebnih listih papirja, z jasno označeno številko slike. Slike naj bodo označene z zaporednimi številkami povsod v članku. Originali za vse vrste slik naj bodo ostri in brez šuma. *Risbe* naj bodo narisane s črnim na belem ozadju. Vse oznake in besedila na risbah naj bodo v istem jeziku kot besedilo članka in dovolj velike, da omogočajo pomanjšanje slike na 8 cm. Le izjemoma lahko slika sega čez obe koloni besedila (16,5 cm). *Fotografije* so lahko katerekoli običaj-

ne dimenzije, na svetlečem papirju in z dobrim kontrastom. Mikroskopska in makroskopska povečevanja označite v podpisu na sliki, še bolje pa z vrisanjem ustrezne skale na fotografiji.

Za vsako sliko naj avtor predvidi, kam naj se slika v besedilu članka uvrsti, kjer naj se nahaja ustrezen podnapis z zaporedno številko slike (na primer: "Slika 3 prikazuje...", nikakor pa ne: "Na spodnji sliki vidimo...").

Tabele

Avtor naj se izogiba zapletenih tabel z mnogo podatki, ki bralca ne zanimajo, posebej še, če so isti podatki tudi grafično ponazorjeni. Nad vsako tabelo naj se nahaja zaporedna številka tabele s pojasnilom. Tabele naj bodo povsod v članku označene z zaporednimi številkami.

Pisanje besedil na računalniku

Avtorje naprošamo, da pri pisanju besedil na računalniku upoštevajo naslednja navodila, saj le-ta precej olajšajo naše nadaljnje delo pri pripravi za tisk:

- ne puščajte praznega prostora pred ločili (pikami, vejicami, dvopičji) in za predklepaji oziroma pred zaklepaji,
- puščajte prazen prostor za vsemi ločili (pikami, vejicami, dvopičji) – razen decimalno piko,
- pišite vse naslove in besede z majhnimi črkami (razen velikih začetnic in kratic),
- besedilo naj ne vsebuje deljenih besed na koncu vrstice.

Če avtor pripravlja ilustracije na računalniku, ga naprošamo, da priloži datoteke s slikami na disketo z besedilom članka, s pojasnilom, s katerim programom so narejene.

Krtačni odtis

Krtačni odtis – končna podoba članka – bo poslan avtorju v končno revizijo. Avtorja naprošamo, da čim hitreje opravi korekture in ga pošlje nazaj na uredništvo. Hkrati naprošamo avtorje, da popravljajo samo napake, ki so nastale med stavljenjem članka. Če avtor popravljenega članka ne vrne pravočasno, bo objavljen nepopravljen, kar bo tudi označeno.

Uredništvo

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

METALS ALLOYS TECHNOLOGIES

II-229280

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

Izdajajo (Published by): SŽ ACRONI Jesenice, METAL Ravne, JEKLO Štore in Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana

Izdajanje KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE delno sofinancira:
Ministrstvo za znanost in tehnologijo

UREDNIŠTVO (EDITORIAL STAFF)

Glavni in odgovorni urednik (Editor): Jožef Arh, dipl. ing.

Uredniški odbor (Associate Editors): dr. Aleksander Kveder, dipl. ing., dr. Jože Rodič, dipl. ing.,
prof. dr. Andrej Paulin, dipl. ing., dr. Monika Jenko, dipl. ing., dr. Ferdo Grešovnik, dipl. ing.,
Franc Mlakar, dipl. ing., dr. Karel Kuzman, dipl. ing., Jana Jamar

Tehnični urednik (Production editor): Jana Jamar

Lektorji (Lectors): Cvetka Martinčič, Jana Jamar

Prevodi (Translations): prof. dr. Andrej Paulin, dipl. ing., dr. Nijaz Smajić, dipl. ing. (angleški jezik),
Jožef Arh, dipl. ing. (nemški jezik)

NASLOV UREDNIŠTVA (EDITORIAL ADDRESS): KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE,

ACRONI Jesenice d.o.o., 64270 Jesenice, Slovenija

Telefon: (064) 861-441

Telex: 37219

Telefax: (064) 861-412

Žiro račun: 51530-601-25734

Stack: Majda Kuraš, **Tisk:** Gorenjski tisk, Kranj, **Oblikovanje ovitka:** Ignac Kofol,

Fotografija na naslovnici: Naprava za nitriranje orodij in strojnih delov v pulzirajoči plazmi

Foto: Boris Gaberščik

IZDAJATELJSKI SVET (EDITORIAL ADVISORY BOARD):

Predsednik: prof. dr. Marin Gabrovšek, dipl. ing.; **člani:** dr. Božidar Brudar, dipl. ing.,

prof. dr. Vincenc Čížman, dipl. ing., prof. dr. D. Drobnjak, dipl. ing., prof. dr. Blaženko Koroušič, dipl. ing.,

prof. dr. Ladislav Kosec, dipl. ing., prof. dr. Josip Krajcar, dipl. ing., prof. dr. Alojz Križman, dipl. ing.,

prof. dr. Karel Kuzman, dipl. ing., dr. Aleksander Kveder, dipl. ing., prof. dr. Andrej Paulin, dipl. ing.,

prof. dr. Boris Sicherl, dipl. ing., dr. Nijaz Smajić, dipl. ing., prof. dr. J. Sušnik, dr. Leopold Vehovar, dipl. ing.,

prof. dr. Franc Vodopivec, dipl. ing.

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



Vsebina Contents

44. Posvetovanje o metalurgiji in kovinskih gradivih, Portorož, 1993 - II. del

Musil, Vojko, G. Radonjič:

Smeri razvoja novih materialov na podlagi polimernih mešanic in zlitin 493-495

Topolovec, Ksenija, V. Musil, T. Malavašič:

Raziskave mešanic polietrni termoplastični poliuretan/kopolimer stiren-akrilonitril 496-498

Vižintin, Nada, M. Kovačevič:

Vpliv posameznih komponent v surovinah na lastnosti mas in izdelkov
v keramični industriji 499-501

Breže, Borivoj:

Račun fizikalno-kemijskih količin nitridov $Fe_{2,3}N$ za temperaturi 298 in 843 K 502-505

Emri, I., N. W. Tschoegl:

Determination of Mechanical Spectra from Experimental Responses 506-511

Runovc, Franc:

Computer-Aided Modeling and Simulation of Fabrication Steps
in Semiconductor Processes 512-515

Kejžar, Rajko, B. Kejžar:

Dodajni materiali na osnovi izbranih sintetičnih repromaterialov
z dodatkom alkaljskih oksidov 516-519

Kosec B, T.Kolenko, F. Pavlin:

Temperaturno polje v valjih pri kontinuirnem litju aluminijevih trakov 520-522

Redni program

Leskovšek, V., A. Paulin, T. Kolenko:

Razvoj indukcijsko segrevane laboratorijske peči za toplotno obdelavo
v zvrtnični plasti 525-531

Cajner, Franjo:

Prilog istraživanju svojstava popuštenog martenzita i popuštenog bainita 533-538

Grozdanić, Vladimir:

General Solution of Heating and/or Cooling of Metallurgical Furnace Wall
by Means of Jacobi ϑ_3 Function 539-541

Tehnične novice

Kaker, Henrik:

Napake na valjih za hladno valjanje 543-547

Legat, Franc:

Razvoj jekel za ladijske verige 549-551

Klinar, Milan:

Pregled, uporaba, primerjava in lastnosti v ognju obstojnih materialov,
ki se uporabljajo za obzidavo livnih ponovc v Jeklarni Bela 553-556

44. POSVETOVANJE O METALURGIJI IN KOVINSKIH GRADIVIH

1. POSVETOVANJE O MATERIALIH
6.–8. oktober 1993, Portorož

Zbornik – 2. del

Posvetovanje so organizirali:

Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana
Slovensko društvo za materiale
Slovensko kemijsko društvo: sekciji za keramiko in polimere
Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije

Programski odbor posvetovanja:

A. Križman, TF Univerza v Mariboru; F. Vodopivec, IMT Ljubljana;
L. Kosec, FNT Univerza v Ljubljani; S. Ažman, Acroni Jesenice;
J. Šegel, Metal Ravne; M. Jenko, IMT Ljubljana; D. Kolar, FNT
Univerza v Ljubljani; T. Malavašič, Kemijski inštitut Ljubljana;
J. Gasperič, IJS Ljubljana

Posvetovanje je finančno podprlo
Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije

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

Smeri razvoja novih materialov na podlagi polimernih mešanic in zlitin

Future Trends of New Materials Based on Polymer Blends and Alloys

Musil Vojko, G. Radonjič, Inštitut za tehnologijo, EPF, Maribor

Polimerne mešanice in zlitine sodijo med najpomembnejša področja razvoja novih polimernih materialov. Obravnavani so novi koncepti in inovativne tehnologije priprave polimernih mešanic in zlitin s poudarkom na spinodalni dekompoziciji, uporabi dodatkov, polimernih mešanicah na podlagi tekočih (polimernih) kristalov ter pripravi polimernih mešanic in zlitin z reakcijskim mešanjem.

Ključne besede: novi materiali, polimerne mešanice in zlitine, razvoj

In the development of new polymeric materials polymer blends and alloys are gaining an increasing importance. New concepts and innovative technologies for the preparation of polymer blends and alloys are discussed. Emphasis is given on the spinodal decomposition, the use of the additives, polymer blends containing liquid crystals as well as the preparation of polymer blends and alloys by reactive processing.

Key words: new materials, polymer blends and alloys, development

1. Uvod

Prihodnji tehnično-tehnološki razvoj je v veliki meri odvisen od zagotavljanja ustreznih materialov v smislu visoke obstojnosti in življenjske dobe, kakor tudi določenih specifičnih funkcionalnih karakteristik. Razvoj novih materialov je usmerjen v proizvodnjo materialov z visokimi lastnostmi in visokofunkcionalnimi karakteristikami. Te karakteristike lahko dosežemo v proizvodnji novih keramičnih, kovinskih in polimernih materialov ter njihovih hibridnih proizvodov ali kompozitov. V tem prispevku želimo predstaviti nekatere vidike vpliva tehnološkega razvoja na inovacije proizvodov in tehnoloških procesov na področju polimernih materialov. Omejili se bomo na razvoj novih materialov na podlagi polimernih mešanic in zlitin, ki predstavljajo znaten potencial za oblikovanje visokozahtevni proizvodov za sedanja in nova tržišča. Podatki kažejo, da je obseg tržišča polimernih mešanic in zlitin v svetovnem merilu okoli 800.000 t, medtem ko predvidevajo poprečne letne stopnje rasti njihove porabe na 6-7% do leta 1995 in 4,5-5% v obdobju od leta 1995 do leta 2000¹.

V prispevku obravnavamo nove koncepte in inovativne tehnologije priprave polimernih mešanic in zlitin s poudarkom na spinodalni dekompoziciji, uporabi dodatkov, polimernih mešanicah na podlagi tekočih kristalov ter pripravi polimernih mešanic in zlitin z reakcijskim mešanjem.

2. Novi koncepti in bodoči postopki priprave polimernih mešanic in zlitin

Pred predstavitvijo smeri razvoja novih polimernih materialov na podlagi polimernih mešanic in zlitin bomo opredelili nekatere osnovne pojme in prikazali klasifikacijo teh materialov v okviru tega strokovnega področja.

Polimerne mešanice definiramo kot mešanice kemijsko različnih polimerov in/ali kopolimerov, medtem ko so polimerne zlitine polimerne mešanice z modificiranimi lastnostmi mejnih površin in/ali modificirano morfologijo.

Pomemben je še pojem konstrukcijske (inženirske) polimerne mešanice ter se nanaša na polimerne mešanice in zlitine, ki odražajo lastnosti konstrukcijskih polimerov in/ali vsebujejo konstrukcijski polimer kot najmanj eno od sestavin mešanice.

Polimerne mešanice in zlitine lahko razvrstimo v dve glavni skupini, to je polimerne mešanice visokotonažnih polimerov in konstrukcijske polimerne mešanice. Drugo možnost predstavlja klasifikacija polimernih mešanic in zlitin glede na mešljivost in v tem primeru govorimo o mešljivih, delno mešljivih in nemešljivih polimernih mešanicah.

Čeprav predstavljajo polimerne mešanice in zlitine relativno mlado znanstveno in strokovno področje, je bil njihov razvoj v zadnjih dveh desetletjih skokovit. Obsežno raziskovalno in razvojno delo je podlaga za oblikovanje novih konceptov in bodočih postopkov priprave polimernih mešanic in zlitin z enotnimi, komercialno uporabnimi lastnostmi. Med njimi navajamo posebno:

- spinodalna dekompozicija mešanic,
- študij delno kristalinih sistemov,
- proučevanje ternarnih polimernih mešanic in zlitin,
- uporaba dodatkov v pripravi polimernih mešanic in zlitin,
- uporaba tekočih kristalov in tekočih polimernih kristalov,
- priprava polimernih mešanic in zlitin z reakcijskim mešanjem,
- uporaba polimernih mešanic in zlitin za pripravo penjenih materialov in kompozitov.

Kot smo že omenili v uvodu, bomo v gradivu obravnavali samo nekatere zglede novejših konceptov in bodočih postopkov priprave polimernih mešanic.

3. Spinodalna dekompozicija

Ravnotežno stanje katerekoli mešanice določa prosta energija mešanja ($\Delta G_{meš}$). Če je $\Delta G_{meš}$ negativna pri katerikoli sestavi, bo prišlo vsaj do delnega mešanja in sistem bo delno mešljiv. Da bi bil sistem popolnoma mešljiv, mora biti izpolnjena še ena zahteva pri vseh sestavah mešanice:

$$\left(\frac{\delta^2 \Delta G_{meš}}{\delta \phi^2} \right)_{T, p} > 0$$

kjer sta ϕ katerokoli merilo za koncentracijo in p tlak.

Polimerne mešanice, ki so mešljive pri enih pogojih, lahko postanejo nemešljive in tvorijo več faz pri drugih pogojih. Spremembe npr. temperature, tlaka in strižne napetosti lahko povzročijo ločevanje faz^{2,3}. Kinetika ločevanja faz in morfologija novo nastale polimerne mešanice sta odvisni od obstojnosti homogene mešanice in novih pogojev, kar določa $\Delta G_{meš}$ v odvisnosti od sestave mešanice pri novih pogojih. Če je sestava mešanice pri novih pogojih blizu lokalnega minimuma $\Delta G_{meš}$, je polimerna mešanica v metastabilnem stanju in prišlo bo do ločevanja faz z mehanizmom nukleacije in rasti. Če je v diagramu proste energije sestava mešanice blizu lokalnega maksimuma, je mešanica nestabilna in prišlo bo do spontanega ločevanja faz v procesu, ki je znan kot spinodalna dekompozicija.

V razvoju novih polimernih mešaníc je povečan interes za spinodalno dekompozicijo. Ko polimerne mešanice ulivamo iz skupnega topila, lahko tip topila, koncentracija raztopine, temperatura in metoda ulivanja pomembno vplivajo na njihovo morfologijo in uporabo. Spinodalna dekompozicija vodi k trodimenzionalni kokontinuirni morfologiji, ki je odgovorna za odlične sinergistične lastnosti polimernih mešaníc, kot so na primer kemijska odpornost ali mehanske lastnosti⁴.

4. Uporaba dodatkov

S spreminjanjem deleža posameznih sestavin v polimernih mešaníc lahko sicer pripravimo mešanice s širokim spektrom fizikalnih lastnosti, vendar je za nadaljnjo diverzifikacijo različnih tipov mešaníc pomembna še uporaba dodatkov (aditivov), ki omogočajo pripravo materialov z izboljšanimi predelovalnimi in uporabnimi lastnostmi. V ta namen so pomembni zlasti dodatki kot so mineralna polnila, zaviralci gorljivosti, toplotni in svetlobni stabilizatorji.

S teoretičnega in z aplikativnega vidika so pomembni ternarni sistemi plastomer/elastomer/polnilo. Za zgled navajamo ternarni kompozit polipropilen/elastomer/polnilo. Nizko udarno žilavost izotaktičnega polipropilena pri temperaturi pod T_g lahko izboljšamo z dodatkom od 5 do 20 prostorninskih odstotkov elastomera. Elastomerni vključki delujejo kot koncentradorji napetosti in sprejmejo mehansko energijo brez nadaljevanja rasti makroskopskih razpok. K plastomeru jih dodajamo zaradi zmanjšanja togosti, povečanja udarne žilavosti in odpornosti na lom. Te spremembe lahko delno uskladimo z dodatkom delcev polnil (npr. kalcijev karbonat, kalcijev silikat) ali polnil v obliki kratkih vlaken^{5,6,7}.

V dostopni literaturi je na voljo le malo raziskav o gorljivosti polimernih mešaníc⁸, medtem ko je bistveno več del objavljenih o toplotni in svetlobni degradaciji^{9,10,11}.

Tudi če ne obstajajo kemijske interakcije med sestavinami mešanice, je možno, da je gorljivost mešanice bistveno drugačna kot tista, ki bi jo pričakovali na podlagi principa aditivnosti. Učinkovitost zaviralcev gorljivosti je tudi močno odvisna od morfologije polimerne mešanice. V odvisnosti od sistema je toplotna stabilnost boljša ali slabša glede na tisto, ki bi jo predvidevali na podlagi masnega deleža sestavin mešanice. Obnašanje mešanice je odvisno predvsem od kemijskih lastnosti

polimerov in mehanizmov njihove degradacije. Interakcije med polimeri lahko stabilizirajo bolj nestabilni polimer, ali povečajo degradacijo bolj stabilne sestavine.

5. Polimerne mešanice na podlagi tekočih kristalov

Razvoj na tem področju zajema predvsem dve skupini polimernih mešaníc. Prva skupina se nanaša na polimerne mešanice, ki vsebujejo tekoče kristale nizke molske mase, druga skupina pa na tekoče polimerne kristale (TPK).

V zadnjih letih so raziskave polimernih mešaníc s tekočimi kristali nizke molske mase usmerjene predvsem na termodinamske vidike s poudarkom na faznem ravnotežju in praktični uporabi. Tekoče kristale uporabljajo predvsem kot plastifikatorje za plastomere (npr. p-etoksibenziliden-butilanolin za polistiren), pomembni pa so tudi v optoelektroniki in tehnologiji membran¹².

Tekoče polimerne kristale so sprva uporabljali kot sredstva za izboljšanje sposobnosti predelave in za lastno ojačevanje materialov. Proučevali so mešljivost teh mešaníc, npr. poli(etilen-tereftalata) (PET) / parahidroksibenzojeve kisline (PHB) s poli-(butilen-tereftalatom) (PBT)¹³ in mešanice polistirena oziroma polikarbonata s PET/PHB različnih masnih razmerij¹⁴. Prednost mešanja plastomerov s tekočimi polimernimi kristali temelji na dejstvu, da so pri razteznem tečenju področja tekočih polimernih kristalov orientirana v smeri tečenja, kar znižuje viskoznost taline. Z uporabo takšnih materialov lahko zmanjšamo porabo energije in zmanjšamo degradacijo polimerov, ki so sicer občutljivi na visoke temperature. Oblika, velikost in porazdelitev TPK faze so odvisni od več faktorjev, kot so sestava, predelovalni pogoji, viskoznostno razmerje polimernih sestavin in reološke karakteristike matričnega polimera. Žal pa imajo TPK slabe adhezivne lastnosti glede na polimerno (kontinuirno) fazo, kar povzroča slabšanje mehanskih lastnosti mešaníc.

6. Priprava polimernih mešaníc in zlitin z reakcijskim mešanjem

Reakcijsko mešanje med pripravo in oblikovanjem omogoča izboljševanje kompatibilnosti s kemijskimi reakcijami med sestavinami mešanice ter proizvodnjo polimernih mešaníc s kontrolirano strukturo in morfologijo. Reakcijsko mešanje ne odpira samo novih možnosti za že znane proizvode, temveč omogoča tudi pripravo mešaníc in zlitin, ki jih doslej ni bilo možno gospodarno proizvajati. Razen tega zagotavlja nekaterim enostavnim plastomerom večjo atraktivnost za mešanje.

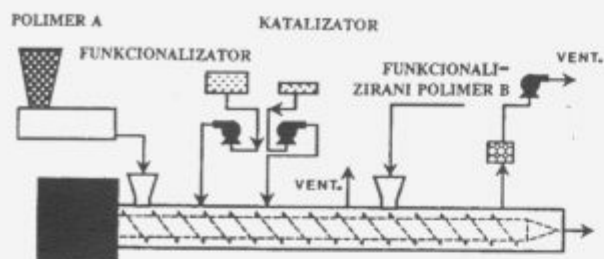
Kompatibilizacijske reakcije v kontinuirni procesni opremi (na primer v ekstruderjih) vključujejo običajno zelo reaktivne funkcionalne skupine, ki so stabilne v predelovalnih okoliščinah. Takšne reakcije morajo biti hitre in nepovratne. V splošnem obstajajo trije načini reakcijske kompatibilizacije:

- uporaba funkcionaliziranih sestavin polimerne mešanice,
- vključitev polimernih kompatibilizatorjev,
- dodatek spojini nizke molske mase.

V prvem primeru nastajajo kompatibilizatorji med reakcijo in imajo segmente, ki so kemijsko identični tistim v nezreagiranih homopolimerih. Poznamo večje število polimernih mešaníc, pripravljenih z reakcijskim mešanjem. Mešanica polipropilena (PP) in poliamida (PA) je zgled nemešljivega sistema. PP odlikujejo dobre mehanske lastnosti, medtem ko sta za PA karakteristični termična in kemijska stabilnost. Z reakcijskim mešanjem lahko pripravimo kompatibilizirano PP/PA mešanico z izboljšanimi lastnostmi¹⁵.

Na **sliki 1** je shematski prikaz reakcijskega ekstrudiranja, ki ga lahko uporabimo za pripravo funkcionaliziranih polimernih mešaníc.

Drugi način je vključitev polimernih kompatibilizatorjev. Gre za polimere s funkcionalnimi skupinami tipa A-C. Z njimi



Slika 1. Shematski prikaz reakcijskega ekstrudiranja¹⁶

Figure 1. Schematic of a sequential functionalization blending operation in extrusion equipment¹⁶

lahko kompatibiliziramo polimera A in B, če je segment C zmožen kemijsko reagirati z B. Večina takšnih mešanic vključuje PA kot eno od komponent in kopolimer z anhidridnimi ali s karboksilnimi funkcionalnimi skupinami kot kompatibilizator¹⁶.

Dodajanje spojin nizke molske mase v polimerno mešanico lahko izboljša kompatibilnost z reakcijami zamreževanja ali cepjenja, kakor tudi z nastankom kopolimerov. Takšne spojine dodajamo v relativno nizkih koncentracijah, kar predstavlja z ekonomskega vidika prednost v primerjavi z uporabo polimernih kompatibilizatorjev.

Pri polimernih mešanicah iz plastomerov in elastomerov je znana tudi t.i. dinamična vulkanizacija, pri kateri se proces zamreževanja nanaša le na elastomerno komponento. Primera uporabe spojin nizke molske mase sta sistema PE/PP¹⁷ in PVC/PE¹⁸.

Potrebno je omeniti, da so nekateri kompatibilizatorji, tako polimerni kot nizkih molskih mas, učinkoviti tudi pri pripravi določenih vrst kompozitov.

Razvoj je realno pričakovati tudi pri računalniško podprtih procesih reakcijske predelave. Reakcijsko ekstrudiranje predstavlja eno najzanimivejših tehnologij, zahteva pa skupne napore kemikov, kemijskih tehnologov in strojnikov. Ekstruderje, ki jih v velikem obsegu uporabljamo v predelavi polimernih materialov, lahko modificiramo v kontinuirne kemijske reaktorje.

7. Zaključek

Mnoge nove polimerne mešanice in zlitine razvijajo z namenom doseči določene fizikalne lastnosti s kombinacijo novih ali že obstoječih polimerov. Ta pot razvoja novih materialov je učinkovita in relativno poceni. Razumevanje fazne separacije mešanic, modifikacija polimernih mešanic in zlitin z dodatki, uporaba tekočih (polimernih) kristalov in raznovrstnih inčih reakcijskega mešanja omogočajo pripravo širokega spektra novih polimernih materialov, pomembnih za sedanja in nova tržišča.

8. Literatura

- ¹ Wark D. T., *SPE ANTEC Tech. Papers*, (1990), 1156–1161.
- ² Paul D. R., Newman S.: *Polymer Blends*, Vol. 1, Academic Press Inc., New York, (1978).
- ³ Paul D. R. et al.: *Polymer Blends v Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 2nd Edition*, John Wiley and Sons, New York, 12, (1988), 399–461.
- ⁴ Utracki L. A.: *Polymer Alloys and Blends*, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, New York, (1990), 45–52.
- ⁵ Pukanszky B., Tudos F., Kolarik J., Lednický F., *Polymer Composites*, 11, (1990), 2, 99–104.
- ⁶ Chiang W. Y., Yang W. D., Pukanszky B., *Polym. Eng. Sci.*, 32, (1992), 10, 641–648.
- ⁷ Musil V., Pregrad B., Žerjal B.: Modifikacija polimerov III. del; *Raziskovalna naloga za MRS Maribor*, Maribor, (1987).
- ⁸ Weil E. D.: *Proceedings of Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, Business Communications Company, Norwalk, (1990).
- ⁹ Mc Neill I. C.: *Thermal Degradation of Polymers in the Presence of Additives v Polymer Yearbook 3*, R. A. Pethrick Ed., Harwood Academic Publishers, New York, (1986), 141–169.
- ¹⁰ Grassie N., *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, 35, (1979), 105–121.
- ¹¹ Olabisi O., Robeson L. M., Shaw M. T.: *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press Inc., San Diego, (1979), 314–316.
- ¹² Dutta D., Fruitwalla H., Kohli A., Weiss R. A., *Polym. Eng. Sci.*, 30, (1990), 17, 1005–1018.
- ¹³ Kimura M., Porter R. S., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 22, (1984), 1697.
- ¹⁴ Zhuang P., Kyu T., White J. L., *SPE ANTEC Tech. Papers*, 34, (1988), 1237.
- ¹⁵ Lamba M., Yu R. X., Lorek S.: *Coreactive Polymer Alloys v Multiphase Polymers: Blends and Ionomers*, L. A. Weiss Ed., American Chemical Society, Washington, (1989), 67–83.
- ¹⁶ Xanthos M., Dagli S. S., *Polym. Eng. Sci.*, 31, (1991), 13, 929–935.
- ¹⁷ Yu D.W., Xanthos M., Gogos C. G., *SPE ANTEC Tech. Papers*, 36, (1990), 1917.
- ¹⁸ Nakamura Y., Watanabe A., Mori K., Tamura K., Miyazaki H., *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Letters*, 25, (1987), 127.

Raziskave mešanic polietrni termoplastični poliuretan/kopolimer stiren-akrilonitril

The Study of Thermoplastic Polyetherurethane/Poly (Styrene-Co-Acrylonitrile) Blends

Topolovec Ksenija, ÖMV-Mapetrol Maribor, Musil V., Inštitut za tehnologijo, EPF Maribor Malavašič T., Kemijski inštitut Ljubljana

Raziskovali smo vpliv etrne funkcionalne skupine v termoplastičnem poliuretanu (TPU) v mešanicah s kopolimerom stiren-akrilonitrila (SAN). Uporabili smo dva tipa polietrnega TPU različnih trdot in dva tipa SAN z različno vsebnostjo akrilonitrila. Z dodajanjem elastomerne komponente TPU k togi matrici SAN smo želeli povečati udarno žilavost polimernega materiala in določiti interakcije ter mešljivost mešanice. Na osnovi pregleda rezultatov meritev konstantnega torzijskega momenta mešanic, termičnih lastnosti, spektroskopskih meritev in opazovanja morfologije smo ugotovili, da je večina preučevanih sistemov mešanic TPU/SAN nemešljivih. Do manjših interakcij med TPU in SAN prihaja le, če je enega polimera precej več v mešanici kot drugega.

Ključne besede: mešanice polimerov, polietrni termoplastični poliuretan, kopolimer stiren-akrilonitril, fizikalne lastnosti, mešljivost

The effect of the ether functional group of the thermoplastic polyetherurethane (TPU) in blends with poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) was investigated. Two types of TPU with different hardness and two types of SAN with different amount of acrylonitrile were used. With adding the elastomeric component to the nonelastic SAN matrix better impact strength of the blends was expected. The interactions and miscibility of TPU/SAN blends were investigated. From the measured steady state torque, thermal properties, spectroscopic measurements and observation of the morphology of the blends it appears that almost all TPU/SAN blends were immiscible. Only if there was much more of one polymer in the blend than the other small interactions between TPU and SAN and partially miscibility of TPU/SAN blends were observed.

Key words: polymerblends, thermoplastic polyetherurethane, poly (styrene-co-acrylonitrile), physical properties, miscibility

1. Uvod

V zadnjih letih se povečuje zanimanje za študij polimernih mešanic s termoplastičnim poliuretanom (TPU). Mešanice TPU s stiren-akrilonitrilom (SAN) predstavljajo značilen primer mešanja elastomerov s termoplasti, s čimer lahko dosežemo zadovoljive lastnosti novega materiala za zmerno ceno.

Raziskovali smo vpliv etrne funkcionalne skupine v TPU v mešanicah s SAN. Uporabili smo dva tipa polietrnega TPU različnih trdot in dva tipa SAN z različno vsebnostjo akrilonitrila. Z dodajanjem elastomerne komponente TPU k togi matrici SAN smo želeli povečati udarno žilavost polimernega materiala in določiti interakcije ter mešljivost mešanice.

2. Eksperimentalno

2.1 Materiali in priprava vzorcev

Za pripravo štirih sistemov mešanic TPU/SAN (TPU-1/SAN-1, TPU-1/SAN-2, TPU-2/SAN-1 in TPU-2/SAN-2) v

celotnem obsegu masnih razmerij smo uporabili naslednje polimerne materiale:

– komercialna polietrni termoplastična poliuretana:

* TPU-1, Elastollan 1180 A, BASF

* TPU-2, Elastollan 1190 A, BASF

– komercialna kopolimera stiren-akrilonitril:

* SAN-1, Luran 388 S, BASF s 34% akrilonitrila

* SAN-2, Luran 368 R, BASF s 24% akrilonitrila

TPU-1 in TPU-2 smo analizirali s ^{13}C in ^1H NMR spektroskopijo in ugotovili, da je trdi segment obeh tipov TPU iz 4,4'-diizocianato-difenilmetana (MDI) in 1,4-butandiola, mehki segment pa iz politetrahidrofurana.

Z elementno analizo¹ je bilo ugotovljeno, da vsebuje SAN-1 32,9% akrilonitrila, SAN-2 pa 23,6% akrilonitrila.

Sisteme mešanic TPU/SAN smo pripravili v talini v Brabenderjevem gnetilniku pri vrtilni frekvenci lopatic 50 min⁻¹, temperaturi 195°C in času 10 min. Po gnetenju smo vzorce

ohladi do sobne temperature in jih zmelili v Brabenderjevem mlinu. Meljave mešanic smo stisnili v plošče debeline 1 mm na laboratorijski stiskalnici Litostroj pri temperaturi 210°C in tlaku 160 bar.

2.2 Metode preiskav

Polimerne mešanice TPU/SAN smo karakterizirali s sodobnimi metodami za določevanje lastnosti polimernih materialov.

Konstantne torzijske momente mešanja smo določili iz diagramov poteka gnetenja v Brabenderjevem gnetilniku.

Termične lastnosti polimernih mešanic smo določili z diferencialno dinamično kalorimetrijo (DSC) na aparaturi DSC 7 Perkin Elmer. Merili smo T_g SAN in ΔC_p v območju T_g SAN. Vzorce smo segrevali od +25°C do +130°C.

Valenčna nihanja značilnih funkcionalnih skupin C=O, N-H in C≡N v mešanicah TPU/SAN smo opazovali na FTIR spektrometru Perkin Elmer pri ločljivosti 4 cm⁻¹, sobni temperaturi in številu ponovitev 15 posnetkov min⁻¹.

Morfologijo mešanic smo opazovali s "scanning" elektronsko mikroskopijo (SEM). Vzorce mešanic TPU/SAN smo ohladili v tekočem dušiku in jih nato prelomili. Polovico vzorcev smo jedkali z metil-etil-ketonom, ki je dobro topilo za SAN. Vzorce smo nato neparili za zlitino Au-Pd in jih posneli.

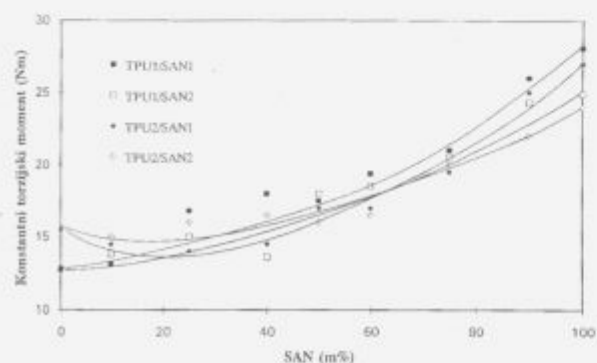
3. Rezultati in diskusija

3.1 Konstantni torzijski momenti mešanja

Torzijski momenti mešanic TPU/SAN so se po 10 min ustalili. S **slike 1** vidimo, da konstantni torzijski momenti vseh štirih sistemov mešanic TPU/SAN z večanjem vsebnosti SAN pretežno parabolno naraščajo. Bolj strmo naraščanje opazimo pri mešanicah TPU-1 oziroma TPU-2 s SAN-1, kot v mešanicah s SAN-2. SAN-1 vsebuje več akrilnitrila kot SAN-2 in povzroča zato večjo viskoznost mešanic SAN-1/TPU-1 oziroma SAN-1/TPU-2. V področju, kjer je kontinuirna faza TPU, se konstantni torzijski momenti mešanic najprej nekoliko znižajo. Pri tem se bolj znižajo pri mešanicah TPU-2 s SAN-1 oziroma s SAN-2, kot pri mešanicah TPU-1 s SAN-1 oziroma s SAN-2. Delna mešljivost lahko zmanjša medfazne napetosti med komponentami v polimeri mešanici, zaradi česar pride do znižanja viskoznosti in s tem zmanjšanja torzijskega momenta mešanic². Sklepamo torej lahko, da je delna mešljivost večja v mešanicah SAN s TPU-2, kot s TPU-1.

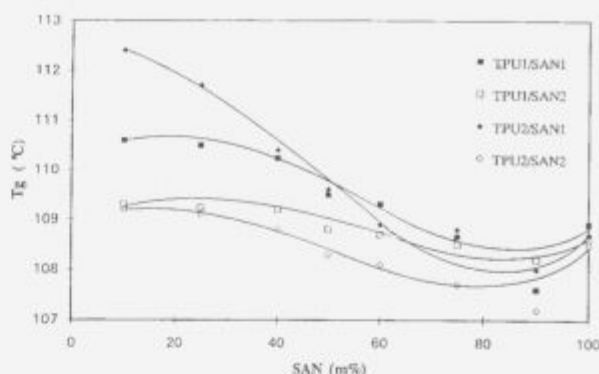
3.2 Termične lastnosti

Rezultati merjenj T_g SAN, ki so prikazani na **sliki 2**, kažejo, da so vrednosti T_g SAN-1 in T_g SAN-2 v mešanicah s TPU



Slika 1: Konstantni torzijski moment mešanic TPU/SAN v odvisnosti od sestave mešanice

Figure 1: Steady state torque as a function of the composition of TPU/SAN blends



Slika 2: T_g SAN v mešanicah TPU/SAN v odvisnosti od sestave mešanice

Figure 2: T_g of SAN as a function of the composition of TPU/SAN blends

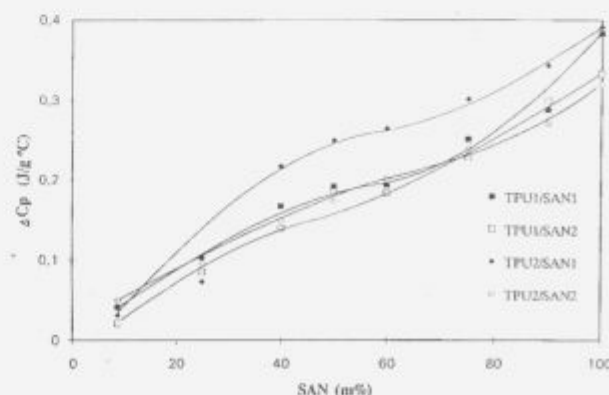
višje, kot sta T_g za čisti SAN-1 oziroma SAN-2, kar ni običajno. Vrednosti T_g SAN z večanjem vsebnosti SAN v mešanicah s TPU padajo s sigmoidalno obliko krivulj. Razpon krivulj je večji pri mešanicah TPU-1 oziroma TPU-2 s SAN-1 ko v mešanicah TPU-1 oziroma TPU-2 s SAN-2. Nižje T_g SAN v mešanicah s TPU od vrednosti T_g za čista SAN-1 oziroma SAN-2 so lahko posledica interakcij med TPU in SAN, zaradi česar lahko pride do nastanka nove fizikalno-kemijske faze okrog TPU³.

Vrednosti ΔC_p v področju T_g SAN z večanjem vsebnosti SAN v vseh štirih sistemih TPU/SAN naraščajo s sigmoidalno obliko krivulj, kot je prikazano na **sliki 3**. Razpon krivulj je pri mešanicah TPU-1/SAN-1 in TPU-2/SAN-1 večji kot pri mešanicah TPU-1/SAN-2 in TPU-2/SAN-2. Naraščanje ΔC_p v področju T_g SAN z večanjem deleža SAN lahko kaže na delno mešljivost med TPU in SAN⁴.

3.3 Spektroskopske meritve

V sistemih mešanic TPU/SAN lahko opazujemo valenčna nihanja prostih C=O, N-H in C≡N skupin ter z vodikovo vezjo vezanih C=O in N-H skupin. Za C=O skupino so značilna valenčna nihanja v območju valovnih števil 1800-1600 cm⁻¹, N-H skupino 3600-3000 cm⁻¹ in za C≡N skupino 2260-2200 cm⁻¹⁽⁵⁻⁹⁾.

Absorpcijski trakovi prostih C=O skupin, ki pripadajo uretanski skupini v TPU, so pri vseh štirih sistemih mešanic TPU/SAN pri 1731 cm⁻¹. Večanje vsebnosti SAN v mešanicah s TPU ne povzroča premikov teh trakov. Absorpcijski trakovi z vodikovo vezjo vezanih C=O skupin so pri mešanicah TPU-1 s



Slika 3: ΔC_p v območju T_g SAN v mešanicah TPU/SAN v odvisnosti od sestave mešanice

Figure 3: ΔC_p in the region of T_g SAN as a function of the composition of TPU/SAN blends

SAN-1 oziroma s SAN-2 pri 1703 cm^{-1} in ne opazimo premika v odvisnosti od vsebnosti SAN v mešanicah. Čisti TPU-2 ima absorpcijski trak vezane C=O skupine pri 1701 cm^{-1} in se pri mešanicah TPU-2 s SAN-1 oziroma s SAN-2 premakne na 1703 cm^{-1} v področju, kjer je kontinuirna faza SAN.

Glavni absorpcijski trakovi vezanih N-H skupin, ki pripadajo uretanskim skupinam v TPU, se nahajajo pri čistem TPU-1 pri 3327 cm^{-1} , pri čistem TPU-2 pa pri 3324 cm^{-1} . Položaji absorpcijskih trakov teh skupin se z večanjem vsebnosti SAN v mešanicah pomikajo k višjim vrednostim valovnega števila. Največji premik opazimo pri mešanicah TPU-1/SAN-1, to je od vrednosti 3327 cm^{-1} , ki velja za čisti TPU-1, do vrednosti 3330 cm^{-1} v področju, kjer je kontinuirna faza SAN-1. Pri mešanicah TPU-2 s SAN-1 oziroma SAN-2 ta premik skoraj ni opazen. Okoli valovnega števila 3400 cm^{-1} smo pri vseh štirih sistemih TPU/SAN opazili manjše absorpcijske trakove, ki pripadajo prostim N-H skupinam. Z nižanjem vsebnosti TPU intenziteta absorpcijskih trakov vezanih in prostih N-H skupin pri vseh štirih sistemih TPU/SAN pada, tako da so trakovi prostih N-H skupin komaj vidni. Pri vseh masnih razmerjih mešanic TPU/SAN lahko opazimo absorpcijske trakove C=N skupin pri 3327 cm^{-1} . Premika teh skupin nismo opazili.

Premiki značilnih skupin mešanic polimerov kažejo na manjše interakcije med komponentami mešanice. Pri preučevanih mešanicah TPU/SAN so ti premiki premajhni, da bi lahko interakcije natančneje opredelili. Opazimo pa lahko, da je premik absorpcijskega traku C=O skupin manj izrazit kot premik N-H skupin. Akceptorji protonov se običajno manj premaknejo kot protoni, ki so vezani na donor⁸.

3.4 Morfologija

Na SEM posnetkih čistih TPU-1 in TPU-2 lahko opazimo dvofazno strukturo obeh termoplastičnih elastomerov, za katere je značilna struktura iz mehkih in trdih segmentov. Na površini SAN-1 oziroma SAN-2 pa opazimo luske. Kontinuirna faza v vseh štirih sistemih mešanic TPU/SAN je pri sestavah 75/25 dobro vidna. Pri sestavah 50/50 pa se delci dispergirane faze

združujejo in najavlja se premena faz. Za vse štiri sisteme mešanic tudi velja, da so fazne meje bolj ostre, če je SAN dispergirano v matrici TPU, kot če je TPU dispergirano v SAN. Sklepamo lahko, da se TPU bolje raztaplja v kontinuirni fazi SAN, kot se SAN v kontinuirni fazi TPU².

Posnetki jedkanih vzorcev mešanic TPU/SAN kažejo, da smo pri pripravi vzorcev dosegli zadovoljivo porazdelitev enega polimera v drugem.

4. Zaključek

Na osnovi opravljenega eksperimentalnega dela in pregleda rezultatov ugotavljamo, da je večina preučevanih sistemov mešanic TPU/SAN nemešljivih. Do manjših interakcij med TPU in SAN prihaja le, če je enega polimera precej več v mešanici kot drugega.

Literatura

- ¹⁾ B. Žerjal, Disertacija, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo v Ljubljani, Maribor, 1990.
- ²⁾ H. J. Radsch, R. Hendrich, G. H. Michler, I. Neumann: *Angew. Makromol. Chem.* 194, (1982), 159-178.
- ³⁾ P. S. Theocaris, V. Kefalas: *J. of Appl. Polym. Sci.*, 42, (1991), 3059-3063.
- ⁴⁾ W. N. Kim, C. M. Burns: *Polym. Eng. Sci.*: Mid.-Sept., 28, No. 17, (1988), 1115-1125.
- ⁵⁾ M. Rätzsch, G. Haudel, G. Pompe, E. Mayer: *J. of Macromol. Sci. - Chem.*, A27 (13&14), (1990), 1631-1655.
- ⁶⁾ Z. S. Petrović, *Polimeri*, 10(3), (1989), 45-52.
- ⁷⁾ S. Sack, G. Handel: *Angew. Makromol. Chem.*, 180, (1990), 131-143.
- ⁸⁾ V. W. Srichatrapimuk, S. L. Cooper: *J. of Macromol. Sci. - Phys.*, B15 (2), (1978), 267-311.
- ⁹⁾ M. M. Coleman, D. J. Scrovanek, J. Hu, P. C. Painter, *Macromolecules*, 21, (1988), 59-65.

Vpliv posameznih komponent v surovinah na lastnosti mas in izdelkov v keramični industriji

Influence of Specific Components in Raw Materials on Properties of Bodies and Products in Ceramic Industry

Vižintin Nada, M. Kovačevič, Zavod za raziskavo materiala in konstrukcij, Ljubljana

Osnovne komponente v keramični industriji so večinoma naravne surovine. V keramičnih surovinah in izdelkih, so nosilci lastnosti predvsem minerali. Brez podatkov o mineralni sestavi surovine in izdelki niso dovolj definirani. V delu so obravnavani vplivi posameznih komponent iz surovin na tehnološki proces proizvodnje keramičnih izdelkov in na lastnosti samih izdelkov.

Ključne besede: keramika, surovine, minerali kot nosilci lastnosti

Most of the basic components used in ceramic industry are natural raw materials. Minerals are the carriers of properties in raw materials for ceramics as well as in ceramic products. Without data on mineralogical composition the raw materials and ceramic products are not sufficiently determined. The work treats the influence of specific components in raw materials on technological process in the ceramic production as well as on products.

Key words: ceramics, raw materials, minerals as carriers of properties

1. Uvod

Keramična industrija uporablja naravne in sintetične surovine ter kombinacijo obeh.

Naravne surovine, ki se uporabljajo kot komponente pri proizvodnji keramičnih izdelkov so glina in kaolini, peski, glineni, karbonati, lojevci, pirofilit, volastonit in kijanit.

Pri posameznih proizvodih se uporabljajo še sintetične surovine kot so glinica, enstatit, mullit, korund, Zr-spojine in Ti-spojine.

Najbolj razširjena in uporabljena surovina v keramični industriji je glina, ki je zelo heterogen material. Glina je lahko pretežno samostojna surovina za izdelavo opečnih izdelkov (zidaki, strešniki, ploščice) ali pa predstavlja le eno komponento v sestavi mas za porcelane, steatite, kordierite ali ognjevdržne materiale. Pri pripravi mas za različne namene, se glina lahko uporablja v kombinaciji z naravnimi in sintetičnimi surovinami, kot je razvidno tudi iz preglednice.

2. Vpliv posameznih komponent v surovinah na lastnosti mas in izdelkov

V keramičnih surovinah in izdelkih so nosilci lastnosti predvsem minerali. Brez podatkov o mineralni sestavi, surovine in izdelki niso dovolj definirani.

Ker je glina najbolj uporabljena surovina v keramični industriji, so zanimivi vplivi posameznih mineralov iz glinice na tehnološki proces proizvodnje keramičnih izdelkov in na lastnosti samih izdelkov. V članku so navedeni le njeni vplivi.

Lastnosti glinice in s tem tudi njen namen uporabe so odvisni od njene sestave.

Razen glinenih mineralov, vsebujejo glinice še druge minerale, najpogosteje kremen, glinence, kalcit, dolomit, rutil, sadro in železove minerale (oksidi, hidroksidi in sulfide).

Pomembno je poznati mineralno sestavo glinice, ker posamezni minerali lahko različno vplivajo na lastnosti izdelkov. Kot primer lahko navedemo nekatere vplive mineralov na lastnosti glin:

- kaolin ima zelo dobre lastnosti sintranja, je pomembna surovina za posamezne tehnološke postopke npr. tehnologija atomiziranja mas
- illit povzroča plastičnost glinice, pomembno talilo v masah
- kremen deluje kot stabilizator in tvorec strukture mase
- železovi oksidi in hidroksidi vplivajo na barvo (rdečo) keramičnih izdelkov
- klorit, muskovit lahko povzročata zgodnje pojave steklaste faze v keramični masi. Če sta zrna, lahko povzročata težave (plastovitost in izrivanje). Muskovit stabilizira sinter interval
- glineni delujejo kot talilo pri višjih temperaturah (npr. porcelan), pri nižjih temperaturah do 1050°C pa le kot drago polnilo (pustilo).

Glavne kemijske komponente v glini:

SiO₂, Al₂O₃, Na₂O in K₂O kot alkalna nosilca, Fe, Ca, Mg, Ti in Mn komponente ter druge komponente, ki so prisotne v majhnih količinah.

Kemijske komponente in njihovi vplivi:

SiO₂ se pojavlja v glini kot:

- nevezan (prosti) kremen
- amorfna, hidratna ali koloidna kremenica
- v kombinaciji z Al₂O₃ v obliki glinenih mineralov

PREGLEDNICA

VRSTA MASE IZDELKOV	VRSTE SUROVIN					
	plastične glinene surovine	plastične neglinene surovine	kremen (SiO surovine)	glinenci	ostale surovine	sintetične komponente
gradbena kera- mika: opečni, zidni in strešni izdelki	gline					
ploščice	gline		kremen	glinenci		
okrasna keramika	gline		kremen	glinenci	dolomit apnec	
PORCELAN trdi porcelan	gline gline		krem. pesek	K,Na glinenci		
porcelan za elektrokeramiko	gline	lojevec	krem. pesek	K, Na-glinenci		Al ₂ O ₃ , glinica
porcelan za kemično indrust.	gline	lojevec	krem. pesek	K, Na-glinenci		Al ₂ O ₃ , glinica
glinični porcelan	kaolin		krem. pesek	K-glinenci		Al ₂ O ₃ , glinica
mulit-porcelan zirkon-porcelan	kaolin		krem. pesek	glinenci	Zr-spojine kijanit	Al ₂ O ₃ , glinica
STEATIT	gline	lojevec	krem. pesek	glinenci	magnezit	Al ₂ O ₃ , glinica enstatit
KORDIERIT	gline	lojevec	krem. pesek	glinenci	magnezit	Al ₂ O ₃ , glinica enstatit
OGNJEVZDRŽNI MATERIALI						
nevtralni	gline	pirofilit	kremen		boksit silimanit kijanit	korund mulit
kisli	gline		krem. pesek kvarcit	Zr-spojine (silikat)	Zr-spojine (silikat)	
bazični	gline				magnezit dolomit krem. magnezit	

– s talili in Al₂O₃ v obliki glinencev, sljude in drugih alumosilikatov

Vpliv nevezanega kremenca v glini:

- zniža plastičnost
- zmanjša krčenje pri sušenju in žganju
- zmanjša tlačno in upogibno trdnost, dokler je v obliki majhnih delcev
- zniža ognjevdzdržnost v mnogih primerih.

Al₂O₃ ne nastopa le v glinenih mineralih, pač pa tudi v obliki glinencev, sljude, rogovače, turmalina.

Al₂O₃ komponente, razen tistih, ki so vezane v glinenih mineralih, imajo vpliv na glinice:

- znižujejo plastičnost
- zvišujejo ognjevdzdržnost.

Alkalijske komponente

Glavni predstavniki v glini so glinenci, sljude in hidrosljude. Minerali, nosilci alkalij v glini, vedno znižujejo temperaturo nastanka steklaste faze in ognjevdzdržnost. Uporabljajo se kot talila. Minerali, nosilci alkalij, niso plastični in zato znižajo surovo in

suho trdnost mas, ki jih vsebujejo. Obenem zmanjšajo skrčke pri sušenju.

Fe-komponente

Glavni nosilci železovih mineralov v glini so:

- magnetit Fe₃O₄
- hematit Fe₂O₃
- limonit Fe₂O₃•H₂O
- pirit FeS₂ in drugi.

Glavni vplivi Fe-komponent v glini:

- vplivajo na barvo
- lahko znižajo ognjevdzdržnost
- topne Fe-komponente lahko izcvetajo na površini
- lahko tvorijo temne madeže, ki se pojavljajo na izdelkih po žganju.

Ca-komponente

Glavna kalcijeva komponenta v glini je kalцит (CaCO₃), v manjši meri pa se pojavlja v drugih oblikah kot so gips (CaSO₄•2H₂O), anhidrit (CaSO₄).

Glavni vplivi Ca-komponent v glini so:

- deluje kot talilo in znižuje temperaturo nastanka steklene faze
- znižuje ognjevzdržnost
- pri temperaturi nižji od reakcije CaCO_3 , lahko zmanjša skrčke in olajša sušenje gline
- pri 900°C iz CaCO_3 nastane CaO , ki po hlajenju lahko veže vlago iz zraka in pride do razpok izdelka.

Mg-komponente nastopajo v glinah kot magneziti (MgCO_3), dolomiti ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$), kloriti, spineli, kordieriti in različni Mg silikati in alumosilikati.

Vpliv Mg-komponent na keramično maso je v glavnem ugoden in znižuje razteznostni koeficient mas.

Mn-komponente se pojavljajo v glini v obliki tankega filma (oksid) na drugih mineralnih zmih.

Glavni vplivi Mn-komponent v glini:

- delujejo kot talilo
- obarvajo maso v rjavo do črno barvo.

Žveplo se običajno pojavlja v glini kot pirit in različni sulfati. Prisotnost že majhne količine žvepla v glini je lahko glavni vzrok nabrekanja gline pri temperaturi žganja okoli 1150°C .

V glinah bogatih na železu, je vsebnost žvepla razpoznavna po "črnih jedrih". Nastanek "črnih jeder" se pogosto zamenja s "črnimi jedri", ki nastanejo zaradi nerazkrojenih organskih substanc. Loči se lahko po meji med črno cono in rdečo okolico

žgane gline, ki je pri glinah z vsebnostjo žvepla ostra, pri glinah z nerazkrojenimi organskimi substancami pa ne.

3. Zaključek

Iz prikaza posameznih komponent glin na lastnosti izdelkov je razvidno, da so posamezni vplivi odločilnega pomena za pravilno izbiro tehnološkega postopka in za kvaliteto izdelkov.

Vplivi posameznih komponent tudi drugih surovin, ki se uporabljajo v keramični industriji so prav tako pomembni, vendar zaradi preobsežnosti niso posebej navedeni.

Že iz primera glin je razvidno, da je nujno poznavanje surovin, ki se uporabljajo v industriji keramike. Vsaka sprememba razmerja komponent v surovini lahko bistveno vpliva na končne lastnosti surovine, njen namen uporabe in tako tudi na kakovost izdelkov.

4. Literatura

- ¹ Rex W. Grimshaw: *The Chemistry and Physics of Clays*
- ² W. Baumgart, A. C. Dunham, G. C. Amstutz: *Process Mineralogy of Ceramic Materials*
- ³ WE Worrall: *Ceramic Raw Materials*
- ⁴ R. Herzmann, Muhlethal: *Keramische Grundlagen der Feinkeramik produktion*
- ⁵ Singer: *Industrielle Keramik I, II*
- ⁶ Salmang Scholze: *Keramik, Teil 1, 2*

Račun fizikalno-kemijskih količin nitridov $Fe_{2-3}N$ za temperaturi 298 in 843 K

Calculation of the Physical - Chemical Values of Nitrides $Fe_{2-3}N$ at Temperatures 298 and 843 K

Breže Borivoj, TAM - Gospodarska vozila, Maribor

V literaturi so podane vrednosti osnovnih termodinamskih količin ζ -nitrida Fe_2N in γ -nitrida Fe_4N , ne pa tudi ϵ -nitrida $Fe_{2-3}N$.

Na osnovi analize faznega diagrama železo-dušik in diagrama odvisnosti reakcijske proste energije $\Delta GR = RT \ln pN_2$ od temperature za kovinske nitride ter upoštevajoč možnost transformacije ortorombičnega ζ -nitrida Fe_2N v heksagonalni ϵ -nitrid $Fe_{2-3}N$ lahko izračunamo z metodo linearne interpolacije osnovne termodinamične količine tudi za ϵ -nitrid $Fe_{2-3}N$. Tako smo za ϵ -nitride $Fe_{2,1}N$, $Fe_{2,3}N$ in $Fe_{2,5}N$ izračunali tvorbene ΔH , ΔS in ΔG za standardne pogoje in koeficiente a in b molarne toplote cp . Te vrednosti smo vstavili v izraze za račun reakcijskih ΔH , ΔS in ΔG pri temperaturi 843 K kot najpogostejši temperaturi nikotriranja (karbonitriranja). Z regresijsko analizo smo izračunali reakcijske proste energije ΔGR za imenovane nitride kot linearne funkcije temperature od 298 do 843 K.

S pomočjo analize faznega diagrama železo-dušik smo ugotovili, da zgornja meja snovnega deleža železa v ϵ -nitridu $Fe_{2-3}N$ pri temperaturi okolice ni 3,0, ampak 2,5. Nitrid Fe_3N obstoja kot homogena faza šele nad 760 K.

Ključne besede: osnovne termodinamske količine ζ -nitrid Fe_2N , ϵ -nitrid $Fe_{2-3}N$, γ -nitrid Fe_4N , tvorbena in reakcijska prosta energija, temperatura 298 in 843 K.

In literature it is possible to find the basic thermodynamic values of ζ -nitride Fe_2N and γ -nitride Fe_4N , but not the values for ϵ -nitride $Fe_{2-3}N$.

By analysing the phase diagram iron-nitrogen and the diagram expressing the dependence of free reaction energies $\Delta GR = RT \ln pN_2$ on the temperature of metal nitrides and considering the strong possibility of transformation of orthorombic ζ -nitride Fe_2N into hexagonal ϵ -nitride $Fe_{2-3}N$ the basic thermodynamic values also for the ϵ -nitride $Fe_{2-3}N$ can be calculated, simply by using the linear interpolation method. Thus the formative ΔH , ΔS in ΔG for standard conditions and the coefficients a and b for cp were calculated for ϵ -nitrides $Fe_{2,1}N$, $Fe_{2,3}N$ and $Fe_{2,5}N$. These values were inserted into expressions for calculating ΔH , ΔS in ΔG at the temperature 843 K, which is the usual temperature for NITEMPERING[®] or NIKOTRIEREN[®] (germ). By the regression analysis the free reaction energies ΔGR for the mentioned nitrides were calculated as the linear functions of temperature from 298 to 843 K.

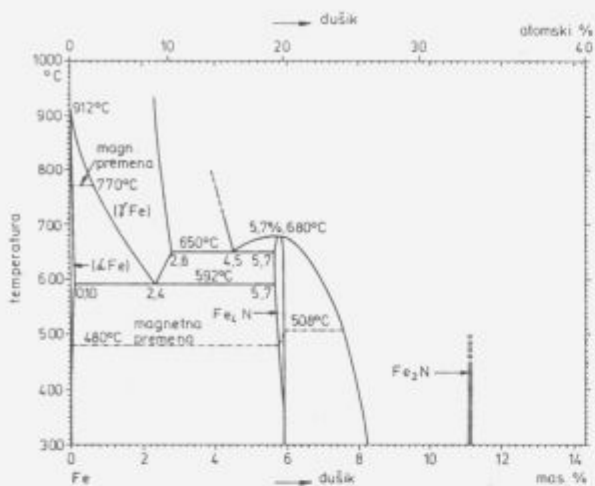
It has been established from the iron-nitrogen phase diagram that the upper limit of the atomic part of iron in the ϵ -nitride $Fe_{2-3}N$ at the room temperature is not 3.0 but 2.5. The nitride Fe_3N exists as the homogeneous phase only above 760 K.

Key words: basic thermodynamic values of ζ -nitride Fe_2N , ϵ -nitride $Fe_{2-3}N$, γ -nitride Fe_4N , formation and free reaction energy, temperature 298 and 843 K.

1. Uvod

Železovi nitridi: ζ -nitrid Fe_2N , ϵ -nitrid $Fe_{2-3}N$ in γ -nitrid Fe_4N so že dalj časa kristalografsko natančno določeni¹. Enako velja tudi za osnovne termodinamske količine ζ -nitrida Fe_2N in γ -nitrida Fe_4N . S termodinamskega vidika so ϵ -ni-

trid $Fe_{2-3}N$, ki je tehnološko vsaj toliko pomemben kot γ -nitrid Fe_4N , raziskovali v znatno manjšem obsegu kot oba ostala nitrida^{2,3}. Določili niso (še) niti molske mase ϵ -nitrida $Fe_{2-3}N$. Pri tem moramo upoštevati, da kinetiko nastajanja in rasti ϵ -(karbo) nitridov izredno pogosto raziskujejo in da je o njej dosti znanega^{4,5}.



Slika 1. Binarni fazni diagram železo-dušik⁶
Figure 1. Binary phase diagram iron-nitrogen⁶

Molsko maso in osnovne termodinamske količine ε-nitrida Fe_{2,3}N lahko ugotovimo z razmeroma enostavnimi računi. Kot izhodišče zanje služijo analize faznega diagrama železo-dušik (slika 1)⁶ in novejšega diagrama odvisnosti reakcijske proste energije ΔG_R=RT ln p_{N₂} od temperature, v katerega je poleg premice za nastanek γ-nitrida Fe₃N vrisana tudi premica za nastanek ζ-nitrida Fe₂N (slika 2)⁷.

2. Metodologija računa

2.1 Molska masa:

Spodnjo in zgornjo mejo snovnega deleža železa v ε-nitridu Fe_{2,3}N dobimo na osnovi analize faznega diagrama železo-dušik⁶ na sliki 1.

Za tehnološke procese zanimivo področje obstojnosti ε-nitrida Fe_{2,3}N kot homogene faze je v faznem diagramu železo-dušik⁶ na sliki 1 zelo široko: pri 573 K (300°C) sega od 8.3 do 11.1% dušika. Mejna vrednost med enofaznim področjem ε-nitrida Fe_{2,3}N in dvofaznim področjem nitrinov ε+γ znaša po gornjem diagramu pri 573 K (300°C) 8.3%, kar ustreza snovnemu deležu železa 2.77. Snovnemu deležu železa 3.0 ustreza 7.72% dušika, ki jih vsebuje dvofazna zmes nitrinov ε+γ. To zmes sestavlja pri 573 K od 75 do 80% ε-nitrida Fe_{2,3}N. Nitrid Fe₃N nastopa kot homogena faza šele nad 763 K (490°C).

Zgornja mejna vrednost snovnega deleža železa v ε-nitridu Fe_{2,3}N pri 298 K je najverjetneje še nižja od 2.7. Če v diagramu na sliki 1 ekstrapoliramo mejno linijo faznih področij ε+γ in ε s temperature 673 K (400°C) na 298 K (25°C), bo mejna vrednost dušika med navedenima področjima zelo blizu 9% dušika. Ta vrednost ustreza snovnemu deležu železa 2.5.

Mejna vsebnost dušika med enofaznim področjem ε-nitrida in dvofaznim področjem nitrinov ε + ζ leži v gornjem diagramu na sliki 1 pri 11.1%, kar ustreza snovnemu deležu železa 2.03. Ta vrednost snovnega deleža železa je znatno bližja spodnji meji v empirični formuli za ε-nitrid, zato je ne bomo korigirali.

Glede na to, da se lahko eksistenčno področje ε-nitrida pod 573 K (300°C) znatno zoži (snovni delež železa v ε-nitridu pade pod 2.7) bomo v nadaljnjem obravnavali nitrine Fe_{2,3}N, Fe_{2,3}N in Fe₂N kot faze, ki obstajajo tudi pri 298 K (25°C) kot ena sama strukturna varianta nitrida.

Molske mase ε-nitridov izračunamo po relaciji:

$$M = 55,85n + 14,008 \quad (1)$$

pri čemer pomeni n – snovni delež železa, koeficienta 55,85 in

14,008 pa molsko maso železa oziroma dušika. Kot snovni delež n vstavljamo vrednosti 2.1, 2.3, in 2.5.

Vrednosti molske mase in vsebnosti dušika v nitrilih ζ, ε in γ so navedene v tabeli 1.

2.2 Termodinamske količine ε-nitridov:

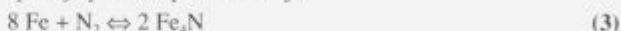
Računi osnovnih termodinamskih količin ε-nitridov Fe_{2,3}N, Fe_{2,3}N, in Fe₂N temeljijo na osnovi analize odvisnosti RT ln p_{N₂} za nastanek ζ-nitrida Fe₂N in γ-nitrida Fe₃N od temperature, ki je prikazana v diagramu na sliki 2.

Premici RT ln p_{N₂}, ki omejujeta črtkano področje v tem diagramu, sta vzporedni in zelo blizu ena drugi.

Zgornja premica velja za reakcijo:



spodnja premica pa za reakcijo:



Če dokažemo, da sta premici vzporedni, lahko na osnovi aditivnosti molskih količin določimo tudi področje obstojnosti premic za ε-nitrine Fe_{2,2-3}N v diagramu na sliki 2 kot šop njima vzporednih premic znotraj črtkanega pasu.

Za dokazovanje linearne odvisnosti reakcijske proste energije ΔG_R bomo uporabili zvezo:

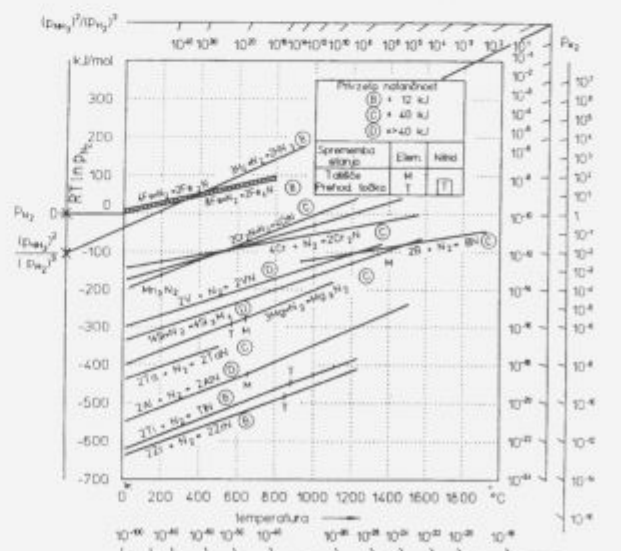
$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S_R \quad (4)$$

pri čemer podajamo ΔH_R v J, ΔS_R v JK⁻¹, temperaturo T pa v K.

ΔH_R in ΔS_R v izrazu (4) dobimo z regresijsko analizo reakcijskih termodinamskih količin ΔH_R, ΔS_R in ΔG_R za nastanek ζ-nitrida Fe₂N (reakcija 2) in γ-nitrida Fe₃N (reakcija 3) pri temperaturah 298 K, 373 K, 473 K, 573 K, 673 K, 773 K in 843 K. Za račun reakcijske proste energije ΔG_R za nastanek nitrinov ζ in γ pri standardnih pogojih in za temperature od 298 do 843 K uporabimo naslednja izraza:

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - 298^\circ \Delta S_R^\circ \quad \text{in} \quad (5)$$

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T^\circ \Delta S_R^\circ = \Delta H_R^\circ + \int \Delta C_p dT - T(\Delta S_R^\circ + \int \frac{\Delta C_p}{T} dT) \quad (6)$$



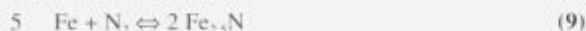
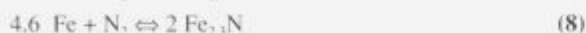
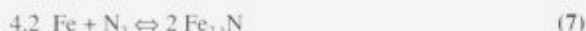
Slika 2. Odvisnost RT ln p_{N₂} od temperature za nekatere kovinske nitrine⁷

Figure 2. Dependence RT ln p_{N₂} on temperature for some metallic nitrides⁷

Vzporednost premic lahko najpreprosteje dokažemo z razliko reakcijskih prostih energij ΔG_R med reakcijama (2) in (3) na temperaturah 298 in 843 K. Izračunana razlika med ΔG_R pri določeni temperaturi je hkrati merilo za širino pasu med premicama za reakciji (2) in (3).

V primeru, da sta premici za reakcijsko prosto energijo ΔG_R za nastanek nitridov ζ in γ vzporedni (t.j., razlika njunih prostih reakcijskih energij ΔG_R je pri 298 K enaka razliki njunih reakcijskih prostih energij ΔG_R ali pa je še sprejemljiva), bomo po enačbah (5) in (6) izračunali za ε-nitride Fe_{2,1}N, Fe_{2,3}N in Fe_{2,5}N ΔH_R, ΔS_R in ΔG_R. V ta namen moramo poznati:

* enačbe reakcij



* vrednosti tvorbenih ΔH^o₂₉₈, ΔS^o₂₉₈, ΔG^o₂₉₈ in koeficienta a in b v izrazu za molarno toploto c_p za nitride Fe_{2,1}N, Fe_{2,3}N in Fe_{2,5}N. Če predpostavimo, da velja za navedene termodinamske količine ε-nitridov zakon aditivnosti molskih količin, lahko uporabimo metodo linearne interpolacije. Kot mejne vrednosti smo vzeli termodinamske količine³ za ζ-nitrid Fe₂N in γ-nitrid Fe₄N, ki so podane v tabeli 3. Najprej izračunamo razlike mejnih vrednosti za posamezne termodinamske količine npr. za tvorbeno entalpijo ΔH^o₂₉₈. Nato razlike mejnih vrednosti pomnožimo z interpolacijskim koeficientom, ki ga izračunamo po formuli:

$$X = \frac{\epsilon - 2}{2} \quad (10)$$

pri čemer pomeni ε snovni delež železa v ε-nitridu tj. Fe_{2,1}N, Fe_{2,3}N in Fe_{2,5}N.

Vrednosti interpolacijskih koeficientov za nitride Fe_{2,1}N, Fe_{2,3}N in Fe_{2,5}N so podane v tabeli 2. Dobljene produkte prištejemo k termodinamskim količinam za ζ-nitrid Fe₂N. Rezultate teh računov tj. vrednosti za tvorbeno ΔH^o₂₉₈, ΔS^o₂₉₈, ΔG^o₂₉₈ ter koeficienta a in b v izrazu za molarno toploto za nitrid(e) Fe_{2,1}N, Fe_{2,3}N in Fe_{2,5}N podajamo v tabeli 3.

Izračunane vrednosti reakcijskih ΔH_R, ΔS_R, ΔG_R za en mol ε-nitridov Fe_{2,1}N, Fe_{2,3}N in Fe_{2,5}N pri temperaturah 298 in 843 K so poleg vrednosti za ζ-nitrid Fe₂N in γ-nitrid Fe₄N podane v tabeli 4.

Vrednosti ΔH_R in ΔS_R v izrazu (4) za linearno odvisnost reakcijske proste energije ΔG_R od temperature T so za nastanek 2 molov ζ-nitrida Fe₂N, 2 molov ε-nitridov Fe_{2,1}N, Fe_{2,3}N in Fe_{2,5}N podane v tabeli 5.

V tabeli 6 so podane vrednosti za reakcijsko prosto energijo ΔG_R za nastanek 2 molov zgoraj imenovanih nitridov pri temperaturah 298 in 843 K.

Reakcijska prosta energija ΔG_R je izračunana na dva načina. V stolpcih z oznako 1 so podane vrednosti, izračunane s pomočjo izrazov (5) in (6), v stolpcih z oznako 2 pa so vrednosti, izračunane s pomočjo izraza (4). V stolpcih z oznako 3 je podana relativna razlika med vrednostmi za posamezen računski postopek glede na vrednost, dobljeno z izrazom (5) in /ali (6).

Vzporedne premice v diagramu na sliki 3 predstavljajo linearno odvisnost reakcijske proste energije ΔG_R od temperature T (4) za nastanek imenovanih nitridov. Zaradi boljše preglednosti so v diagramu označene samo točke za vrednost reakcijske proste energije ΔG_R pri temperaturah 298 in 843 K.

3. Rezultati računov

nitrid	molska masa (gr)	vsebnost dušika (%)
ζ = Fe ₂ N	125,708	11,14
ε = Fe _{2,1} N	131,293	10,67
ε = Fe _{2,3} N	142,463	9,83
ε = Fe _{2,5} N	153,633	9,12
γ = Fe ₄ N	237,408	5,90

Tabela 1. Molska masa in vsebnost dušika v nitridih ζ, ε in γ.

nitrid	interpolacijski koeficient X
Fe _{2,1} N	0,05
Fe _{2,3} N	0,15
Fe _{2,5} N	0,25

Tabela 2. Interpolacijski koeficienti X za ε-nitride Fe_{2,1}N, Fe_{2,3}N in Fe_{2,5}N.

nitrid	ΔH ^o ₂₉₈	ΔS ^o ₂₉₈	ΔG ^o ₂₉₈	a	b
	[kJ mol ⁻¹]	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]
ζ = Fe ₂ N	-3,77	101,32	-33,96	62,43	25,50
ε = Fe _{2,1} N	-4,12	104,06	-35,13	64,92	25,92
ε = Fe _{2,3} N	-4,84	109,55	-37,48	69,92	26,78
ε = Fe _{2,5} N	-5,55	115,03	-39,83	75,91	27,53
γ = Fe ₄ N	-10,89	156,17	-57,43	112,37	34,16

Tabela 3. Izračunane tvorbeno ΔH^o₂₉₈, ΔS^o₂₉₈, ΔG^o₂₉₈ in koeficienta a in b za specifično molarno toploto c_p za nitride ζ, ε in γ

reakcija	temperatura T [K]					
	298		843		843	
	ΔH _R	ΔS _R	ΔG _R	ΔH _R	ΔS _R	ΔG _R
4Fe+N ₂ ⇌2Fe ₂ N	-3,77	-48,84	10,79	-4,57	-49,11	26,83
4,2Fe+N ₂ ⇌2Fe _{2,1} N	-4,12	-48,82	10,43	-5,16	-49,42	26,51
4,6Fe+N ₂ ⇌2Fe _{2,3} N	-4,84	-48,75	9,67	-6,35	-50,02	25,82
5Fe+N ₂ ⇌2Fe _{2,5} N	-5,55	-48,69	8,94	-7,52	-50,68	25,18
8Fe+N ₂ ⇌2Fe ₄ N	-10,89	-48,34	3,52	-15,26	-55,35	30,40

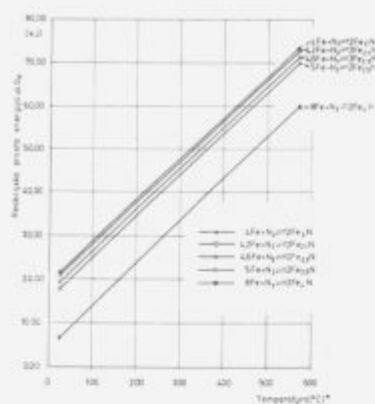
Tabela 4. Reakcijske ΔH_R, ΔS_R in ΔG_R na temperaturah 298 in 843 K za nitride ζ, ε in γ

reakcija	ΔH _R [J]	ΔS _R [JK ⁻¹]
4Fe+N ₂ ⇌2Fe ₂ N	-6817	-95,3
4,2Fe+N ₂ ⇌2Fe _{2,1} N	-7656	-95,6
4,6Fe+N ₂ ⇌2Fe _{2,3} N	-9239	-95,7
5Fe+N ₂ ⇌2Fe _{2,5} N	-10822	-96,0
8Fe+N ₂ ⇌2Fe ₄ N	-22647	-98,1

Tabela 5. ΔH_R in ΔS_R v izrazu (4) za linearno odvisnost ΔG_R od temperature T v območju od 298 do 843 K za nitride ζ, ε in γ.

reakcija	reakcijska prosta energija ΔG _R [kJ] pri temperaturah					
	298		843		570	
	1	2	3	1	2	3
4Fe+N ₂ ⇌2Fe ₂ N	10,79	10,79	0,05	36,82	36,76	0,17
4,2Fe+N ₂ ⇌2Fe _{2,1} N	10,43	10,42	0,10	36,96	36,47	0,25
4,6Fe+N ₂ ⇌2Fe _{2,3} N	9,67	9,64	0,26	35,82	35,72	0,28
5Fe+N ₂ ⇌2Fe _{2,5} N	8,94	8,89	0,53	35,18	35,05	0,36
8Fe+N ₂ ⇌2Fe ₄ N	3,52	3,29	6,38	30,40	30,03	1,23

Tabela 6. Vrednosti ΔG_R pri temperaturah 298 in 843 K po računih (5) in (6) in kot linearne funkcije (4) za nitride ζ, ε in γ.



Slika 3. Temperaturna odvisnost reakcijske proste energije ΔG_R za nitride ζ , ϵ in γ

Figure 3. The temperature dependence of reactive free energy ΔG_R for iron nitrides ζ , ϵ in γ

4. Analiza rezultatov in diskusija

Absolutna razlika med reakcijskima prostima energijama ΔG_R za reakciji (2) in (3) znaša pri temperaturi 298 K 14,53 kJ⁻¹, pri 843 K pa 12,85 kJ⁻¹.

* – izračunamo s pomočjo izraza (5)

** – izračunamo s pomočjo izraza (6)

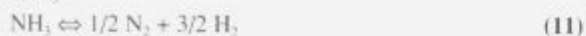
Če bi bili premici vzporedni, bi morali biti razliki proste energije ΔG_R med reakcijama (2) in (3) pri temperaturah 298 in 843 K enaki, v našem primeru pa se razlikujeta za razred velikosti 12%, kar je še sprejemljivo. To velja toliko bolj, če primerjamo razred velikosti razlik proste energije ΔG_R med reakcijama (2) in (3) pri temperaturah 298 in 843 K z absolutno vrednostjo natančnosti razreda B⁷ t. j. 12 kJ. Torej lahko privzamemo, da sta premici za reakcijsko prosto energijo ΔG_R za nitrída ζ -Fe₂N in γ -Fe₂N med seboj vzporedni, kar pomeni, da bodo njima vzporedne tudi premice za nastanek ϵ -nitrinov Fe_{2,1}N, Fe_{2,3}N in Fe_{2,5}N.

Premice za nastanek nitrinov ϵ -nitrinov Fe_{2,1}N, Fe_{2,3}N in Fe_{2,5}N po reakcijah (7), (8) in (9) so v diagramu na sliki 3 tik pod premico za nastanek ζ -nitrída Fe₂N, kar je v skladu z možnostjo transformacije ortorombičnega ζ -nitrída v heksagonalni ϵ -nitríd. ζ -nitríd preide namreč pri temperaturah nad 500°C v prisotnosti (že) zelo majhne deleža vodika v ϵ -nitríd.

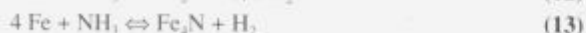
Pozitivne vrednosti ΔG_R v tabeli 4. kažejo na to, da z molekularnim dušikom N₂ ni mogoče nitrirati železovih zlitin. Disociacijski tlaki p_{N₂} v diagramu na sliki 2 to samo potrjujejo.

S tehnološkega vidika je bolj smiselno raziskovati tiste reakcijske sisteme, pri katerih se sprošča monoatomarni dušik, saj lahko le ta difundira v Fe₂.

Monoatomarni dušik nastaja pri termični disociaciji amoniaka NH₃:



Če seštejemo enačbo (2) ozir. (3) ter enačbo (11), dobimo sistem:



V literaturi⁷ je za ΔG_R podana naslednja temperaturna odvisnost:

za reakcijo (12):

$$\Delta G_R = 49496 - 67T \text{ (kJ/mol)} \quad (14)$$

za reakcijo (13):

$$\Delta G_R = 38519 - 61,5T \text{ (kJ/mol)} \quad (15)$$

Za razliko od reakcij z dušikom je ΔG_R pri temperaturi 843 K negativna in znaša za reakcijo (12) -6,98 kJ/mol, za reakcijo (13) pa -13,36 kJ/mol. Absolutna razlika reakcijskih prostih energij ΔG_R med izrazoma (14) in (15) znaša za temperaturo 298 K 9,35 kJ/mol, za temperaturo 843 K pa 6,38 kJ/mol. Njuna relativna razlika za temperaturi 298 in 843 K presega 30 oziroma 45%, kar je preveč za dokazovanje vzporednosti. Ker je področje med premicama za odvisnost reakcijske proste energije ΔG_R od temperature, definiranimi z izrazoma (14) in (15) še ožje kot pri reakcijah železa Fe_x z dušikom (2) in (3), je dokaj verjetno, da ležijo tudi v tem primeru premice za odvisnost reakcijske proste energije ΔG_R od temperature pri nastajanju ϵ -nitrinov Fe_{2,1}N, Fe_{2,3}N in Fe_{2,5}N tesno ena nad drugo ne glede na to ali so vzporedne ali ne.

5. Zaključek

Zelo majhne razlike v velikosti termodinamskih količin med posameznimi modifikacijami železovih nitrinov prav gotovo predstavljajo veliko oviro pri eksperimentih. Zato lahko dobimo širšo, kvantitativno bolj izostreno predstavo o termodinamskih količinah ϵ -nitrída (nitrinov) le z računi, ki temeljijo na aditivnosti osnovnih moljskih termodinamskih količin. Rezultate računov vzamemo kot orientacijske vrednosti, ki pa zaradi zelo ozkega področja odvisnosti reakcijske proste energije ΔG_R od temperature, ne morejo bistveno odstopati od dejanskih vrednosti. Torej lahko s precejšno gotovostjo postavimo, da ima ϵ -nitríd kot intersticijska spojina prehodne kovine z dušikom s termodinamskega vidika podobne karakteristike kot trdna raztopina. V tem smislu bi bilo treba definirati tudi molsko maso in termodinamske količine ϵ -nitrída (nitrinov).

6. Literatura

- J. Moore: *Chemical Metallurgy*, Mineral Resources Center, University of Minnesota, Minneapolis, 1963.
- I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewsky: *Thermochemical properties of inorganic substances*, Springer Berlin, Heidelberg, New York; Stahleisen; Düsseldorf, 1973, 1977, str. 300.
- A. Fernandez Guillermet, H. Du: Thermodynamic Analysis of the Fe-N System Using the Compound-Energy Model with Predictions of the Vibrational Entropy, *Z. Metallkd.* 85 (1994), 3, 154-163.
- M. A. J. Somers, E. J. Mittemeijer: Verbindungsschichtbildung während des Gasnitrierens und des Gas- und Salzbadnitrocarburierens, *Härterei-Technische Mitteilungen HTM*, 47, (1992), 1, 5-13.
- B. Langenhan, H.-J. Spies: Einfluss der Nitrierbedingungen auf Morphologie und Struktur von Verbindungsschichten auf Vergütungsstählen, *Härterei-Technische Mitteilungen HTM*, 47, (1992), 6, 337-343.
- T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International 1990, 1. del, 2. izdaja, str. 1729.
- F. Neumann: Der Potentialbegriff und seine Aussage im Rahmen thermochemischer Prozesse, *Härterei-Technische Mitteilungen HTM*, 33 (1978), 4, 192-200.
- B. Prenosil: Gefüge der badnitrierten und in Ammoniakatmosphäre mit Kohlenwasserstoffzusatz hergestellten Schichten, *Härterei-Technische Mitteilungen HTM*, 20 (1965) 1, 41-49.

Determination of Mechanical Spectra from Experimental Responses

Določanje mehanskega spektra na osnovi izmerjenih relaksacijskih krivulj

Emri I., Fakulteta za strojništvo, Ljubljana

N. W. Tschoegl, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125, USA

A recursive computer algorithm was developed which generates line spectra from experimental response functions. The method allows storing information on the mechanical properties of polymeric materials in a convenient way. The algorithm also interconverts between relaxation and retardation spectra. From the spectra, any desired response function can then be recovered. The algorithm essentially utilizes the fact that the kernel functions resemble step functions.

Slightly different codes are used for each kernel function. The appearance of negative relaxation or retardation lines is obviated. Mathematically such lines would be acceptable, and they do not seriously affect reconstruction of responses within relaxation or retardation behavior. However, they would seriously interfere with interconversion between the two types of behavior, and they would also pose problems in the interpretation of the spectra.

Key words: viscoelasticity, relaxation, retardation, spectra, kernel function, polymers

Razvit je rekurziven računalniški algoritem, ki izračuna spekter iz eksperimentalno dobljenih odzivnih funkcij. Metoda omogoča shranjevanje informacij o mehanskih lastnostih polimernih materialov v prikladni obliki. Algoritem omogoča tudi interkonverzijo med relaksacijskim in retardacijskim spektrom. Iz spektra lahko izračunamo katerokoli materialno funkcijo. Bistvo algoritma je uporaba dejstva, da so jedra podobna koračni funkciji. Malenkostno drugačne metode so uporabljene za vsako od jeder. Pri določevanju relaksacijskega in retardacijskega linijskega spektra, se s tem algoritmom izognemo negativnim spektralnim linijam. Matematično so take linije sprejemljive in nimajo velikega vpliva na rekonstrukcijo materialnih funkcij. Problem zaradi negativnih spektralnih linij se pojavi pri interkonverziji med dvema tipoma obnašanja, poleg tega pa povzročijo nepremostljive ovire pri fizikalni interpretaciji spektra.

Ključne besede: viskoelastičnost, relaksacija, retardacija, spekter, jedro, polimeri

1. Introduction

In the response of a linearly viscoelastic material to a strain excitation, complete information on the time-dependent part of the response is contained in the relaxation spectrum. In the response to a stress excitation the same role is played by the retardation spectrum. The response then consists of the appropriate viscoelastic constants (such as the equilibrium modulus, or the glass compliance and the steady-flow fluidity), in addition to the integral over the spectrum multiplied by a kernel function characteristic of the type of excitation chosen to elicit the response. If this is a strain or a stress as a step function of time, the result is the relaxation modulus in the first, and the creep compliance in the second case. Thus, once the spectrum is known in addition

to the viscoelastic constants, it is possible to generate from it the response to any desired type of excitation.

The spectrum itself is not accessible by direct experiment. From a theoretical response curve it can often be calculated¹. From experimental data the spectrum is necessarily obtained as an approximation to the true spectrum. A variety of methods have been proposed^{1,2} to extract approximations to the spectra from experimental data by mathematical manipulation. The well known methods based on numerical or graphical differentiation typify this approach. In another approach an attempt is made to determine a distribution of discrete spectral lines from which the original response curve can be more or less faithfully reproduced¹. Among the better known older methods are Procedure

X of Tobolsky and Murakami³, the collocation method of Schapery⁴, and an extension of it by Cost and Becker⁵ which they call the multidata method. The two last named require matrix inversion. Both are likely to generate a negative spectrum lines, which makes virtually impossible to use this spectra for interconversion between the relaxation and retardation behavior. In the past few years several new papers have been devoted to this subject⁶⁻¹⁴. An extensive comparison of these methods along with the method introduced here is presented elsewhere¹⁵.

We present here the method based on an iterative computer algorithm for calculating a distribution of spectral lines which, for a given set of data, is unique within the desired degree of accuracy. It must be emphasized, that the discrete distribution of moduli or compliances on resonance (relaxation or retardation) times obtained in this way is still an approximation. However, as will be shown below, the calculated distributions appear to yield better results than any of the other methods.

In this paper we shall sketch only the application of the algorithm to the relaxation modulus. The power of the algorithm will be than demonstrated on the experimental data obtained by Catsiff and Tobolsky¹⁶. These data were originally reported in terms of the tensile modulus, $E(t)$. For the comparison reasons, presented in¹⁷ the data were first converted to the shear modulus, as reported in¹⁷. For the same reason the units of the modulus were converted from dynes/cm² and hours to N/m² and seconds.

A complete presentation of the algorithm has been published elsewhere in the series of four papers¹⁷⁻²⁰. The first paper in this series¹⁷ describes the algorithm for obtaining a discrete distribution of relation times from simulated relaxation modulus data, or of retardation times from simulated creep compliance data. The second paper¹⁸ deals with the determination of the spectra from theoretical storage and loss functions. The third paper¹⁹ takes up the problem of converting between relaxation modulus and creep compliance. In these first three papers the algorithm have been thus applied to data sets obtained by sampling continuous theoretical curves. This has simplified presentation of the details and the power of the algorithm. The fourth paper²⁰ deals finally with the application of our method to experimental data, i.e., data that are not free of experimental error.

2. Theoretical

Essentially the method consists in predetermining a set of resonance times which are equally spaced on the logarithmic time-axis, and then calculating the strength of the spectral line associated with each resonance time. Our method shares this feature with the collocation method and the multidata method. However, in contrast to these methods, ours does not require matrix inversion and thus avoids mathematical difficulties associated with such an inversion (such as, e.g., occasionally generating troublesome negative resonance times). We calculate the intensity (i.e. the strength) of the k^{th} spectral line corresponding to the k^{th} resonance time, τ_k , from all source data lying within a fixed time interval (*Window 1*) around τ_k , **Fig. 1**. The contributions to the strength of this line arising from the presence of neighboring spectral lines is taken into account by making appropriate assumptions concerning the spread of the neighboring lines which will make non-negligible contributions (*Window 2*), **Fig. 2**. The spectrum is calculated by proceeding from the low end towards the high end of the response, again making appropriate assumptions. Finally, the crude distribution of spectral lines obtained in the first pass is improved by iteration.

As mentioned previously, we shall demonstrate our method on hand of the shear relaxation modulus. The method can be easily adapted to dealing with the tensile relaxation modulus or the tensile creep compliance or, for that matter, with any other response to the imposition of a strain or a stress as a step function of time¹⁷.

3. The Algorithm

The theory of linear viscoelastic behavior describes the shear relaxation modulus by the relation

$$G(t) = \{G_e\} + \left\{G_e - \{G_e\}\right\} \int_0^{\infty} h(\tau) \exp(-t/\tau) d \ln \tau \quad (1)$$

where $h(\tau)$ is the (normalized) continuous relaxation spectrum, and G_e and $\{G_e\}$ are the instantaneous and the equilibrium modulus, respectively. The braces signify that $\{G_e\} = G_e$ when the modulus describes an arrheodictic material, and that $\{G_e\} = 0$ when the material is rheodictic (The term *rheodictic* refers to a material showing steady-state flow). Dividing by $G_e - \{G_e\}$ yields

$$g(t) = \{g_e\} + \int_0^{\infty} h(\tau) \exp(-t/\tau) d \ln \tau, \quad (2)$$

where $g(t)$ and g_e are the normalized relaxation modulus, and equilibrium modulus, respectively.

The source data are assumed to be available as a set of M discrete data points

$$G_j \in \{t_j, G(t_j); j=1, 2, \dots, M\}. \quad (3)$$

Each of these data points can be normalized by the difference between the largest, G_1 , and the smallest point, G_M , to yield the set

$$g_j \in \{t_j, g(t_j); j=1, 2, \dots, M\}. \quad (4)$$

Now, the modulus can be expressed alternatively by a discrete set of (normalized) spectral lines, h_i . In terms of these we have

$$G(t) = \{G_e\} + \left\{G_e - \{G_e\}\right\} \sum_{i=1}^{\infty} h_i \exp(-t/\tau_i) \quad (5)$$

or, in normalized form,

$$g(t) = \{g_e\} + \sum_{i=1}^{\infty} h_i \exp(-t/\tau_i). \quad (6)$$

We intend to determine, from the set of source data, $\{g_j; j=1, 2, 3, \dots, M\}$, a set of spectral lines, $\{h_i; i=1, 2, 3, \dots, n\}$, which will faithfully reproduce the modulus, $G(t)$. In proceeding to explain how this is done, we initially use the continuous representation (2), instead of its discrete equivalent (6), because this simplifies the presentation.

We begin by splitting the integral in equation (2) to obtain

$$g(t) = \{g_e\} + \int_0^{\tau_k} h(\tau) \exp(-t/\tau) d \ln \tau + \int_{\tau_k}^{\tau_k} h(\tau) \exp(-t/\tau) d \ln \tau + h(\tau_k) \exp(-t/\tau_k) + \int_{\tau_k}^{\infty} h(\tau) \exp(-t/\tau) d \ln \tau. \quad (7)$$

Let the kernel in the integrals in equation (7) be represented by the function $K(t) = \exp(-t/\tau)$. **Figure 1** shows a plot of $K_k = \exp(-t/\tau_k)$ as a function of $\ln t/\tau_k$. The broken line represents the tangent to $K_k(t)$ at $\ln t/\tau_k = 0$. From the behavior of the kernel we can draw two immediate conclusions.

First,

$$K_k(100\tau_k) = 3.72 \times 10^{-44} = 0. \quad (8)$$

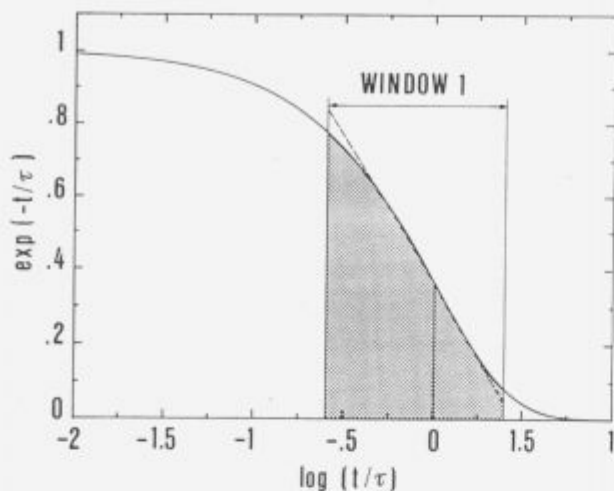


Figure 1. Definition of Window 1 (the Boundary Window)
Slika 1. Definicija Okna 1 (Mejno okno)

Second, the logarithmic time interval $-0.6 < t/\tau_k < 0.4$ defines the region over which $K_k(t)$ shows its largest time dependence. We call this interval *Window 1*. The interval from which data points will be drawn from the set of source data to calculate the k^{th} spectrum line depends on the number of lines per logarithmic decade of time. We call this interval *Window 2*. Figure 2 shows $D_{\text{TRAN}}(t) = K'(t)$, the derivative of $K(t)$, as a function of $\ln t/\tau_k$ for $\tau = \tau_{k-1}, \tau_k$, and τ_{k+1} . The intersections of the central derivative with its neighbors to the left and to the right, designated by t_l and t_u (for *lower* and *upper*) are given by

$$t_l = \frac{\tau_k - \tau_{k-1}}{\tau_k - \tau_{k-1}} \ln \frac{\tau_k}{\tau_{k-1}} \quad (9)$$

and

$$t_u = \frac{\tau_{k+1} - \tau_k}{\tau_{k+1} - \tau_k} \ln \frac{\tau_{k+1}}{\tau_k} \quad (10)$$

If P is the number of spectral lines per decade of $\log t$, then we have $\log \tau_{k+1} - \log \tau_k$ and, therefore,

$$t_l = \frac{2.303}{P(10^{1/P} - 1)} \tau_k \quad (11)$$

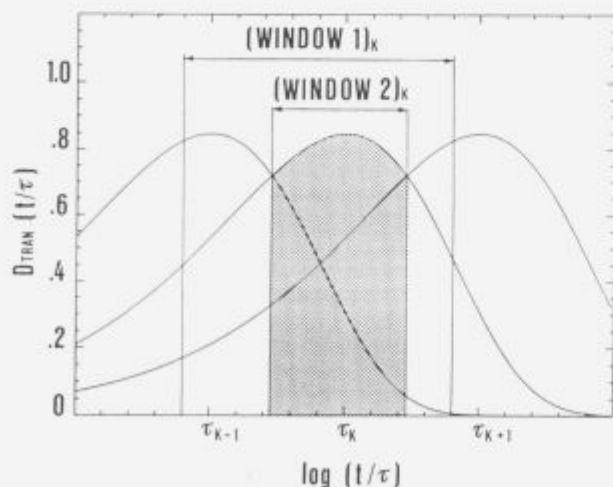


Figure 2. Definition of Window 2 (the Modeling Window)
Slika 2. Definicija Okna 2 (Okno modeliranja)

and

$$t_u = \frac{2.303 \times 10^{1/P}}{P(10^{1/P} - 1)} \tau_k \quad (12)$$

Therefore, the spread of *Window 2* is given by $[t_l, t_u]$. The width of the window decreases as the number of spectral lines increases. Accordingly,

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \text{Window 2} = 0 \quad (13)$$

marks the transition from the discrete to the continuous form of the representation of $G(t)$.

The third conclusion we can draw from Fig. 1 states that *Window 2* must not be larger than *Window 1*. Outside of *Window 1* the k^{th} spectral line cannot handle data points because its contribution on the right is virtually zero, and on the left it approaches a constant value. On the other hand, we must have at least one discrete data point lying within *Window 2*. This realization allows us to determine the optimum number of spectrum lines per logarithmic decade to be chosen. This number must be such that the width of *Window 2* approaches (but does not exceed) the width *Window 1*. The number can be found by solving the transcendental equations (11) and (12). In equation (11) we let $\log t/\tau_k = -0.6$, in equation (12) we let it be $\log t/\tau_k = 0.4$, and solve for the nearest integer P . The smaller of the two solutions gives the desired optimum number of spectral lines per decade.

We can now return to equation (7). Each datum point within *Window 2* pertaining to the k^{th} spectrum line can be modeled as

$$g_j = \{g_j\} + \int_0^{t_j} h(\tau) \exp(-t_j/\tau) d \ln \tau + \int_{t_j}^{\tau_k} h(\tau) \exp(-t_j/\tau) d \ln \tau + h(\tau_k) \exp(-t_j/\tau_k) + \int_{\tau_k}^{\infty} h(\tau) \exp(-t_j/\tau) d \ln \tau \quad (14)$$

By our first conclusion from Fig. 1, if $\tau_k \leq t_j/100$, then the first integral in (14) vanishes.

Proceeding now from the continuous to the discrete representation, we write

$$g_j = \{g_m\} + \sum_{m=m}^{(k-1)} h_m \exp(-t_j/\tau_m) + h_k \exp(-t_j/\tau_k) + \sum_{m=k+1}^{\infty} h_m \exp(-t_j/\tau_m) + \Delta_j \quad (15)$$

In the equation above m is the discrete counterpart of τ_k and is given by $m = k - 2n - 1$. The term Δ_j has been added to take into account the absolute error introduced by switching from the continuous to the discrete representation. Using the abbreviation

$$\mathcal{Z}(t_j) = \{g_m\} + \sum_{m=m}^{(k-1)} h_m \exp(-t_j/\tau_m) + h_k \exp(-t_j/\tau_k) + \sum_{m=k+1}^{\infty} h_m \exp(-t_j/\tau_m) \quad (16)$$

where $Z(t_j)$ denotes the theoretical (error-free) value of the normalized experimental datum point g_j , the term Δ_j can be expressed as

$$\Delta_j = g_j - \mathcal{Z}(t_j) \quad (17)$$

To avoid the instability problems caused by the large difference in magnitude of modulus on both sides of *Window 2* we introduce the *relative error of approximation* (for details see¹⁷)

$$\delta_i = \frac{\Delta_i}{\mathcal{L}(t_i)} = \frac{g_i - \mathcal{L}(t_i)}{\mathcal{L}(t_i)} \quad (18)$$

The sum, Q_k , of the squares of δ_i within *Window 2* is

$$Q_k = \sum_{j=s_{k-1}}^{s_{k+1}} \delta_j^2 \quad (19)$$

where s_{k-1} and s_{k+1} are the first and the last discrete points in *Window 2* belonging to the k^{th} spectrum line. Minimizing the error according to

$$\frac{\partial Q_k}{\partial h_k} = 0, \quad (20)$$

where h_k is the k^{th} spectrum line, leads to the expression from which the strength of the k^{th} spectral line is to be obtained,

$$\sum_{j=s_{k-1}}^{s_{k+1}} \frac{g_j - \mathcal{L}(t_j)}{[\mathcal{L}(t_j)]^2} g_j \exp(-t_j / \tau_k) = 0. \quad (21)$$

Using the abbreviation

$$\mathcal{L}(t_j) = \{g_M\} + \sum_{i=m}^{i=k-1} h_i \exp(-t_j / \tau_i) + \sum_{i=k+1}^{i=n} h_i \exp(-t_j / \tau_i), \quad (22)$$

and equation (16) in addition, we obtain the equation

$$\sum_{j=s_{k-1}}^{s_{k+1}} \frac{g_j - [\mathcal{L}(t_j) + h_k \exp(-t_j / \tau_k)]}{[\mathcal{L}(t_j) + h_k \exp(-t_j / \tau_k)]^2} g_j \exp(-t_j / \tau_k) = 0. \quad (23)$$

This equation must be satisfied to minimize the sum of squares of the relative quadratic errors, Q_k , in the k^{th} window. It must be solved numerically by iteration for it cannot be made explicit for h_k as is possible when minimizing the absolute error¹⁷⁻¹⁹. We therefore now recast (23) in a form in which it becomes suitable for recursion. We let

$$h_k^{(i+1)} = \frac{\mathcal{A}[h_k^{(i)}]}{\mathcal{B}[h_k^{(i)}]} \quad (24)$$

where $h_k^{(i)}$ is the value of h_k obtained in the i^{th} iteration,

$$\mathcal{A}[h_k^{(i)}] = \sum_{j=s_{k-1}}^{s_{k+1}} \frac{[g_j - \mathcal{L}(t_j)] g_j \exp(-t_j / \tau_k)}{[\mathcal{L}(t_j) + h_k^{(i)} \exp(-t_j / \tau_k)]^2} \quad (25)$$

and

$$\mathcal{B}[h_k^{(i)}] = \sum_{j=s_{k-1}}^{s_{k+1}} \frac{[\exp(-t_j / \tau_k)]^2}{[\mathcal{L}(t_j) + h_k^{(i)} \exp(-t_j / \tau_k)]^2} g_j. \quad (26)$$

The starting set of spectrum lines for the iteration is $\{h_k^{(1)} = h^{(1)}(\tau_k); k=1,2,\dots,n\}$. This starting set is obtained in a first sweep through the data using the method detailed in the paper¹⁷. For subsequent sweeps we then use the method just described. The iteration is broken off when an appropriately chosen limit of the absolute difference between the new and the preceding square relative error, Q_k , has been reached.

4. Results

We demonstrate the power of the algorithm by obtaining the distribution of spectral lines from the experimental data obtained

by Catsiff and Tobolsky¹⁶ - CT data. The data has been first converted as described in the introduction. In this form they are tabulated in¹⁷, and are presented in **Fig. 3**. The solid line represents a spline function²¹ through the data. **Figure 4** shows the relaxation spectrum $H_{CT}(\tau)$ calculated from these data, using the presented method.

The reconstruction of the shear relaxation modulus, $G(t)$, from the calculated spectrum $H_{CT}(\tau)$, using the relation (5) is compared with the spline function through the original experimental data in **Fig. 5**. Both curves can not be distinguished with the resolving power of the plot.

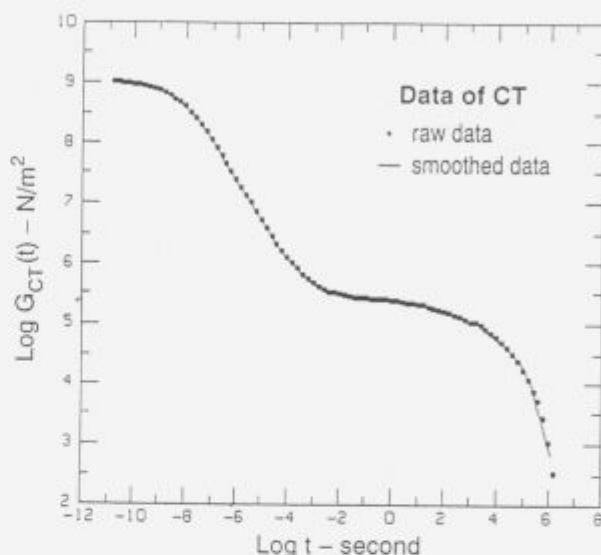


Figure 3. Relaxation modulus, $\log G_{CT}(t)$, as function of $\log t$

Slika 3. Relaksacijski modul, $\log G_{CT}(t)$, kot funkcija $\log t$

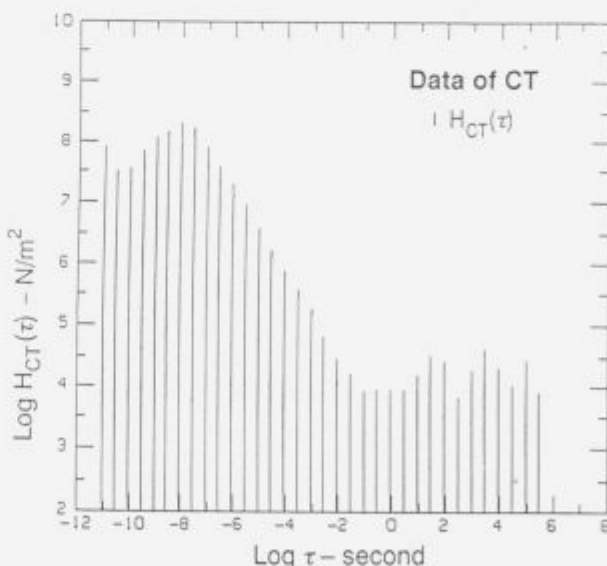


Figure 4. Relaxation spectrum, $\log H_{CT}(\tau)$, as function of $\log \tau$

Slika 4. Relaksacijski spekter, $\log H_{CT}(\tau)$, kot funkcija $\log \tau$

Knowing the spectrum $H(\tau)$ in addition to the viscoelastic constants one can generate from it the response to any desired type of excitation. In order to demonstrate this we first calculate $G_{CT}^*(\omega)$ and $G_{CT}''(\omega)$ from $H_{CT}(\tau)$ using the relations¹⁷

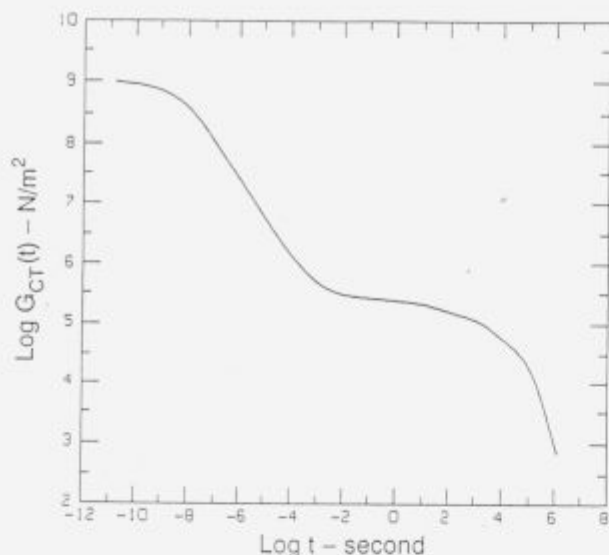


Figure 5. Reconstruction of $\log G_{CT}(t)$ from $H_{CT}(\tau)$, compared with the spline function through the experimental data, as functions of $\log t$

Slika 5. Rekonstrukcija $\log G_{CT}(t)$ iz $H_{CT}(\tau)$ primerjana s 'spline' funkcijo skozi eksperimentalne podatke kot funkcije $\log t$

$$G'_{CT}(\omega) = \sum_{i=1}^{i=N} H_{CT}(\tau_i) \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (27)$$

and

$$G''_{CT}(\omega) = \sum_{i=1}^{i=N} H_{CT}(\tau_i) \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (28)$$

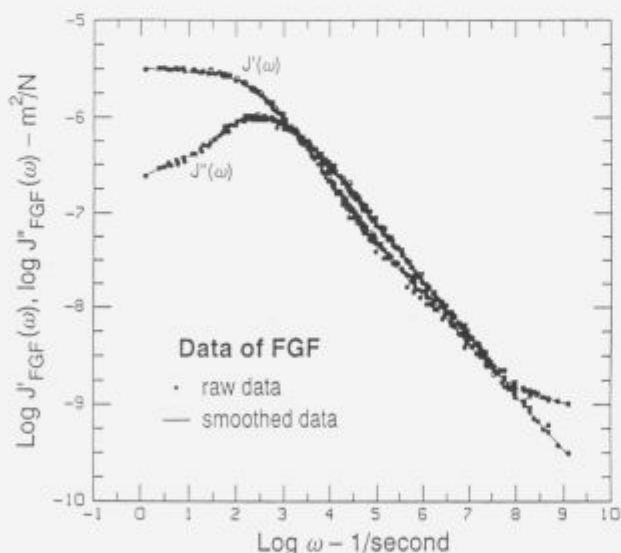


Figure 6. Storage compliance, $\log J'_{FGF}(\omega)$, and loss compliance, $\log J''_{FGF}(\omega)$, as functions of $\log \omega$

Slika 6. Shranitveni dinamični modul $\log J'_{FGF}(\omega)$ in dinamični modul izgub $\log J''_{FGF}(\omega)$ kot funkciji $\log \omega$

$G'_{CT}(\omega)$ and $G''_{CT}(\omega)$ can be than interconverted to storage compliance, $J'_{CT}(\omega)$, and loss compliance, $J''_{CT}(\omega)$, using the relations¹⁶

$$J'(\omega) = \frac{G'(\omega)}{[G'(\omega)]^2 + [G''(\omega)]^2} \quad (29)$$

and

$$J''(\omega) = \frac{G''(\omega)}{[G'(\omega)]^2 + [G''(\omega)]^2} \quad (30)$$

$J'_{CT}(\omega)$ and $J''_{CT}(\omega)$ are compared with the experimental data obtained by Fitzgerald, Grandine, and Ferry²² -FGF data. The comparison is presented in Fig. 7. $J'_{CT}(\omega)$ and $J''_{CT}(\omega)$, represented as broken lines, are compared with the spline functions through the experimental data, $J'_{FGF}(\omega)$ and $J''_{FGF}(\omega)$, shown as solid line. The original FGF data are shown in Fig. 6. The agreement between the prediction and the spline function through the experimental data is excellent.

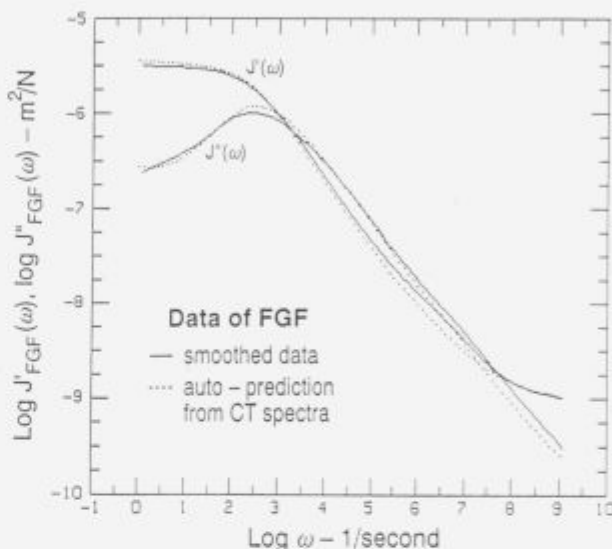


Figure 7. Smoothed $J'_{FGF}(\omega)$ and $J''_{FGF}(\omega)$ data compared with $J'_{CT}(\omega)$ and $J''_{CT}(\omega)$ derived from $H_{CT}(\tau)$

Slika 7. Zglajeni eksperimentalni krivulji $\log J'_{FGF}(\omega)$ in $\log J''_{FGF}(\omega)$ primerjani z $\log J'_{CT}(\omega)$ in $\log J''_{CT}(\omega)$ izračunanimi iz $H_{CT}(\tau)$

5. Conclusion

In this paper we have presented the algorithm for evaluation of relaxation line spectra from experimental data. The algorithm can be easily modified for the assessment of retardation spectra. The algorithm essentially utilizes the fact that the kernel functions resemble step functions. Slightly different codes are used for each kernel function, as presented elsewhere¹⁷.

We feel that we have demonstrated that the proposed algorithm is indeed capable of generating the underlying line spectra from the experimental data without producing a negative lines that are physically unacceptable.

Acknowledgements - The authors gratefully acknowledge support of this work by the Slovene Ministry of Science under Grant P2-1131-782, and partial support by the California Institute of Technology.

6. References

- N. W. Tschoegl, *The Theory of Linear Viscoelastic Behavior*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1989; a. Chapter 6; b. Chapter 4; c. Chapter 3, Section 6; d. Chapter 11; e. Chapter 6, Section 3; f. p.40; g. p. 329.
- J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymeric Materials*, Wiley & Sons, NY, 1980.

- ³ A.V. Tobolsky and K. Murakami, *J. Polymer Sci.* 40, 443, 1955.
- ⁴ R. A. Schapery, *Proc. Fourth U.S. Nat. Congr. Appl. Mech.*, 2, 1075, 1962.
- ⁵ T. L. Cost and E.B. Becker, *Intern. J. Num. Methods in Eng.*, 2, 207, 1970.
- ⁶ H. M. Laun, *J. of Rheol.*, 30, 459, 1986.
- ⁷ M. Baumgaertel and H.H. Winter, *Rheol. Acta*, 28, 501, 1989.
- ⁸ J. Honercamp, *Rheol. Acta*, 28, 363, 1989.
- ⁹ J. Honercamp and J. Weese, *Macromolecules*, 22, 4372, 1989.
- ¹⁰ V. M. Kamath and M.R. Mackley, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 32, 1199, 1989.
- ¹¹ C. Elster and J. Honercamp, *Macromolecules*, 24, 310, 1991.
- ¹² C. Elster and J. Honercamp, *J. Rheol.*, 36, 911, 1992.
- ¹³ N. Orbey and J.M. Dealy, *J. Rheol.*, 35, 1035, 1991.
- ¹⁴ J. Janzen and J. Scanlan, Submitted to *Rheol. Acta.*, 1992.
- ¹⁵ N.W. Tschoegl and I. Emri, Submitted to *Rheol. Acta.*, 1994.
- ¹⁶ E. Catsiff and A.V. Tobolsky, *Colloid Sci.*, 10, 375, 1955.
- ¹⁷ I. Emri and N.W. Tschoegl, *Rheol. Acta*, 32, 311, 1993.
- ¹⁸ N.W. Tschoegl and I. Emri, *Rheol. Acta*, 32, 322, 1993.
- ¹⁹ N.W. Tschoegl and I. Emri, *Intern. J. Polymeric Mater.*, 18, 95, 1992.
- ²⁰ I. Emri and N.W. Tschoegl, *Rheol. Acta*, 33, 60, 1994.
- ²¹ C. de Boer, *A Practical Guide to Splines*. Springer-Verlag, NY, 1978.
- ²² R. E. Fitzgerald, L.D. Grandine Jr. and J.D. Ferry, *J. Appl. Phys.*, 24, 650, 1953.

Computer-Aided Modeling and Simulation of Fabrication Steps in Semiconductor Processes

Računalniško podprto modeliranje in simulacija tehnoloških korakov v polprevodniški tehnologiji

Runovc Franc, Faculty of Natural Science and Technology, Ljubljana

We present some problems in the modeling and simulation of the metallurgical processes in modern VLSI technologies on silicon. First, basic layers and interfaces as encountered in scaled building blocks of these circuits are presented and their technological applications are briefly described. Next, computer software and hardware implementations of relevant simulation tools are described and certain hardware platforms are evaluated, based on the CPU time for a typical process simulation, where the disk I/O is negligible. Finally, two examples are presented from simple process steps in the unipolar silicon technology.

Key words: microelectronics, process-modeling, technology CAD for silicon

V članku so predstavljeni nekateri problemi modeliranja in simulacije metalurških procesov v modernih tehnologijah VLSI na silicijevi osnovi. Najprej so na kratko predstavljene osnovne plasti in njihovi medsebojni stiki, kot jih srečamo v osnovnih, pomanjšanih gradnikih teh vezij kakor tudi njihova tehnološka uporaba. Nato so opisane računalniške strojne in programske zahteve za posamezna uporabljana simulacijska orodja. Na osnovi časov centralne procesne enote so iz vrednotena nekatera tipična strojna okolja, kjer lahko zanemarimo vhodno/izhodne operacije na disku. Na koncu sta prikazana dva primera enostavnih procesnih korakov v unipolarni tehnologiji na siliciju.

Ključne besede: mikroelektronika, modeliranje procesov, računalniško podprto načrtovanje tehnologij na siliciju

1. Introduction

Modern technologies for fabricating discrete and integrated semiconductor devices involve a large number of operations which include the preparation of the base crystalline material (like Si or GaAs) as well as many other steps - like epitaxy, oxidation, ion implantation, dopant diffusion, thin film deposition - which all require dedicated equipment in order to provide the needed environment and/or high temperature.

The basic materials used in semiconductor technology include both inorganic and organic as well as crystalline and non-crystalline substances in both elemental or compound form in order to produce the semiconductor element or circuit and its package. According to this statement one can place this technology in the broad and complex field of material science or even apply the term the *micro-metallurgy* to it.

2. Basic Technologies

The building elements for complex integrated circuits (IC) are in fact very simple (and very small - the minimum feature length is less than 0.5 μ m) three-dimensional electronic components - like bipolar or unipolar transistors, diodes, resistors and capacitors sharing the same substrate while their interconnections provide the desired digital and/or analog system functions.

In order to obtain these elements one needs the following materials and/or layers:

- * the electronic-grade base material and wafer preparation
- * the semiconducting p- and n-type material
- * the multi-level conducting layers with diffusion barriers
- * the isolation layers
- * other material structures and techniques, as required by the specific technology.

These layers and their respective interfaces are depicted in **Table 1**.

The base material for modern very-large-scale-integration (VLSI) technology are wafers, cut from the already-doped ingots prepared by the Czochralski technique. The relative concentration of all unintentional impurities in EGS silicon must be typically below 10^9 . Silicon epitaxy, when applied to grow a crystalline film on a crystalline substrate, has several advantages over bulk silicon wafer. The growth rate can be limited by either the surface chemical reaction or by the transport of the reactants across the boundary layer. The electrically-active volumes of an IC must include a certain amount of n- or p-type dopants which are introduced by the means of the ion implantation or by the diffusion from different sources. The impurity distribution has an important influence on the electrical behavior of the device and

procesna plast	kontakti, povezave, difuzijske zapore	izolatorji	polprevodniki
process layer	contacts, interconnect, diffusion barriers	isolators	semiconductors
photoresist	(doped) poly-Si	Si ₃ N ₄	crystalline Si
	silicides, nitrides, carbides	(doped) SiO ₂	implanted/doped Si
	Al, Al+Cu, Al+Cu+Si	Si ₃ N ₂ O	epitaxial Si
	refractory metals		

Table 1. Typical layers and interfaces in advanced silicon IC technology

Tabela 1. Značilne plasti in prehodi med njimi v napredni polprevodniški tehnologiji na siliciju

we must have ways to predict this distribution after all the process steps are performed. This prediction becomes very complex since the diffusion of dopants in silicon must be treated in parallel with the transport of the point defects in silicon^{2,3}. The modeling and simulation of the initial distribution after the ion implantation is, for example much simpler even when second-order effects are taken into the consideration^{4,5}. The dielectric layers have an important role in the physical structure of the IC. These layers provide the necessary electrical isolation among electrically-active volumes within the IC, they are used as dielectrics in the capacitor structures and they form the isolation layers between the conductive layers, while they are also used as required by the particular process technique (like, for example, in locally oxidized Si (LOCOS) structures). They can grow directly over the silicon - like SiO₂ or Si₃N₄ - or can be deposited in the plasma-assisted environment or by the low-pressure chemical vapor deposition (LPCVD) technique (for poly-Si and Si₃N₄). The formation process does, however, affects the chemical, physical and electrical properties of the layers as well as the distribution of the dopants in the silicon structure. In fact, the diffusion engineering can be performed by the proper choice of the layer above the silicon substrate. The conductive layers provide the necessary interconnects among basic electric elements of the cell of an IC as well as the required interconnects among the cells in order to obtain the desired characteristics of the complete IC. In order to obtain these conductive films we use the evaporation, sputtering and CVD for Al, Mo and W or codeposition (and reaction) for the silicides of Mo, Ta, Ti, W and Co. These techniques do, however, exhibit metallurgical interconnection problems associated with grain-boundary diffusion. The new epitaxial methods in forming silicide and Al layers might improve the contact metallization in ICs.

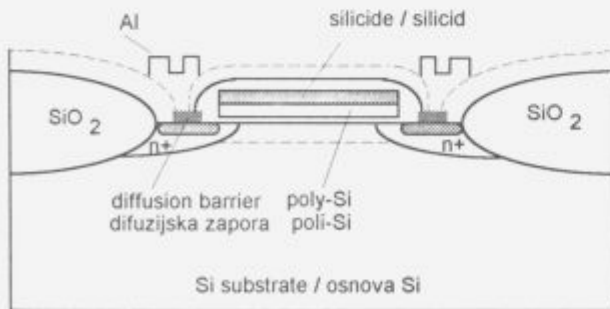


Figure 1. A schematic structure of a unipolar transistor cell
Slika 1. Struktura celice unipolarnega transistorja

Figure 1 shows a typical structure of a unipolar transistor where all metallurgically interesting parts are shown. In order to obtain this composition of layers and the required patterns, the

photolithographic technique is applied. In the situation when the minimum feature size is comparable with the wavelength of light, a two-dimensional dedicated process simulator can be used in order to study the optical pattern transfer. Similar modeling and computer simulation must be used when the dry (plasma) etching methods are studied since the vertical and horizontal dimensions are comparable.

3. Computer Models and Implementation

The necessary equipment in semiconductor technology is in most cases very complex and expensive because it is dedicated to the volume production of electronic and optical devices. Together with the cost of the dedicated production areas - known as the clean room - the complete technology does not allow many experiments and technology development became very computer-oriented even in the past when the computation costs (measured in e.g. USD/MFLOPS) were much higher than at the present^{6,7,8}. The second reason for using more powerful computer resources is the need to perform the simulations in two or even three spatial dimensions. Such simulations are needed because of the integration of devices which in turn become smaller and smaller and the role of the lateral dimension becomes comparable to the role of the vertical dimension in the physical structure of the complete device. The basic idea behind these requirements is the possibility of the computer-assisted integration of all software tools needed in the development cycle of a new integrated circuit. The use of such analog work-stations⁹ (the term describes both the hardware and the software needed to design both the circuit and/or technology for both analog and/or digital ICs) is today possible and can provide the feedback in the design/development/manufacturing cycle, the view-port into micro-space and the repository for accumulated knowledge.

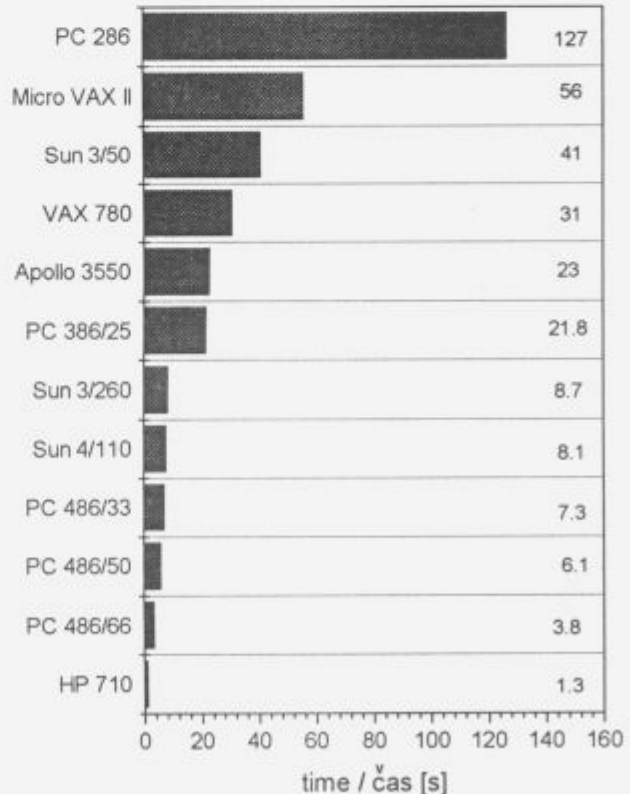


Figure 2. Relative performance of several engineering computer systems for TCAD

Slika 2. Primerjava zmogljivosti nekaterih računalniških sistemov za TCAD

These simulation programs follow the traditional approach, used in the engineering applications. With the front end, the user defines the geometry, materials, initial and boundary conditions. The core solves the relevant transport equations (for e.g. charge carriers or impurities and defects) using a numerical procedure based on finite elements or on finite differences, while the post-processor is used for data presentation and analysis. In order to transfer the data between different programs, a common format for input/output (data and/or graphic) files is used.

Finally, the models and their software implementation must be addressed from the view-point of computer hardware. The comparative results show that today most of the programs can be used on a graphic work-station (using scalar compilers and the X-Windows environment) or on a high-performance personal computer. In our laboratory we are using a high-performance work-station as a server together with high-performance personal computers on a net-work. The performance of some other computer system for TCAD (Technology Computer Aided Design) are presented in Fig. 2 for the case of 1-dimensional process simulation. Some older computers are included only in order to illustrate the influence of the computer development in the area of the TCAD.

4. Examples

In order to illustrate the TCAD/work-station approach we examine two cases which are common in modern unipolar IC processing. Figure 3 is a SEM photo of a single transistor cross-section where some of the important metallurgical layers, as depicted in Figure 1, can be observed.

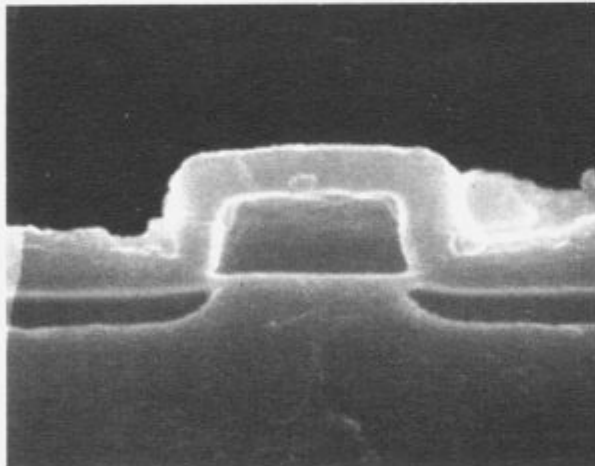


Figure 3. SEM cross-section of a unipolar transistor (the marker shows 1µm)

Slika 3. Presek SEM unipolarne transistorja (marker: 1µm)

Although it is almost impossible to evaluate the two-dimensional impurity profile in the active volumes of the device, one can at least compare this picture with the simulated impurity profile from Figure 4 if the metallurgical junction depth is in the question.

The surface topography of the photoresist patterns effects the transfer and the shape of the etched areas and frequently even the electrical characteristics of the integrated cell. Figure 5 shows a SEM cross-section of a photoresist line over an oxidized poly-Si line.

The standing-wave effect is clearly evident and again simulated with a lithography simulation program, Figure 6.

5. Conclusions

The role of computer modeling and simulations in the semiconductor technology is very important because of small physi-

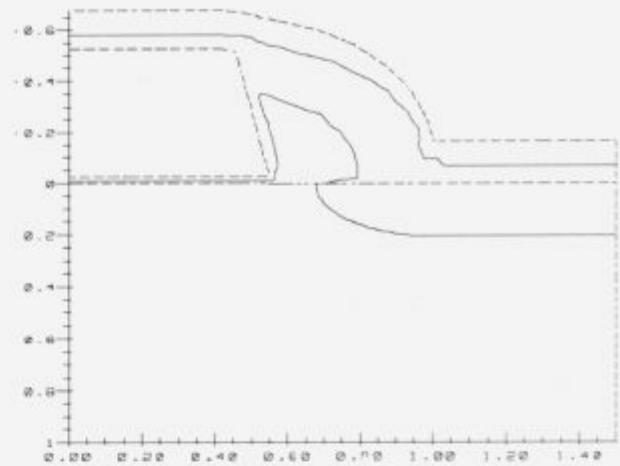


Figure 4. Simulated two-dimensional impurity profile (x- and y-dimensions in µm)

Slika 4. Simulirana dvodimenzionalna struktura (x- in y-dimenzije v µm)

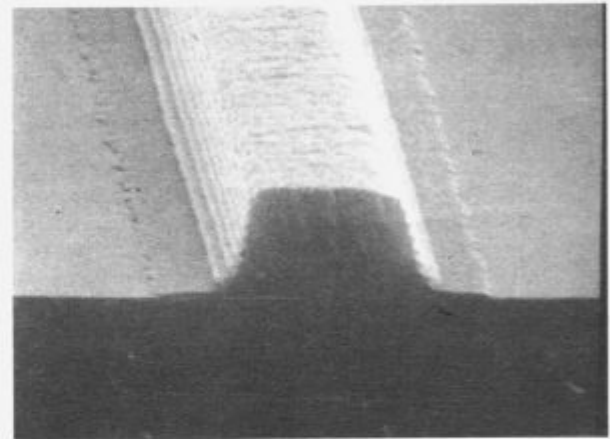


Figure 5. SEM cross-section of a photoresist line over the oxidized poly-Si after the development cycle

Slika 5. Presek SEM fotopolimerne linije na oksidiranem poli-Si

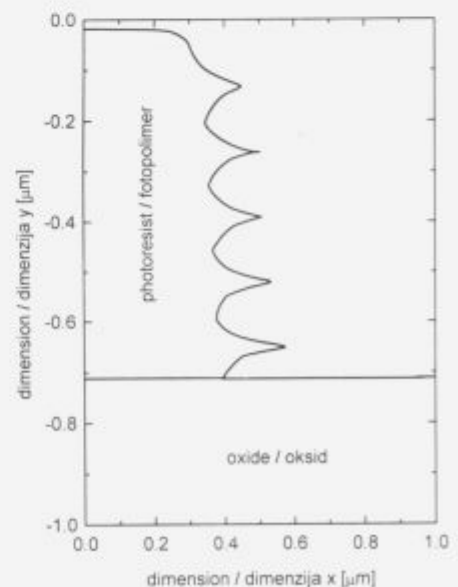


Figure 6. Simulated topography of the photoresist line after the development cycle

Slika 6. Simulirana topografija fotopolimera po razvijanju

cal dimensions and because of complex inter-related physical processes. The adequate feedback from the experiments is necessary. Modern work-station with their high computing throughput offer an excellent hardware platform for these computationally intensive simulations at least in two space dimensions. It is expected that more powerful computers are required when three space dimensions must be considered.

6. References

- ¹ Sze, S. M., *VLSI Technology*, McGraw-Hill, New York, 1988
- ² Law, M. E., *Two Dimensional Numerical Simulation of Impurity Diffusion in Silicon*, PhD Dissertation, Stanford Electronics Laboratories, Stanford University - Stanford, CA, 1988
- ³ Fahey, P. M., *Point defects and dopant diffusion in silicon*, *Rev. Mod. Phys.*, 61, (1989) 2
- ⁴ Cole, D. C. et al., *The Use of Simulation in Semiconductor Technology Development*, *Solid-State Electronics*, 33, (1990) 6, 591-623
- ⁵ Eckstein, E., *Computer Simulation of Ion-Solid Interactions*, Springer-Verlag, Berlin, 1991
- ⁶ Runovc, F. and Kosec, L., *Computer Modeling of Ion Implantation in Modification of Material Surface Properties*, *Kovine Zlitine Tehnologije*, 27, (1993) 1-2, 181-184
- ⁷ Singer, P. H., *Process Modeling and Simulation*, *Semiconductor International*, (1988) febr., 74-80
- ⁸ Strojwas, A. J. and Director, S.W., *VLSI: linking design and manufacturing*, *IEEE Spectrum*, (1988) Oct., 24-28
- ⁹ Runovc, F., *Integration of Tools for TCAD: A Work-Station Approach*, MIEL-SD 92 Proceedings, pp. 183-188, Portorož, Slovenia, October 1992

Dodajni materiali na osnovi izbranih sintetičnih repromaterialov z dodatkom alkalijskih oksidov

Filler Materials Based on Selected Synthetic Processing Materials with Addition of Alkaline Oxides

Kejžar Rajko, B. Kejžar, ZRMK Ljubljana

Dosedanje raziskave so pokazale, da so sintetični minerali zelo uporaben repromaterial pri izdelavi oplaščenih elektrod in varilnih praškov. Dodatek sintetičnega minerala s povišano vsebnostjo alkalijskih oksidov vpliva na izboljšanje ionizacije obloka in stabilnost varjenja. Najbolj perspektivni pa so K-sintetični minerali. Že prvi poskusi so pokazali, da izboljšajo kvaliteto aglomeriranim varilnim praškom tudi tako, da preprečijo zapekanje žilindre ter omogočijo delno, v nekaterih primerih pa tudi popolno zamenjavo dragega K-vodnega stekla z bistveno cenejšim Na-vodnim steklom. Razvoj legiranih in visokoproduktivnih aglomeriranih varilnih praškov je tesno povezan z razvojem sintetičnih repromaterialov. Pri omenjenih varilnih praških, ki zagotavljajo dezoksidacijo, visok izkoristek varjenja in legiranje vara preko varilnega praška, postane pogosto problematična ionizacija obločne atmosfere. Z uporabo sintetičnih repromaterialov z dodatkom alkalijskih oksidov (Na_2O , K_2O) pri izdelavi aglomeriranih varilnih praškov, lahko zagotovimo dobro ionizacijo obloka in stabilno varjenje, tudi če aglomerirani varilni prašek vsebuje preko 50 % dodatka kovin in njihovih zlitin v prahu.

Ključne besede: aglomerirani varilni praški, sintetični minerali: volastonit, monticelit, cuspidin, bustomit ...; difraktometrična mineraloška analiza, navlaževanje; ionizacija in stabilnost obloka, zapekanje žilindre.

Studies carried out hitherto have shown that synthetic minerals are a processing material highly applicable in production of covered electrodes and welding fluxes. Addition of a synthetic mineral having an increased content of alkaline oxides results in improvement of arc ionisation and of welding stability. The most promising are K-synthetic minerals. The first experiments have already shown that the latter improve the quality of agglomerated fluxes also by preventing slag to burn and by making it possible for us to partly, in some cases also completely, replace the expensive K-water glass by a more low-priced Na-water glass. Development of alloyed and high-productivity agglomerated welding fluxes is closely related to development of the synthetic processing materials. In case of the afore-mentioned welding fluxes which guarantee deoxidation, high welding efficiency, and alloying of weld metal via welding flux, ionisation of arc atmosphere often poses a problem. With the application of the synthetic processing materials with addition of alkaline oxides (Na_2O , K_2O) in the production of the agglomerated fluxes, an efficient arc ionisation and stable welding can be guaranteed, even if an agglomerated flux contains over 50 % of metals and their alloys added in powder form.

Key words: agglomerated fluxes, synthetic minerals: wollastonite, monticellite, cuspidine, bustomite ...; diffractometric mineral analysis, wetting; arc ionisation and stability, slag burning.

1. Uvod

Uporaba sintetičnih repromaterialov pri proizvodnji dodajnih materialov za varjenje narašča. Z njihovo sestavo se namreč lahko poljubno prilagodimo zahtevam dodajnih materialov glede varilno tehničnih lastnosti, ki jih v veliki meri določa varilna žilindra.

Dodajni materiali, pri katerih določajo sestavo varilne žilindre mineralne komponente, so: oplaščene elektrode in varilni praški⁽¹⁻⁴⁾.

Dosedanje raziskave so pokazale, da so sintetični materiali zelo uporaben repromaterial, pri izdelavi oplaščenih elektrod.

Delna zamenjava kalcita s sintetičnim volastonitom zelo ugodno vpliva na zmanjšanje občutljivosti bazično oplaščenih elektrod in pokljivost obloge pri sušenju, kar pomeni zmanjšanje izmeta pri proizvodnji. Hiba zamenjave kalcita s sintetičnim volastonitom pa je zmanjšanje plinske zaščite kopeli vara pred oksidacijo ter znižanje parcialnega tlaka ogljikovega monoksida v obločni atmosferi. Priporočljiv je zato le manjši dodatek sintetičnega minerala za zamenjavo kalcita v elektroadni oblogi^(5,6).

Pri varjenju pod varilnimi praški ščitita zvar pred oksidacijo le prašek in varilna žilindra. Zvar je popolnoma pokrit. Razvijanje plinov je pri varjenju pod praškom nezaželjeno, ker bi povzroči-

lo odkrivanje taline zvara in vdor kisika (zraka) pod varilni prašek⁽¹⁾.

Med najpomembnejše naloge elektrodne obloge in varilnega praška spada poleg zaščite odtaljenih kovinskih kapljic dodatnega materiala in kopeli vara pred oksidacijo, tudi ionizacija obločne atmosfere, ki zagotovi stabilen oblok med varjenjem. Na zagotavljanje stabilnosti varjenja vplivamo s prisotnostjo alkalij v obločni atmosferi. Prisotnost alkalij v elektrodni oblogi in aglomeriranem varilnem prašku je običajno posledica uporabe Na- ali K-vodnega stekla kot veziva pri izdelavi omenjenih dodatnih materialov⁽⁶⁾. Potrebne alkalije za ionizacijo in izboljšanje stabilnosti varjenja, pa lahko dovedemo v dodatni material tudi s sintetičnimi minerali, ki vsebujejo alkalijske okside⁽²⁻⁴⁾.

Pri proizvodnji visokoproduktivnih in legiranih aglomeriranih varilnih praškov pa so postali sintetični minerali praktično nepogrešljiv repromaterial. Zaradi kovinskih dodatkov, ki jih ti aglomerirani varilni praški vsebujejo, smemo sušiti omenjene praške pri temperaturah okoli 350 do 650°C, odvisno od kovinskih dodatkov v aglomeriranem prašku. To pa pomeni ostriše zahteve pri izbiri izhodiščnih surovin – repromaterialov, ki morajo biti nehigroskopske in brez vlage ter komponent, ki bi pri segrevanju do taljenja sproščale pline. Idealne komponente visokoproduktivnih in legiranih aglomeriranih varilnih praškov so zato sintetični minerali^(7,8,9).

2. Novi sintetični minerali

S taljenjem mešanice apna in kremenčevega peska, ki smo ji dodali še K- sodo in K- živec, smo v TD Ruše (Nekovine) izdelali v uporabni peči sintetična volastonita, ki sta vsebovala še K₂O (mešanici je bila dodana K- soda) oz. K₂O in Na₂O (mešanici je bil dodan K- živec, ki je vseboval 6,2 % K₂O in 3,5 % Na₂O). Ker so pri proizvodnji aglomeriranih praškov zelo iskane surovine z višjo vsebnostjo MgO, kakovosten sintermagnezit pa je

drag in težko dosegljiv, smo s taljenjem mešanice dolomita, glinice in kremenca, ki smo ji dodali še K- sodo, izdelali v uporabni peči TD Ruše tudi K- monticelit^(6,10,7).

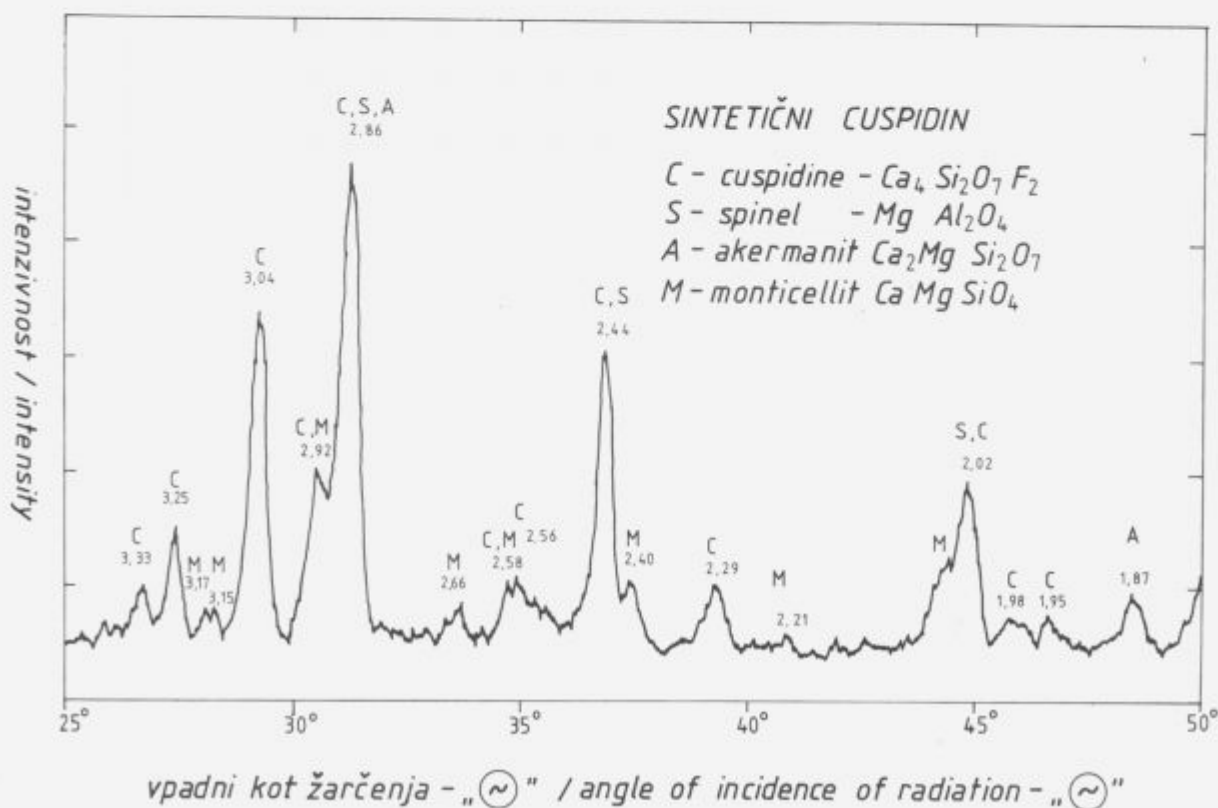
Za proizvodnjo bazičnih aglomeriranih praškov pa bodo zanimivi sintetični minerali z nižjo vsebnostjo SiO₂ (pod 30 %), kar bo zagotovilo, da v zvaru ne bomo dobili previsokih vsebnosti Si (nad 0,5 %). Nižji SiO₂ v sintetičnem mineralu lahko dobimo, če zvišamo vsebnost Al₂O₃ (25–30 %) in dodamo še CaF₂ (do 10 %) za znižanje tališča.

S taljenjem mešanice dolomita, glinice, kremenca in jedavca smo dobili sintetični repromaterial z nižjo vsebnostjo SiO₂ (tabela 1), ki je bil mešanica mineralov: cuspidina, spinela, akermanita in monticelita (glej sliko 1) – imenovali smo ga sintetični cuspidin. Zelo zanimiv in praktično uporaben sintetični repromaterial dobimo tudi, če mešanici dolomita, glinice, kremenca in jedavca dodamo še Mn-rudo (glej tabeli 1 in 2). Tudi ta sintetični repromaterial je mešanica več materialov med katerimi prevladujeta cuspidin in bustomit (glej sliko 2) – imenovali smo ga sintetični bustomit.

V tabelah 1 in 2 sta podani kemični sestavi in navlaževanje novih sintetičnih repromaterialov – cuspidina in bustomita, njuna mineraloška sestava pa je prikazana z difraktogramom na sliki 1 (sintetični cuspidin) in 2 (sintetični bustomit).

Tabela 1: Kemični sestavi novih sintetičnih repromaterialov

Sintetični repromaterial	SiO ₂ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaF ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)
Cuspidin	21,5	14,1	27,7	27,9	8,6	0,3	0,4	/
Bustomit	31,0	16,6	31,9	3,6	5,0	1,1	0,5	10,0



Slika 1: Difraktogram sintetičnega cuspidina
 Figure 1: Difractogram of synthetic cuspidine

Tabela 2: Rezultati navlaževanja polindustrijsko izdelanih finozmletih (pod 0,5 mm) sintetičnih repromaterialov

Sintetični repromaterial	Cuspidin % vlage (vsebnost H ₂ O)	Bustomit % vlage (vsebnost H ₂ O)
po mletju	0,18	0,06
vezana voda (105-300°C)	0,07	/
po navlaženju*	0,56	0,10
po sušenju (105°C)	0,07	/
po sušenju (300°C)	/	/

* 2 dni v vlažni komori

Sintetični repromaterial "cuspidin" je glede navzemanja vlage (higroskopičnost) na meji uporabnosti kot repromaterial za proizvodnjo aglomeriranih visokoproduktivnih in legiranih varilnih praškov. Znižanje vsebnosti SiO₂ je kljub dodatku glinice in jedavca problematično. Povsem nehigroskopične sintetične repromateriale pa dobimo, če vsebnost SiO₂ ne znižamo pod 30 % (tabela 2 – bustomit).

3. Uvajanje novih sintetičnih mineralov v redno proizvodnjo aglomeriranih varilnih praškov

Sintetične repromateriale, ki jih sedaj še polindustrijsko proizvaja TD Ruše, že vključujemo v redno proizvodnjo dodatnih materialov. Trenutno uporabimo pri izdelavi oplaščenih elektrod in aglomeriranih varilnih praškov skupno okoli 60 t sintetičnega volastonita na leto. Laboratorijska testiranja novih sintetičnih mineralov z dodatki alkalijških oksidov pa so dala zelo vzpodbudne rezultate tako glede kvalitete, kot tudi ekonomike proizvodnje. Volastonit in monticelit z dodatkom alkalijških

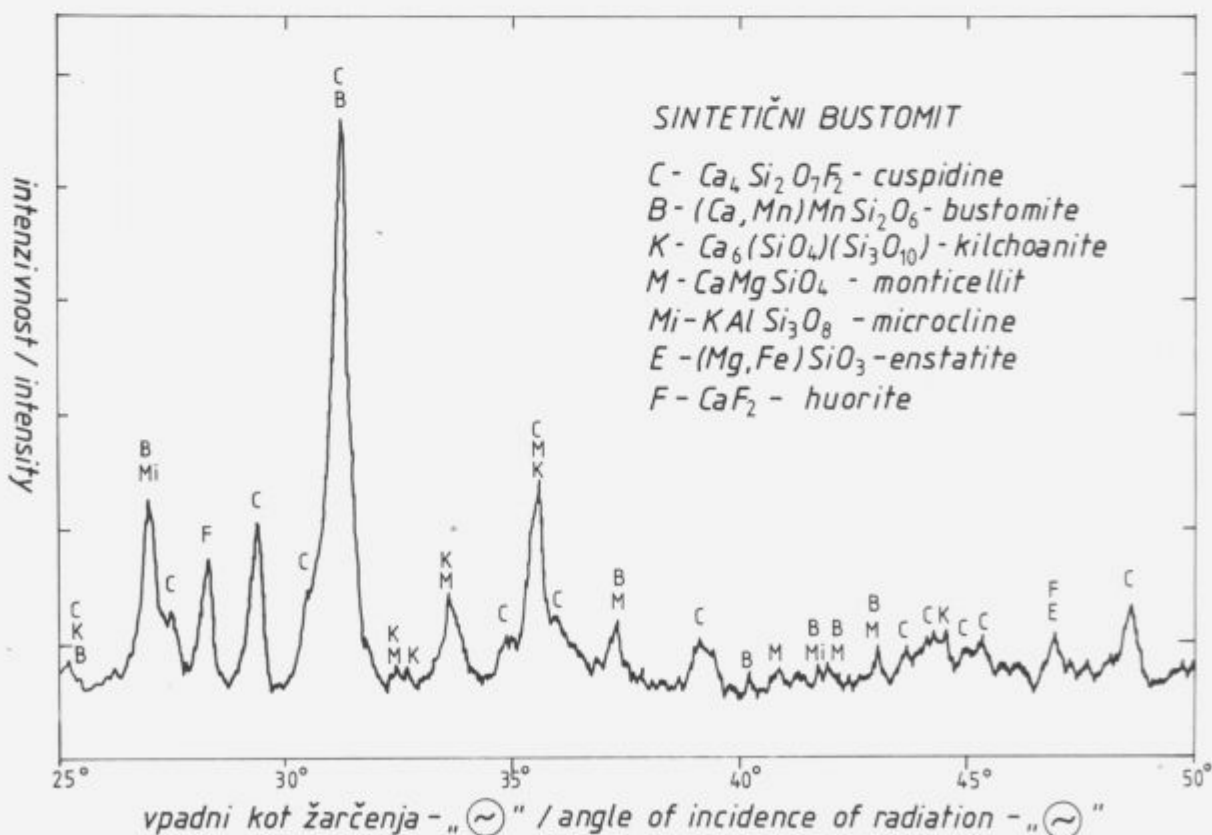
oksidov pa smo na osnovi zelo ugodnih laboratorijskih rezultatov preiskovali tudi industrijsko pri redni proizvodnji masovnih aglomeriranih varilnih praškov "OP 122" in "UNIFLUX D1".

Pri proizvodnji aglomeriranega varilnega praška "OP 122" smo uporabili 17 % sintetičnih mineralov (volastonit in monticelit z dodatkom alkalijških oksidov – vzorec 1; pri vzorcu 2 pa smo uporabili tudi monticelit brez alkalijških oksidov), pri proizvodnji aglomeriranega varilnega praška "UNIFLUX D1" pa smo uporabili 5 % K-volastonita (vzorec 3). Tako pri proizvodnji, kot tudi pri uporabi (varjenju), se je pri aglomeriranem varilnem prašku "OP 122" pokazalo, da dodatek novih sintetičnih mineralov vpliva zelo ugodno – pri proizvodnji nastaja manj prahu, zato je izkoristek boljši; pri varjenju pa ugotavljamo zelo dobre varilno tehnične lastnosti (glej tabela 3), posebno dodatek K-volastonita in K-monticelita zagotovi stabilno in mehko gorenje obloka ter lahko odstranjevanje varilne žilindre.

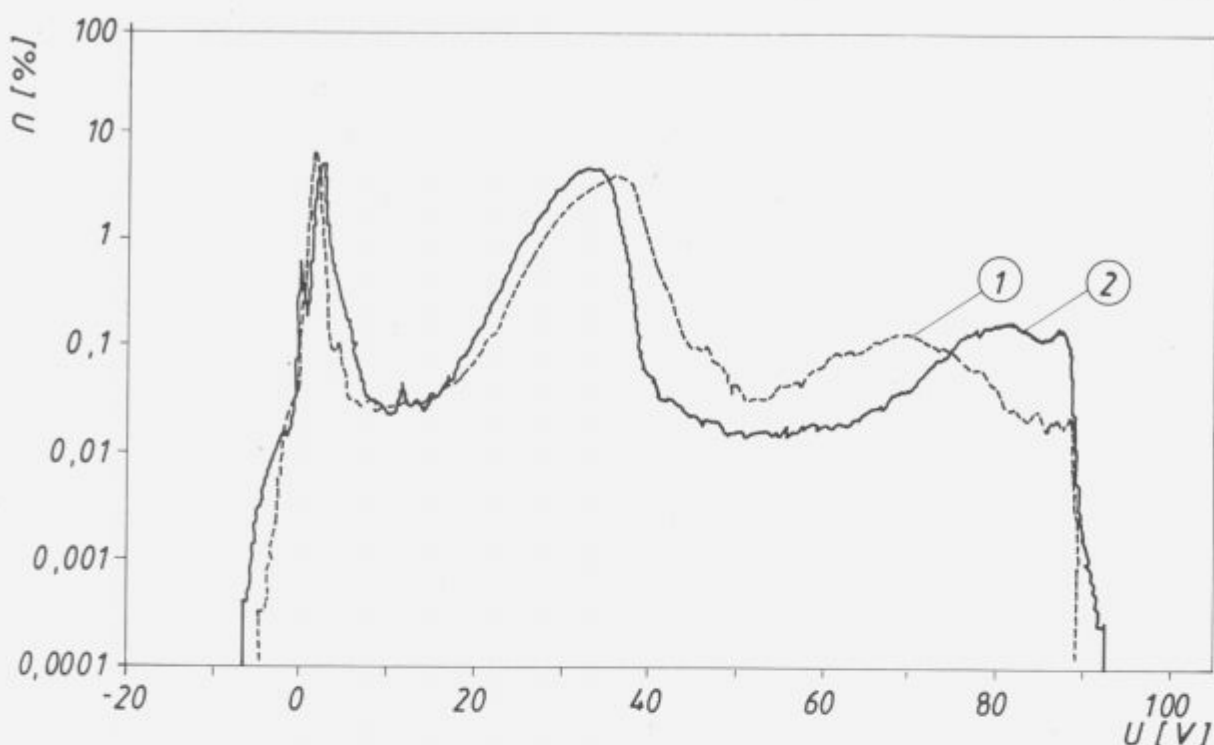
Tabela 3: Varilno tehnične lastnosti industrijsko izdelanih aglomeriranih varilnih praškov "OP 122" in "UNIFLUX D1" pri varjenju z žico EPP 2, φ3 mm (I = 600 A; U = 35 V; varj = 35 m/h)

Vzorec	Varilni prašek	Izkoristek (%)	V _T (g/s)	C _T (g/Ah)	C _E (W h/g)	C _{Pr} (g/g vara)
1	OP 122	100	3,16	18,96	1,79	0,92
2	OP 122	102	3,13	18,75	1,81	0,93
3	UNIFLUX D1	96	3,03	18,21	1,86	0,98

Vzorec 1, to je varilni prašek "OP 122" z najvišjo vsebnostjo alkalijških oksidov (K₂O), ima najboljše varilno tehnične lastnosti, pa tudi odstranjevanje varilne žilindre je pri varjenju s tem praškom najlažje.



Slika 2: Difraktogram sintetičnega bustomita
Figure 2: Diffractogram of synthetic bustomite



Slika 3: Diagram verjetnostne funkcije gostote varilne napetosti:

- 1 – varilni prašek z dobro ionizacijo obloka
2 – varilni prašek s slabo ionizacijo obloka

Figure 3: Diagram of probability function of welding voltage density:

- 1 – welding flux with strong arc ionisation
2 – welding flux with weak arc ionisation

Dobre varilno tehnične lastnosti, še posebno stabilnost obloka, so posebno pomembne pri razvoju legiranih in visoko produktivnih varilnih praškov. Ker s sintetičnimi minerali z dodatkom alkalijskih oksidov lahko vplivamo na ionizacijo obločne atmosfere in s tem tudi na stabilnost obloka, je razvoj aglomeriranih varilnih praškov z visokimi vsebnostmi kovin (tudi preko 50 %), ki zagotavljajo dezoksidacijo, visok izkoristek varjenja in legiranje vara preko praška, tesno povezan z razvojem sintetičnih mineralov. Pri visokih vsebnostih kovin v aglomeriranem prašku postane stabilnost obloka problematična (glej sliko 3).

Z uporabo sintetičnih repromaterialov z dodatkom alkalijskih oksidov (Na_2O in K_2O) pri izdelavi aglomeriranih varilnih praškov, lahko zagotovimo dobro ionizacijo obloka in stabilno varjenje (brez maximuma pri visokih napetostih).

4. Zaključek

Sintetični repromateriali postajajo nepogrešljivi pri proizvodnji aglomeriranih varilnih praškov. Izpopolnjeni z dodatkom K_2O pa so vse bolj zanimivi tudi pri proizvodnji oplasnjenih elektrod. Izboljšujejo varilno tehnične lastnosti, to je: stabilnost obloka, odstranjevanje žilindre Obetamo pa si tudi izboljšanje dodajnih materialov v ekološkem pogledu.

Zelo perspektivni so tudi sintetični minerali z nekoliko nižjo vsebnostjo SiO_2 ter dodatkom MnO – sintetični bustonit, ki je idealna komponenta za popolno zamenjavo taljenega praška "EP 25" pri proizvodnji aglomeriranih praškov. Delež sintetičnega minerala pri proizvodnji aglomeriranih praškov bomo

z uveljavitvijo novih sintetičnih mineralov lahko še zviševali; s sedanjih 17 % (pri prašku OP 122) preko 30 % (pri praških OP 100 in OP 185), kar bo kvaliteto varilnih praškov in ekonomičnost njihove proizvodnje še izboljšalo.

Literatura:

- R. Kejžar in sodelavci: "Razvoj novih sintetičnih repromaterialov za industrijo dodajnih materialov – I., II. in III. faza, Poročilo ZRMK za RP "Sodobni anorganski materiali in tehnologije", Ljubljana 1987, 1988 in 1989.
- R. Kejžar: "Perspektive aglomeriranih praškov", XXXVIII. Posvet o metalurgiji in kovinskih gradivih, Portorož/Ljubljana 1987, 87/89.
- R. Kejžar: "Sintetični minerali – izdelane surovine aglomeriranih varilnih praškov", 41. Posvet o metalurgiji in kovinskih gradivih, Portorož/Ljubljana 1990, 201/224.
- R. Kejžar: "Legirani aglomerirani praški za posebna navarjanja", Rudarsko-metalurški zbornik, Ljubljana 38 (1991), 2, 275/290.
- R. Kejžar, B. Kejžar, M. Hrženjak, J. Lamut, J. Savanovič: "Sintetični minerali v oblogi bazičnih elektrod in varilnih praških". Kovine zlitine tehnologije 26 (1992), 1/2, 255 in 256.
- R. Kejžar: "Prednosti uporabe novih sintetičnih repromaterialov". Kovine zlitine tehnologije 27(1993), 1/2, 213-216.
- R. Kejžar, A. Zajc, B. Kejžar, M. Hrženjak, K. Nekrep, J. Cankar: "K – sintetični minerali (osvajanje in študij uporabnosti sintetičnih mineralov)". Kovine zlitine tehnologije 27 (1993), 3, 268.

Temperaturno polje v valjih pri kontinuirnem litju aluminijevih trakov

Temperature Distribution Field Inside the Working Roll at Continuous Casting of Aluminium Strips

Kosec Bojan, T. Kolenko, F. Pavlin, FNT Odsek za metalurgijo in materiale, Ljubljana

Izdelali smo matematični model in računalniški program za izračun temperaturnega polja v jeklenih valjih za kontinuirno litje aluminijevih trakov. Konstrukcija valjev je dvodelna, iz jedra in plašča, ki sta izdelana iz jekel z različnimi toplotnimi lastnostmi. Valji so preko kanalov med jedrom in plaščem notranje vodno hlajeni.

Ključne besede: matematični model, temperaturno polje, kontinuirno vlivanje, jekleni valji

A mathematical model and a computer program to calculate the temperature distribution field inside the working rolls for continuous casting of aluminium strips have been developed. Working rolls consist of two sections, of a core and a shell, which are made of steels with different thermal properties. Inside the working rolls, between the core and the shell, there is a system of water cooled channels.

Key words: mathematical model, temperature distribution field, continuous casting, working rolls

1. Uvod

Livarsko valjarniški postopki izdelave trakov se glede na to, da valji opravljajo istočasno vlogo kokile in preoblikovalnega orodja razlikujejo od postopkov preoblikovanja, pri katerih imajo valji zgolj vlogo orodja.

Proces strjevanja poteka bistveno počasneje od plastične deformacije kovine. Strjevalna toplota, ki se sprošča bodisi pri konstantni temperaturi (čisti aluminij) ali v ozkem temperaturnem intervalu je mnogo večja od toplote, ki jo oddaja trdna kovina med ohlajanjem v sorazmernem temperaturnem intervalu. Proces strjevanja je torej najbolj počasen in zato kontrolira hitrost celotnega postopka.

Velika količina toplote, ki se pri strjevanju praktično v celoti prenese na valje, zahteva tudi bolj intenziven način hlajenja, kot je poznan pri konvencionalnem valjanju. Valji morajo biti hlajeni podobno kot vodno hlajene kokile ali orodja za tlačno litje kovin.

Kontinuirna izdelava trakov zahteva stabilne temperaturne pogoje (temperaturo taline, temperaturo orodja). Zato je potrebno toploto z valja hitro odvesti. To pa je možno le z ustreznim odvodom skozi steno orodja s pomočjo hladilne tekočine (vode). Debeline stene orodja (valja) so zaradi tega omejene (od 50 do 25 mm), da ne predstavljajo prevelikih toplotnih uporov.

2. Matematični model

Prenos toplote v notranjosti valja opišemo matematično s pomočjo Fourierjeve parcialne diferencialne enačbe prevajanja toplote:

$$(\lambda \times \theta, i) \cdot i + Q = \rho \times c \times 5 \quad i = 1, 2, 3$$

in ustreznimi začetnimi in robnimi pogoji. Analitično reševanje parcialne diferencialne enačbe je mogoče le v posebnih prime-

rih, kadar so geometrija, začetni in robni pogoji enostavni, lastnosti materiala pa preproste temperaturne funkcije. Pri reševanju praktičnih problemov pa naletimo pri analitičnem reševanju na nepremostljive težave in je zato nujna uporaba numeričnih metod.

Zaradi relativno preproste geometrije valjev za kontinuirno litje aluminijevih trakov smo uporabili za numerično reševanje metodo končnih diferenc (MKD).

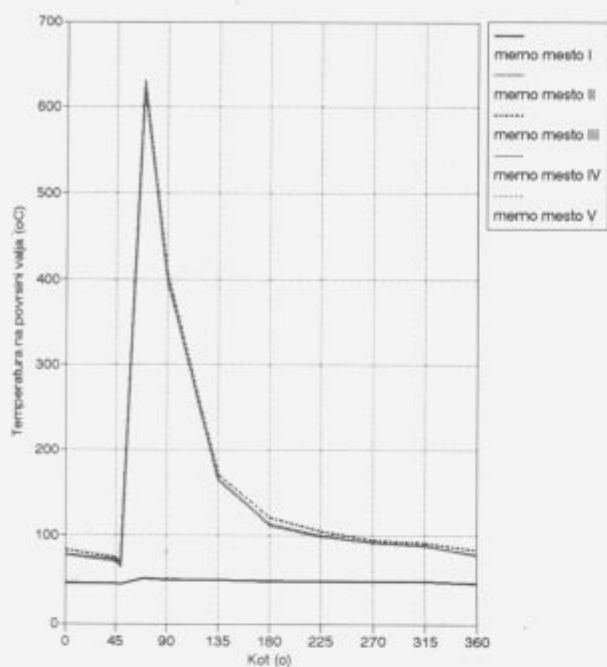
Za reševanje smo zaradi same geometrije valja izbrali najustreznejši t.j. cilindrični koordinatni sistem.

Enačbe prevajanja toplote znotraj valja smo reševali po eksplisitivni shemi, pri določenih začetnih in robnih pogojih.

Začetni pogoj je poznano temperaturno polje v valju v začetnem trenutku opazovanja. Robni pogoji pa so izmerjene temperature na površini valja, ki se periodično spreminjajo s periodo $2 \times \pi$ in temperatura hladilne vode, ki se linearno spreminja vzdolž koordinate z . Pri vsakem obratu temperatura površine valja pri stiku s tekočim aluminijem zelo hitro naraste s približno $70-75^\circ\text{C}$ na 630°C , pade na približno 400°C tam kjer je zadnjič v stiku s trakom in se zopet ohladi na $70-75^\circ\text{C}$ (Slika 1).

Temperature smo merili na zgornjem valju, v posameznih točkah površine pri zasukih za kot 45° , ter neposredno pred in po primarni ohlajevalni coni (Slika 2). Meritve so opravili strokovnjaki iz firme Lauener Engineering iz Švice. Sami smo merili dodatno še z dotikalnimi termoelementi Ni-Ni-Cr v nekaterih točkah in smo dobili rezultate, ki so se v izbranih testnih točkah zelo dobro ujemali z meritvami Lauener Engineeringa.

Temperaturni krivulji za meri mesti I in V, oziroma za II, III in IV so si zelo podobne (Slika 1). Da smo v nadaljevanju poenostavili robne pogoje, smo privzeli, da sta prvi dve krivulji enaki krivulji V, druge tri pa vse enake krivulji III.



Slika 1. Potek temperature na površini valja

Hiter odvod toplote s površine valja je pomemben iz vsaj dveh razlogov: za proces strjevanja traku in za zmanjšanje temperaturne (toplotne) obremenitve jekla, ki hitro zmanjšuje njegove mehanske lastnosti in pospeši proces temperaturnega utrujanja.

Identificirali smo fizikalni problem in izdelali matematični model porazdelitve temperature (temperaturnega polja) v dvo-plastnih, notranje vodno hlajenih, rotirajočih jeklenih valjih za kontinuirno litje aluminijevih trakov.

Sestavljeni problem smo reševali tako, da smo jedro in plašč valja obravnavali ločeno, povezano le preko robnih pogojev na meji med njima.

Za obravnavo temperaturnega polja v jedru valja smo izdelali 2D model $\vartheta = \vartheta(r,z,t)$, medtem pa, ko smo za plašč zaradi periodičnih temperaturnih robnih pogojev na površini valja izdelali 3D model $\vartheta = \vartheta(r,z,\phi,t)$.

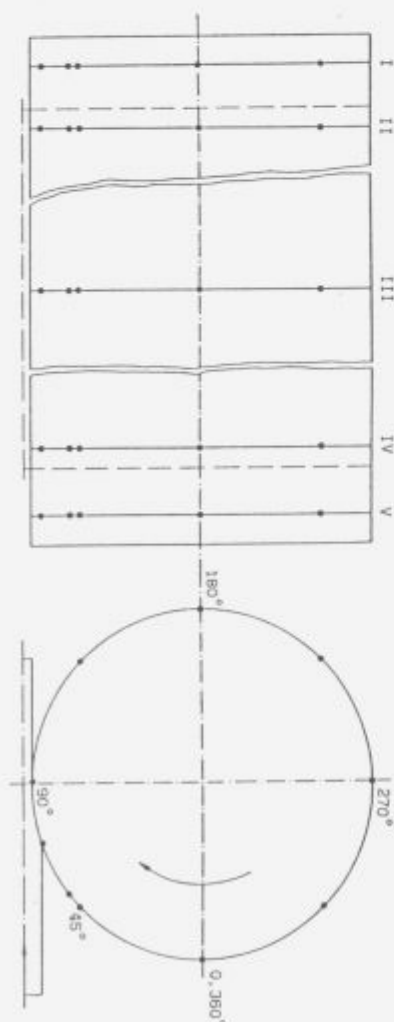
Pri izračunu temperaturnega polja v valju smo predpostavili, da je na začetku opazovanja v jedru oziroma plašču valja homogeno temperaturno polje temperature ϑ_j oziroma ϑ_p . Znotraj valja ni izvorov oziroma ponorov toplote in da se toplota s plašča v celoti odvede s hladilno vodo.

Toplota prehaja s traku na valj na delu, ki predstavlja približno 1/16 obsega valja. Obhodni čas valja je približno 120 sekund.

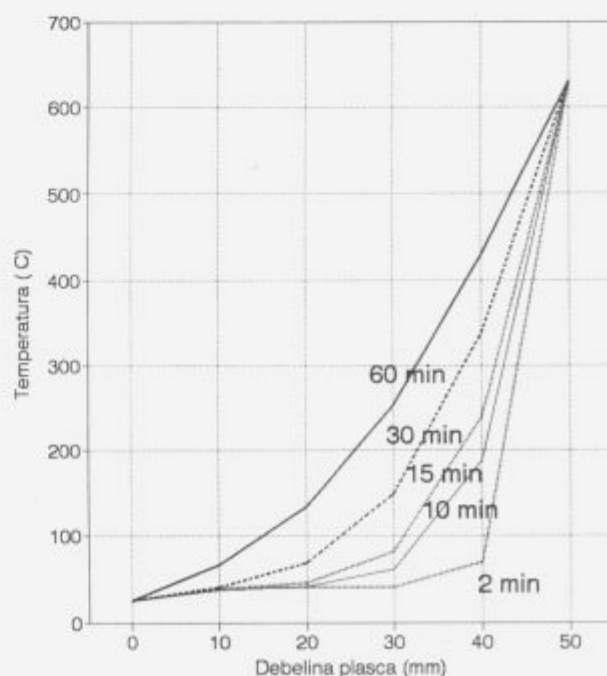
Toplotne in mehanske lastnost jekel jedra (AFNOR 35CD4) in plašča (AFNOR 30C12) valja so funkcije temperature. Temperaturna prevodnost jekla AFNOR 30C12 je na temperaturnem intervalu med 20 in 600°C, praktično konstantna, kar je močno poenostavilo izračun temperaturnega polja v plašču valja.

3.Rezultati

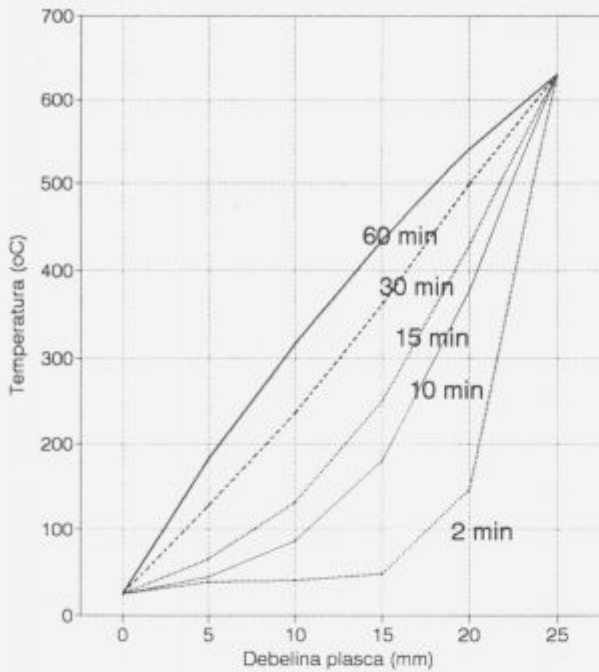
Temperature v jedru valja so v primeru nepredgretega jedra valja v območju med 20 in 40°C. Jedro se sicer med procesom počasi segreva, vendar temperatura ne preseže 40°C (zgornje temperature območja). V primeru predgretja valja (na 140°C),



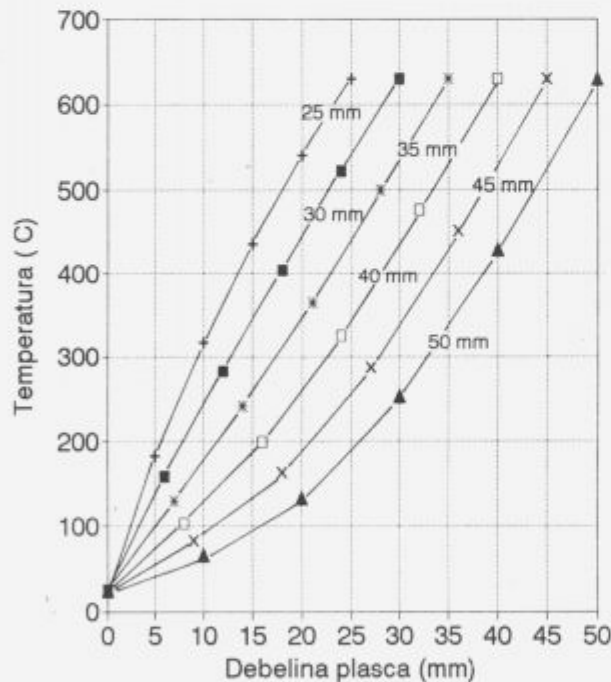
Slika 2. Merna mesta na površini zgornjega valja



Slika 3. Temperature na sredini temperaturno najbolj obremenjenega vzdolžnega prereza plašča valja po različnih časovnih intervalih, pri začetni temperaturi 40°C in debelini plašča 50 mm



Slika 4. Temperature na sredini temperaturno najbolj obremenjenega vzdolžnega prereza plašča valja po različnih časovnih intervalih, pri začetni temperaturi 40°C in debelini plašča 25 mm



Slika 5. Temperature na sredini temperaturno najbolj obremenjenega vzdolžnega prereza valja pri različnih debelinah plašča, pri začetni temperaturi 40°C in času 60 min.

pride v jedru celo do procesa ohlajanja. Tudi v tem primeru padejo temperature zelo hitro v območje med 20 in 40°C. Po približno 60 minutah pa že skoraj ni več bistvene razlike med temperaturnima poljema v predgretem in nepredgretem jedru valja.

Temperature v jedru valja so relativno nizke. V jedru ni poškodb zaradi temperaturnih obremenitev, zato je jedro trajni del valja.

Temperature v plašču se gibljejo na intervalu med približno 20 do 630°C. Ker so debeline plaščev relativno majhne (med 50 in 25 mm), prihaja v plašču do velikih temperaturnih gradientov. Temperaturni gradienti naraščajo z manjšanjem debeline po obnovi valjev.

Temperaturno najbolj obremenjena prereza valja sta vzdolžni, kjer je na površini valja maksimalna temperatura temperaturnega kroga in prečni pri $z = L/2$. Iz tega sledi, da so v plašču valja največji temperaturni gradienti na sredini temperaturno najbolj obremenjenega vzdolžnega prereza.

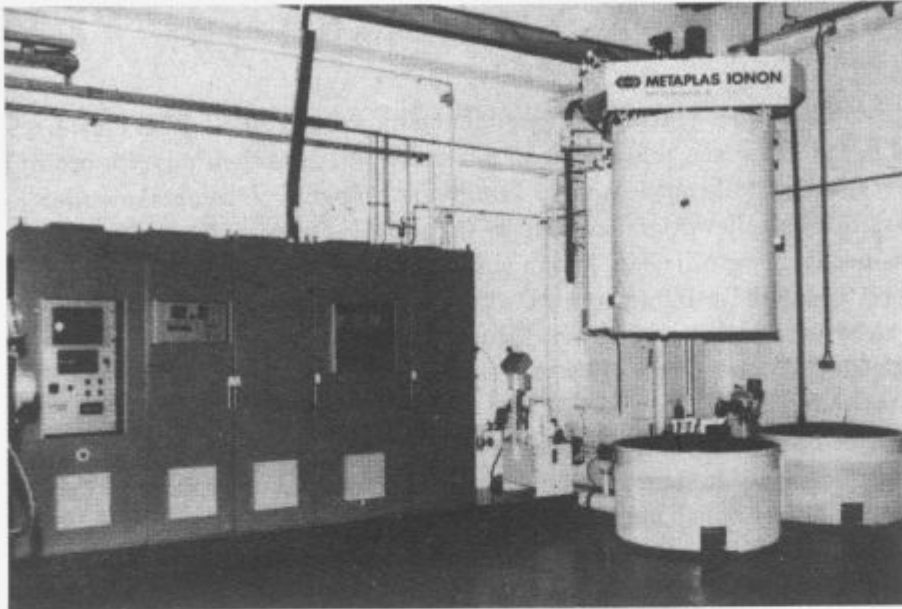
4. Zaključek

Temperature v valjih določajo deformacije in napetosti v valjih. Od tega sta odvisna dva pojavi: temperaturna utrujenost in poškodbe zaradi temperaturnih šokov. Naslednja logična problema pri kontinuirnem litju trakov sta izračun notranjih temperaturnih napetosti v valju in integralna ocena popuščne obstojnosti kot posledica ponavljajoče se temperaturne obremenitve jekla med najnižjo in najvišjo temperaturo temperaturnega kroga. Na ta način bi se približali vnaprejšnji napovedi začetka in hitrosti rasti razpok.

Delo je potrdilo potrebo po neposredni povezavi eksperimenta (toplotno tehničnih meritev) z matematičnim modeliranjem procesov in numeričnim reševanjem.

5. Literatura

- Esser F., Kruse H.: *Beitrag zur Berechnung der termischen Erstarrungsvorgänge durch Rechneranwendung. Teil III.: Anwendungsbeispiele Aluminium-Gießwalzen und Erstarrung in die Schweissnaht*, Neue Hütte, 1974, 1, 15-21
- Holman J. P.: *Heat Transfer*, McGraw-Hill Book Company, New York 1986
- Jaluria Y., Torrance K. E.: *Computational Heat Transfer*, New York 1986
- Kosec B.: *Temperaturne spremembe na valjih pri kontinuirnem litju aluminijevih trakov*, Magistrsko delo, FNT-Odsek za metalurgijo in materiale, Ljubljana 1993
- Kosec L., Igerc N., Gnamuš J., Urnaut B.: *Jeklo za plašče obnovljivih valjev za kontinuirno litje kovinskih trakov*, FNT-Odsek za metalurgijo in materiale, Ljubljana 1982
- Necati Özisik M.: *Heat Transfer - A Basic Approach*, McGraw-Hill Book Company, New York 1985
- Rao S.: *The Finite Element Method in Engineering*, Pergamon Press, London 1989



Peč za nitiranje v pulzirajoči plazmi

Vrste nitridnih plasti in njihova zastopanost v praksi

spojinska plast γ' + difuzijska plast : 70%

spojinska plast ϵ + difuzijska plast : 20%

difuzijska plast : 3%

spojinska plast ϵ + žveplo + difuzijska plast: 5%

spojinska plast ϵ + kisik + difuzijska plast : 2%



NITRIRANJE V PULZIRAJOČI PLAZMI

Nitriranje v pulzirajoči plazmi je najsodobnejši postopek firme **METAPLAS IONON**, imenovan **IONIT**. Izpolnjuje vse zahteve, ki so povezane z utrjevanjem površin orodij in strojnih delov ter je okolju prijazen. Mikroprocesorsko krmiljenje omogoča avtomatsko vodenje procesa difuzije dušika z ionskim obstreljevanjem površin v vakuumu. Orodja ali strojne dele, ki jih nitriramo, pritrdimo na posebno ogrodje, ali pa jih naložimo na osnovno ploščo komore. V vakuumskem sistemu najprej dosežemo programiran vakuum, temu sledi vpuščanje dušika in konvekcijsko segrevanje orodij ali strojnih delov na temperaturo, ki je 30°C nižja od temperature nitriranja. Postopek nitriranja v pulzirajoči plazmi poteka v vakuumu pri tlakih 10^{-1} do 10^{-2} mbar. V komoro običajno dovajamo zmes vodika in dušika, orodja ali strojni deli pa so priključeni na nekaj kV negativno enosmerno pulzirajočo napetost, ki povzroči ionizacijo plinske mešanice, tako da lahko poteka željena kemotermična obdelava. Ionizirano plinsko mešanico imenujemo plazma. Ioni z visoko energijo omogočajo v plazmi potek fizikalnih in kemičnih reakcij, ki bi sicer zahtevale višje temperature na površini orodij ali strojnih delov. Okrog orodij ali strojnih delov se na ta način ustvari tlenje v plazmi in pri gostoti toka $0,5$ do $1,5$ mA/cm² se ti segrejejo do temperature nitriranja. V takih razmerah se orodja ali strojni deli nitrirajo od 1 do 24 ur odvisno od velikosti, njihove mase in željene globine nitriranja. Dobljena spojinska plast γ' ali ϵ je debela od 2 do 10 μm , difuzijska plast pa seže od 0,03 do 0,8 mm globoko. Dosežena trdota na površini je 750 do 1250 HV, odvisno od materiala. Postopek **NITRIRANJA V PULZIRAJOČI PLAZMI**, je posebej prirejen za potrebe **IMT** in omogoča, da ostane temperatura orodij oziroma strojnih delov taka, da njihova jedra ohranijo tudi po nitriranju svoje prejšnje mehanske lastnosti. S spremembo parametrov postopka pa lahko uravnavamo tudi hrapavost nitrirane površine.

ZNAČILNOSTI POSTOPKA:

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

DIMENZIJI KOMORE:

Premer x višina: 600 x 1000 mm

Največja masa vložka: 400 kg.

IMT - CVT & KTO

Lepi pot 11

61000 Ljubljana, Slovenija

Razvoj indukcijsko segrevane laboratorijske peči za toplotno obdelavo v zvrtničeni plasti

Development of an Induction Heating Laboratory Furnace for Heat Treatment in a Fluidized Bed

Leskovšek Vojteh, IMT-Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana
A. Paulin, T. Kolenko, FNT-VTOZD Montanistika, Ljubljana

Vrtinčenje je tehnika, pri kateri se plast suhih med seboj neodvisno gibajočih se delcev Al_2O_3 obnaša podobno kot tekočina, pri čemer so zaradi gibanja plina posamezni delci mikroskopsko razmaknjeni. To dosežemo s tokom plina, npr. N_2 , skozi plast delcev. V članku so predstavljeni rezultati razvoja indukcijsko segrevane laboratorijske peči za toplotno obdelavo v zvrtničeni plasti. Hladno peč smo segrevali na temperaturo 900–1000°C s hitrostjo 30°C/min, pri čemer smo uporabljali ročno krmiljenje. Delovno temperaturo smo vzdrževali v predvidenem območju ročno, s pomočjo krmilne omarice. Izenačenost temperature po prerezu peči je $\pm 5^\circ C$. Največji koeficient toplotnega prenosa, ki smo ga dosegli v zvrtničeni plasti v laboratorijski peči, je bil 300 W/m²°C. Uporaba N_2 za vrtinčenje se je pokazala kot zadovoljiva rešitev tudi za zaščitno atmosfero pred razogljčenjem pri 900°C. Funkcionalni preizkus indukcijsko segrevane laboratorijske peči za toplotno obdelavo v zvrtničeni plasti je potrdil, da smo dosegli osnovni namen t.j. hitro in enakomerno segrevanje potopljenega valjastega predmeta na temperaturo avstenitizacije.

Ključne besede: indukcijsko segrevanje, razogljčenje, toplotna obdelava, zaščitna atmosfera, zvrtničena plast.

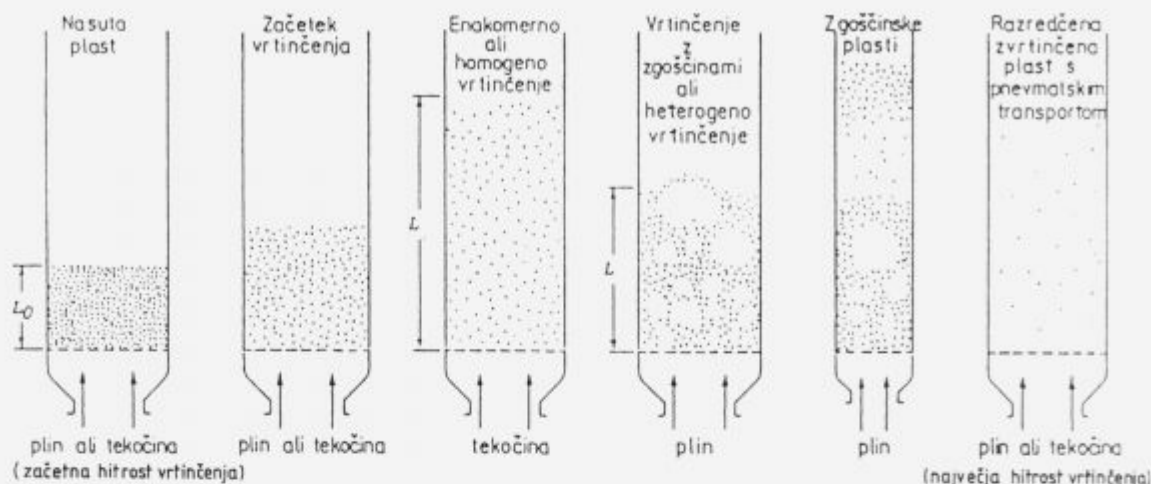
Fluidization is a technique of making a bed of dry finely dispersed particles, e.g. Al_2O_3 , to behave remarkably like a liquid in which individual particles are microscopically separated from each other by a moving gas. This is achieved by feeding a supporting gas, e.g. N_2 , up through the bed of particles. The paper presents the results of the development of an induction laboratory furnace with fluidized bed for rapid heat treatment of items. The cold furnace was heated to 900-1000°C with a heating rate of about 30°C/min and then set in to operation manually. The operating temperature was held in the specified range manually too through a control panel. The temperature difference across the cross section of the furnace was $\pm 5^\circ C$. The highest heat transfer coefficient of the fluidized bed which was achieved in the laboratory furnace was 300 W/m²°C. The application of N_2 as a supporting gas proved to be a suitable solution for protection against decarburisation at 900°C. An operational experiment of the induction laboratory furnace with a fluidized bed confirmed that basic purpose was achieved, i.e. rapid and uniform heating of an immersed cylindrical object up to the austenitization temperature.

Key words: decarburization, fluidized bed, heat treatment, induction heating, protection atmosphere.

1. Uvod

Tehnologija zvrtničene plasti ni nova tehnika, saj je bila opisana že v amerškem patentu leta 1879, pri praženju mineralov v zvrtničeni plasti (1). V patentu je tudi že opisana značilna lastnost zvrtničene plasti in sicer, možnost doseganja enakomernih temperatur ($\pm 1^\circ C$) ter njena velika zmogljivost pri prenosu toplote.

Lastnost zvrtničene plasti je, da se plast zvrtničenih trdnih delcev obnaša tako kot tekočina, kar omogoča, da sistem lahko obravnavamo kot kvazitekočinsko stanje. Plinske zvrtničene plasti smatramo za zvrtničene plasti, dokler izhajajoči delci tvorijo zgornjo raven ali površino plasti. Pri dovolj velikem toku plina, ko prekoračimo največjo hitrost vrtinčenja, površina plasti izgine, tok snovi postane znaten, kar pomeni, da plin odnaša



Slika 1. Osnovni tipi zvrtnenih plasti (1)

Figure 1. Various types of contacting in fluidized beds (1)

delce iz plasti. V tem stanju imamo razredčeno zvrtnjeno plast s pnevmatskim transportom delcev.

Osnovni tipi zvrtnenih plasti so prikazani na sliki 1.

Pri veliki večini zvrtnenih plasti, ki jih uporabljamo za toplotno obdelavo, uporabljamo tip vrtnčenja z zgoščinami.

Čeprav posamezne lastnosti delca in plina določajo kakovost vrtnčenja, npr. ali se bo pojavilo enakomerno, ali zgoščinsko vrtnčenje, lahko še drugi dejavniki vplivajo na mešanje delcev, velikost mehurjev v plasti in obseg heterogenosti v plasti. Ti dejavniki so geometrija plasti, tok plina, vrsta rešetke in notranji deli retorte, kot so zaslonke, lovilniki prahu in toplotni izmenjevalniki.

2. Teoretični del

2.1. Geometrija in hidrodinamika nasute plasti

Osnovni značilnosti nasute (mirujoče) plasti sestavljene iz zrn sta njena prepustnost in specifična površina. Ta parametra zavisita od pravilnosti zloga, razmerja med dimenzijami delcev in posode, v kateri se nahaja plast ter faktorjev oblike.

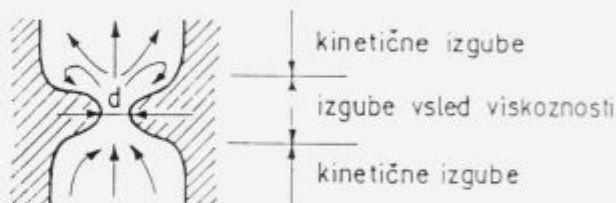
Poroznost plasti, ϵ , pomeni delež praznin med delci, skozi katere se lahko pretaka tekočina ali plin. Poroznost zavisí od oblike delcev, stanja njihove površine, značilnosti zloga in ni odvisna od absolutne velikosti geometrijsko podobnih elementov plasti.

Pretok kapljevín skozi cevi je teoretično in eksperimentalno dobro obdelan. Če si zamislimo poroznost nasute plasti kot snop vzporednih cevi, katerih prerez je nepravilen in se po dolžini spreminja, lahko z modelom na osnovi hidravličnega polmera in ekvivalentnega premera uporabimo zakonitosti, ki veljajo za pretok kapljevín skozi cevi, tudi za tok skozi nasute plasti (1-4). Znižek tlaka pri toku plinov in tekočin skozi nasuto plast lahko izrazimo, kot sledi:

$$\frac{\Delta p}{L} = 150 \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \frac{\eta \cdot v}{d_k^2} + 1,75 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \frac{\rho \cdot v^2}{d_k} \quad (1)$$

Prvi člen na desni strani prejšnje enačbe predstavlja izgube tlaka zaradi viskoznosti tekočine, drugi člen pa kinetične izgube tlaka. Izgube tlaka zaradi viskoznosti nastopajo v zoženih delih pri prehodu plina iz enega vmesnega prostora v drugega, kinetične izgube, kjer je znižek tlaka posledica povečanja kinetične energije, pa nastopajo pri prehodih iz razširjenega v zoženi del in iz zoženega v razširjeni del. Posebno velike so izgube v drugem primeru, ker se tedaj tvorijo vrtinci v kapljevini, kar močno poveča lokalne hitrosti tekočine in s tem njeno kinetično energijo, **slika 2**.

Enačba (1) pove, da izgube zaradi viskoznosti znašajo 0,99 celotnih izgub tlaka pri $[N_{Re}] p = 1$ za plasti s poroznostjo 0,35 in kinetične izgube znašajo 0,97 celotnih izgub pri $[N_{Re}] p = 3000$, medtem ko sta pri $[N_{Re}] p = 60$ oboji izgubi približno enaki. Delci mirujoče plasti niso nikoli zloženi v enakomernem pravilnem zlogu, celo pri plasteh sestavljenih iz enakomerno velikih krogel ne. Zaradi različne gostote zloga oziroma poroznosti tudi niha hitrost plina po prerezu okoli neke srednje vrednosti (1-4).



Slika 2. Shema izgub tlaka pri toku kapljevine skozi nasuto plast (2)

Figure 2. Schematically presented pressure losses in fluid flowing through a packed bed (2)

2.2. Hidrodinamika zvrtnene plasti

Zvrtnjena plast nastane kadar trdni delci s tokom plina ustvarjajo suspenziji podobno stanje, ki se nahaja v določenem delu reaktorja (1,2).

Ko tok kapljevine skozi nasuto plast od spodaj navzgor narašča, dosežemo ravnatežno stanje, pri katerem postane upor sredstva enak težnostni sili plasti. Upor sredstva deluje navzgor, težnostna sila pa navzdol. Plast je spodaj podprta z mrežico ali rešetko, navzgor pa se lahko nemoteno širi, ko presežemo ravnatežno stanje.

V ravnatežnem stanju je:

$$[F_v = -F_g] \text{ plast} \quad (2)$$

kjer je F_v težnostna sila plasti

$$F_g = (\rho_s - \rho) \cdot A \cdot L \cdot (1 - \epsilon) \cdot g \quad (3)$$

F_u pa upor sredstva:

$$F_u = -A \cdot \Delta p \quad (4)$$

Predznak minus predstavlja delovanje sile navzgor. Če v zgornji enačbi izrazimo Δp iz enačbe 1, dobimo izraz

$$F_u = -A \cdot L \left[150 \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \frac{\eta \cdot v}{d_k^2} + 1,75 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \frac{\rho v^2}{d_k} \right] \quad (5)$$

Ko vstavimo enačbi 3 in 5 v enačbo 2 dobimo:

$$(\rho_s - \rho) g = \frac{150 (1-\epsilon)^2 \eta \cdot v_s}{d_k^2 \epsilon^3} + \frac{1,75 v_s^2}{d_k \epsilon^3} \quad (6)$$

Ker ravnotežno stanje velja tako za konec obstojnosti nasute plasti kot za začetek nastajanja zvrtnične plasti, smo v zamenjali v_s za predstavlja začetno hitrost vrtničenja. ρ_s pomeni gostoto delcev, ki tvorijo plast, in ρ je gostota kapljevine. Ko vrtničenje nastopi, je poroznost plasti blizu vrednosti za nasuto plast, t.j. 0,35 do 0,4. Z naraščanjem hitrosti toka kapljevine se večja poroznost plasti. In pri neki hitrosti se poroznost približa vrednosti 1. Delci so med seboj zelo ločeni in sorazmerno oddaljeni, plast je zelo razredčena. Zopet dosežemo ravnotežje sil, ki je meja med zvrtničeno plastjo in odnašanjem delcev s tokom kapljevine.

Hitrost kapljevine okoli delca je tedaj enaka največji hitrosti delca, ki bi padal skozi mirujočo kapljevino. Za okrogel delec je upor sredstva:

$$F_u = -\frac{C_u \pi \rho^2 v_u d_k^2}{8} \quad (7)$$

C_u je koeficient upora sredstva, odvisen od oblike trdnega telesa in je funkcija Reynoldsovega števila (2), v_u pa je največjaja možna hitrost vrtničenja ali teoretična hitrost začetka odnašanja delcev.

Težnostna sila za posamezen okrogel delec pa je:

$$F_g = (\rho_s - \rho) g \frac{\pi d_k^3}{6} \quad (8)$$

Iz pogoja za ravnotežje sil:

$$[F_g = -F_u] \text{ delec} \quad (9)$$

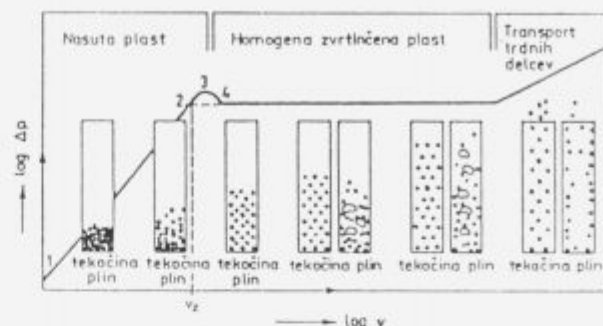
dobimo:

$$(\rho_s - \rho) g = \frac{3 C_u \rho v_u^2}{4 d_k} \quad (10)$$

Odvisnosti C_u od N_{Re} ne moremo izraziti z enotnim matematičnim izrazom za celotno območje Reynoldsovih števil (2). Zato moramo v vmesnem področju med čistim laminarnim in čistim turbulentnim strujanjem, C_u določiti z metodo poskusa in napake (2).

Na ta način lahko določimo dve skrajni hitrosti, ki predstavljata območje obstojnosti zvrtnične plasti. Poskusi so

pokazali, da je odvisnost med logaritmom poroznosti in logaritmom hitrosti toka kapljevine praktično linearna, kot to kaže **slika 3**.



Slika 4. Idealni znižek tlaka v nasuti in zvrtnični plasti(3)

Figure 4. Idealized pressure drop versus gas velocity for a packed and fluidized bed of uniformly sized sand particles

Torej ko poznamo v_s in v_u , lahko ugotovimo obnašanje plasti pri vseh vmesnih hitrostih.

Tudi znižek tlaka je funkcija hitrosti toka kapljevine, kot kaže **slika 4**. Nad začetno hitrostjo vrtničenja ostane teoretično znižek tlaka skoraj konstanten.

Zvrtničena plast, ki jo vrtniči tekočina, bo sledila črti na **sliki 3** skoraj do poroznosti $\epsilon = 1$, zvrtničena plast s plinom pa bo postala nestabilna in nehomogena že precej prej. Delci se bodo zbirali v zgoščine in plinski mehurji bodo potovali med gostejšimi deli plasti. To imenujemo heterogeno vrtničenje ali vrtničenje z zgoščinami. Prostornina plasti je večja kot pri navadni zvrtnični plasti zaradi prisotnosti plinskih mehurjev.

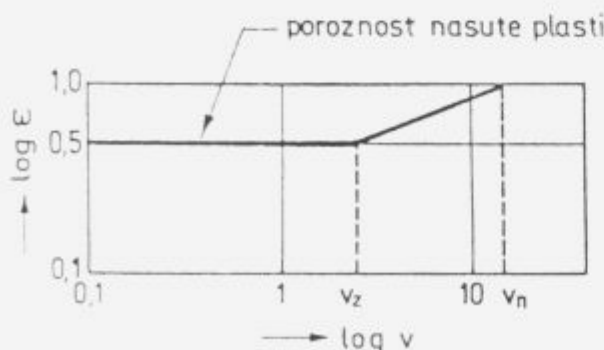
2.3. Prenos toplote v zvrtnični plasti

Zelo ugodne lastnosti prenosa toplote v zvrtnični plasti smo poudarili že v uvodu. Zaradi mešanja, ki ga povzroča dvigovanje mehurjev, dosežemo zelo enakomerno porazdelitev temperature v plasti. V primerih, kjer je zaželeno vzdrževanje temperature v plasti, pa le-tega še vedno lahko dosežemo s primerno porazdelitvijo plasti. V zvrtnični plasti dosegamo dober prenos toplote med površino predmeta in zvrtničeno plastjo, kar dodatno olajšuje prenos toplote z zvrtničene plasti na površino predmeta ali s predmeta v zvrtničeno plast. Pod ugodnimi obratovalnimi pogoji plinsko zvrtničeni sistem predstavlja enega najbolj zadovoljivih toplotnih sistemov, ne glede na to, da je bila pretekla zgodovina polna razočaranj. V praksi pa so navkljub ohrabrujočim laboratorijskim rezultatom dosegljivi koeficienti toplotnega prenosa (4), v primeru, ko je prenos toplote s sevanjem neznamen (pod 600°C), omejeni na okoli 400 W/m²C.

Pri temperaturah nad 600°C postane tudi prenos toplote s sevanjem pomemben v plinskem zvrtničnem sistemu (4). Vrtničenje in hitro kroženje delcev v peči z zvrtničeno plastjo omogoča prenos toplote, ki ga lahko primerjamo s tistim, ki ga omogočajo solne ali svinčene kopeli. Koeficienti prenosa toplote zvrtničene plasti so med 120 in 1200 W/m²C.

Vrtničenje in učinek hitrega kroženja delcev ter izjemno velika površina med trdno in plinsko fazo, pa je razlaga za to odliko. Čeprav so bili predlagani različni modeli (4), ki obravnavajo načine prenosa toplote v zvrtnični plasti, so le-ti uporabni z omejitvami, zato ker zahtevajo poznavanje parametrov, ki niso splošno veljavni za posamezna stanja.

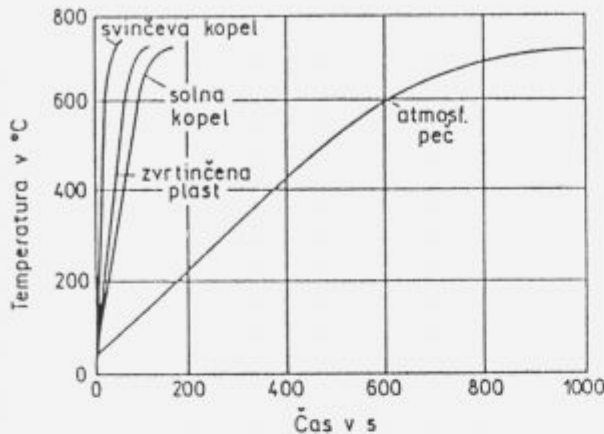
Podobno velja za mnoge empirične korelacije (4), ki se nanašajo na koeficiente prenosa toplote med plastjo in površino predmeta v območju obratovalnih pogojev. Njihova uporabnost je dvomljiva, ker ne upoštevajo dinamičnega obnašanja plinskega zvrtničenega sistema.



Slika 3. Poroznost zvrtničene plasti (2)

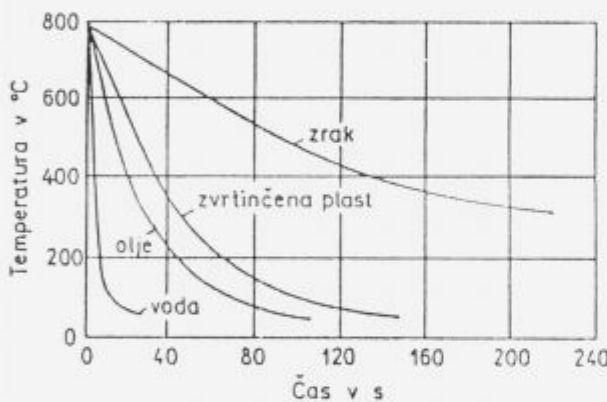
Figure 3. Porosity of fluidized bed (2)

Relativne intenzivnosti segrevanja 16 mm jeklene palice v solni kopeli, svinčeni kopeli, v zvrtničeni plasti in v konvencionalni peči so prikazane na **sliki 5** (5).



Slika 5. Relativna intenzivnost segrevanja 16 mm jeklenih palic v solni kopeli, svinčeni kopeli, v zvrtničeni plasti in v konvencionalni peči (5)

Figure 5. Heating rates for 16 mm diameter steel bars in lead, in salt baths, in a fluidized bed and in a conventional furnace (5)



Slika 6. Relativne intenzivnosti ohlajanja 16 mm jeklenih palic na zraku, v olju, vodi in v zvrtničeni plasti (5)

Figure 6. Quenching rates for 16 mm diameter steel bars in air, in oil, in water and in a fluidized bed (5)

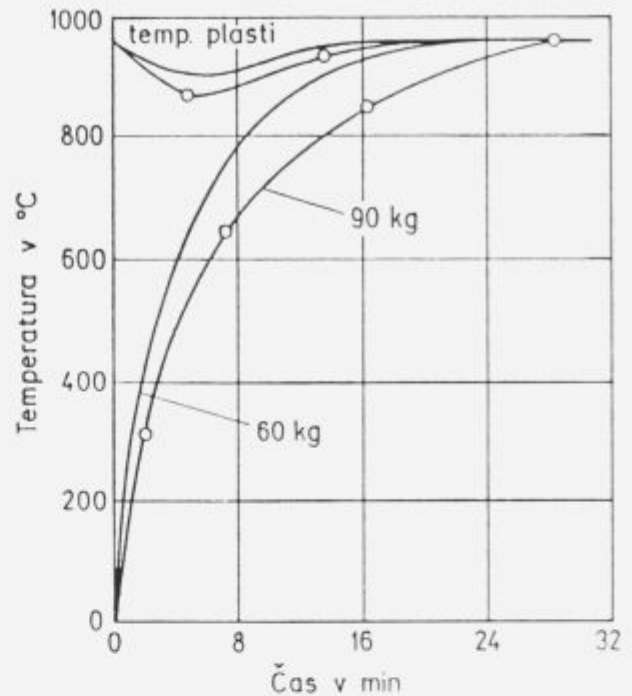
Relativne intenzivnosti ohlajanja 16 mm jeklene palice na zraku, v olju, vodi in v zvrtničeni plasti pa so prikazane na **sliki 6** (5).

Plinski zvrtničeni sistem torej predstavlja "fluid" z veliko toplotno kapaciteto in izredno majhnim parnim tlakom, to je lastnost, ki je v preteklosti niso dovolj upoštevali in izbrabili.

2.4. Princip indukcijskega segrevanja

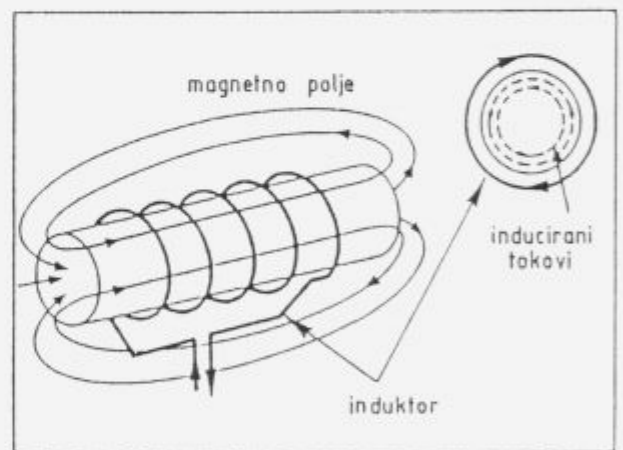
Pri indukcijskem segrevanju (6) hkrati izrabljamo zakon o indukciji – Lenz-ov zakon in jousloko toploto. Induktor, po katerem teče izmenični tok, povzroča izmenično magnetno polje **slika 8**. V skladu z Lenz-ovim zakonom se v vseh električnih prevodnikih, ki se nahajajo v izmeničnem magnetnem polju, inducira napetost, ki požeje inducirane tokove skozi ta prevodnik. Pri njihovem kroženju, ti inducirani tokovi vzbudijo Foucaultove tokove, pri čemer se v samem prevodniku sprošča jouska toplota.

Induktor ter del, ki ga segrevamo, sta v načelu primerljiva s transformatorjem. Ni nujno, da je induktor tuljava, zato ker izmenični tok, ki teče po prevodniku povzroča izmenično magnetno polje H^{ind} , katero vzbudi inducirane tokove v drugem prevodniku, ki je v bližini.



Slika 7. Intenzivnost segrevanja in čas, ki je potreben, da zvrtničena plast ponovno doseže začetno temperaturo pri 60 in 90 kg vložku (5)

Figure 7. Recovery rates for 25mm diameter steel items in a 0.3 m³ fluidized bed (5)



Slika 8. Princip indukcijskega segrevanja (6)

Figure 8. Principle of induction heating (6)

Pri induktivnem segrevanju reaktorja izrabljamo tri fizikalne pojave, ki sledijo drug drugemu:

- prenos energije induktorja na steno reaktorja z elektromagnetnim valovanjem;
- pretvorba električne energije v toploto s sproščanjem jouske toplote v steni reaktorja;
- prenos toplote s prevajanjem v steni reaktorja.

Bistvene prednosti indukcijskega segrevanja stene reaktorja so:

- ustvarjanje toplote v steni reaktorja;
- majhna toplotna vztrajnost (velika prožnost);
- velika gostota moči (hitrost segrevanja).

Pri indukcijskem segrevanju bo imela stena reaktorja, ki jo segrevamo, mnogo višjo temperaturo kot izvor, če primerjamo s klasičnim segrevanjem.

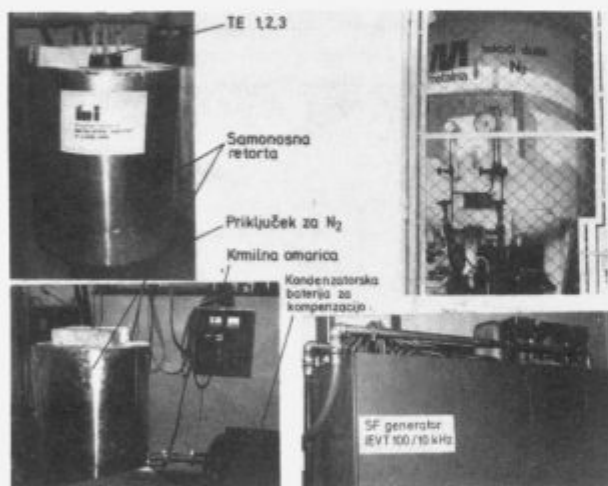
3. Eksperimentalni del z rezultati

3.1. Izdelava laboratorijske peči za toplotno obdelavo v zvrtničeni plasti

Pri načrtovanju laboratorijske peči za toplotno obdelavo v zvrtničeni plasti, ki smo jo izdelali na IMT, smo morali zadovoljiti sledečim osnovnim zahtevam:

- izdelati retorto iz ognjevzdržnega jekla, ki bo zadovoljil tako mehanskim (segrevanje do 1200°C), kot električnim zahtevam (indukcijsko segrevanje reaktorja);
- izdelati rešetko, ki bo zadostila vsem tehnično tehnološkim zahtevam;
- skonstruirati in izvesti dovod in regulacijo plina N₂, ki bo omogočil vrtnčenje in bil istočasno kot zaščitna atmosfera pri segrevanju do 1000°C;
- izdelati induktor, priključek in krmilno omaro za segrevanje reaktorja s pomočjo SF generatorja IEVT 100 KVA/10 kHz;
- izbrati ustrezen ognjevzdržni material za zalitje induktorja in izbrati vrsto toplotne izolacije za reaktor;
- pripraviti ustrezno hlajenje induktorja in generatorja;
- izbrati vrsto materiala in optimalno velikost zrn, ki sestavljajo zvrtničeno plast.

Na osnovi teoretičnih predpostavk in izračunov (7), smo izdelali indukcijsko segrevano laboratorijsko peč za toplotno obdelavo v zvrtničeni plasti **slika 9**.



Slika 9. Indukcijsko segrevana laboratorijska peč za toplotno obdelavo v zvrtničeni plasti

Figure 9. Induction heated laboratory furnace for heat treatment in a fluidized bed.

Laboratorijska peč za toplotno obdelavo v zvrtničeni plasti je sestavljena iz samonosnega reaktorja z notranjim premerom 165 mm, višino 1000 mm in debelino stene 6,3 mm, ter priključka za plin.

Induktor, dolžine 700 mm in premera 220 mm, z 19 ovoji je zalit v aluminatni cement, ter priključen preko kondenzatorske baterije za kompenzacijo na srednjefrekvenčni generator IEVT 100 KVA/10 kHz. Zunanji izolacijski plašč je izdelan iz vlaknatega ognjevzdržnega materiala na osnovi Al₂O₃ ter obdan z aluminijemski pločevinski ohišjem.

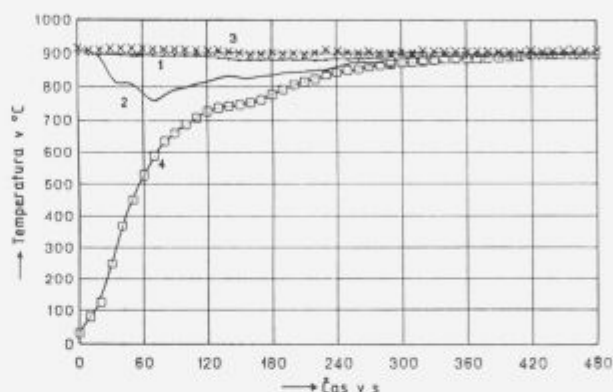
Za merjenje temperature v zvrtničeni plasti smo uporabili termo element NiCrNi po DIN 4370, za merjenje pretoka N₂ pa rotameter Fisher-Porter (4,1 m₀PV/h; 760 mm Hg; 20°C).

N₂ z deležem O₂ pod 10 ppm, shranjen v rezervoarju za tekoči dušik s tlakom 16 barov, ki ga poljubno krmilimo preko reducirnega ventila Messer-Griesheim v območju 0-16 barov,

smo uporabili za vrtnčenje plasti in za zaščitno atmosfero do 1000°C.

3.2. Preiskus toplotne obdelave v zvrtničeni plasti

Preiskus toplotne obdelave smo opravili s palicami ϕ 16 x 540 mm iz jekla za poboljšanje Č 1630. Temperaturo palice smo merili v jedru s termoelementom NiCrNi. Glede na to, da jekla Č 1630 ni potrebno držati na temperaturi avstenitizacije, smo jeklene palice segreli na temperaturo avstenitizacije kar v zvrtničeni plasti s temperaturo 900°C. Temperaturo zvrtničene plasti smo merili s tremi termoelementi, NiCrNi, ki so bili razporejeni po delovnem prostoru zvrtničene plasti, znotraj katerega je temperatura nihala v območju $\pm 5^\circ\text{C}$. To nam je omogočilo, da smo segrevali palice na temperaturo avstenitizacije 835°C, s hitrostjo 235°C/min, krivulja št. 4 na **sliki 10**. Temperaturne krivulje podane na diagramu, smo posneli s pomočjo Data Logging System-3530.

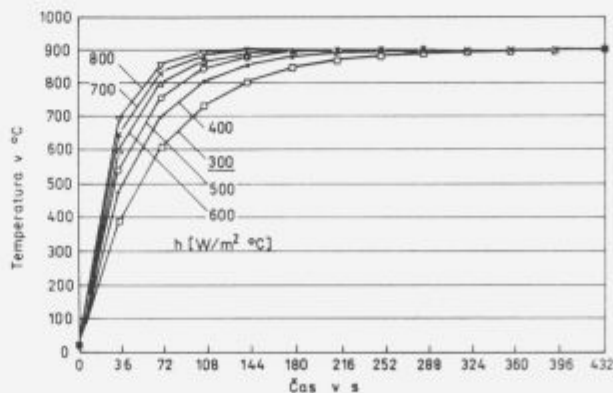


Slika 10. Relativna intenzivnost segrevanja palice ϕ 16 x 540 mm iz jekla Č 1630 v zvrtničeni plasti s temperaturo 900°C

Figure 10. Relative intensity of heating of the Č 1630 (C 55) steel rod with dimension ϕ 16 x 540 mm in a fluidized bed at 900°C

Iz analize temperaturne krivulje št. 4, ki kaže temperaturo v jedru palice, lahko ugotovimo začetek premene Ac₁ pri 730°C in konec premene Ac₃ pri 760°C, kar je značilno za to jeklo pri dani hitrosti segrevanja.

Ker smo palico potopili v zvrtničeno plast ob termoelementu št.2, le-ta kaže tudi znižanje temperature zvrtničene plasti v



Slika 11. Spreminjanje koeficienta prenosa toplote pri segrevanju palice ϕ 16 x 540 mm iz jekla Č 1630 v zvrtničeni plasti s temperaturo 900°C.

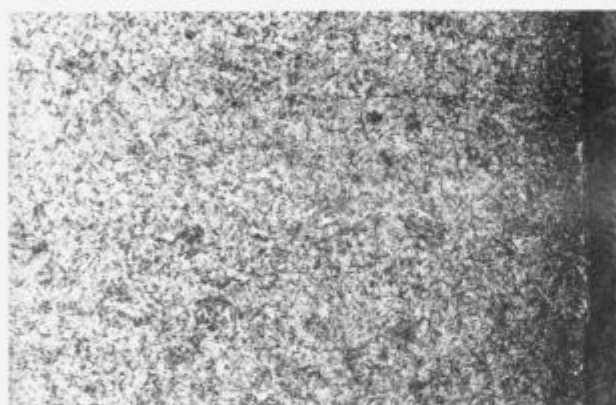
Figure 11. Variation of the heat transfer coefficient in heating Č 1630 (C 55) steel rod with dimensions ϕ 16 x 540 mm in a fluidized bed at 900°C.

okolici palice in čas, ki je bil potreben, da je zvrtničena plast v okolici termoelementa št. 2 ponovno dosegla začetno temperaturo. Iz ostalih dveh meritev temperature zvrtničene plasti pa je razvidno, da potopljena masa 785 g vpliva le na znižanje temperature v bližnji okolici palice, medtem ko v ostalem delovnem prostoru ni bilo zaznati vpliva. Iz eksperimentalno dobljenih podatkov smo izračunali tudi koeficient toplotnega prenosa h , **slika 11**. V našem primeru smo dobili vrednost $h = 900 \text{ W/m}^2\text{°C}$, ki je znotraj območja, ki ga navaja literatura (4).

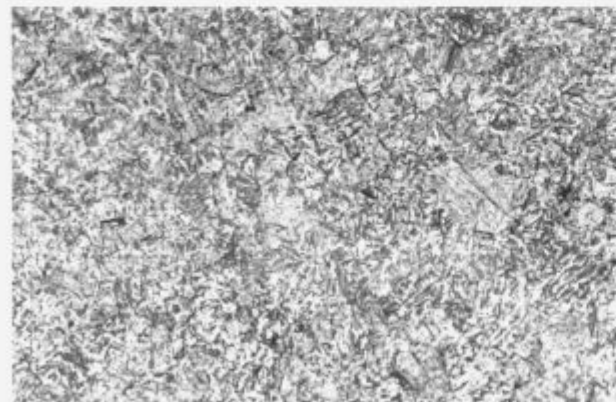
Veliko hitrost segrevanja smo uporabili zato, da bi lahko ugotovili vpliv toplotnega šoka na pojav morebitnih površinskih razpok oziroma kalilnih razpok. Palice, ki so v jedru dosegle temperaturo austenitizacije 835°C , smo kalili v vodi s temperaturo 20°C .

V nadaljevanju preiskusa segrevanja palic iz jekla Č 1630 v zvrtničeni plasti smo osredotočili naše raziskave tudi v smeri ugotavljanja uporabe N_2 kot zaščitne atmosfere pred oksidacijo površine oziroma pred razogljčenjem.

V ta namen smo prav tako uporabili palico $\phi 16 \times 540 \text{ mm}$ iz jekla za poboljšanje Č 1630, ki smo jo segreli na temperaturo 900°C in jo držali v plasti eno uro, potem smo jo ohladili v vodi ter normalizirali pri 830°C .



rob (100x)
edge (100x)



sredina (200x)
centre (200x)

Slika 12. Mikrostruktura palice $\phi 16 \times 540 \text{ mm}$ iz jekla Č 1630, segrevane v zvrtničeni plasti na temperaturo avstenitizacije 835°C in kaljene v vodi, pov. 200x

Figure 12. Microstructure of the as quenched Č 1630 (C 55) steel rod after the austenitization at 835°C , mag. 200x

3.3. Pregled površin in mikrostrukturalne preiskave kaljenih ter kaljenih in normaliziranih vzorcev

Na vseh vzorcih, segrelih na temperaturo austenitizacije v zvrtničeni plasti in kaljenih v vodi, smo pregledali površino s pomočjo magnetne metode na stroju Contromag 20 in ugotovili, da navkljub velikim hitrostim segrevanja, kakor tudi ohlajanja, na preiskanih palicah ni nobenih površinskih razpok. Tudi pri kasnejšem metalografskem pregledu vseh vzorcev, nismo ugotovili nobenih površinskih razpok oziroma kalilnih razpok.

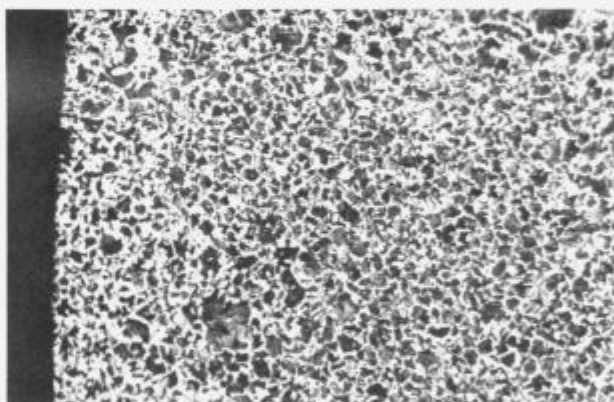
Metalografski pregled vzorcev segrevanih v zvrtničeni plasti na temperaturo avstenitizacije 835°C in kaljenih v vodi kaže, da ima kaljeno jeklo martenzitno mikrostrukturo, le v sredini je pod 1% bainita, **slika 12**.

Nastali bainit v sredini vzorca je posledica prenizke ohlajevalne hitrosti, ki smo jo dosegli z ohlajanjem v sveži vodi. Pri ohlajanju so se tvorili parni mehurji in na ta način zmanjšali ohlajevalno hitrost.

Stopnjo razogljčenja površine vzorcev, ki smo jih segrevali v zvrtničeni plasti in eno uro držali na temperaturi 900°C ter ohladili v vodi, smo ugotavljali na vzorcu dimenzij $\phi 16 \times 540 \text{ mm}$, ki je bil izdelan iz jekla za poboljšanje Č 1630. Nato smo palico od čela navzgor razrezali na 60 mm odseke in vzorce nato normalizirali v komorni peči pri temperaturi 830°C .

Pri metalografski preiskavi na normaliziranih vzorcih nismo opazili znakov razogljčenja, **slika 13**.

Iz tega lahko sklepamo, da za izbrano jeklo Č 1630, ki smo ga segrevali 1h na temperaturi 900°C v zvrtničeni plasti, deluje N_2 z manj kot 10 ppm O_2 kot zaščitna atmosfera.



Slika 13. Mikrostruktura jeklene palice $\phi 16 \times 540 \text{ mm}$, ki je bila segrevana v zvrtničeni plasti 1h/ 900°C , ohlajena v vodi in normalizirana pri 830°C , pov. 100x.

Figure 13. Microstructure of quenched and normalized Č 1630 (C 55) steel rod, mag. 100x.

3.4. Meritve trdote HRC na kaljenih vzorcih

Površinske meritve trdote HRC po dolžini kaljene palice od čela navzgor, so nihale med 65 HRC in 60 HRC, kar je posledica neenakomernega ohlajanja v vodi, ki ni bila mehčana ali starana, tako da so se na posameznih delih palice pojavljali parni mehurji, ki so zmanjšali ohlajevalno hitrosti. Dosežena trdota v sredini palice na čelu je 65 HRC in je v pričakovanih mejah za to jeklo.

4. Zaključek

Na osnovi eksperimentalnih rezultatov lahko ugotovimo, da nam je v celoti uspelo izdelati indukcijsko segrevano laboratorijsko peč za toplotno obdelavo v zvrtničeni plasti. Delovna prostornina zvrtničene plasti, znotraj katere temperatura niha v območju $\pm 5\text{°C}$, je $\phi 165 \times 590 \text{ mm}$ s koeficientom toplotnega prenosa, $h_{900\text{°C}}$, $300 \text{ W/m}^2\text{°C}$.

Dosegljivo delovno temperaturo 1000°C omejujejo trdnostne lastnosti izbranega jekla pri povišanih temperaturah, iz katerega je izdelan samonosilni reaktor. Višje delovne temperature, do 1250°C, bomo lahko dosegli z uporabo ustreznega ognjevdržnega jekla.

S SF induktivnim segrevanjem stene reaktorja je možno zelo natančno krmiliti hitrosti segrevanja zvrtnične plasti. Dosežena hitrost segrevanja zvrtnične plasti je bila do 30°C/min, kar močno povečuje prožnost laboratorijske peči.

Uporaba N₂ kot plina za vrtnčenje se je pokazala tudi kot ustrezna rešitev za nevtralno atmosfero.

Koncept induktivno segrevane laboratorijske peči za toplotno obdelavo v zvrtnični plasti omogoča, da celoten proces krmilimo z zaprto zanko s pomočjo mikroprocesorjev, z ustreznimi programatorji pa lahko proces toplotne obdelave v zvrtnični plasti programiramo.

Z dograditvijo opreme za krmiljenje atmosfere bo dana tudi možnost, da že na obstoječi laboratorijski peči opravimo vse poskuse, ki so potrebni za ugotavljanje sposobnosti in načina krmiljenja termokemijskih postopkov toplotne obdelave, kot so nitriranje, karbonitriranje in cementiranje z direktno pripravo ustrezne atmosfere v sami zvrtnični plasti.

Funkcionalni preizkus indukcijsko segrevane laboratorijske peči za toplotno obdelavo v zvrtnični plasti je potrdil:

- da proces ne onesnažuje okolja,
- da je proces ekonomičen in varčen v energijskem smislu, kot tudi v smislu porabe materialov,
- da je proces možno mikroprocesorsko krmiliti z zaprto zanko, z ustreznim programatorjem pa celoten postopek toplotne obdelave v zvrtnični plasti programirati,
- da postopek že v tej fazi omogoča zadovoljivo stopnjo ponovljivosti rezultatov.

Na osnovi teh lastnosti smatramo, da je potrebno za bodočnost naše raziskave voditi v dveh smereh in sicer:

- v smeri razvoja in izdelave indukcijsko segrevanih peči oz. avtomatiziranih celic za toplotno obdelavo in kemotermično obdelavo v zvrtnični plasti, z delovno temperaturo do 1250°C ter

- v smeri razvoja industrijskih peči oziroma avtomatiziranih celic za toplotno obdelavo v zvrtnični plasti do 1000°C (npr. za izotermalno kaljenje bainitne nodularne litine).

Preizkus toplotne obdelave palice ϕ 16 x 540 mm iz jekla Č1630, je dokazal, da smo dosegli osnovni namen, t.j. hitro in enakomerno segrevanje potopljenega predmeta na temperaturo austenitizacije. Hitrost segrevanja potopljenega predmeta se je gibala med 150 in 235°C/min, kar je primerljivo s segrevanjem v solnih kopelih, vendar brez njihovih pomanjkljivosti.

Plinsko zvrtnični sistem torej predstavlja "fluid" z veliko toplotno kapaciteto in izredno majhnim parnim tlakom, to pa je lastnost, ki je v preteklosti niso dovolj upoštevali in izrabili.

* - skupen izraz ta tekočine in pline

** - hitrost toka kapljevine pri ravnotežnem stanju sil imenujemo začetno hitrost vrtnčenja, v_c , ker se pri minimalni prekoračitvi te hitrosti začno premikati delci med seboj, kar je začetek vrtnčenja.

*** - magnetna poljska jakost

5. Literatura

- ¹ D. Kunii, O. Levenspiel: *Fluidization Engineering*, John Wiley and Sons, New York 1969
- ² A. Paulin: *Kovinarstvo*, FNT, Ljubljana 1980
- ³ J. S. M. Botterill: *Fluid bed heat transfer*, Academic Press, London, New York, San Francisco 1975
- ⁴ A. P. Baskakov, B. V. Berg, O. K. Vitt, N. F. Filippovsky, V. A. Kirakosyan, J. M. J. M. Goldobin and V. K. Maskaev: Heat transfer to objects immersed in fluidized beds, *Powder Technology*, 8 (1973) 273-282
- ⁵ William L. James: Fluidized-Bed Equipment, *Metals Handbook*, Ninth edition, Volume 4, Ohio 1981, 299
- ⁶ EDF, Le chauffage par induction, Direction des Etudes et Recherches d'Electricite de France, Centre des Renardieres, Moret-sur-Loing
- ⁷ V. Leskovšek, V. Hrnčič, A. Paulin, T. Kolenko: Razvoj polindustrijskega agregata za toplotno obdelavo v zvrtnični plasti, IMT - Ljubljana, *Naloga št. 88-043*, 1988.



IZDELUJE

- navadna konstrukcijska jekla
- drobnozrnata konstrukcijska jekla
- ogljična in legirana jekla
 - za poboljšanje
 - za cementacijo
- jekla za elektropločevino
- nerjavna jekla

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

**ELEKTRO PLOČEVINE
IN TRAKOVI**

**NERJAVNA
JEKLA**

**MIKROLEGIRANA
JEKLA**

**VISOKO OGLJIČNA
JEKLA za poboljšanje**

NUDIMO TUDI STORITVE:

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



Prilog istraživanju svojstava popuštenog martenzita i popuštenog bainita

Contribution for research property of tempered martensite and tempered bainite

Cajner Franjo, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb

U radu su razmatrani procesi pri popuštavanju martenzita i donjeg bainita i njihov utjecaj na neka mehanička svojstva. Pokusi su provedeni na čeliku 65Si7 (Č2332). Dilatometričkim ispitivanjima praćene su pojave pri popuštavanju navedenih mikrostruktura i analiziran njihov utjecaj na tvrdoću i žilavost. Popuštanjem i martenzita i donjeg bainita u temperaturnom području od oko 400 do 500°C utvrđeno je sniženje žilavosti. Za jednake tvrdoće i uvjete popuštanja čelik mikrostrukture donjeg bainita daje uvijek višu žilavost od popuštenog martenzita u cijelom temperaturnom području popuštanja.

Ključne besede: popušteni martenzit, popušteni bainit, mikrostruktura

This paper deals with process of tempering martensite and lower bainite and its influence on some mechanical properties. Experiment were conducted on steel 65Si7 (Č2332). Using differential dilatometry, experiments were followed phenomenon during tempering the mentioned microstructure and analyzed its influence on hardness and toughness. By tempering, martensite and lower bainite within temperature region from about 400 to 500°C, minimum toughness is confirmed. For the same hardness and conditions of tempering steels, microstructure of lower bainite give more toughness from tempered martensite in all tempering temperature.

Key words: tempered martensite, tempered bainite, microstructure

1. Uvod

Izotermičkom poboljšavanju (Austempering, Zwischenstufenvergütung) je cilj postići mikrostrukturu bainita. Postupak je jednostavniji nego klasični postupak poboljšavanja, posebno u kontinuiranoj toplinskoj obradbi, a proizvod je, zbog nižih napetosti (strukturnih i toplinskih), manje sklon deformacijama i riziku pucanja. Čelik bainitne mikrostrukture ima višu žilavost, istezljivost, kontrakciju, i dinamičku izdržljivost nego popušteni martenzit istog čelika za jednak nivo čvrstoće (tvrdoće)¹⁻⁶. Navedene više vrijednosti mehaničkih svojstava vrijede za nepopušteno stanje bainita. Bainitna mikrostruktura također daje višu otpornost na popuštanje^{3,7} i višu otpornost na toplinski umor⁸.

Suprotno tome, prelazna temperatura žilavosti nepovoljnija je za bainit, a popuštanjem čelika bainitne mikrostrukture žilavost opada i ona je za popušteni bainit niža od žilavosti popuštenog martenzita¹⁻⁶. Međutim, višu lomnu žilavost i otpornost na puzanje daje mikrostruktura popuštenog donjeg bainita prema popuštenom martenzitu^{9,10}.

Navedena slabija svojstva bainita mogla bi negativno utjecati kod klasično poboljšanog debljeg presjeka, kada zbog uvjeta ohlađivanja u jezgri, osim martenzita, može nastati i bainit, pa bi tijekom popuštanja u jezgri proizvoda moglo doći do nepoželjnog sniženja žilavosti smjese strukturnih oblika.

Cilj rada bio je dakle istražiti pojave pri popuštavanju gašenog i izotermički poboljšanog čelika, tj. popuštavanju martenzita i popuštavanju bainita.

2. Vlastiti pokusi

Sva ispitivanja provedena su na čeliku kojega je kemijski sastav:

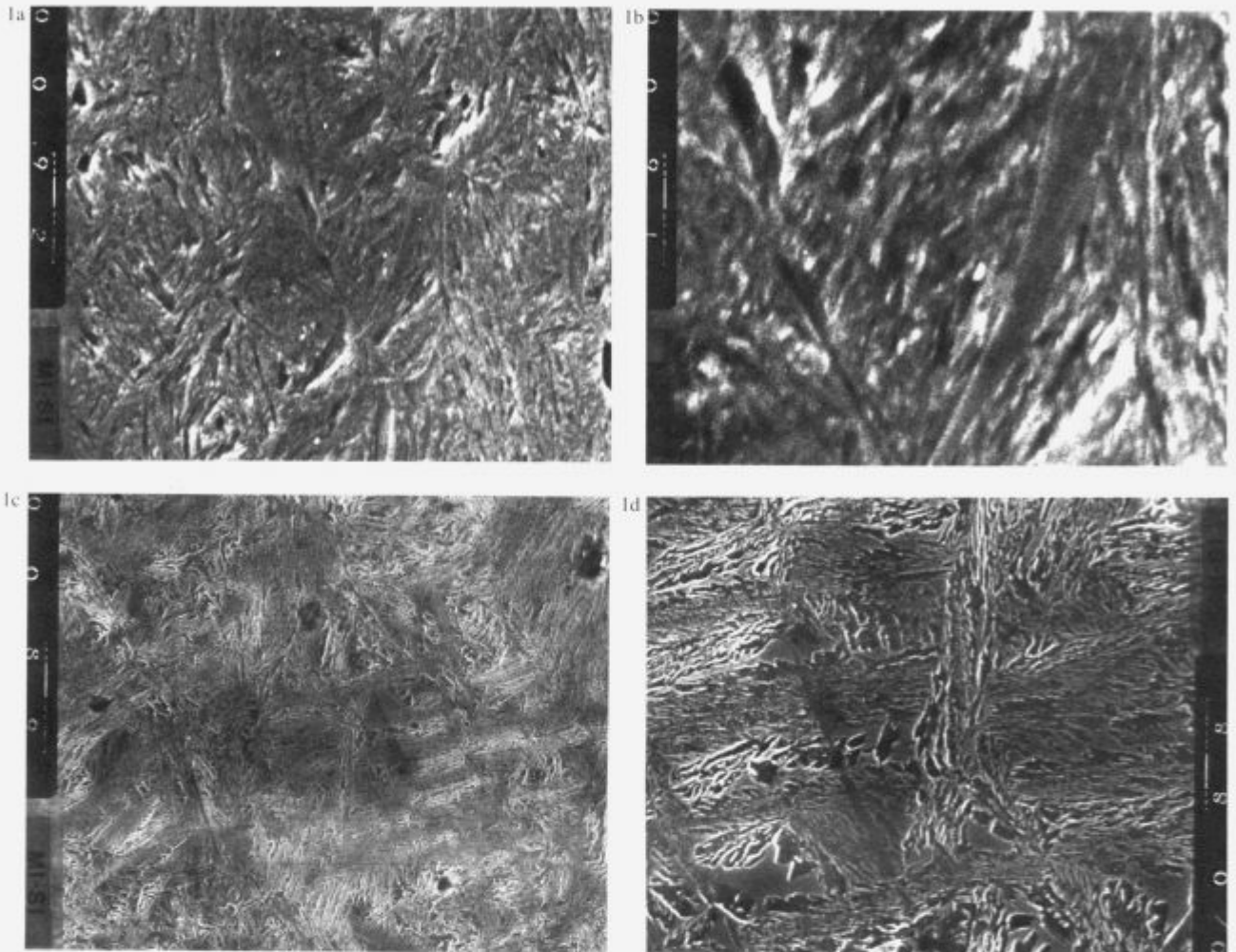
0,69 % C, 1,56 % Si, 0,90 % Mn

a što odgovara čeliku 65Si7 (Č2332).

Temperatura popuštanja, °C (Trajanje popuštanja 2h)	Epruvete austenitizirane pri 880 °C, tijekom 20 min. te potom:	
	galene u ulju	izotermički poboljšane pri 330 °C tijekom 1 h, hladeno na zraku
200	5	5
300	5	5
400	5	5
500	5	5
600	5	5
700	5	5

Tablica 1: Plan toplinske obradbe epruveta od čelika 65Si7 (Č2332)

Table 1: Heat treatment plan for specimen of steel 65Si7 (Č2332).



Slika 1: SEI snimak

a i b) konvencionalno zakaljenog uzorka od čelika 65Si7 (Č2332). Austenitizirano pri 880°C tijekom 20 min. gašeno u ulju.
c i d) izotermički poboljšanog uzorka od čelika 65Si7 (Č2332). Austenitizirano pri 880°C tijekom 20 min. hladeno u solnoj kupki pri 330°C tijekom 1 h, ohlađeno na zraku.

Epruvete su bile dimenzija 4x4x50 mm a izradene su rezanjem i brušenjem čelične trake presjeka 6x60 mm.

Toplinsku obradbu epruveta provelo se prema planu pokusa (tablica 1), a za svako je stanje ispitano po 5 epruveta. Temperaturu izotermičkog poboljšanja odabralo se prema literaturi¹¹, a trajanje, na osnovi vlastitih ispitivanja, pojednostavljenim snimanjem izotermičkog TTT dijagrama.

Slika 1 prikazuje mikrostrukture polaznih stanja čelika 65Si7 (Č2332). Iz slike je vidljivo da su epruvete u polaznom stanju (prije popuštanja) imale dva različita mikrostrukturna oblika:

- gašenjem u ulju postigla se kaljena mikrostruktura s vidljivim pločicama martenzita koja je uobičajena za čelik toga sadržaja ugljika, slika 1a i b. Tvrdooća čelika iznosila je 850 HV1,
- izotermičkim poboljšanjem postigla se mikrostruktura donje bainitne metalne osnove s vjerojatno manjim udjelom zaostalog austenita i tvrdoćom od 440 HV1.

Tijekom svih ciklusa popuštanja snimljeni su dilatogrami diferencijalne dilatacije. Tvrdoću se ispitalo prije popuštanja i poslije njega, a za svako je stanje ispitana i udarna radnja loma.

3. Rezultati i analiza rezultata

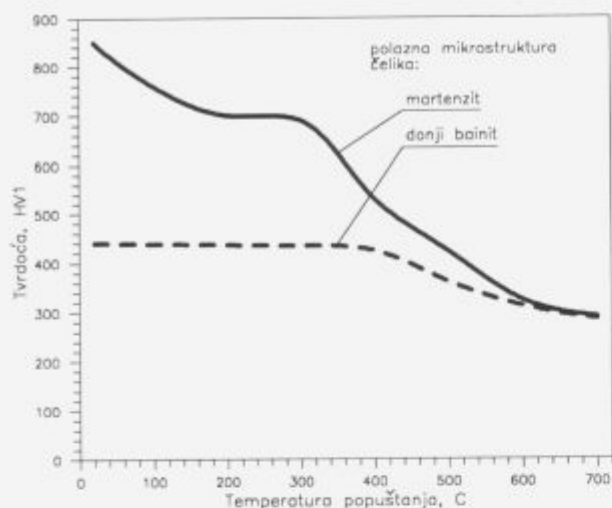
3.1. Ispitivanje tvrdoće

Popuštanje epruveta izvedeno je u dilatometričkoj peći i to pri različitim temperaturama od 200 do 700°C tijekom 2h (ugrijavanje na temperaturu popuštanja trajalo je 45 min. a držanje 75 min.). Ohlađivalo se otvaranjem peći dilatometra i hlađenjem na zraku.

Tvrdoće su ispitane prije popuštanja i nakon njega Vickersovom metodom s opterećenjem od 9,81 N (HV1). Na svakoj epruveti ispitano je po 6 otisaka. Slika 2 prikazuje dijagrame popuštanja za obje ispitane polazne mikrostrukture.

Iz rezultata se zaključuje:

- unatoč bitnoj razlici u tvrdoćama nepopušenog polaznog stanja (gašene epruvete imaju tvrdoću 850 HV1, a izotermički poboljšane 440 HV1), povišenjem temperature popuštanja tvrdoće se snižavaju i sve se više međusobno izjednačuju da bi se popuštanjem pri temperaturi od 600 i 700°C (tijekom 2h) potpuno izjednačile (290 HV1).
- snižavanje tvrdoće gašenih epruveta s povišenjem temperature popuštanja intenzivno je i uglavnom kontinuirano (osim popuštanjem u području temperatura od oko 200 do 300°C) gdje

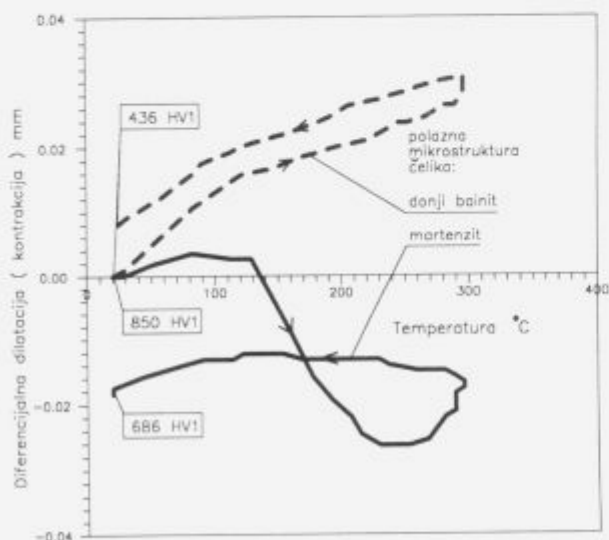


Slika 2: Dijagram popuštanja čelika 65Si7 (Č2332) različitih polaznih mikrostrukture (martenzita i donjeg bainita) uz trajanje popuštanja od 2h.

Figure 2: Tempering curves for steel 65Si7 (Č2332) with different initial microstructure (martensite and lower bainite) during tempering for 2 h.

se primjećuje usporenje omekšanja. To je posljedica utjecaja silicija što je u skladu s literaturom¹².

- sniženje tvrdoće epruveta polazne mikrostrukture donjeg bainita slabijeg je intenziteta i počinje se pojavljivati tek popuštanjem pri temperaturama iznad 300°C. Budući da popuštanje nije provedeno pri temperaturama između 300 i 400°C, a popuštanjem pri 400°C (tijekom 2 h) ustanovljen je pad tvrdoće, čini se da početak snižavanja tvrdoće treba očekivati, uz uobičajeno trajanje popuštanja, tek popuštanjem pri temperaturama iznad temperature izotermičke pretvorbe, a što je vjerojatno neposredno povezano s raspadom bainita, kako se i utvrdilo dilatometričkim pokusima.
- uz iste uvjete popuštanja (temperaturu i trajanje) čelik martenzitne mikrostrukture ima uvijek višu tvrdoću u cijelom temperaturnom području popuštanja sve do 600°C.



Slika 3: Diferencijalni dilatogrami popuštanja čelika 65Si7 (Č2332) različitih polaznih mikrostrukture (martenzita i donjeg bainita) pri temperaturi 300°C tijekom 2 h.

Figure 3: Differential dilatogram of the tempered steel 65Si7 (Č2332) with different initial microstructures (martensites and lower bainite) at temperature of 300°C for 2 h.

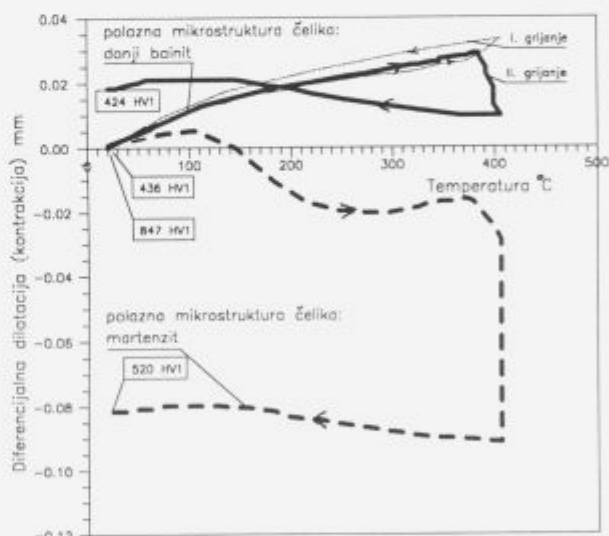
- jednake tvrdoće od 440 HV1 postigle su se na ispitanoj čeliku izotermičkim poboljšanjem pri izotermi 330°C tijekom 1 h i popuštanjem gašenog čelika pri temperaturi 480°C tijekom 2 h.

Sumarno se može ustvrditi da je isti čelik polazne mikrostrukture donjeg bainita otporniji na popuštanje nego čelik martenzitne mikrostrukture. Sniženje tvrdoće epruvete mikrostrukture donjeg bainita počinje tek popuštanjem pri temperaturama iznad temperature izotermičke pretvorbe.

3.2. Dilatometrička ispitivanja

Pojave pri popuštaju čelika praćene su dilatometrom "Chevenard A.D.A.M.E.L. Model 55" metodom diferencijalne dilatacije, a za etalon je upotrijebljena odžarena epruveta eutektoidnog ugljičnog čelika. Prosječna brzina ugrijavanja iznosila je oko 10 K/min, a hlađenje epruvete izvodilo se na zraku. Epruvete su pri temperaturi popuštanja držane tijekom 75 min. Diferencijalni dilatogrami snimljeni su za sve epruvete i sve temperature popuštanja.

Analizom dobivenih dilatometričkih krivulja pri grijanju epruveta od čelika 65Si7 (Č2332) različitih polaznih mikrostrukture, uočava se kvalitativna sličnost, ali i kvalitativna razlika. Krivulje diferencijalne dilatacije pri grijanju u područje temperatura od 20°C do 390°C bitno se razlikuju za slučaj polazne mikrostrukture donjeg bainita u odnosu na martenzit. Grijanjem (i držanjem) do viših temperatura (iznad 390°C) nema bitnih kvalitativnih razlika krivulja diferencijalne dilatacije. **Slika 3** prikazuje diferencijalne dilatogramе popuštanja čelika 65Si7 (Č2332) različitih polaznih mikrostrukture dobivene popuštanjem pri temperaturi 300°C, tijekom 2h, a **slike 4 i 5** za popuštanje pri temperaturama iznad 390°C, tijekom 2h.



Slika 4: Diferencijalni dilatogrami popuštanja čelika 65Si7 (Č2332) različitih polaznih mikrostrukture;

- a) martenzita: ugrijavano do 400°C i držano 75 min.
- b) donjeg bainita: I. ugrijavanje do 390°C bez držanja (tj. samo progrijano), II. ugrijavanje do 400°C i držano 75 min.

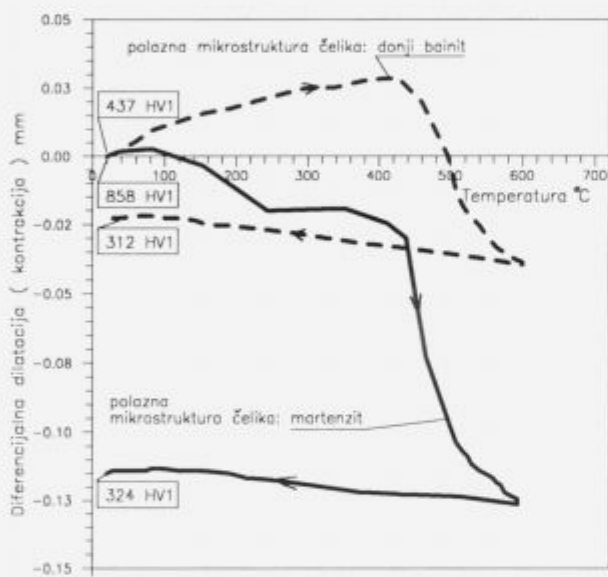
Figure 4: Differential dilatogram of the tempering steel 65Si7 (Č2332) with different initial microstructures:

- a) martensite: heated up to 400°C and held for 75 min.
- b) lower bainite: I. heated up to 390°C without holding (i. e. only through heating), II. heated up to 400°C and held for 75 min.

Analizom dilatograma grijanja gašene epruvete (martenzitne mikrostrukture), **slike 3 i 4**, uočava se tipična diferencijalna kontrakcija počevši od temperature 90°C pa sve do oko

250°C, što upućuje na zbivanja u I. stadiju popuštanja; difuzija ugljika iz martenzitne rešetke i unutar nje te stvaranja ϵ karbida (obično Fe_7C_3). Krivulja intenzivno kontrahira da bi u temperaturnom području od 250 do 300°C došlo do preokreta. Diferencijalna kontrakcija potpuno izostaje i krivulja diferencijalno dilatira. Diferencijalna dilatacija ukazuje na odvijanje II. stadija popuštanja što je posljedica pretvorbe zaostalog austenita u bainit.

Daljnijm grijanjem gašene epruvete pri temperaturi 390°C epruveta intenzivno diferencijalno kontrahira, slika 4. Ona upućuje na III. stadij popuštanja tj. prelazu ϵ karbida u cementit i, u početnoj fazi, izlučivanje cementita po granicama martenzitnog zrna, prijelaz pločastog u sferoidalni karbid (sferoidizacija), daljnji nastavak difuzije ugljika iz martenzitne rešetke i koagulaciju karbida. Nešto viša temperatura početka III. stadija popuštanja posljedica je utjecaja silicija u čeliku 65Si7 (Č2332). Intenzitet diferencijalne kontrakcije u direktnoj je vezi s konačnim skraćanjem epruvete nakon popuštanja koje je tim veće što je temperatura popuštanja bila viša, a što se vidi usporedbom slika 4 i 5.



Slika 5: Diferencijalni dilatogrami popuštanja čelika 65Si7 (Č2332) različitih polaznih mikrostrukture (martenzita i donjeg bainita) pri temperaturi 600°C tijekom 2h.

Figure 5: Differential dilatogram of the tempering steel 65Si7 (Č2332) with different initial microstructures (martensite and lower bainite) at temperature of 600°C during 2 h.

Potpuno drukčiji je oblik krivulja diferencijalne dilatacije epruvete polazne mikrostrukture donjeg bainita pri grijanju do temperature 390°C. U cijelom temperaturnom području od 20 do 300°C epruveta kontinuirano diferencijalno dilatira (slike 3, 4 i 5). Ova diferencijalna dilatacija pokazuje samo da je malo viši koeficijent toplinske dilatacije ove epruvete u odnosu na etalon (odžareni ugljični eutektoidni čelik), a ne možda da se raspada bainit. Navedenu tvrdnju dokazuje se sljedećim pokusima:

- krivulje diferencijalne dilatacije pri grijanju i držanju na 200 i 300°C tijekom 2 h i hlađenju su gotovo jednake (izuzevši izotermu 300°C). Ohlađenjem nakon popuštanja pri 200°C tijekom 2 h nisu se ustanovile nikakve dimenzijske promjene epruvete nego se krivulja vratila u ishodište dilatograma. Neka razlika u dilatometričkoj krivulji pri popuštanju epruvete pri 300°C prema režimu 200°C tijekom 2h, primjećena je pri izotermi 300°C. Uočava se dodatna diferencijalna dilatacija, doduše slabe intenzivnosti, slika 3, što upućuje na vjerojatnu pretvorbu zaostalog austenita u izotermički poboljšanoj epru-

veti, a što bi odgovaralo procesima II. stadija popuštanja kaljenog čelika. Navedenu pretpostavku potvrđuje i konačno produljenje ove epruvete, nakon hlađenja, od 0,006 mm. Nazočnost male količine zaostalog austenita u čeliku nakon izotermičkog poboljšanja posljedica je stabilizacije pothlađenog austenita tijekom držanja pri izotermi u bainit^{14,15,16}.

- tvrdoće su u oba slučaja, nakon popuštanja i pri 200 i pri 300°C tijekom 2 h potpuno međusobno jednake i nepromijenjene u odnosu na polazno stanje (440 HV1).
- ponovnim grijanjem od 20 do 390°C ovih prethodno pri 200 i 300°C tijekom 2 h popuštenih epruveta, krivulje diferencijalne dilatacije imaju potpuno identičan tijek kao u prvom grijanju.
- samo grijanjem epruvete (bez držanja) do temperature 390°C (tik do početka diferencijalne kontrakcije) i hlađenjem ne dolazi ni do kakvih promjena krivulje dilatacije niti do ikakvih dimenzijskih promjena epruvete, a i tvrdoća je ostala nepromijenjena (440 HV1), slika 4. Ponovnim grijanjem ove iste epruvete, krivulja diferencijalne dilatacije potpuno je identična krivulji prvog grijanja, slika 4.

Na osnovi ovih rezultata, unatoč prisutnoj pojavi pri izotermi 300°C tijekom 75 min. zaključuje se da grijanjem do temperatura 300°C (tijekom 2 h) u donjem bainitu nije došlo do strukturnih promjena, pa niti do promjena tvrdoća.

Međutim, grijanjem izotermički poboljšane epruvete do temperatura iznad 390°C dolazi do preokreta, krivulja prelazi u diferencijalnu kontrakciju, slike 4 i 5, a to je utjecalo na:

- znatnu promjenu dimenzija epruvete nakon hlađenja. Uvijek se epruveta skraćuje i skraćenje je tim veće što je temperatura popuštanja bila viša,
- ponovno grijanje istih epruveta ne odvija se više po dilatacijskoj krivulji iz prvog grijanja već krivulja leži na apscisnoj osi.
- nakon hlađenja snižava se tvrdoća.

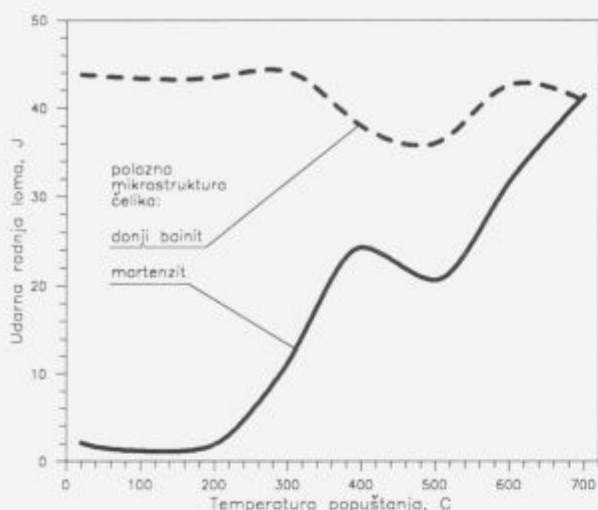
Budući da su dilatogrami popuštanja i gašenih i izotermički poboljšanih epruveta čelika 65Si7 (Č2332) grijanjem iznad 390°C kvalitativno međusobno jednaki, a da su konačni produkt popuštanja ferit i sferoidni karbid^{12,13}, zaključuje se da se i u bainitu vjerojatno zbivaju procesi slični onima u III. stadiju popuštanja gašenog čelika: izlučivanje, sferoidizacija i koagulacija karbida. Ovu pretpostavku popuštanja bainita potvrđuju i rezultati sniženja tvrdoće onih izotermički poboljšanih epruveta koje su popuštene tek pri temperaturama 400, 500, 600 i 700°C, tijekom 2 h (tj. pri temperaturama višim od primjenjene izoterme), slika 2.

Diferencijalna kontrakcija prisutna je u svim slučajevima popuštanja gašenog i izotermički poboljšano čelika pri temperaturama iznad 390°C. Ona je uvijek intenzivnija u slučaju popuštanja gašenog čelika i u slučaju više temperature popuštanja i martenzita i bainita.

Napokon, intenzitet diferencijalne kontrakcije neposredno je vezan s ukupnim skraćanjem epruvete nakon popuštanja. U svim slučajevima, osim popuštanja epruvete bainitne mikrostrukture pri 200, 300 i 400°C, tijekom 2h, epruvete su se skratile. Bitno više su se skratile gašene epruvete i uvijek su ta skraćanja veća kada je temperatura popuštanja bila viša.

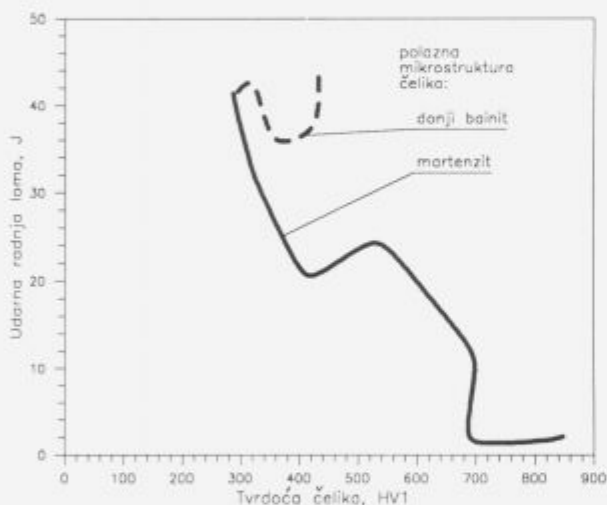
U fazi hlađenja niti na jednoj dilatometričkoj krivulji nisu uočene nikakve nepravilnosti nego su one posljedice hlađenja epruveta novonastale mikrostrukture.

Na osnovi iznešenoga zaključuje se da u donjem bainitu nema nikakvih promjena ako se čelik ugrijalo i držalo tijekom 2 h pri temperaturama do 300°C. Popuštanjem pri 400°C tijekom 2 h donji bainit se popustio. Iako nisu snimane dilatacijske krivulje popuštanja pri temperaturama između 300 i 400°C, može se pretpostaviti da bi se već i pri malo nižoj temperaturi od 400°C, ali iznad temperature izotermičke pretvorbe (330°C) duljim držanjem (2 ili više sati) postigli uvjeti difuzije za početak raspada



Slika 6: Utjecaj temperature popuštanja (uz trajanje od 2 h) na udarnu radnju loma epruveta od čelika 65Si7 (Č2332) različitih polaznih mikrostruktura: martenzita i donjeg bainita.

Figure 6: Influence of tempering temperature (with duration of 2 h.) on impact strength specimen for steel 65Si7 (Č2332)



Slika 7: Utjecaj tvrdoće čelika 65Si7 (Č2332) nakon popuštanja epruveta različitih polaznih mikrostruktura (martenzita i donjeg bainita) na udarnu radnju loma.

Figure 7: Influence of hardness after tempering of steel 65Si7 (Č2332) with different specimen on initial microstructure (martensite and lower bainite) on impact strength.

bainita. Čini se da je proces popuštanja donjeg bainita jednak procesima III. stadija popuštanja kaljenog čelika, ali sa znatno nižom intenzivnošću.

3.3. Ispitivanje žilavosti

Žilavost se utvrđivala na osnovi udarne radnje loma koju se je ispitivalo na epruvetama dimenzija 4x4x50 mm bez utora kidanjem na Charpyjevom batu (razmak oslonaca 30 mm). Ispitivanje žilavosti izvedeno je pri temperaturi 20°C. Za svako stanje ispitalo se po 5 epruveta, a dobiveni su rezultati prikazani na slikama 6 i 7.

Iz rezultata se zaključuje:

- povišenjem temperature popuštanja, gašenog (kaljenog) čelika iznosi udarne radnje loma kontinuirano rastu, osim u području temperatura popuštanja od oko 400 do 500°C (tijekom 2 h), gdje krivulja ima svoj minimum.

- sniženje žilavosti ukazuje na pojavu poznatu pod nazivom "Krhkost 300°C"¹¹ što je posljedica nastanka i izlučivanja cementita na granicama kristalnog zrna i u neposrednoj je vezi s početkom III. stadija popuštanja. To je u skladu s prije analiziranim dilatometričkim krivuljama gdje je i utvrđeno da pri temperaturi od 390°C počinju procesi koji izazivaju III. stadij popuštanja. Budući da je viši sadržaj silicija u čeliku 65Si7 (Č2332) pomaknuo početak III. stadija popuštanja, to je izazvalo i pomak "Krhkosti 300°C" prema višim temperaturama, a što je u skladu s literaturom¹².

- popuštanjem izotermički poboljšanih epruveta udarna je radnja loma nepromijenjena sve do temperatura popuštanja oko 300°C. Popuštanjem na višim temperaturama (tijekom 2 h) dolazi najprije do sniženja iznosa udarne radnje loma, a potom do ponovnog porasta. Minimalni iznos udarne radnje loma dobio se popuštanjem pri jednakim uvjetima popuštanja kao i u slučaju gašenog čelika (pri temperaturama od oko 400 do 500°C, tijekom 2 h), **slika 6**. Najveći utjecaj na žilavost čelika imaju izlučeni karbidi s obzirom na njihovu vrstu, veličinu, količinu i njihov raspored¹⁵. Iz toga se zaključuje da je u mikrostrukтури čelika vjerojatno došlo do izlučivanja karbida (cementita) i to na granicama kristalnog zrna, što je uzrokovalo sniženje žilavosti. Već se prije upozorilo na jednake dilatometričke krivulje u navedenom području temperatura (400 i 500°C) za obje ispitane mikrostrukture, pa se čini da se i u slučaju polazne bainitne mikrostrukture zbivaju procesi početka njegova raspada (koji kvalitativno odgovaraju početku III. stadija popuštanja gašenog čelika) koji uzrokuju sniženje žilavosti.

- najviše iznose udarne radnje loma imaju izotermički poboljšane epruvete u nepopuštenom i popuštenom stanju pri temperaturama 200 i 300°C tijekom 2 h.

- izotermički poboljšane epruvete u čitavom području popuštanja imaju višu udarnu radnju loma nego gašene i popuštene epruvete, osim za slučaj visokog popuštanja (pri 700°C, tijekom 2 h). Popuštanjem pri 700°C, tijekom 2 h postiglo se jednake iznose udarne radnje loma (43 J) za obje ispitane mikrostrukture, a što je vjerojatno rezultat jednakih mikrostruktura nastalih visokim popuštanjem (i tvrdoće su međusobno jednake).

- uz jednake tvrdoće uvijek imaju višu udarnu radnju loma epruvete čelika mikrostrukture donjeg bainita i u nepopuštenom i u popuštenom stanju, osim u krajnjem slučaju visokog popuštanja kada su iznosi međusobno jednaki, **slika 7**. Znatno veće razlike žilavosti bainitne mikrostrukture prema popuštenom martenzitu prisutne su kod viših iznosa tvrdoća a njezinim sniženjem razlike se smanjuju. Ovi rezultati upućuju na visoku žilavost čelika 65Si7 (Č2332) mikrostrukture donjeg bainita kako u nepopuštenom tako i u popuštenom stanju.

- najmanju udarnu radnju loma imaju epruvete čelika 65Si7 (Č2332) kada su popuštene na tvrdoću 400 HV1 i to bez obzira na polaznu mikrostrukтуру (ovo se postiglo popuštanjem pri 400 do 500°C tijekom 2 h).

Na osnovi iznešenoga zaključuje se da će se popuštanjem čeliku 65Si7 (Č2332) mikrostrukture donjeg bainita malo sniziti žilavost, ali će ona po iznosu biti uvijek viša za jednake uvjete popuštanja i jednake tvrdoće, popušenog kaljenog čelika. "Krhkost 300°C" pojavljuje se i u slučaju popuštanja gašenog i izotermički poboljšanog čelika a uzrokom joj je u oba slučaja početak III. stadija popuštanja koji je za ovaj čelik, zbog utjecaja silicija, pomaknut prema višim temperaturama, na oko 400°C.

4. Zaključci

Na osnovi provedenih istraživanja popuštanja čelika 65Si7 (Č2332) za slučajeve kaljenog odnosno izotermički poboljšanog stanja pri 330°C tijekom 2 h, zaključuje se:

Pri popuštanju gašenog čelika pojavljuju se sva tri stadija popuštanja. Do popuštanja donjeg bainita doći će tek

dostignućem odgovarajućih parametara (temperature i trajanja), a koji se nalaze pri temperaturama višim od temperature izotermičke pretvorbe austenita u bainit. Uz primijenjene brzine grijanja, početak raspada bainita započinje pri temperaturi 390°C (a to je ujedno i početak III. stadija popuštanja kaljenog čelika) i traje sve do temperature A1. Procesi popuštanja donjeg bainita, čini se kvalitativno odgovaraju procesima III. stadija popuštanja gašenog čelika i jednako se manifestiraju diferencijalnom kontrakcijom. Ova diferencijalna kontrakcija pokazuje i konačno skraćanje dimenzija epruvete za obje mikrostrukture, ali u znatno manjoj mjeri za polaznu bainitnu mikrostrukturu nego za martenzitnu.

Procesi popuštanja ispitanih mikrostrukture pokazali su i svojstvo otpornosti na popuštanje čelika. Ona je u slučaju bainitne mikrostrukture viša i do sniženja tvrdoće dolazi tek popuštanjem iznad temperature izotermičke pretvorbe kada i počinje raspad bainita. Tvrdoća se snižava sporije nego u slučaju kaljenog čelika. Zadržavanje visoke tvrdoće pri popuštaju gašenog čelika u temperaturnom području između 200 i 300°C posljedica je utjecaja silicija u ispitanom čeliku što je u skladu s literaturom¹².

Žilavost donjeg bainita, izražena udarnom radnjom loma, uvijek je viša u odnosu na martenzit kako u nepopuštenom, tako i u popuštenom stanju uz jednake uvjete popuštanja. Za jednake iznose tvrdoća, unatoč sniženju žilavosti popuštanjem pri temperaturama 400 do 500°C tijekom 2 h, uvijek je postignuta viša žilavost kod čelika polazne mikrostrukture donjeg bainita. Za jednake tvrdoće, u području viših iznosa, izraženija je razlika u žilavosti između izotermički poboljšanog i kaljenog čelika. U oba slučaja polaznih mikrostrukture (i martenzita i donjeg bainita) popuštanjem pri oko 400 do 500°C tijekom 2 h, dolazi do sniženja udarne radnje loma, a što odgovara pojavi "Krhkost 300°C". Nešto viša temperatura ove pojave može se pripisati siliciju u čeliku 65Si7 (Č2332) koji je pomaknuo početak III. stadija popuštanja prema višim temperaturama popuštanja. Zbog snižene žilavosti, bez obzira na polaznu mikrostrukturu čelika 65Si7 (Č2332) treba izbjegavati popuštanje u temperaturnom području između 400 i 500°C, odnosno na tvrdoću oko 400 HV1.

Ako bi pri kaljenju čelika 65Si7 (Č2332) uz martenzit, nastala neka količina donjeg bainita, nakon visokog popuštanja, iznad 500°C, ne treba, čini se očekivati ukupno sniženje žilavosti zbog popušenog bainita.

Viša žilavost donjeg bainita u nepopuštenom i popuštenom stanju nego popušenog martenzita za jednake tvrdoće i uvjete popuštanja, uz dodatne prednosti koje pruža izotermičko poboljšanje u pogledu nižih napetosti, deformacija i opasnosti puknuća kao i izbjegavanja krhkosti pri visokom popuštaju, upućuje na superiornost mikrostrukture donjeg bainita prema martenzitu i opravdanost njegove primjene u praksi. Da bi se postigle navedene prednosti za neki čelik, treba utvrditi optimalne parametre izotermičkog poboljšanja u cilju postignuća mikrostrukture donjeg bainita.

5. Literatura

- 1 F. W. Eysell; Die Zwischenstufenvergütung und ihre betriebliche Anwendung. *Zeitschrift für praktische Metallbearbeitung*, 66, (1972) 3, 94-99.
- 2 B. Liščić; Poboljšavanje čelika u međustepenu strukturu i utjecaj poboljšavanja na dinamičku izdržljivost pernih čelika pri promjenjivim torzionim naprezanjima, *Zbornik radova FSB*, Zagreb 1970.
- 3 L. Rademacher; Anlassen von Martensit und Bainit. Vergüten oder Verspröden?, *Härterei Technische Mitteilungen*, 33, (1978) 5, 291-304.
- 4 J. Åkerman; The effect of cooling rate after austenitization on the properties of Hot-Work Tool Steels H11 and H13. *Swedish Institute for Metals Research*, nov. 1980. 1-39.
- 5 H. D. Weckener; Die Bedeutung der Zwischenstufe bei der Wärmebehandlung von Werkzeugstählen. *Technischer Bericht*, 86/76, September 1976.
- 6 H. P. Hougardy; Anlassen von Martensit und Bainit. Vergüten oder Verspröden?, *Härterei Technische Mitteilungen*, 33, (1978) 5, 252-259.
- 7 H. Berns, F. Wendl; Einfluss von Bainitanteilen auf einige Eigenschaften des Warmarbeitsstahles X40CrMoV51. *Thyssen Edelstahl Technische Berichte*, 13, (1987), 122-129.
- 8 F. Cajner; Utjecaj mikrostrukture na otpornost prema toplinskom umoru alatnih čelika za rad pri povišenim temperaturama, *Strojstvo*, 33, (1991) 5/6, 289-296.
- 9 H. Shiyu, F. Xiaozeng, G. Susan; The influence of the microstructures of martensite and bainite on the toughness of the steel for forging dies, *4th International congress on Heat Treatment of Materials*, June 3-7, Berlin 1985, 446-455.
- 10 W. Küntscher, H. Kulke, G. Rulmann, K. Werner; *Baustähle der Welt*, Band II, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1968.
- 11 A. Rose; *Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle*, Verlag Stahleisen M.B.H. Düsseldorf 1954/56.
- 12 P. Payson; *The Metallurgy of Tool Steels*, J Wiley 1962.
- 13 N. Vidojević; *Termička obrada metala*, Tehnološko metalurški fakultet, Beograd 1981.
- 14 F. Cajner; Istraživanje pojava pri popuštaju čelika Č3840, *Metalurgija*, 31, (1992) 4, 117-123.
- 15 H. K. D. H. Bhadeshia, D. V. Edmonds, The Bainite Transformation in a Silicon Steel, *Metallurgical Transactions A*, 10A, (1979), 895-907.
- 16 A. Ali, M. Ahmed, F. H. Hashmi, A. Q. Khan, Incomplete Reaction Phenomena in High Strength Bainitic Steels, *Metallurgical Transactions A*, 24A, (1993) 2145-2150.

General Solution of Heating and/or Cooling of Metallurgical Furnace Wall by Means of Jacobi ϑ_3 Function

Generalno rješenje zagrijavanja i/ili hlađenja zida metalurških peći pomoću Jacobijeve ϑ_3 funkcije

Grozđanić Vladimir, Metalurški fakultet, Zagreb

General solution of heating and/or cooling of metallurgical furnace wall has been developed in the paper. Boundary conditions are time-dependent and solution is especially favourable for metallurgical furnaces which operate discontinuously.

Key words: heating, cooling, metallurgical furnace, Jacobi ϑ_3 function

U radu je izvedeno generalno rješenje zagrijavanja i/ili hlađenja zida metalurških peći s time da su granični uvjeti uzeti kao funkcija vremena pa je posebno pogodno za metalurške agregate koji rade diskontinuirano.

Ključne riječi: zagrijavanje, hlađenje, metalurške peći, Jacobijeva ϑ_3 funkcija

Introduction

Heating and/or cooling of metallurgical furnace wall has been an interesting thermotechnical problem particularly regarding the choice of wall furnace material, optimal control of process in the furnace, and adequate financial savings if this two aspects are harmonized. At heating and/or cooling furnace walls have been submitted to different thermal changes which are a priori time-dependent. That is especially important at periodical heating and/or cooling of the wall. So general solution of the problem has been derived with particular case when the furnace walls have been submitted to periodical changes of temperature.

Definition of the problem of heating and/or cooling of furnace wall

At heating and/or cooling of furnace wall Fourier's differential equation of heat conduction¹ is necessary to solve, which in case of homogenous isotropic material has the form:

$$\frac{\delta u(x,t)}{\delta t} = a \frac{\delta^2 u(x,t)}{\delta x^2} \quad (1)$$

Equation (1) is going to be solved for the domain which is illustrated on **figure 1**.

Initial and boundary conditions are as follows:

$$t = 0 \quad u(x,0) = u_0 \quad (2)$$

$$t > 0 \quad u(0,t) = \varphi_1(t) \quad (3)$$

$$u(l,t) = \varphi_2(t) \quad (4)$$

Solution of the problem

Partial differential equation of heat conduction (1) with adequate initial and boundary conditions (2-4) has been solved by means of Laplace transform² which has been defined as:

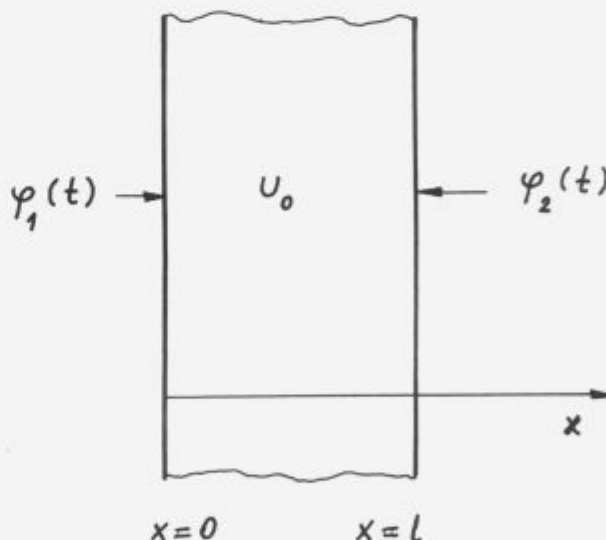


Figure 1: Furnace wall with initial and boundary conditions
Slika 1: Zid peći s početnim i graničnim uvjetima

$$\alpha \{u(x,t)\} \equiv U(x,t) = \int_0^{\infty} e^{-st} u(x,t) dt \quad (5)$$

$$\alpha \left\{ \frac{\delta u(x,t)}{\delta t} \right\} = sU(x,s) - u(x,0) \quad (6)$$

$$\alpha \left\{ \frac{\delta^2 u(x,t)}{\delta x^2} \right\} = \frac{d^2 U(x,s)}{dx^2} \quad (7)$$

$$\alpha\{u(0,t)\} = \phi_1(s) \quad (8)$$

$$\alpha\{u(1,t)\} = \phi_2(s) \quad (9)$$

where

$$\Phi_k(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} \phi_k(t) dt, \quad k=1,2 \quad (10-11)$$

After applying Laplace transform to (1), the equation adopts the following form:

$$\frac{d^2 U(x,s)}{dx^2} - \frac{1}{a} s U(x,s) = -\frac{1}{a} u(x,0) \quad (12)$$

Solution of equation (12) has the form:

$$U(x,s) = C_1(s) \exp(x\sqrt{s/a}) + C_2(s) \exp(-x\sqrt{s/a}) + \frac{u(x,0)}{s} \quad (13)$$

Constants $C(s)$ have been defined by means of boundary conditions:

$$U(0,s) = C_1 + C_2 + \frac{u_0}{s} = \Phi_1(s) \quad (14)$$

$$U(1,s) = C_1 \exp(\sqrt{s/a}) + C_2 \exp(-\sqrt{s/a}) + \frac{u_0}{s} = \Phi_2(s) \quad (15)$$

and the result is

$$C_1(s) = \frac{\Phi_1(s) \exp(-\sqrt{s/a}) - \Phi_2(s) + \frac{u_0}{s} [1 - \exp(-\sqrt{s/a})]}{\exp(-\sqrt{s/a}) - \exp(\sqrt{s/a})} \quad (16)$$

$$C_2(s) = \frac{\Phi_2(s) - \Phi_1(s) \exp(\sqrt{s/a}) + \frac{u_0}{s} [\exp(\sqrt{s/a}) - 1]}{\exp(-\sqrt{s/a}) - \exp(\sqrt{s/a})} \quad (17)$$

Constants C_1 and C_2 have been substituted in equation (13) and the solution in terms of Laplace transforms is

$$U(x,s) = \Phi_1(s) F_1(x,s) + \Phi_2(s) F_2(x,s) + \frac{u_0}{s} [1 - F_1(x,s) - F_2(x,s)] \quad (18)$$

where

$$F_1(x,s) = \frac{\text{sh}(1-x)\sqrt{s/a}}{\text{sh}\sqrt{s/a}} \quad (19)$$

$$F_2(x,s) = \frac{\text{sh}x\sqrt{s/a}}{\text{sh}\sqrt{s/a}} \quad (20)$$

Functions $F_1(x,s)$ and $F_2(x,s)$ are transforms of Jacobi ϑ_3 function⁵:

$$\alpha^{-1}\{F_1(x,s)\} = \frac{a}{l} \frac{\delta}{\delta x} \vartheta_3 \left[\frac{x}{2l}, \frac{at}{l^2} \right] = \frac{2\pi a}{l^2} \sum_{n=1}^{\infty} n \exp(-n^2 \pi^2 at / l^2) \sin \frac{n\pi x}{l} \quad (21)$$

$$\alpha^{-1}\{F_2(x,s)\} = \frac{a}{l} \frac{\delta}{\delta x} \vartheta_3 \left[\frac{1-x}{2l}, \frac{at}{l^2} \right] = \frac{2\pi a}{l^2} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n n \exp(-n^2 \pi^2 at / l^2) \sin \frac{n\pi x}{l} \quad (22)$$

where is $\vartheta_3(v, x)$ Jacobi ϑ_3 function^{5,6}

$$\vartheta_3(v, x) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \exp(2k\pi i v - k^2 \pi x) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-n^2 \pi^2 x) \cos 2n\pi v \quad (23)$$

By means of Borel theorem (theorem about image of functions composition) and theorem about integration of the original final solution of equation (18) in the real area has been obtained, which represents temperature distribution in furnace wall:

$$u(x,t) = -\frac{a}{l} \int_{\tau=0}^t \frac{\delta}{\delta x} \vartheta_3 \left[\frac{x}{2l}, \frac{a}{l^2} (t-\tau) \right] \phi_1(\tau) d\tau + \frac{a}{l} \int_{\tau=0}^t \frac{\delta}{\delta x} \vartheta_3 \left[\frac{1-x}{2l}, \frac{a}{l^2} (t-\tau) \right] \phi_2(\tau) d\tau + u_0 \left\{ 1 + \frac{a}{l} \int_{\tau=0}^t \frac{\delta}{\delta x} \vartheta_3 \left[\frac{x}{2l}, \frac{a}{l^2} \tau \right] d\tau - \frac{a}{l} \int_{\tau=0}^t \frac{\delta}{\delta x} \vartheta_3 \left[\frac{1-x}{2l}, \frac{a}{l^2} \tau \right] d\tau \right\} \quad (24)$$

In the case when furnace wall has been submitted to periodical temperature changes, for example

$$\phi_1(t) = \sin bt \quad (25)$$

$$\phi_2(t) = \cos ct \quad (26)$$

The temperature distribution has the form:

$$u(x,t) = \frac{2\pi a}{l^2} \sum_{k=1}^{\infty} k \sin \frac{\pi k x}{l} \left\{ \exp(-\pi^2 k^2 at) \left[\frac{b}{\frac{\pi^2 k^4 a}{l^4} + b^2} - (-1)^k \frac{\frac{\pi^2 k^2 a}{l^2}}{\frac{\pi^2 k^4 a^2}{l^4} + c^2} \right] + \frac{\frac{\pi^2 k^2 a}{l^2} \sin bt - b \cos bt}{\frac{\pi^2 k^4 a^2}{l^4} + b^2} + (-1)^k \frac{\frac{\pi^2 k^2 a}{l^2} \cos ct + c \sin ct}{\frac{\pi^2 k^4 a^2}{l^4} + c^2} \right\} + u_0 \left\{ 1 - \frac{2}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k} [1 - \exp(-4\pi^2 k^2 at / l^2)] \sin \frac{2\pi k x}{l} \right\} \quad (27)$$

Conclusion

In real conditions of heating and/or cooling of metallurgical furnace walls boundary conditions have been time-dependent. So general solution of heating and/or cooling has been relatively complicated thermotechnical problem which has been solved in the paper by means of classical methods with Jacobi ϑ_3 function.

List of symbols

a - thermal difusivity
b - constant
c - constant
i - imaginary unit
k - integer number
l - thickness of furnace wall
n - natural number
t - time
u - temperature
x - coordinate
 Φ_1, Φ_2 - functions of time
 τ - time
 ϑ_3 - Jacobi's function

References

- ¹ D. R. Pitts, L. E. Sissom, *Heat Transfer*, McGraw-Hill, New York, 1977
- ² M. R. Spiegel, *Advanced Mathematics for Engineers and Scientists*, McGraw-Hill, New York, 1980
- ³ M. R. Spiegel, *Laplace Transforms*, McGraw-Hill, New York, 1965
- ⁴ V. A. Ditkin, A. P. Prudnikov, *Integraljnie preobrazovanija i operacionnoe isčislenije*, 2nd ed., Nauka, Moskva, 1974
- ⁵ G. A. Korn, T. M. Korn, *Mathematical Handbook for Scientists and Engineers*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1968
- ⁶ M. Abramowitz, I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables*, National Bureau of Standards, Washington, 1964



MERKUR

trgovina in storitve, d.d.
Kranj, Koroška c. 1

PRODAJNI PROGRAM MERKURJA:

- proizvodi črne in barvne metalurgije,
- varilna tehnika in dodajni materiali,
- strojno in ročno orodje,
- stroji in oprema,
- okovje in vijaki,
- bela tehnika, akustika,
mali gospodinjski aparati,
- proizvodi za široko potrošnjo,
- gradbeni materiali,
- vodovodne in plinske instalacije,
- ogrevalna tehnika,
- elektromaterial in telefonija,
- elektronaprave in kabli,
- barve, laki,
- inženiring.

Napake na valjih za hladno valjanje Defects on Rolls for Cold Rolling

Kaker Henrik, Metal Ravne, Ravne na Koroškem

Opisane so osnovne napake, ki se pojavljajo na valjih za hladno valjanje: mehka struktura, navarjanje materiala, razpoke na valjih, brusilne razpoke, luščenje površine, lasaste razpoke, drobljenje površine, razpoke na čelni strani, nalomljeni robovi, vtisnjeni delci ali površina, zlom valja, zlom čepa, korozijske izjede, drsenje traku, robovi na trakih, nestrokovno ležajenje in nezadostno hlajenje.

Ključne besede: valji, hladno valjanje, napake na valjih

Basic defects on rolls for cold rolling are described: retempered structure, welding, cracks on rolls, grinding cracks, spalling, hair cracks, crushing of roll surface, fracture, failure of top-neck, corrosion pits, sliding, edges on strips and bad cooling.

Key words: rolls, cold rolling, defects on rolls

1. Uvod

Hladno valjanje pločevine železnih in barvnih kovin predstavlja velik del proizvodnje in predelave kovin. Uporaba hladno valjanih pločevin se širi, izdelujejo jih iz navadnih in legiranih jekel ter posebnih zlitin. Tako se večajo tudi zahteve po lastnostih valjev in razvoju tehnologije valjanja. S tehnologijo valjanja so tesno povezani valji. Valji sodijo med najvažnejša orodja za hladno preoblikovanje kovin in zlitin. Od vseh orodij iz kaljenega jekla so valji za hladno valjanje izpostavljeni največjim obremenitvam. To so torej orodja, s katerimi plastično preoblikujemo kovine oziroma zlitine pod rekristalizacijsko temperaturo, praviloma pri sobni temperaturi. Pri tej temperaturi imajo kovine veliko odpornost proti preoblikovanju in pri njem se že dodatno utrdijo. Odpornost materiala proti preoblikovanju se večja z vsakim posameznim vtikom in hitro naraste do stanja, da so valji izpostavljeni velikim obremenitvam. Za valjanje uporabljamo različne vrste valjev: delovne in podporne. Delovni valji pridejo neposredno v stik z valjanim materialom, podporni valji pa služijo za podporo delovnim valjem, obenem pa preprečujejo, da bi

se le-ti upognili pod velikimi pritiski. Podporni valji imajo večji premer kot delovni valji. Glede na njihovo delovno funkcijo se razlikuje njihova izdelava. Delovni valji morajo imeti zelo veliko površinsko trdoto, veliko globino kaljene plasti in žilavo jedro. Za podporne valje pa je najpomembnejša srednja trdota pri zelo dobri trdnosti jedra. Osnovna značilnost vseh valjev je, da so odporni proti obrabi, luščenju, toplotnim šokom in velikim deformacijam. Med obratovanjem se na valjih pogosto pojavljajo različne napake, ki so lahko vzrok za njihove poškodbe. Glavne napake, ki se pojavljajo na valjih, so: mehka struktura, navarjanje materiala, razpoke na valjih, luščenje površine, lasaste razpoke, drobljenje površine, razpoke na čelni strani, nalomljeni robovi, vtisnjeni delci ali vtisnjena površina, zlom valja, zlom čepa in korozijske poškodbe površine valja. Največ poškodb na valjih nastane zaradi poškodb v valjarni ali zaradi napačne toplotne obdelave. Poškodbe v valjarni so običajno posledica preobremenitve valjev, neustreznega rokovanja, nepravilnega brušenja in hlajenja valjev. V članku so opisane osnovne napake, ki se pojavljajo na valjih za hladno valjanje.

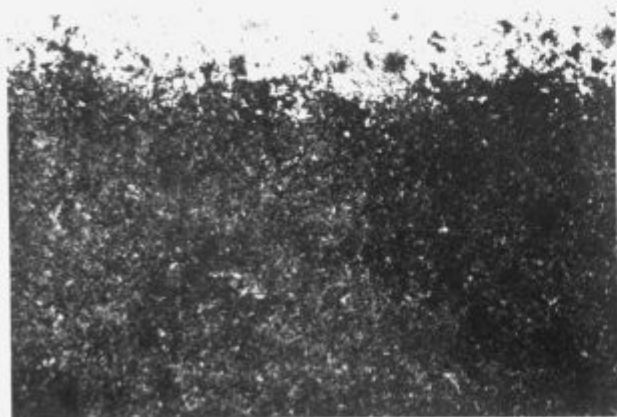
2. Napake na valjih

Mehka struktura

V primerih, ko naraste temperatura na delovni površini valja, lahko pride do spremembe mikrostrukture in s tem do nastanka napetosti na in pod površino valja, kar lahko povzroči nastanek razpok. Strukturne spremembe površine valjev odkrivamo z metodo jedkanja. Kot jedkala uporabljamo zlatotopko, razredčeno zlatotopko, nital,... itd. Površina, kjer je prišlo do strukturnih sprememb, običajno potemni. Mehko plast odstranimo s pazljivim brušenjem, ker sicer pride do nastanka razpok. **Slika 1** prikazuje primer pregrete ali mehke mikrostrukture delovne površine valja.

Navarjanje materiala

Vzrok za navarjanje materiala ni v kvaliteti valjev, temveč v kvaliteti površine valjanca in v tehnologiji valjanja¹. Manjše navaritve lahko nastanejo zaradi luskin na površini valjancev. Večje navaritve so posledica neustrezne regulacije natega traku



Slika 1: Mehko mesto v mikrostrukturi jekla OHV 4, pov. 200x
Figure 1: Retempered area in microstructure of steel OHV 4, Mag. 200x

proti nategu valjanca med valjanjem. Če nateg traku popusti, se valjanec zguba in navari na delovni valja. Navaritve se lahko prenašajo iz delovnih valjev na prve in druge podporne valje, kot tudi na ležaje. Jeklo pod navarjenim mestom je popuščeno in tudi lahko razpokano. Razpoke so različno orientirane in globoke, zato se lahko med nadaljnjo uporabo na teh mestih ponovno pojavijo. **Slika 2** prikazuje primer navarjanja materiala na delovno površino valja.



Slika 2: Navarjanje materiala na površino valja iz jekla OHV 4.
Figure 2: Welded material on roll surface of steel OHV 4.

Razpoke na valjih

Razpoke na valjih so posledica raztrganin, drsenja, navarjanja, kovinskega stika med valji ali posledica strukturnih sprememb. Poškodovani valji se različno obarvajo in jih spoznamo po adheziji kovinskega traku. Med obratovanjem so valji močno obremenjeni na Hertzov tlak¹, zato poteka visoko napetostna obraba. Prečne razpoke nastanejo na sredini valjev, kjer je obremenitev največja. Vzdolžne razpoke (**slika 3**) niso pogosti pojav na valjih. Deformacijsko inducirana transformacija zaostalega austenita v martenzit je povezana z volumskimi spremembami, zaradi katerih nastanejo precejšnje napetosti. Ko so te napetosti in napetosti zaradi Hertzovega tlaka večje od tlačne trdnosti jekla, nastanejo ob kritičnih mestih inicialne razpoke. Grobi karbidi, nizi karbidov in izceje legiranih elementov pospešujejo nastanek in širjenje mikro razpok (**slika 4**). Odvisno od pogojev širjenja se površina lušči ali pa se razpoke širijo le v globino v prečni ali vzdolžni smeri. V končni fazi vodijo do utrujenostnega zloma valja.



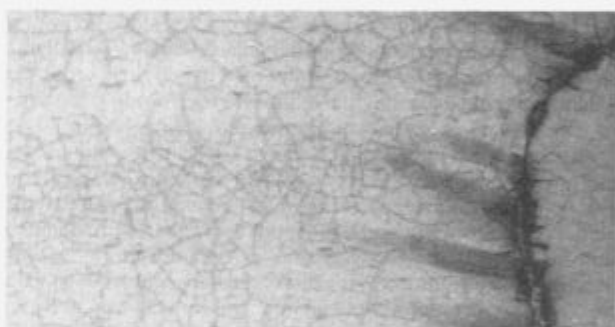
Slika 3: Vzdolžna razpoka na površini valja iz jekla Utrop Mo 6
Figure 3: Longitudinal crack on roll surface of steel Utrop Mo 6



Slika 4: Mikrorazpoka v mikrostrukturi jekla BRM 2, pov. 100x
Figure 4: Microcrack in microstructure of steel BRM 2, Mag. 100x

Brusilne razpoke

So posledica neustreznega brušenja valjev in se med valjanjem samo povečujejo. V primerih prevelike preobremenitve valjev povzročijo, da pride do drobljenja delovne površine valja. Brusilne razpoke se prav tako širijo, če se valjanec navarja na valj in v primerih neenakomerne mikrostrukture valja. **Slika 5** prikazuje primer brusilnih razpok na delovni površini valja. Brusilne razpoke so posledica nestrokovnega brušenja valjev kot so: nezadostno dimenzioniran brusilni stroj, slabo stanje brusilnega stroja, slabo hlajenje, napačna izbira plošče, zamazana brusilna plošča, preveliko podajanje brusilne plošče, pomanjkljivo centriranje valjev.



Slika 5: Brusilne razpoke na površini valja iz jekla OHV 4.
Figure 5: Grinding cracks on roll surface of steel OHV 4.

Luščenje površine

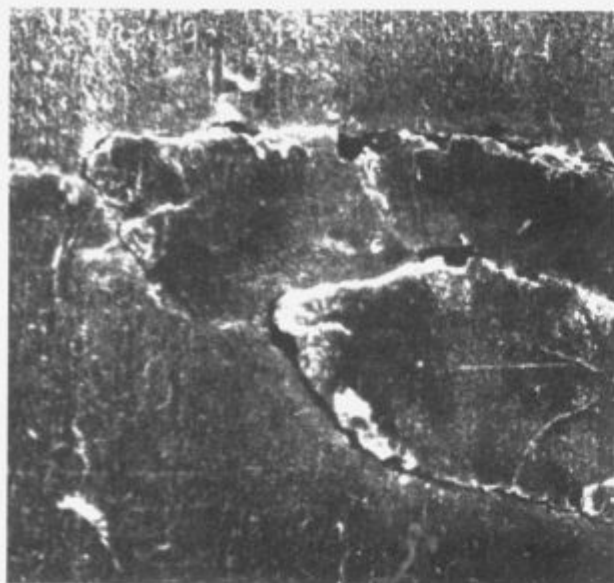
Luščenje delovne površine valjev je posledica razpok in njihovega širjenja. Preprečimo ga s pravočasnim in pravilnim brušenjem valjev. Valji se luščijo, čeprav jih uporabljamo v časovnih intervalih. **Sliki 6** in **7** prikazujeta primer luščenja delovne površine valjev. **Slika 8** prikazuje mikrostrukturo na mestu luščenja delovne površine valja.

Lasaste razpoke

Nastanejo ob neugodnih pogojih valjanja, to je pri pogojih visoke preobremenitve. Te vrste razpok se pojavijo tudi kadar je valj premalo odbrušen ali pa ima neprimerno mikrostrukturo. V primeru nadaljevanja valjanja se razpoke širijo in povzročijo, da pride do drobljenja delovne površine valja. **Slika 9** prikazuje primer lasastih razpok na delovni površini valja.

Drobljenje površine

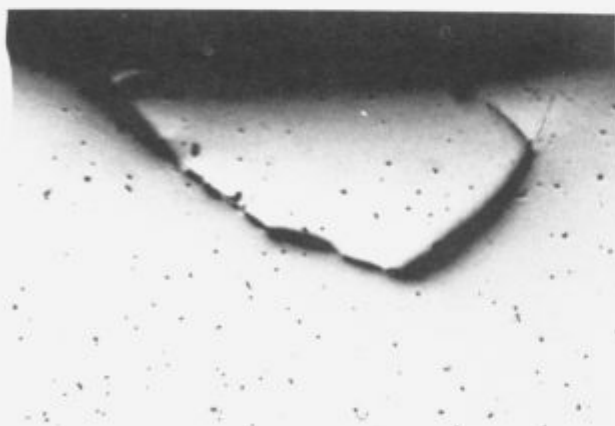
Drobljenje valjev je posledica razpok na valjih in njihovega brušenja ali slabega brušenja (na površini so ostale prisotne



Slika 6: Začetna faza luščenja površine valja iz jekla Utotop Mo 6
Figure 6: Initial step of spalling roll surface of steel Utotop Mo 6

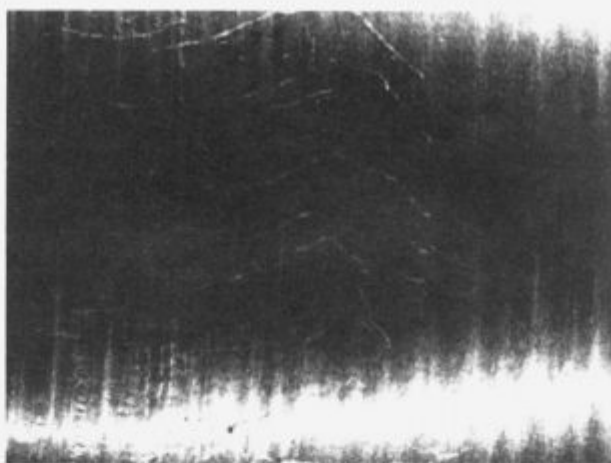


Slika 7: Luščenje površine valja iz jekla Utotop Mo 6
Figure 7: Spalling of roll surface of steel Utotop Mo 6



Slika 8: Luščenje površine valja iz jekla OHV 4
Figure 8: Spalling of roll surface of steel OHV 4

razpoke). Delovni valji se redko drobijo, zelo pogosto pa vmesni valji. Drobljenju se izognemo s pravočasnim brušenjem valjev. **Slika 10** prikazuje primer drobljenja površine I podporna sendzimir valja.



Slika 9: Lasaste razpoke na površini valja iz jekla OHV 4
Figure 9: Hair cracks on roll surface of steel OHV 4



Slika 10: Drobljenje površine valja iz jekla BRM 2
Figure 10: Crushing of roll surface of steel BRM 2

Razpoke na čelni strani

Zaradi neenakomernega vrtenja valja nastanejo kot posledica trenja med zadnjim delom valja in ležajem toplotne razpoke. **Slika 11** prikazuje primer čelnih razpok na koncu valja.

Nalomljeni robovi

So posledica nepravilnega rokovanja z valji (transport, obdelava valjev) in tudi valjanja tik ob robu delovne površine valja. **Slika 12** prikazuje primer odtrganega materiala ob robu valja, kot posledica valjanja tik ob robu delovne površine.

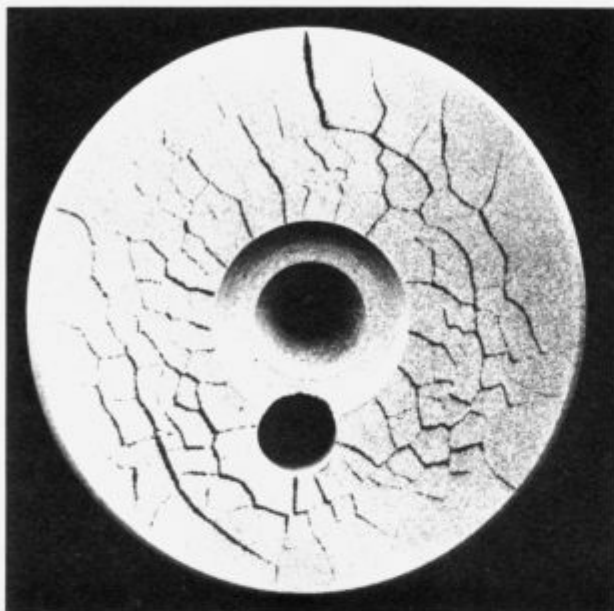
Vtisnjeni delci ali vtisnjena površina

Vtisnjeni delci ali vtisnjena površina se zelo redko pojavljajo na valjih. **Slika 13** prikazuje primer vtisnjenega delca v delovno površino valja.

Zlom valja

Zlom valja je posledica nastanka inicialnih mikro razpok ob koncentracijah napetosti na ali pod površino, rasti teh razpok do kritične velikosti nato sledi trenutni zlom valja. Običajno so prelomi valjev utrujenostne narave. Večina zlomov poteka pra-

vokotno na os valja. Le redki so primeri, kjer prelom poteka v vzdolžni smeri. Vzroki za lomljenje valjev so v napakah, ki so nastale na površini valjev. Preprečimo jih s temeljitim vzdržev-



Slika 11: Razpoke na čelni strani valja iz jekla Utop Mo 6
Figure 11: Cracks on radial side of roll of steel Utop Mo 6



Slika 12: Valjanje tik ob robu valja iz jekla OHV 4
Figure 12: Rolling at the end of working roll surface of steel OHV 4



Slika 13: Vtisnjeni delec na valju iz jekla OHV 4
Figure 13: Foreign particle in surface of roll of steel OHV 4

vanjem valjev (brušenje, pravilno rokovanje in uporaba). Slika 14 prikazuje primer utrujenostnega zloma valja.

Zlom čepa

Čepi se lomijo v glavnem zaradi sunkovite obremenitve npr: pri nasilni ustavitvi valja. Primeri lomljenja čepov so v praksi zelo redki.

Korozijske izjede

So zelo redek pojav pri valjih in nastanejo zaradi slabo inhibirane emulzije. Iniciali za korozijo so grobi karbidi ali nizi karbidov, izločenih po mejah zrn. Korozija na močno deformirani površini zelo hitro napreduje in vodi do nastanka mikro razpok in v končni fazi do porušitve valja.

Drsenje traku

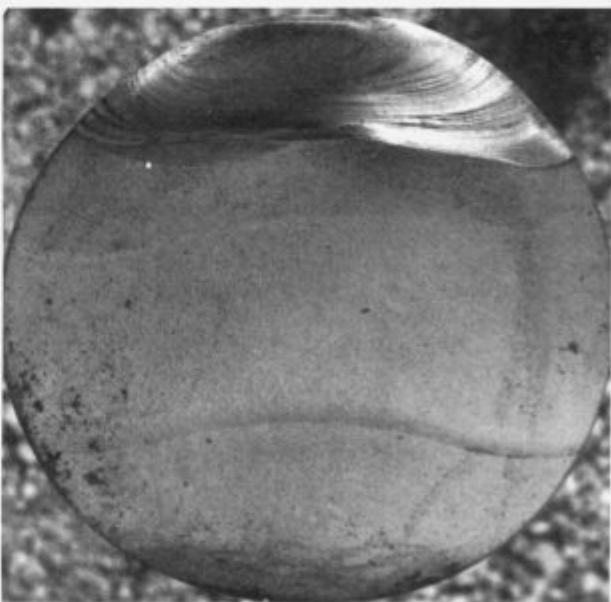
Pri visokih tlakih, ki se pojavljajo predvsem pri vtiku valjanca ali pri izpadu tračnega vleka, se lahko zgodi, da traku valj ne potegne za sabo, temveč drsi na valju. Valji se zaradi močnega trenja segrevajo, na njih nastanejo razpoke analogne brusilnim razpokam. Pri tem se lahko na obodu valja pojavijo pupuščne proge.

Robovi na trakovih

Pri vročem valjanju se konci in robovi trakov zelo hitro ohladijo, zato imajo večjo trdnost kot sredina traku. Zaradi tega pred hladnim valjanjem priporočamo žarjenje. Velikokrat je valjan trak vzdolžno razdeljen, takrat ima material za hladno valjanje naravni in rezni rob. Greben, ki nastane zaradi rezanja, moramo pred hladnim valjanjem odstraniti, sicer nastanejo na robovih trakov trajnostne razpoke zaradi močne obremenitve valjev.

Nestrokovno ležajenje

Nestrokovno ležajenje in predgretje lahko zaradi temperaturnih razlik, ki se pojavijo na delovni površini valja, povzročijo napetostne razpoke.



Slika 14: Utrujenostni zlom valja iz jekla OCR 12 VMS
Figure 14: Fatigue fracture of roll from steel OCR 12 VMS

Nezadostno hlajenje

Če valje nezadostno hladimo, temperatura valjev naraste, da lahko pride do popuščnih pojavov na površini valja. Zaradi tega se kaljeni plasti zmanjša trdota, nastanejo pa lahko tudi napetostne razpoke. Pri neenakomernem hlajenju lahko pride po širini valja zaradi temperaturnih razlik tudi do pojava napetostnih razpok. Zaradi nezadostnega mazanja pride do močnega trenja med valjem in valjancem, kar lahko povzroči napetostne razpoke. Vzrok nezadostnega mazanja je lahko premajhna mastnost emulzije, nekontinuiran dovod emulzije ali pa slabo dovajanje emulzije na spodnje valje.

3. Sklepi

Opisane so osnovne napake, ki se pojavljajo na valjih za hladno valjanje. Te napake so predvsem posledica napak v tehnologiji izdelave valja (izdelava jekla, kovanje, toplotna in mehanska obdelava) kot tudi posledica neustreznega valjanja (preobremenitve, slabo brušenje delovne površine valja, itd.) in rokovanja z valji.

4. Literatura

¹ Interna dokumentacija Metal d.o.o., neobjavljeno poročilo, januar 1992, s. 1-16.



SLOVENSKE ŽELEZARNE

IZŠLA JE KNJIGA

SLOVENSKA JEKLA

Naj vam jo na kratko predstavimo:

Knjiga je zbir vseh jekel, litin in specialnih zlitin, ki jih izdelujejo v družbah Slovenskih železarn.

Deli se v tri dele; v prvem delu je seznam jekel razvrščen po rastoči oznaki materiala W.NR., ki je osnovni ključ za iskanje. V tem delu lahko najdete vse ostale podatke o jeklu, kot npr. proizvajalca, vrsto jekla, kemijsko sestavo, oznake po evropskih in ameriških standardih, dobavne oblike in namen uporabe.

V drugem - indeksnem delu so po abecedi razvrščene oznake slovenskih proizvajalcev ter nacionalne in mednarodne oznake primerjane z W:NR:

V tretjem delu so jekla, razvrščena glede na vrsto - uporabo.

Knjiga obsega 300 strani, velikega formata in je prva tovrstna knjiga v Sloveniji, kjer so na enem mestu zbrani podatki o jeklih, litinah in specialnih zlitinah. V pomoč bodo proizvajalcem, predelovalcem, kupcem, prodajalcem, tehnologom, konstrukterjem, razvojnikom, skratka vsem, ki imate opravka z jekli. Je štirijezična (v slovenskem, angleškem, nemškem in francoskem jeziku), tako da jo lahko s pridom uporabite, ko boste kontaktirali s tujimi partnerji.

ŽELIMO VAM, DA BI VAM BILA KNJIGA V POMOČ IN KORIST PRI VAŠEM DELU.

Pokličite na naš telefon ali pa nam pošljite izpolnjeno naročilnico.



STANDARD

ŽELEZARNA RAVNE
STANDARDIZACIJA IN DOKUMENTACIJA
62390 Ravne na Koroškem,
Tel: 0602 21 131 int. 5622
Fax: 0602 23 013 - STANDARDIZACIJA



NAROČILNICA

Naročamo SLOVENSKA JEKLA po ceni 3.900 SIT.

število izvodov _____

Firma

Ime in priimek

Kraj in poštna številka

podpis

žig

Razvoj jekel za ladijske verige

Legat Franc, Veriga Lesce

Uvod

Ladijske sidrne verige morajo v praksi zagotavljati zanesljivo varnost ljudi in premoženja, zato je njihova izdelava posebno skrbno kontrolirana. Proizvodnja sidrnih verig teče po predpisih zavarovalnih ladijskih registrov, njihov prevzem pa po strogih kriterijih.

Večina kupcev zahteva, da dosegajo ladijske sidrne verige naslednje mehanske lastnosti:

- trdnost $R_m \geq 690 \text{ N/mm}^2$
- raztezek $A \geq 17 \%$
- žilavost $KV \geq 59 \text{ J}$, pri temperaturi $T=0^\circ\text{C}$

Po svetu izdelujejo težke sidrne verige v širokem dimenzijemskem asortimanu:

- od debeline členov 34 mm do 180 mm

Večina verig je izdelana iz jekla Č 8330 (St 52 V), legirane ga z vanadijem, občasno tudi z niobijem.

Pri prevzemih sidrnih verig so proizvajalci občasno ugotavljali, da nekatere mehanske lastnosti, predvsem žilavost preko zvarnega spoja, niso dosegale zahtevanih vrednosti, ki jih predpisujejo zavarovalni ladijski registri. V predhodnih nalogah smo zato preverjali nekatere dejavnike, ki bi lahko vplivali na takšna odstopanja.

Začeli smo razmišljati o drugih vrstah jekel za ladijske sidrne verige, s katerimi bi bolj zanesljivo dosegali zahtevane lastnosti in žilavost v normaliziranem stanju:

- opravili smo preizkus jekla 27MnSiVS6
- ugotavljali možnost izboljšanja jekla Č 8330
- iskali novo jeklo za verige s stopnjo U4.

Eksplozivne taline niso imele željene sestave, odstopala je predvsem količina mangana v jeklu, zato nismo uspeli doseči trdnostnih lastnosti, zahtevanih za sidrne verige stopnje 3. Vedno pa smo dosegali boljše rezultate pri talinah, z dolegiranim vanadijem.

Žilavost je bila pri vseh talinah pri navadni temperaturi zelo dobra, pri temperaturah med -35°C in -50°C pa je padla pod 50 J.

Bistvene razlike med talinami so se pokazale v poboljšanim stanju. Vse taline z dodanim vanadijem so imele dosti višje trdnostne lastnosti kot taline brez vanadija pri enakih vsebnostih mangana. Vanadij torej bistveno vpliva na kaljivost in trdnostne lastnosti v poboljšanim stanju.

Pri normalizaciji so bile razlike v trdnosti med talinami brez in z vanadijem največ 120 N/mm^2 , po poboljšanju pa skoraj 200 N/mm^2 .

Zaradi zelo dobre žilavosti dosežene v poboljšanim stanju, bi bilo takšno jeklo, z vsebnostjo mangana med 1,1–1,3 %, povsem primerno tudi za izdelavo sidrnih verig kakovostnega razreda 4.

Preizkusi izdelave verig kakovosti U4

V zadnjem času verige kakovosti U3 vedno bolj nadomeščajo z verigami kakovosti U4. Skupaj z Univerzo UPSALLA, ki pomaga pri razvoju jekel za verige U4 za švedske tovarne (Ljusna), smo izdelali nekaj študij, na osnovi katerih so bila razvita nova jekla za obe kakovosti verig.

Oznake jekel in zahtevane lastnosti so navedene v tabeli.

Mehanske lastnosti jekel za verige:

Mehanske lastnosti	NVK 3 RIG (U3)	NVK 4 RIG (U4)
Napetost tečenja R_e	-	min. 580
Trdnost R_m	min. 690	min. 860
Raztezek A5%	min. 17	min. 12
Kontraktacija Z%	min. 50	min. 50
Razmerje R_e/R_m	max. 0,92	max. 0,92
Žilavost (povprečno) J	min. 40	min. 40
Posamezne vrednosti J	min. 30	min. 30
Temp. preizkušanja $^\circ\text{C}$	-15	-20

Z naraščanjem trdnosti se žilavost, raztezek in kontraktacija slabšajo. Pri tem pa ima pomembno vlogo tudi velikost kristalnega zrna. Pri drobnozrnatih jeklih dosegamo dobro žilavost tudi pri višjih trdnostih.

Predpisano razmerje R_e/R_m dosežemo le s poboljšanjem verig.

Razlika v lastnostih maloogljirnega jekla in jekla v poboljšanim stanju je lepo razvidna iz Hookovega diagrama na sliki 1.

Pri maloogljirnem jeklu ne moremo doseči visokega razmerja R_e/R_m . Da bi dosegli višje razmerje R_e/R_m , mora jeklo vsebovati večji delež ogljika, ki najbolj povečuje trdnost in trdoto po poboljšanju in dodatek legiranih elementov, ki izboljšujejo prekaljivost.

Za verige razreda U4 moramo za doseg zahtevanih lastnosti uporabiti legirano jeklo v poboljšanim stanju.



Slika 1: Hookov diagram za maloogljirna jekla in poboljšano jeklo

Za preizkuse smo izbrali tri tipe jekel, ki so bili izdelani v švedski jeklarni za univerzo v UPSALLI. Celoten projekt je tekkel v verigami LJUSNA in s sodelovanjem firme ESAB, ki je opravljala varjenje členov.

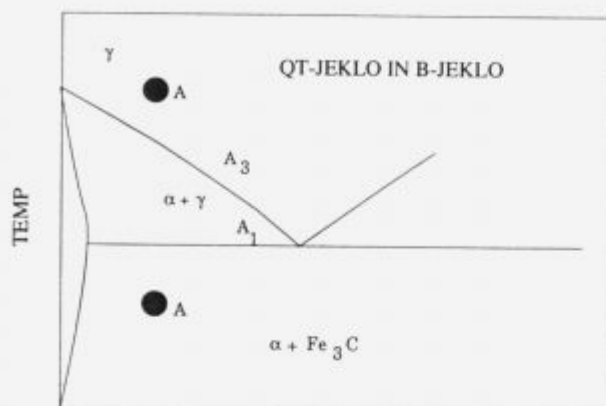
Jekla so imela naslednje sestave (v %):

	C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	B
QC-jeklo	0,30	0,65	0,25	0,5	1,0	0,20	-
LC-jeklo	0,04	2,3	0,25	1,2	1,5	0,25	-
B-jeklo	0,30	1,3	0,25		0,6	0,2	0,0025

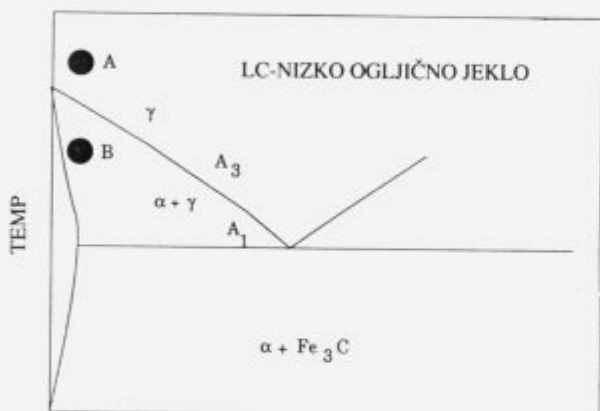
QC-jeklo za poboljšanje; LC-maloogljirno jeklo;

B-jeklo legirano z borom

Toplotna obdelava jekel QT in B je vrisana v diagramu na **sliki 2**, toplotna obdelava maloogljičnega jekla pa v diagramu na **sliki 3**.



Slika 2: Temperatura kaljenja in popuščenja za jekli QT in B



Slika 3: Temperatura prvega (A) in drugega (B) kaljenja maloogljičnega jekla

Mehanske lastnosti v odvisnosti od temperature popuščenja so razvidne s **slik 4, 5 in 6**.

Izvedba preizkusov

Iz vsake vrste jekla smo izdelali 20 preizkusnih palic in preizkus ponovili dvakrat. V tovarni verig LJUSNA na Švedskem smo opravili še preizkus verižnih členov. Rezultati so vrisani na diagramih 4, 5 in 6.

1. Jeklo QC

Preizkušanci so bili kaljeni s temperaturo 900°C in nato popuščeni. Dosežene mehanske lastnosti v odvisnosti od temperature popuščenja so razvidne s **slike 4**.

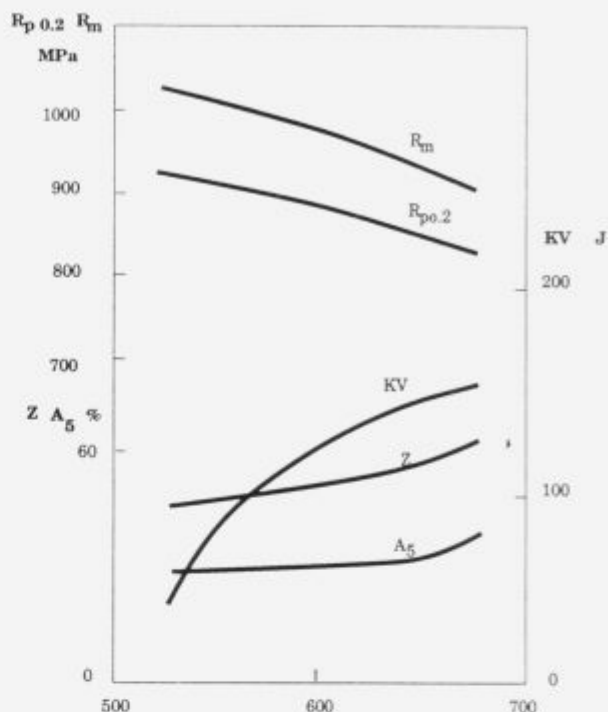
2. Jeklo LC

Prvo kaljenje v vodi z 900°C in drugo s temp. 800°C (točka B v diagramu Fe-Fe₃C) iz področja α+γ. Mehanske lastnosti v odvisnosti od druge temperature kaljenja s točke B so razvidni s **slike 5**.

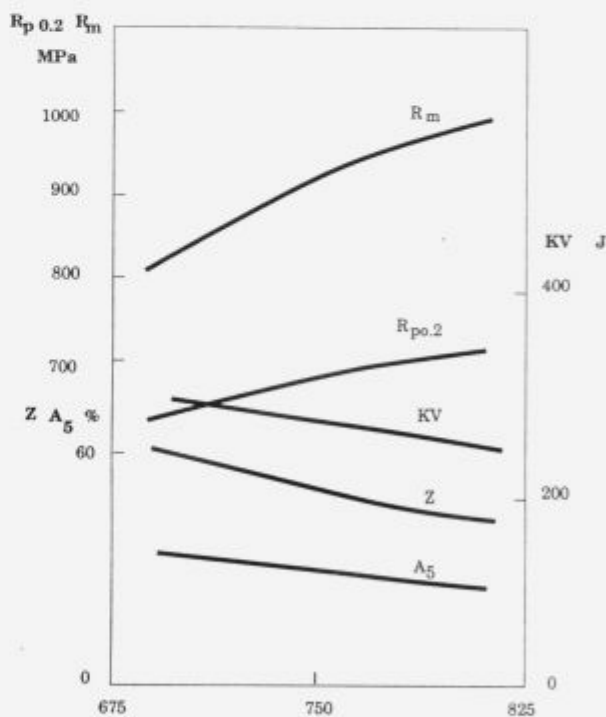
3. Jeklo B

Kaljenje s temperature 890°C in popuščano. To jeklo je najcenejše, vendar dokaj občutljivo na točno temperaturo popuščenja, ker krivulje precej strmo padajo.

Toplotne obdelave so potekale v kontinuirnih pečeh, tako da je kaljenju takoj sledilo popuščanje. Ohlajanje v vodi po popuščanju je dalo boljše rezultate, kot ohlajanje na zraku.



Slika 4: Mehanske lastnosti za QC-jeklo: 0,30 % C, 0,65% Mn, 0,5 % Ni, 1 % Cr, 0,20 % Mo

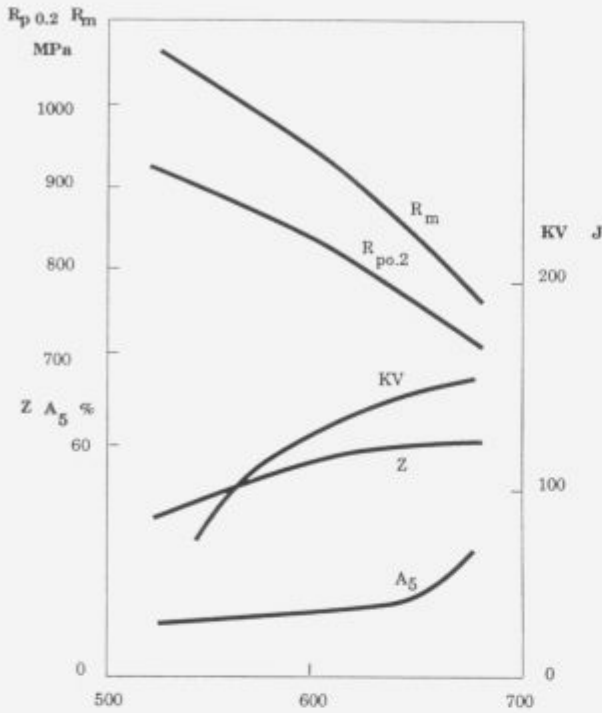


Slika 5: Mehanske lastnosti za LC-jeklo: 0,04 % C, 2,3% Mn, 0,25 % Si, 1,2 % Ni, 1,5 % Cr, 0,25 % Mo

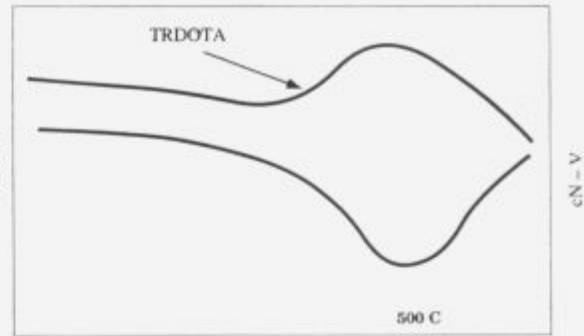
Pri določenih temperaturah popuščenja, doseže žilavost svoj minimum, ki je za navadna in legirana jekla razviden s **slik 7 in 8**.

Rezultati preiskav

Če hočemo doseči dobre žilavosti verig razreda U4, je nujno verige poboljšati.



Slika 6: Mehanske lastnosti za B-jeklo: 0,30 % C, 1,3 % Mn, 0,25 % Si, 0,6 % Cr, 0,2 % Mo, 0,0025 % B



Slika 8: Krivulja trdote in žilavosti za navadna in legirana jekla

Toplotno obdelavo je priporočljivo izvajati v kontinuirni peči navpične ali horizontalne izvedbe, da kaljenju takoj sledi tudi popuščanje.

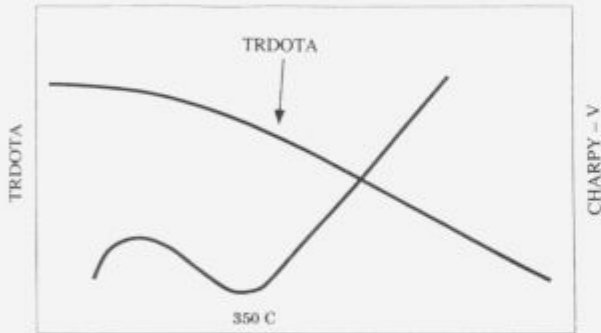
Ohlajanje po popuščanju naj bo v vodi.

Najcenejše je jeklo tipa B, ki je precej podobno našemu St 52 V, vendar ima višjo vsebnost ogljika ter dolegiran bor in molibden.

Bor naj ne presega meje 0,003 %.

Vsa ta jekla so predvidena za obžigalno varjenje, zato dodatki legirnih elementov ne predstavljajo ovire za tehnologijo varjenja.

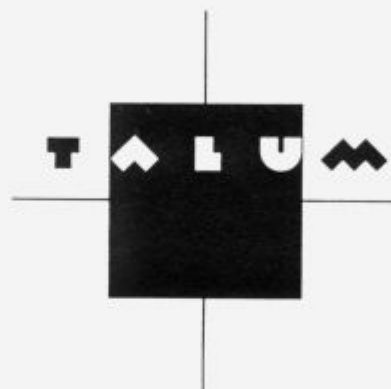
Ta jekla se dokaj dobro obnašajo tudi pri trajnih nizkih temperaturah v severnem morju.



Slika 7: Krivulja trdote in žilavosti za navadna in malolegirana jekla

Literatura

- ¹ S. J. Engineer, H. Gulden, H. W. Klein, V. Schuller:
- ² Entwicklung von mikrolegierten perlitischen Edelbaustählen mit verbesserten Zähigkeitseigenschaften, *Stahl und Eisen*, 108, 1989, 19
- ³ M. Ueki, S. Horie, T. Nakamura: High Temperature Deformation and Thermomechanical Treatment of Low Carbon Steel and Vanadium-Niobium Microalloyed Steel, *Transactions ISIJ*, 27, 1987
- ⁴ F. Legat: Jeklo za sidrne verige višjih kvalitet, *Železarski zbornik*, 23, 1989, 3
- ⁵ F. Legat, J. Žvokelj: Normalizacijsko žarjenje verig, *Železarski zbornik*, 23, 1989, 4



Lahkota prihodnosti

TALUM, d.o.o., KIDRIČEVO

Tovarniška ulica 10
62325 Kidričevo, Slovenia
Telephone: +386 62/79 61 10
Telex: 33116
Telefax: +386 62/79 62 69

Pregled, uporaba, primerjava in lastnosti v ognjuodpornih materialov, ki se uporabljajo za obzidavo livnih ponovc v Jeklarni Bela

Examination, Application, Comparison and Properties of Refractory Materials which are Used for Lining of the Ladles in Steelworks Bela

Klinar Milan, ACRONI Jeklarna Bela, Jesenice

V metalurških reaktorjih (livnih ponovcah), kjer imamo tekočo talino in žlindro uporabljamo za v ognju oodporna gradiva razne oksidne in neoksidne materiale. Glede na tvorbo visoko bazične žlindre, ki nastaja med VOD postopkom, se za obzidavo livnih ponovc v coni žlindre uporabljajo izključno bazični materiali v coni jekla pa tudi aluminatni. Poraba v ognju oodpornega gradiva v (mm/h) pri krommagnezitni obzidavi in stopnji bazičnosti žlindre CaO/SiO_2 nad 2 narašča, pri dolomitni pa poraba pri enaki stopnji bazičnosti pada.

Poleg stroškov za v ognju odporne materiale je bil to glavni vzrok, da smo v Jeklarni Bela preizkusili naslednjo obzidavo livnih ponovc; cona jekla in cona žlindre je dolomit, oz. cona jekla je dolomit in cona žlindre je MgO-C. Ob približno enaki specifični porabi v ognju odpornega materiala v kg/t med krommagnezitim in dolomitnim oz. dolomitno - MgO-C obzidanimi livnimi ponovcami opazimo veliko razliko v strošku v DEM/t, kar daje prednost dolomitno obzidanim livnim ponovcam. Glede na dosežene rezultate bomo v Jeklarni Bela nadaljevali s povečanjem uporabe teh gradiv za obzidavo livnih ponovc in s tem zmanjšali specifične stroške na enoto izdelanega proizvoda (slaba).

Najboljši rezultati oz. najnižji specifični stroški v ognju odpornega gradiva so bili doseženi z uporabo kombinacije obzidave: cona jekla je dolomit (Franchi) in cona žlindre je MgO-C (Radex). Kljub visokemu ogljiku v MgO-C opekah, ki ga je od 6-13 % med izdelavo visokokvalitetnih šarž vrste ACRONI 11 LC, ogljik v talini ni narastel niti za najmanjšo vrednost, kar pomeni, da so te vrste opeke tudi iz teh razlogov popolnoma uporabne.

Tudi pri eno- do dvakratnem ohlajanju dolomitnih livnih ponovc na sobno temperaturo (menjava argonske školjke) ni prišlo do luščenja oz. drobljenja delovne obloge. Uporaba dolomitnih gradiv v primerjavi z ostalimi bazičnimi ognjeodpornimi gradivi za obzidavo livnih ponovc brez stranskih učinkov bistveno poceni proizvodnjo jekla.

Ključne besede: jeklarstvo, livna ponovca, bazični ognjeodporni materiali, bazičnost žlindre, luščenje, raztapljanje, korozija, oksidacija, specifična poraba, smer razvoja, cena.

Different oxides and non-oxides are used as refractory materials in the ladles where melt and slag are to be found. Regarding the formation of high-basic slag, which is produced in a VOD-process during blowing time when steel is made, exclusively basic materials are used for the lining of the ladles in slag line and also alumina materials can be used for lining of the ladles in liquid metal line. As it is known the consumption of chrome magnezite in mm/h is increasing and the consumption of dolomite decreasing with the higher basicity the slag.

This was the main reason, besides the lower price for our experiment with the use of basic lining of the ladles; metal line and slag line are dolomite, respectively metal line is dolomite and slag line is MgO-C. There is a great difference of the costs in DM/t with almost the same specific consumption of the refractory materials in kg/t between the lining of the ladles with chrome magnezite and dolomite, the last one is much cheaper.

This experiment will be continued in the Steel-Works Bela regarding the results. The best results respectively the lowest specific cost of the refractory materials were reach with combination of metal line Dolomite (Franchi) and slag line MgO-C (Radex). It must be pointed out here that in spite of high C in MgO-C bricks (from 6-13 %) during the production of the highly-qualitative heats ACRONI 11 LC carbon in the melt did not increase even slightly, so that this type of the bricks is also from this point of view completely usable. Even a drop of temperature owing to the change of seating block did not cause any spalling or breaking of the lining.

The use of the dolomite refractory materials in comparision with other basic refractory materials for lining of the ladles makes the production of steel without any side-effect cheaper.

Key words: steelworks Bela, ladle, basic refractory materials, slag basicity, spalling resistance, dissolution resistance corrosion resistance, oxidation resistance, consumption, trend of demand, price.

Uvod

Električna obročna peč tipa EBT v jeklarni Jesenice služi le za taljenje in pregretje šarže. Vso ostalo potrebno metalurško obdelavo jekla t.j. razplinjanje in dodajanje oz. vpihavanje sredstev za rafinacijo po VOD postopku pa izvajamo v livni ponovci. Čas zadrževanja jekla v livni ponovci je pogosto daljši kot v EOP. V livnih ponovcih za proizvodnjo jekla, kjer imamo tekočo talino in žlindro, uporabljamo kot ognjeodporna gradiva razne oksidne in neoksidne materiale. Njihova poraba na enoto izdelanega proizvoda znatno vpliva na stroške in storilnost proizvodnih naprav. Zato sodijo ognjeodporna gradiva med tiste vplivne kazalce, ki pogojujejo komercialno proizvodnjo jekla in drugih kovin ter zlitin.

Novi postopki in nove kvalitete jekla zahtevajo višje temperature, številni dodatki pa povzročajo močnejše kemične in fizikalne reakcije – vse te pogoje mora vzdržati ognjeodporni material. Z uvedbo sekundarne metalurgije in kontinuirnega vlijanja so bile potrebne višje temperature vlijanja in tako tudi kvalitetnejši materiali za obzidavo livnih ponovc. Čas zadrževanja jekla se je ob močnih reakcijah podaljšal za nekaj ur. Za nemoten proces je bilo potrebno vgraditi še dodatne specialne opeke. Kvalitetnejši ognjeodporni materiali, ki se uporabljajo za obzidavo delovne obloge livnih ponovc imajo znatno večjo temperaturno prevodnost, zato je potrebna boljša izolacija oz. stalna obloga.

Obzidava livnih ponovc:

Obzidava livnih ponovc je sestavljena iz dveh delov; stalne in delovne obloge. Namen stalne obloge je predvsem izolacija kovinskega plašča, da se preveč ne ogreje in delno kot rezervna obloga.

Debelina in kvaliteta stalne obloge je odvisna od kvalitete gradiva za delovno oblogo. Ker se je še pred nekaj leti za delovno oblogo uporabljal izključno šamotni material, za katerega ni bila potrebna kvalitetna stalna obloga, je zadostovala že ena plast stalne obloge. Danes se predpisujejo že dve, tri ali štiri obloge včasih tudi v različnih kvalitetah. V naši jeklarni se stalna obloga livnih ponovc sestoji iz dveh plasti šamotnih opek v skupni debelini 115 mm.

Delovna obloga mora prenesti vse temperaturne, kemične in fizikalne obremenitve jekla in žlindre v času zadrževanja taline v livni ponovci. Za obzidavo delovne obloge uporabljamo; aluminatno, magnezitno, krommagnezitno in dolomitno vrsto ognjeodpornega gradiva debelin 250 mm za dno, 150 mm v coni jekla in 180 mm v coni žlindre.

Razdelitev ognjeodpornih materialov po osnovni kemični sestavi:

- kisli ognjeodporni materiali,
- bazični ognjeodporni materiali.

Ad a) Izmed kislih ognjeodpornih materialov za obzidavo livnih ponovc uporabljamo silikatno glinične in visoko glinične materiale. Delimo jih na:

- nizkoaluminatni proizvodi: 10 do 30 % Al_2O_3 in SiO_2 pod 85%.
- šamotni proizvodi: 30 do 40 % Al_2O_3 .
- visokoaluminatni proizvodi: nad 45 % Al_2O_3 .

Osnovna komponenta vseh gradiv je Al_2O_3 , ki je naravna ognjeodporna glina. V začetku lahko povečujemo vsebnost Al_2O_3 z dodatkom materialov, ki ga vsebujejo več kot osnovna surovina npr. boksit, glinica do 50 % Al_2O_3 . Za visoko aluminatne proizvode pa je potrebna posebna predelava surovin od silimanitnih in mulitnih, ki vsebujejo od 65 do 70 % Al_2O_3 , pa do korundnih, ki vsebujejo 99 % Al_2O_3 .

Ad b) V to skupino sodijo poleg magnezitnih in kromitnih tudi dolomitni ognjeodporni materiali. Osnovne surovine so magnezitne in kromitne rude, ki jih moramo pred izdelavo ognjeodpornih materialov pražiti. Tako dosežemo večjo vsebnost

MgO oz. Cr_2O_3 , ki so glavne sestavine za kvalitetni bazični material.

Glede na naravo dela VOD procesa (delo z visoko bazično žlindro) za obzidavo cone žlindre uporabljamo izključno bazična gradiva, v coni jekla pa tudi kislila (aluminat).

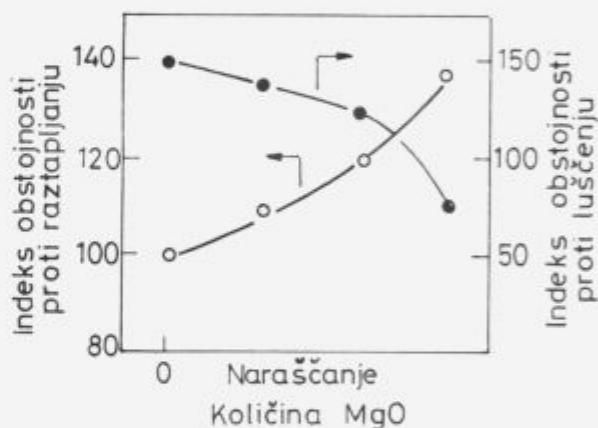
Teoretične osnove; fazna meja (talina, žlindra-delovna obloga)

Ognjeodporna gradivo in žlindra sta često sestavljena iz enakih oksidov toda različnih vsebnosti. Na fazni meji zato prihaja do reakcij, ki pospešujejo oksidacijo oz. korozijo opeke.

Glede na dejstvo, da pride v stopnji sekundarne metalurgije do tvorbe visoko bazične žlindre (razmerje $CaO/SiO_2 > 2$) je v coni žlindre livna ponovca kemično, mehansko in erozivno zelo obremenjena.

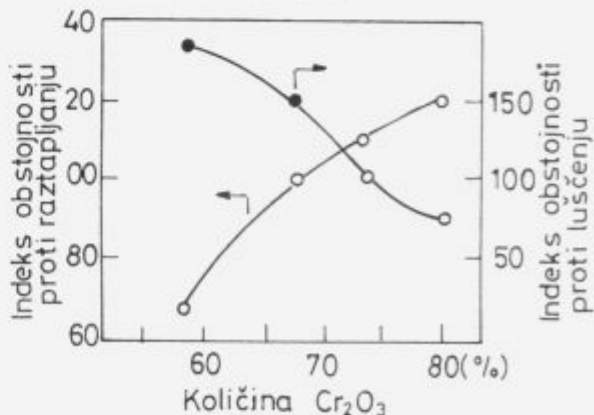
Reakcija žlindre s površino ognjeodpornega materiala povzroča nastanek spojin z nizkim tališčem kar pospešuje obrabo ognjeodpornega materiala. Vemo, da večjo odpornost proti raztapljanju dosežemo s povečanim deležem Cr_2O_3 v krommagnezitnih opekah in MgO v dolomitu. Prekomerno zviševanje omenjenih deležev slabo vpliva na odpornost proti luščenju krommagnezitnih oz. dolomitnih opek.

Kako količina Cr_2O_3 v krommagnezitnih in MgO v dolomitnih opekah vpliva na pojav luščenja oz. raztapljanja vidimo na sliki 1 in sliki 2, vpliv stopnje žlindre na obrabno odpornost pa na sliki 3.



Slika 1. Učinek količine Cr_2O_3 v krommagnezitnih opekah na raztapljanje in luščenje

Figure 1. Effect of MgO % in MgO dolomite brick on dissolution and spalling.

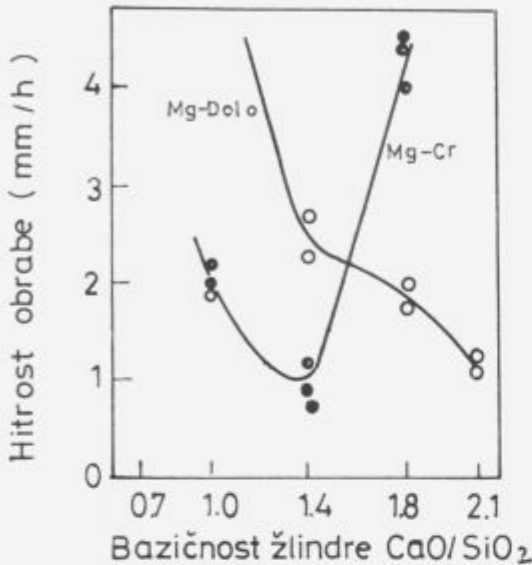


Slika 2. Učinek količine MgO v dolomitnih opekah na raztapljanje in luščenje

Figure 2. Effect of electrically fused Cr_2O_3 on dissolution and spalling.

Vpliv stopnje bazičnosti na obrabo delovne obloge livnih ponov

Na sliki 3 vidimo, kako se z različno stopnjo bazičnosti CaO/SiO₂ spreminja obrabna odpornost krommagnezitnih in dolomitnih ognjevzdržnih gradiv.



Slika 3. Odnos med bazičnostjo žlindre in obrabo ognjeodpornih gradiv

Figure 3. Relationship between slag basicity and wear rate

Iz slike 3 je razvidno, da poraba ognjeodpornega gradiva v (mm/h) pri krommagnezitu obzidavi pada, dokler je stopnja bazičnosti žlindre CaO/SiO₂ do 1,4 in pri tej vrednosti doseže tudi minimum t.j. 1 mm/h, nakar se krivulja strmo dvigne in pri stopnji bazičnosti žlindre nad 2 (kakršno dosegamo v Jeklarni Bela) znaša že več kot 4,5 mm/h.

Obratno je pri dolomitni vrsti obzidave, kjer se z višjo bazičnostjo žlindre večja tudi obrabna odpornost, oz. je poraba ognjeodpornega gradiva v mm/h manjša in v našem področju stopnje bazičnosti nad 2 znaša 1,2 mm/h. Glede na to, da se pri VOD postopku izdelave jekla bazičnosti žlindre ne da poljubno zniževati, le ta pa znaša precej nad 2, je bil to poleg cene (dolomitna gradiva so bistveno cenejša od ostalih bazičnih ognjeodpornih gradiv) glavni vzrok, da smo poizkusno izvedli kombinacijo obzidave: cona jekla je dolomit in cona žlindre je MgO-C(12). Druga kombinacija je bila, da je cona jekla dolomit in cona žlindre dolomit.

a) Fazna meja opeka (dolomit) – jeklo

Na fazni meji prihaja do reakcij, ki povečujejo korozijo. Ko imamo pri dolomitni obzidavi povečano vsebnost Al₂O₃ v žlindri (rafinacijska žlindra ali narastek Al₂O₃ zaradi oksidacije dodanega Al za ogrevanje) nastane na fazni meji 3CaOAl₂O₃ ali 12CaO₇Al₂O₃ z relativno nizkim tališčem (nastale spojine penetrirajo ob zrnih, jih tako ločujejo od osnove ter nato odplavljajo v talino) in MgO Al₂O₃ – špinel, ki pa zavira korozijo. Zaradi reakcij med talino, žlindro in ognjeodpornim materialom nastaja na fazni meji korozijska plast debeline 0,1 do 10 mm. Z dodatki kovin (Al, Si, Zr) ali raznih karbidov, opekam, pride pri stiku oz. reakciji med opeko in talino ali opeko in žlindro na fazni meji do goste kompaktno snovi, ki zavira nadaljno korozijo.

b) Fazna meja opeka (MgO-C) – žlindra

Mehanizmi korozije v MgO-C gradivu so:

1) oksidacija C z FeO ali zrakom,

2) penetracija žlindre v oksidacijsko plast,

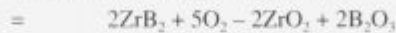
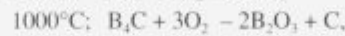
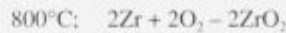
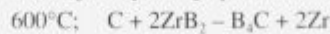
3) reakcija med žlindro in MgO in tvorba nizko taljivih sestavin.

Glede na dejstvo, da pride do najmočnejše obrabe ognjeodpornega gradiva po VOD postopku v fazi oksidacije gre razvoj v smeri MgO-C gradiv z odpornostjo proti oksidaciji.

Oksidacijo C preprečimo z dodatki Al in Si vendar ti dodatki zmanjšujejo korozijsko obstojnost. Vse več se uporablja ZrB₂.

Mehanizmi oksidacijske obstojnosti z dodatkom ZrB₂:

Reakcije, ki potekajo pri različnih temperaturah so:

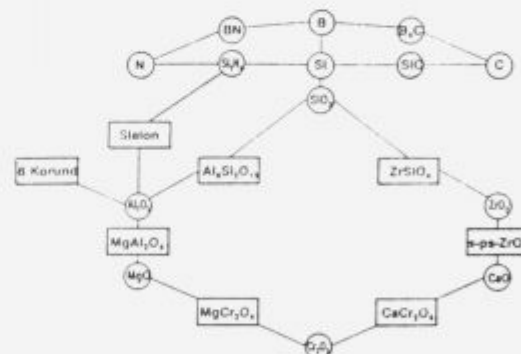


ZrB₂ oksidira in tvori ZrO₂ in B₂O₃. ZrO₂ je visoko korozijsko odporen proti visoko bazični žlindri, zato korozijska odpornost MgO-C gradiva ne pada, čeprav količina ZrB₂ narašča. B₂O₃ pa tvori oksidno plast, s katero dosežemo zadovoljivo oksidacijsko odpornost. V prihodnje bo B₄C pomemben sestavni del v MgO-C gradivu, saj zadovoljivo poviša odpornost proti oksidaciji. MgO-C ognjeodporna gradiva s 15 % C, kateremu dodamo 1,5 % kovine (Si, Al) in 2 % ZrB₂, uporabljamo za obzidavo livnih loncev v coni žlindre. Debelina plasti, v kateri se ogljik oksidira ali raztaplja, je debeline 2 mm – opazovano od roba proti notranosti. Globina penetracije žlindre je odvisna od premera por in njihove razporeditve, od površinske napetosti, viskoznosti in časa.

Smer razvoja ognjeodpornih gradiv:

Smer razvoja kaže, da se bo v prihodnje povečala poraba čistih sintetičnih ognjeodpornih gradiv na osnovi C, B in N v kombinaciji s posebnimi dodatki. Skupno vsem je, da gre za porast uporabe:

- čistih sintetičnih magnezitov,
- špinela MgO- Al₂O₃,
- grafita,
- kovinskih prahov z dodatki.



Slika 4. Sintetična ognjeodporna gradiva na osnovi ogljika, dušika in bora

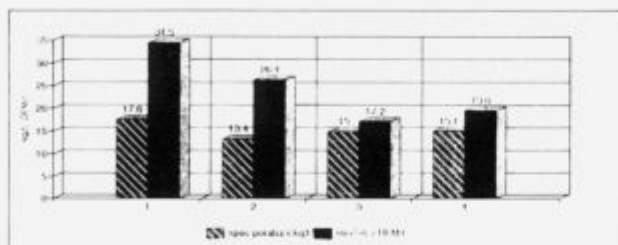
Figure 4: Basic raw materials for refractories

Primerjalni rezultati livnih ponov obzidanih z različnimi vrstami ognjeodpornega materiala v približno enakih delovnih pogojih

Primerjava med sledeče obzidanimi livnimi ponovcami:

- 1) Cona jekla: krommagnezit; Cona žlindre: krommagnezit
- 2) Cona jekla: krommagnezit; Cona žlindre: krommagnezit
- 3) Cona jekla: dolomit (Franchi); Cona žlindre: MgO-C (12)
- 4) Cona jekla in cona žlindre: dolomit z 1 % ZrO₂ (Wülfrath)

Slika 5 prikazuje specifično porabo ognjeodpornega gradiva in strošek v DEM/t izdelanega jekla za različno vrsto obzidave delovne obloge livnih ponovc. Iz slike je razvidno, da je ob približno enaki specifični porabi velika razlika v ceni ognjeodpornega gradiva na tono izdelanega jekla oz. je ta najnižja pri dolomitno obzidanih livnih ponovcah in to za vrednost, ki nam v končni bilanci precej zmanjša strošek izdelave jekla. Tendenca dela v Jeklarni Bela je čim večja uporaba teh gradiv.



Legenda: 1. RADEX: cona jekla in cona žlindre je krommagnezit
 2. VEITTSCHER: cona jekla in cona žlindre je krommagnezit
 3. FRANCHI - RADEX: cona jekla je dolomit, cona žlindre je MgO-C (13% C)
 4. WÜLFRATH: cona jekla je dolomit, cona žlindre je dolomit (1% ZrO₂)

Slika 5: Specifična poraba ognjeodpornega materiala v kg/t in strošek v DEM/t

Figure 5: A specific consumption of refractory materials in kg/t and the costs in DM/t

Literatura

¹ M. Fujisaki, H. Yoshimura, N. Togama, *The 4th International Conference sept. 16-19, 1990 Chicago*, s 19-24
² S. Sakamoto, Y. Ono, T. Yukinava; Improvement of refractories for steel ladle, *Zbornik referatov, Aachen, 1991*, s 90-93
³ P. L. Ghirotti; Evolution of technology and use of refractories in Italy and other European countries; *Refractories for the steel industry*, by R. Amavis, 1990, s 195-210

HIGH AND ULTRA-HIGH VACUUM COMPONENTS

416 PAGES 38 CATEGORIES
10 SECTIONS 4 CURRENCIES
2 INDEXES ...

1 CATALOGUE



Head Office

Caburn-MDC Limited
The Old Dairy, The Street,
Glynde, East Sussex
BN8 6SJ United Kingdom

Tel: +44 (0)273 858585
Fax: +44 (0)273 858561

Berlin

Caburn-MDC
Ostendstrasse 1
D-12459 Berlin
Germany

Tel: +49 (0) 30 6953 9840
Fax: +49 (0) 30 635 3786

Lyon

Caburn-MDC S.A.R.L.
Novacité-Alpha
B.P. 2131
F-69603 Villeurbanne Cedex
France

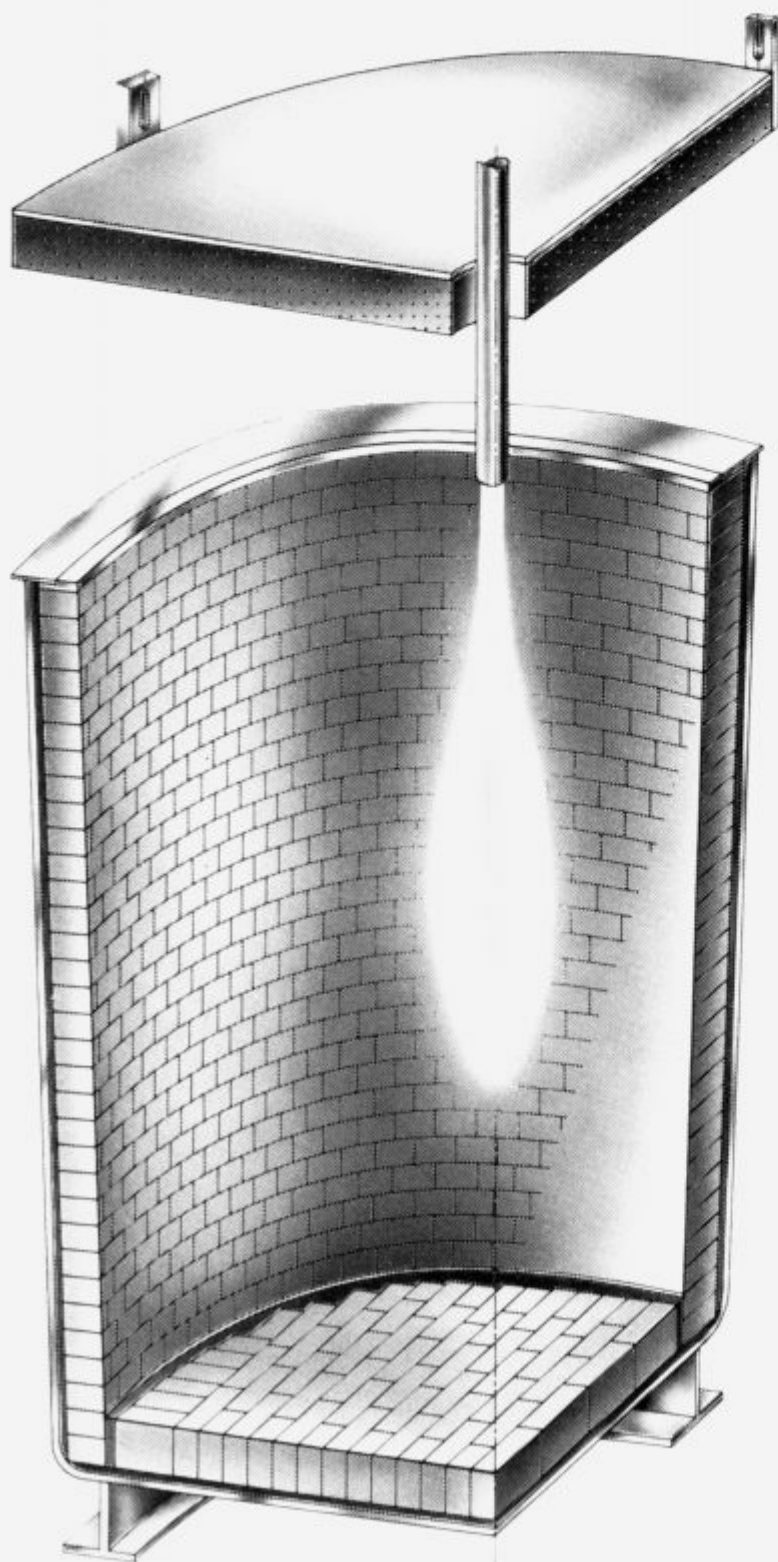
Tel: (+33) 78 94 56 30
Fax: (+33) 72 44 34 85

Torino

Caburn-MDC
(Alberto Rava)
Str. Molinetti 41, Il Molino
10098 Rivoli, Torino
Italy

Tel: +39 (0) 11 95 85 134
Fax: +39 (0) 11 95 66 515

Sind Sie mit Ihrer Hallenluft beim Aufheizen der Pfannen zufrieden?



Trotz guter Pfannenfeuer gehen geruchsbelästigende und qualmende Emissionen beim Aufheizen von C-hältigen Feuerfestauskleidungen direkt in die Arbeitshalle.

Das neuentwickelte Bindungssystem



(Major Improvement in Ladle Emission) löst Ihre Rauch- und Geruchsprobleme.

Unser Qualitätssicherungssystem nach ISO 9001 gibt die Gewähr für höchste gleichbleibende Qualität und Haltbarkeit dieser neuen Feuerfestprodukte.

**Ihr Partner
für reine Luft
im Stahlwerk.**



VEITSCHER