

SINTEZA IN KARAKTERIZACIJA ALUMINIJEVIH PEN

Irena Paulin

Doktorska disertacija

Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana

Ljubljana, Slovenija, junij 2011

Komisija za oceno doktorske disertacije:

Izr. prof. dr. Vojteh Leskovšek, predsednik, Inštitut za kovinske material in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana

Dr. Matjaž Godec, član, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana

Zaslužni prof. Andrej Paulin, član, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za materiale in metalurgijo, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 12, Ljubljana



Irena Paulin

SINTEZA IN KARAKTERIZACIJA
ALUMINIJEVIH PEN

Doktorska disertacija

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
ALUMINIUM FOAMS

Doctoral Dissertation

Mentor: prof. dr. Monika Jenko

Somentor: doc. dr. Borivoj Šuštaršič

Ljubljana, Slovenija, junij 2011

Kazalo

Povzetek	vi
Abstract	viii
Seznam kratic	x
1 Uvod	1
2 Pregled literature	9
2.1 Priprava aluminijevih pen po postopku metalurgije prahov	9
2.1.1 Sintranje	9
2.1.2 Postopek priprave aluminijevih pen z zaprto poroznostjo	12
2.1.3 Lastnosti in uporaba aluminijevih pen	18
2.2 Karakterizacija materialov	20
2.2.1 Priprava vzorcev za elektronsko mikrokemijsko analizo	20
2.2.2 Analizne metode	20
2.2.3 Talilna mikroskopija	30
3 Cilji in hipoteze	31
4 Eksperimentalni del	33
4.1 Priprava vzorcev	33
4.2 Priprava in karakterizacija aluminijevega prahu	33
4.3 Penilno sredstvo	35
4.4 Mešanje prahov	36
4.5 Izdelava prekurzorjev	36
4.5.1 Stiskanje	36
4.5.2 Iztiskovanje	37
4.6 Sintranje	38
4.7 Karakterizacija prekurzorjev in aluminijevih pen	40
5 Rezultati in razprava	44
5.1 Prahovi za sintezo aluminijevih pen	44
5.1.1 Karakterizacija prahov osnovnega materiala (aluminijevih prahov)	44
5.1.2 Karakterizacija prahov penilnega sredstva	51
5.2 Prekurzorji	61
5.2.1 Prekurzorji s TiH_2 penilom	61
5.2.2 Prekurzorji s penilnima sredstvoma CaCO_3 in $\text{CaMg}(\text{CaCO}_3)_2$	71
5.3 Aluminijeve pene	75

5.3.1 Porazdelitev in velikost por	79
5.3.2 Vpliv deleža TiH ₂ na penjenje prekurzorjev	86
5.4 Karakterizacija aluminijevih pen	88
5.5 Stabilizacija pen z oksidacijo površine	94
6 Sklepi	98
7 Prispevek znanosti.....	100
8 Zahvala	100
9 Literatura	102
Seznam slik	110
Seznam razpredelnic	115
Bibliografija avtorice	116

Povzetek

Aluminijeve pene so porozen kovinski material, ki ima zelo dobre fizikalno–kemijske lastnosti in zelo majhno gostoto (Al $2,7 \text{ g/cm}^3$, aluminijeve pene $<1 \text{ g/cm}^3$). Zaradi edinstvene kombinacije fizikalnih in mehanskih lastnosti, kot so velika trdnost pri majhni gostoti, dobra absorpcija energije, toplotna odpornost in odpornost proti plamenu, dobra absorpcija zvoka, se aluminijeve pene uporabljajo v letalski in vesoljski ter vojaški industriji, v avtomobilski in drugih transportnih industrijah, v gradbeništvu in tudi v biomedicini in pri športnih pripomočkih.

Izdelava aluminijevih pen po postopku metalurgije prahov je odvisna od priprave prekurzorjev, tako imenovanega pred-materiala, ki je v našem primeru stisnjen kovinski prah. Prekurzorje se nato pri določeni temperaturi sintra. Zaradi povišane temperature pride do razpada penilnega sredstva, pri čemer se razvije plin, ki povzroči, da se material peni. Po postopku metalurgije prahov se lahko naredi aluminijeve pene z zaprto poroznostjo, zato je to posebej primerna metoda za izdelavo kompleksnih oblik z odličnimi lastnostmi končnega izdelka.

Prahove, prekurzorje in pene, pripravljene iz različnih kovinskih prahov (Al s čistoto 99,7 % in zlitina AlSi12) in z različnimi penilnimi sredstvi (TiH_2 , CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CaCO}_3)_2$), sem analizirala in okarakterizirala s svetlobno in elektronsko mikroskopijo. Za tako sintetizirane aluminijeve pene sem ugotavljala gostoto, velikost in porazdelitev por ter napravila SEM/EDS–analize porazdelitve elementov v stenah celičnega materiala. Rezultate karakterizacije posameznih prekurzorjev in pen sem nato primerjala med seboj.

Posebno pozornost sem namenila pripravi prekurzorjev, kjer sem uporabila različne načine kompaktiranja in primerjala vpliv gostote surovcev (prekurzorjev) na penjenje materiala. Poleg gostote prekurzorjev sem opazovala tudi vpliv različnih penilnih sredstev v različnih deležih na velikost in porazdelitev por v penah. S talilnim mikroskopom sem opazovala spremembe velikosti prekurzorjev pri različnih temperaturah, z AES–analizami pa sem ugotavljala delež oksidne plasti na površini prahov in površini sten por ter vpliv te na obliko, velikost in stabilnost pen.

Z analizami in karakterizacijo materialov v posameznih stopnjah procesa priprave aluminijevih pen po postopku metalurgije prahov (prahovi, prekurzorji in pene) sem prišla do pomembnih spoznanj, kateri parametri so najpomembnejši za pripravo aluminijevih pen in kakšen vpliv imajo različna penilna sredstva na penjenje in stabilizacijo pen.

Abstract

Aluminium foams are prospective class of cell materials that offer a variety of applications in fields such as lightweight structures or crash-energy management. Due to interesting combination of physical and mechanical properties, such as high stiffness at low density, high impact energy absorption, flame and heat resistance, sound absorption, aluminium foams are usually used in aircraft and aerospace industries, for armoured vehicles, in car and shipbuilding industries, in civil engineering, as well as in biomedical industry.

Production of aluminum foams by the powder-metallurgy process depends on preparation of pre-cursors. In general, pre-cursors consist of compacted metallic powder that is sintered at pre-determined temperature. Due to high temperature of sintering, foaming agent decomposes into a solid component that is built into the matrix material, and a gas component that causes foaming of the matrix material. Powder metallurgy is method for making close-cell foams and it is the best selection, especially for production of net-shape parts, providing excellent quality of end products.

In presented work, powders, precursors and foams, made from different metallic powders (Al 99.7 % purity, AlSi12 alloy) with different foaming agents (TiH_2 , CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CaCO}_3)_2$), were examined with light and electron microscopy. Density of porous material, size and distribution of pores was determined. Further, SEM/EDS analyses of distribution of single elements in cellular walls were also made. Results of characterization of single pre-cursors and obtained foams were mutually compared.

Special attention was devoted to precursor preparation prepared by different compacting techniques and comparison of green densities of precursors on foaming effect was made. Foaming effect, size and distribution of pores, were checked with precursors made with various fractions of different blowing agents. Differences in volumes of precursors during heating were observed in heating microscope. Also AES analyses of oxides on the surface of powder particles and on the surface of pore walls were made for better understanding of foam stability.

Results of analyses and of materials characterization during all the three steps of the powder–metallurgy foaming process (powders, precursors and foams) have revealed the most important parameters in aluminium foams preparation and the influence of foaming agents on foaming process and stability of foams.

Seznam kratic

w / mas. % – masni delež

T – temperatura

t – simbol za čas

r – polmer

V – prostornina

ρ – gostota

ρ_{zelena} – zelena gostota

N – število molekul

M – molska masa

n – množina snovi

p – tlak plina

k – Boltzmanova konstanta ($k_B = 1,3806504 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)

h – Planckova konstanta ($h = 6,626068 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$)

m – masa

R – splošna plinska konstanta ($R = 8,314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

AES – Augerjeva elektronska spektroskopija

XPS – rentgenska fotoelektronska spektroskopija

SEM – vrstična elektronska mikroskopija

EDS – energijskodisperzijska spektroskopija

WDS – valovnodisperzijska spektroskopija

SEI – slika s sekundarnimi elektroni

BEI – slika s povratno razpršeni elektroni

E_{kin} – kinetična energija

ν – frekvenca

E_v – vezalna energija

φ – izstopno delo

e – naboj elektrona

q – delež delcev v posameznem velikostnem razredu

Q – celoten delež delcev do določenega velikostnega razreda

1 Uvod

Porozni materiali in kovinske pene

Kovinske pene so sodobni sintetični kovinski materiali z veliko poroznostjo (do 90 %) in zanimivimi kombinacijami fizikalnih, kemijskih in mehanskih lastnosti, kot so absorpcija energije, odpornost na toploto, izolacija zvoka, slaba električna in toplotna prevodnost glede na kovinske materiale, korozijska odpornost, velika trdota ob majhni gostoti, odpornost na tlak, blaženje vibracij, elektro-magnetna zaščita, odpornost proti ognju itn. [1-3]. Kovinske pene, predvsem na osnovi aluminija in aluminijevih zlitin se uporabljajo v letalski in vesoljski industriji, v vojaške namene – oklepna vozila in za zaščito pred udarci, v avtomobilski in drugih transportnih industrijah, v gradbeništvu in za strojne konstrukcije ter ne nazadnje tudi za športne pripomočke in v medicini.

Aluminijeve pene so materiali, katerih možnosti izdelave in uporabe so začeli raziskovati že pred skoraj 30 leti [4] vendar je postal njihov razvoj hitrejši šele v zadnjih 10-tih letih. Zaradi njihove edinstvene kombinacije različnih lastnosti, predvsem majhne mase, dobre korozijske odpornosti, enostavne obdelave in s tem možne široke uporabe, se je težnja po uporabi aluminijevih pen povečala. Zelo pomembno pri načrtovanju in razvoju novih materialov je tudi njihova okoljska sprejemljivost, saj se lahko aluminijeve pene 100 % reciklira.

Aluminij je lahka kovina, ki kristalizira v ploskovno centrirani kubični mreži, zato tvorita z atomi najgosteje zasedeno ploskev (111) in smer [110] sistem premikanja dislokacij. Elastični modul aluminija je $E = 70 \text{ GPa}$ in je trikrat manjši od elastičnega modula železa. Gostota aluminija je $2,7 \text{ g/cm}^3$ in je prav tako skoraj 3-krat manjša od gostote železa. Temperatura tališča tehnično čistega aluminija je 660 °C , temperatura vrelišča pa 2467 °C . [5, 6] Je zelo reaktiven, vendar ga ščiti tanka prozorna (amorfna) plast oksida, s katero se takoj prevleče na zraku. Čisti aluminij je mehak in tanljiv, vendar se njegova trdnost poveča z obdelavo in/ali legirnimi elementi. Aluminij je dober prevodnik elektrike in toplote, vsi legirni elementi pa mu povečajo električno upornost [7]. Mehanske lastnosti zlitin so odvisne od mehanizma

utrditve in na splošno velja, da se pri večanju trdnosti zmanjšujeta plastičnost in žilavost. Največjo trdnost pri sobni temperaturi in povišanih temperaturah se dosega pri zlitinah, ki so disperzijsko utrjene, npr. z aluminijevim oksidom ali karbidom, in so izdelane z mehanskim legiranjem [8]. Žilavost in duktilnost sta odvisni od deleža železa in silicija zato, ker tvorita velike intermetalne in eutektične faze, v katerih najhitreje nastajajo mikrorazpoke. Trdni aluminij topi malo vodika, staljeni pa precej. Prebitek se izloča pri kristalizaciji in tvori plinsko poroznost [9, 10]. Aluminij je zaradi majhne gostote in velike trdnosti (če je v zlitini), dobre odpornosti proti koroziji ter dobre električne prevodnosti (ki je 62 % bakrove) uporaben za različne namene, vključno za izdelovanje vozil, letal, v stavbarstvu (okviri oken in vrat) in za daljnovode. Čeprav je tretji element po razširjenosti v zemeljski skorji (masni delež 8,1 %), je bil v elementni obliki dobljen šele leta 1825 [6]. Kovino se pridobiva z elektrolizo iz prečiščenega boksita z elektroliznim postopkom v Hall-Heroultovih celicah, obstajajo pa tudi drugi, manj razširjeni postopki pridobivanja.

Ker ima aluminij nizko tališče, zlitine aluminija pa dobre mehanske lastnosti, dobro livnost in obdelovalnost, dolgo časa niso iskali novih tehnik oblikovanja. Pred približno 50-imi leti je Švicar R. Irmann odkril, da ima material, narejen s stiskanjem, sintranjem in toplim preoblikovanjem aluminijevega prahu (metalurgija prahov), enake mehanske lastnosti kot najtrdnejša toplotno obdelana aluminijeva zlitina dural – AlCuMg [5].

Aluminijeve pene se v osnovi delijo glede na poroznost, ki je lahko odprta ali zaprta. Odločitev, katere vrste poroznosti želimo, je odvisna od želenih lastnosti in namena uporabe materiala. Aluminijeve pene z odprto poroznostjo se lahko izdeluje po postopku "razmičnega sredstva ali distančnika" (angl. space holder), ki je navadno sol (NaCl, idr.) z določeno velikostjo in morfologijo zrn [11, 12]. Tu gre za pene, kjer so pore med seboj povezane, zato je tak material primeren za polnjenje z različnimi polnili ali za filtriranje. Aluminijeve pene z odprto poroznostjo se uporablja predvsem kot toplotne izmenjevalce, filtre, zvočno izolacijo itd.

Izdelava aluminijevih pen s tehniko razmičnega sredstva je postopek metalurgije prahov in pena se izdeluje tako, da se za obliko in porazdelitev por uporabi določeno vrsto soli, ki se jo po utrditvi materiala raztopi in tako dobimo pore tam, kjer je bila prej sol. Pri izdelavi takih

pen običajno dosežemo poroznost med 50 % in 80 %. Postopek izdelave sestavljajo štirje osnovni koraki: 1. mešanje aluminijevega prahu s soljo, 2. kompaktiranje mešanice, 3. sintranje, 4. raztapljanje soli.

Prednosti pen z odprto poroznostjo so nizke proizvodne cene in nizka cena materiala (soli), ki omogoča poroznost v penah, možnost razširjene aplikativne uporabe takih pen za izdelke, kot so filtri, separatorji, toplotni izmenjevalniki, izolatorji zvoka, itn. Slabosti takih pen pa so ostanki soli, ki se ne raztopijo popolnoma in lahko poslabšajo lastnosti materiala, oblika por ni sferična, ker imajo kristali uporabljene soli poligonalne kristalne oblike, po katerih pore prevzamejo obliko.

Aluminijeve pene z zaprto poroznostjo se navadno izdelujejo s penilnimi sredstvi, ki so različni hidridi (TiH_2 , ZrH_2 , CaH_2) ali karbonati ($CaCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$). Prednost pen z zaprto poroznostjo je predvsem v dobri absorpciji energije, ki je zelo pomembna za vojaško, avtomobilsko in transportno industrijo [13-16]. Boljše so tudi druge mehanske lastnosti, kot npr. velika trdnost ob majhni gostoti. Poleg tega pene z zaprto poroznostjo tudi bolje absorbirajo zvok, blažijo vibracije, so bolj odporne proti plamenu itn. Poroznost materiala, ki jo dobimo s penilnimi sredstvi, je običajno med 65 % in 90 %. Slabost pen z zaprto poroznostjo pa je predvsem drag vhodni material in draga proizvodnja zaradi količinsko majhne proizvodnje.

V mojem doktorskem delu sem se omejila na izdelavo in karakterizacijo aluminijevih pen z zaprto poroznostjo.

Načini proizvodnje aluminijevih pen

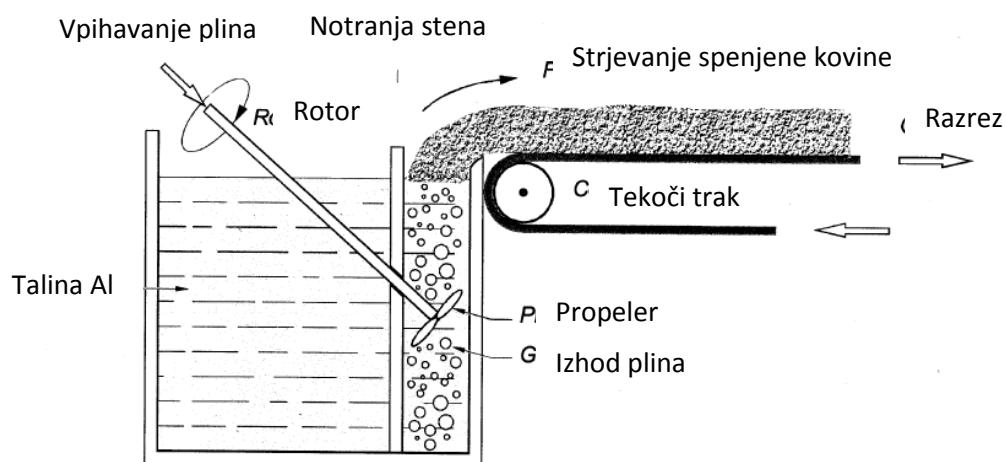
Aluminijeve pene se lahko izdeluje na več različnih načinov, ki se med seboj delijo na izdelavo v tekoči fazi in izdelavo v trdnem. Izdelava v tekočem obsega tehnike, kot so direktno penjenje tekočih kovin, trdno-plinasto evtektično zgoščevanje (gasars), tehnika taljenja stisnjenih prahov, livne metode in oblikovanje z brizganjem (Osprey process). K izdelavi v trdnem pa spadajo tehnike, kot so sintranje kovinskih prahov in vlaken, tehnika ujetja plina, penjenje kovin v testastem stanju (penjenje gošče), tehnika penjenja z

razmičnim sredstvom, tehnika združevanja praznih kovinskih krogel v porozne strukture, metoda vezave kovinskih prahov z vezivi in reakcijsko sintranje [1].

Najpogosteje uporabljeni načini proizvodnje aluminijevih pen z zaprto poroznostjo so:

- **Neposredno penjenje tekoče kovine** – kovinske taline se lahko peni neposredno pri posebnih razmerah z ustvarjanjem plinskih mehurčkov v tekoči fazi. Plinski mehurčki, ki se ustvarijo v tekoči kovini imajo težnjo po dvigovanju in medsebojnem združevanju, zato mora imeti staljena kovina veliko viskoznost, da do tega ne prihaja prehitro. Viskoznost kovine dosegamo z dodatki finega keramičnega prahu ali z legiranjem z elementi, ki stabilizirajo talino.

Prvi način direktnega penjenja tekoče kovine je neposredno vbrizgavanje plina v talino. To metodo sta od leta 1990 razvijali in patentirali norveška proizvajalka aluminija Hydro Aluminium in podjetje Cymat Aluminium iz Kanade [17-21]. V prvem koraku talini dodajo silicijeve karbide (SiC), aluminijeve ali magnezijev oksid, da se dobi prava viskoznost. Nato v drugem koraku vbrizgajo plin (zrak, dušik ali argon) ter s propelerskim mešalom ali z vibracijskim razpršilnikom ustvarijo enakomerno porazdeljene majhne mehurčke. Tako spenjena talina se dviga navzgor, kjer se jo hitro ohladi, da se zadrži tako narejena penasta struktura [22, 23].



Slika 1: Shema direktnega penjenja tekoče kovine [1].

Drugi način neposrednega penjenja tekoče kovine je penjenje s penilnim sredstvom. To metodo so prvič začeli razvijati leta 1986 v podjetju Shinko Wire, Amagasaki na Japonskem.

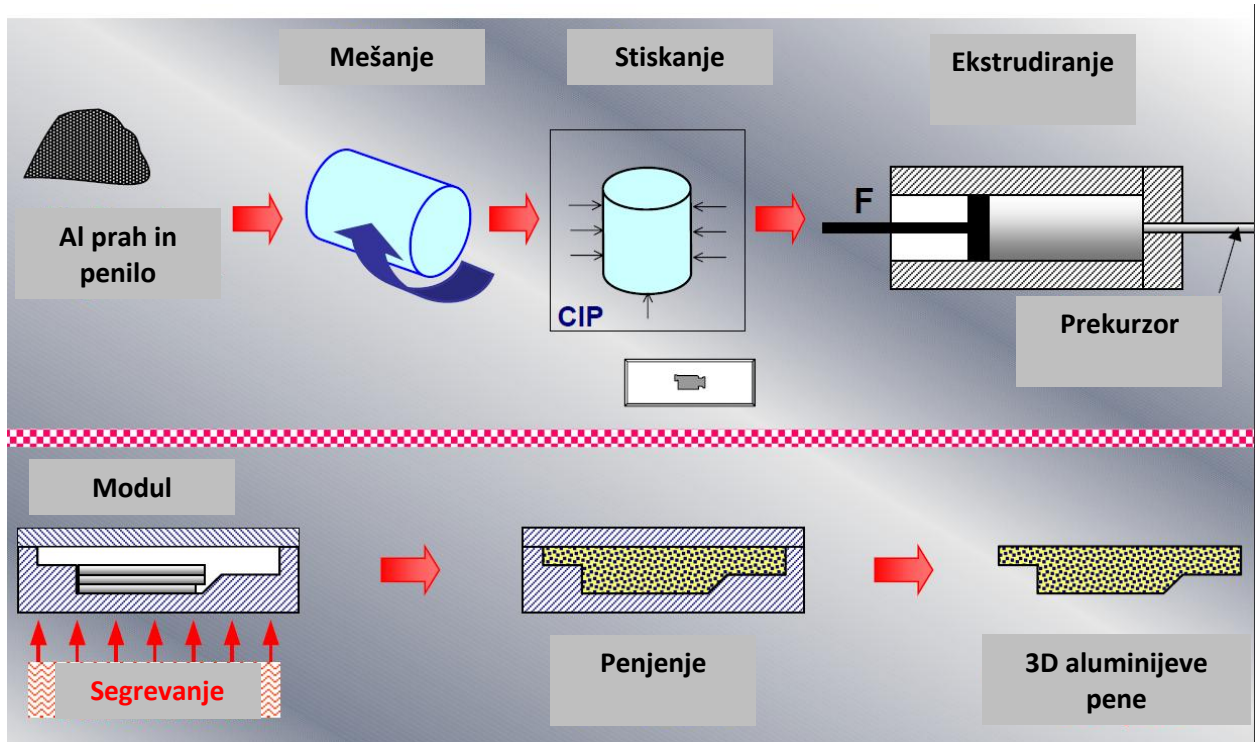
Pri njej se v talino, ki je v veliki posodi, najprej doda kalcij (1,5–3 mas. %), ki tvori kalcijev oksid (CaO), kalcij-aluminijev oksid (CaAl_2O_4) in intermetalno spojino Al_4Ca , ki zgosti tekočo kovino. V tako pripravljeno talino nato dodajo penilno sredstvo v prahu (1,6 mas. % TiH_2). TiH_2 začne zaradi visoke temperature razpadati na titan in vodik. Vodik v obliki plinskih mehurčkov, ujetih v talini, ustvari porozno strukturo, ki se jo nato hitro ohladi. Tako narejene pene proizvajajo pod blagovno znamko "Alporas".

Aluminijeve pene narejene z neposrednim penjenjem tekoče kovine imajo ugodno velikost (2 mm do 10 mm) in porazdelitev por, ki zagotavlja dobre mehanske in fizikalne lastnosti. Slabost takih pen pa je, da so narejene v velikih kosih in jih je potrebno rezati, pri čemer pride do odprtja por in z odprto poroznostjo se poslabšajo mehanske lastnosti pen. Najpogosteje uporabljene zlitine za pripravo pen po tem postopku so livarska zlitina AlSi10Mg (A359) ali zlitine tehnično čistega $\text{Al} > 99\%$ (AA 1xxx (1060)), zlitine Al-Mn in Al-Mn-Mg (3xxx (3003)) ali zlitine Al-Mg-Si (6xxx (6016, 6061)) [21].

- **Tehnika taljenja stisnjenih prahov** – je tehnika, ki se največkrat imenuje kar postopek metalurgije prahov. Kljub temu, da je vstopni material v proces prah, ki je v trdnem stanju, spada ta postopek med izdelavne postopke v tekočem, saj dejansko proces penjenja poteka v tekočem stanju. Postopek so razvili na Institutu Fraunhofer v Bremnu v Nemčiji leta 1990 [1] in ga razvijajo ter optimirajo še danes [24-29].

Najkakovostnejše aluminijeve pene z zahtevno tridimenzijsko obliko se izdelujejo po postopku metalurgije prahov. Aluminijev prah ali prah aluminijeve zlitine se meša s penilnim sredstvom, ki je prav tako v obliki prahu. Penilnega sredstva se za izdelavo aluminijevih pen običajno uporablja okoli 1 mas. % (hidridi) odvisno, katero sredstvo uporabimo [30]. Nato se homogena mešanica prahu stisne v polizdelek, tako imenovan prekursor, z veliko gostoto. Uporabi se lahko kakršenkoli princip stiskanja, saj za izdelavo pen ni pomemben način ampak rezultat stiskanja. Toplotna obdelava je zadnji del procesa izdelave aluminijevih pen. Sintranje pri temperaturi blizu temperature tališča osnove (matrice) je proces, kjer pride do razpada penilnega sredstva, pri čemer se sprošča plin. Plin, ujet v osnovo, povzroči, da prekursor ekspandira in s tem pride do zaprte poroznosti materiala. Čas, ki je potreben za nastanek homogene poroznosti materiala, je odvisen od temperature sintranja in oblike ter

velikosti prekurzorja in znaša od nekaj sekund do nekaj minut. Homogena porazdelitev in morfologija por v materialu je pomembna, saj so od nje odvisne mehanske lastnosti materiala.

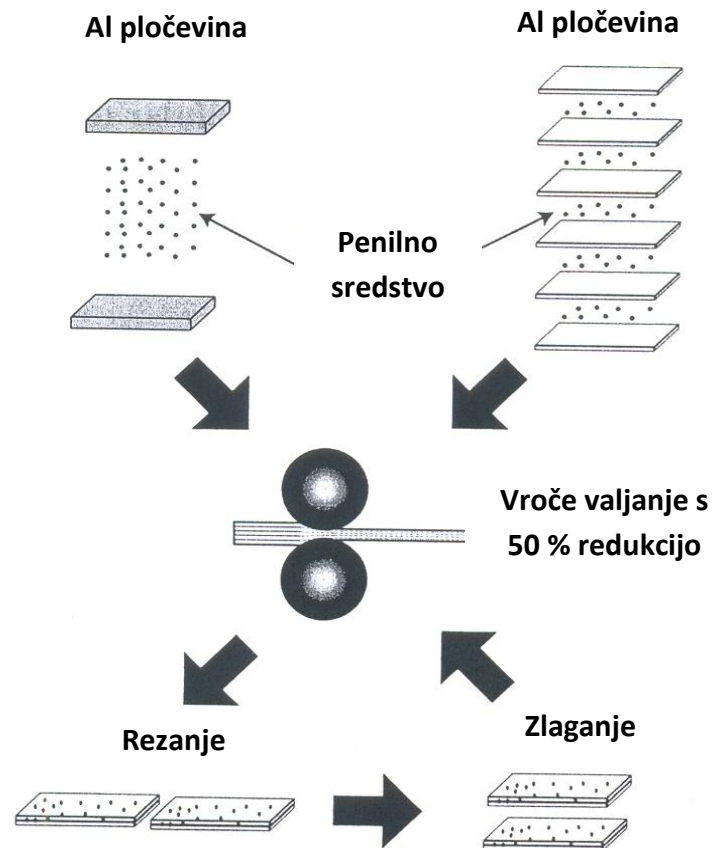


Slika 2: Princip izdelave pen po postopku metalurgije prahov [1].

Pri tem postopku se največkrat uporablja prah tehnično čistega metalurškega aluminija ali aluminijeve zlitine na osnovi Al–Cu, Al–Cu–Mg ali Al–Mg–Si (AA 2xxx ali AA 6xxx). Pogosto pa se uporabljajo tudi livne aluminijeve zlitine AlSi7Mg in AlSi12 [1].

- **Postopek ARB (Accumulative Roll-Bonding)** – je valjarniški postopek priprave aluminijevih pen. Pri njem gre za pripravo prekursorjev z valjanjem aluminijske pločevine in penilnega sredstva. Postopek so razvili na Univerzi Osaka na Japonskem leta 1998 [31]. Postopek so začeli razvijati na aluminijški pločevini z namenom doseči drobno mikrostrukturo z vročim valjanjem. Na splošno je to postopek, pri katerem dobimo iz dveh pločevin materiala, enoten material. Pločevini sta zaradi boljšega oprijema predhodno razmaščeni in krtačeni, nato položeni ena na drugo ter valjani s 50 % deformacijo pri temperaturi pod temperaturo rekristalizacije materiala [32-36].

Pri tem postopku gre za pripravo prekursorjev za izdelavo aluminijevih panelnih plošč, ki so med najbolj razširjenimi proizvodi iz aluminijevih pen. Med posamezne tanke aluminijske pločevine se enakomerno porazdeli penilno sredstvo v prahu (0,5 mas. % TiH_2). Nato se te pločevine zloži eno na drugo in s toplim ali hladnim valjanjem doseže 50 % deformacija, ki zagotovi, da pločevina ostane sprijeta (glej sliko 3) [37]. Tako pripravljeno pločevino se razreže in ponovno zloži eno na drugo, vmes doda penilo v prahu ter ponovno valja. Postopek se ponovi tolikokrat, da dobimo veliko plasti deformirane pločevine, ki vsebuje enakomerno porazdeljeno penilo po celotni prostornini prekursorja. Tako pripravljene panelne plošče iz prekursorjev se toplotno obdela, da pride do izhajanja plina iz penilnega sredstva, ki ostane ujet v materialu in zagotovi veliko poroznost. Največkrat se za ta postopek uporablja zlitine tehnično čistega aluminija in zlitine na osnovi Al-Si (AA 1xxx in AA 4xxx) [37].



Slika 3: ARB-postopek priprave prekursorja za izdelavo aluminijevih pen [37, 38].

Postopek valjanja pa se lahko uporabi tudi za pripravo penastih Al panelnih plošč tako, da med dve aluminijski pločevini vložimo iztisnjeno mešanico prahu aluminijeve zlitine in penilnega sredstva in vse skupaj vroče zvaljamo, da pride do sprijetja pločevine in iztisnjene sredice. Tako pripravljen prekursor se nato toplotno obdela v kontinuirni peči, kjer gre spenjen material skozi t.i. kalibrator, da se zagotovi enakomerno debela panelna plošča, pri kateri sta spodnjo in zgornjo aluminijevo ploščo popolnoma ravni.

2 Pregled literature

2.1 Priprava aluminijevih pen po postopku metalurgije prahov

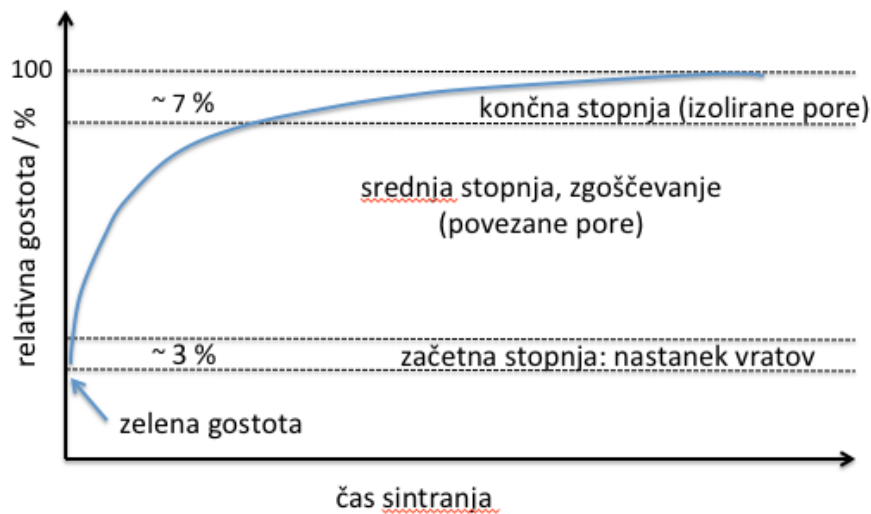
Razvitih je bilo veliko različnih metod izdelave aluminijevih pen, ki se med seboj razlikujejo ne le po načinu izdelave, ampak tudi po obliki in sestavi vstopnega materiala in namenu uporabe končnega materiala oz izdelka. V svoji raziskavi sem se osredotočila na izdelavo aluminijevih pen po postopku metalurgije prahov z izdelavo prekurzorjev in njihovim istočasnim sintranjem in penjenjem. Postopek spada med izdelavne tehnike v tekočem, kljub temu, da je vstopni material v proces v trdnem stanju.

Za proces toplotne obdelave prekurzorjev se največkrat uporablja izraz sintranje, kar pa procesa ne opiše popolnoma. Prvi in zelo pomemben del procesa toplotne obdelave je sintranje aluminijevih delcev prahu, s čimer se doseže, da se prepustnost za razvijajoči plin predvsem na površini prekurzorja zmanjša in s tem zagotovi, da ostane plin ujet v osnovnem materialu. Razvoju in zadržanju plina v osnovnem materialu, pri čemer se ta napihne, pravimo penjenje.

2.1.1 Sintranje

Sintranje je poleg penjenja končni in ključni proces izdelave materiala po postopku metalurgije prahov. Kovinski prahovi imajo veliko površino, ki se pri sintranju močno zmanjša zaradi spajanja delcev na stičnih površinah. Ker so mejne površine področja z večjo energijo, kot jo ima notranjost kristala, velja, da ima material z večjim deležem mejnih površin tudi večjo energijo. Torej imajo zeleni oblikovanci pred sintranjem večjo energijo kot material po sintranju. Ker vemo, da vsak sistem želi preiti v stanje z najmanjšo prosto energijo, je težnja po zmanjšanju površin gonilna sila sintranja, saj s tem preide oblikovanec v termodinamsko stabilnejše stanje z manjšo energijo.

Proces sintranja prašnih mešanic lahko v grobem razdelimo v tri faze, ki jih prikazuje krivulja sintranja.



Slika 4: Krivulja sintranja [39].

- V prvi fazi se površina hrapavih delcev zgladi, utrjujejo se stiki med delci (t.i. vratovi), zgladijo pa se tudi stene por. Tvori se porozni skelet materiala, pore pa ostanejo povezane med seboj. Zgostitev materiala se kaže v povečani relativni gostoti (iz začetnih 50–60 % na okoli 70 %).
- Za drugo fazo je značilno predvsem hitro zgoščevanje materiala, ki je sorazmerno difuzijskemu toku. To na zunaj opazimo kot hitro krčenje. Odprta poroznost izginja, stiki med porami izginjajo in material počasi prehaja v stanje zaprte poroznosti, ki je navadno doseženo pri relativnih gostotah med 92 % in 95 %. Pojavlja se tudi že rast nekaterih zrn na račun manjših.
- V zadnji, tretji fazi sintranja se zgoščevanje zelo upočasni. Zaprte pore, v katerih je ujet plin atmosfere, v kateri smo sintrali, se krčijo in izginjajo, nekatere pa se celo združujejo v večje.

Shematično si lahko prašne delce, ki jih sintramo, predstavljamo kot toge kroglice, ki se stikajo v točkah. Med njimi se nahajajo pore, katerih mejne površine so proste površine kroglic. Proces sintranja takšnih delcev lahko razdelimo na štiri stopnje:

Pregled literature

1. nastanek vratov,
2. debeljenje vratov in naraščanje stične površine; pore se zaobljijo, nastopi krčenje,
3. krčenje por in rast zrn,
4. zaprte pore se združujejo in počasi izginjajo na površino; zrna intenzivno rastejo.

Prostornina por med prašnimi delci se med sintranjem zmanjšuje. Površinska napetost mejnih površin por skuša te pore stisniti. V atomskem merilu se to zgodi s prenosom snovi z meje med delci (iz stičnih površin) na mesta notranje površine por (na proste površine kroglic). Na ta način se centra dveh zrn približujeta, pora postaja vse manjša, površina stika med zrnji pa se veča - skrček materiala [40].

2.1.2 Postopek priprave aluminijevih pen z zaprto poroznostjo

Princip sinteze aluminijevih pen po postopku metalurgije prahov je razmeroma preprost.

Poteka v treh korakih:

1. mešanje kovinskih prahov s prahom penilnega sredstva,
2. kompaktiranje prašne mešanice,
3. toplotna obdelava prekursorja – sintranje in penjenje

Priprava prahov – aluminij ali aluminijevo zlitino se pripravi po postopku metalurgije prahov s plinsko atomizacijo v plinskem atomizerju, ki je glede na izvedbo lahko vertikalni ali horizontalni. Plin, ki se ga v horizontalnem atomizerju za pripravo aluminijevih prahov največkrat uporablja, je zrak, ki se pod tlakom vpihuje v komoro. V vertikalnem atomizerju gre za podoben princip priprave prahov iz taline, le da se pri tem največkrat uporablja inertni plin pod pritiskom, kjer zaradi gravitacije počasi teče staljen aluminij navzdol. Tlak plina je tako velik, da kapljice taline razbije na majhne delce, ki se med usedanjem na dno ohladijo. Tako nastane aluminijev prah, ki je zaradi priprave z zrakom obdan s tanko plastjo oksida. Če želimo aluminijev prah s čim tanjšo plastjo oksida, moramo za atomizacijo uporabiti inertni plin, najpogosteje argon. Atomiziran prah vsebuje 0,5–1,5 % oksida [5].

Aluminijeve prahove se za sintezo aluminijevih pen lahko pripravi tudi z vodnim atomizerjem ali z mletjem oz. drobljenjem.

Drobljenje ali mletje aluminija v drobnejši prah je problematično, ker je aluminij zelo plastično preoblikovalen in se zaradi tega med mletjem bolj preoblikuje kot dejansko drobi v manjše delce. Za drobljenje so primernejše aluminijeve zlitine, ki so zaradi dodatkov bolj krhke in s tem slabše plastično preoblikovalne. Pri mletju mehkejših kovin vzporedno potekata dva procesa: drobljenje in varjenje (spajanje nastajajočih drobcev), ki sta v ravnotežju. Zaradi udarjanja prašnih delcev med seboj se tanek sloj oksida na površini delcev odlušči, delca pa se na tem mestu takoj zvarita. Odluščeni oksid se pri nadaljnjem postopku mletja vmešava v osnovno maso in tako dobimo aluminijev prah z do 15 % vmešanega oksida [5].

Vodni atomizer je sicer tudi primeren za pripravo aluminijevega prahu, vendar se aluminij zaradi velike afinitete do kisika ob stiku taline z vodo obda z debelo plastjo oksida (hidroksida) in je zaradi tega pri izdelavi aluminijevih pen kot tak neuporaben. Debela plast oksida na površini delcev aluminijevega prahu namreč otežuje stiskanje prašnih delcev do velike zelene gostote, ki je pri izdelavi pen zelo zaželena. Poleg tega ima prah z debelejšo zaščitno oksidno plastjo tudi višjo temperaturo tališča.

Z uporabo metalurgije prahov lahko naredimo prah iz že narejene zlitine, lahko pa se za izdelavo pen uporabi tudi prah čistega aluminija in prahove dodatkov v določenih deležih, ki jih želimo imeti v penastem materialu. Namesto prahu zlitine AlSi12 lahko torej uporabimo prah tehnično čistega aluminija in do 12 mas. % Si. Na tak način je omogočena izdelava aluminijevih pen in na splošno sintranih vzorcev s kakršnokoli želeno kemijsko sestavo.

Penilno sredstvo v prahu je snov, ki je v obliki prahu in pri kateri ob povišani temperaturi prihaja do sproščanja plinske komponente, ki služi za nastanek por v osnovnem materialu. Najpogosteje uporabljeno penilno sredstvo pri izdelavi aluminijevih pen je titanov hidrid (TiH_2), poleg tega pa se uporabljajo tudi drugi hidridi, npr. cirkonijev hidrid (ZrH_2). Redkeje se pri aluminijevih penah uporabljajo tudi različni karbonati, npr. kalcit (CaCO_3) in dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

Priprava prahu TiH_2 je precej kompleksna in dolgotrajna. TiH_2 se običajno pripravi tako, da se kovinski prah Ti izpostavi vodikovi (H_2) atmosferi pri povišani temperaturi in/ali povišanem tlaku. Običajno se vodik vpihuje v komoro, v kateri je kovinski prah Ti segret nad $1000\text{ }^\circ\text{C}$ in kjer titan reagira z vodikom pri tlaku 1 bar in pri $400\text{ }^\circ\text{C}$ več ur, nato se produkt počasi ohlaja, da se obdrži maksimalna količina vodika na prašnih delcih kovinskega Ti [41, 42].

Drug način priprave TiH_2 prahu je možna z metodo mletja v keramičnem krogličnem mlinu [43]. TiH_2 se lahko hitreje pripravi pri sobni temperaturi z mletjem Ti-prahu v vodikovi atmosferi. Proces hidrogenacije se začne z oblikovanjem trdne raztopine titan-vodik, nato sledi tvorba titanovega hidrida. Pri tem vodik difundira v titan in se z njim veže. Tako nastane prah TiH_2 . Pri prahu TiH_2 , ki je pripravljen z mletjem v keramičnem krogličnem mlinu, sta začetna in končna temperatura dehidrogenacije precej nižji in tudi temperaturni interval

Pregled literature

dehidrogenacije je sorazmerno ožji v primerjavi s titanovim hidridom, pripravljenim s tradicionalno metodo.

Kalcit je eden izmed najbolj običajnih in razširjenih mineralov, ki je kristalni kalcijev karbonat (CaCO_3). Običajno je bele barve in je pomemben mineral v kamninah ter glavna sestavina apnencev in marmorjev [6]. Dolomit je prav tako karbonatni mineral, je kalcij-magnezijev karbonat ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ oz. $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) [6]. Izraz se uporablja tudi za kamnino, ki ima velik delež magnezijevega karbonata. Prah iz obeh mineralov se pripravi tako, da se mineral drobi in melje do zelene granulacije.

Vsa tri uporabljena penilna sredstva delujejo na principu visokotemperaturnega razpada na trdno in plinasto komponento. Razpad TiH_2 je že zelo dobro raziskana kemijska reakcija, vendar v literaturnih virih zasledimo veliko različnih rezultatov. Kennedy [44] trdi, da razpad TiH_2 v plinsko komponento H_2 navadno poteče pri $495\text{ }^\circ\text{C}$ in da lahko s toplotno obdelavo na zraku dosežemo, da pride do razpada šele pri višji temperaturi in da je za razpad potreben daljši čas. Prav tako je ugotovljeno, da pri višjih temperaturah pride do tega razpada še hitreje in da je za sproščanje plina H_2 potrebno 3–5 min [44].

V literaturi [45] je bila teorija razpada oz dehidrogenacije TiH_2 raziskana z visokotemperaturno XRD-analizo in ugotovljeno, da poteka pod temperaturo $550\text{ }^\circ\text{C}$ po naslednji reakciji: $\text{TiH}_{2(s)} \rightarrow \text{TiH}_{x(s)} + \text{H}_{2(g)}$, kjer je $1,5 < x < 2$. V literaturi iz leta 2003 [46] je potek dehidrogenacije opisan v dveh korakih; $\text{TiH}_{2(s)} \rightarrow \text{TiH}_{x(s)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \alpha\text{-Ti}_{(s)}$, kjer je $0,7 < x < 1,1$. Kennedy [44] je temperaturno obdelavo prahu TiH_2 opisal s spremembo barve prahu in trdi, da se ta pri segrevanju pri temperaturi $400\text{ }^\circ\text{C}$ spremeni iz zelo temno sive barve (osnovna barva) v olivno zeleno, pri segrevanju pri temperaturi $450\text{ }^\circ\text{C}$ v vijolično barvo in pri segrevanju pri temperaturah $500\text{ }^\circ\text{C}$ in $550\text{ }^\circ\text{C}$ v modro barvo. Kot bom pokazala v nadaljevanju, tudi moja DTA/TG analiza kaže, da TiH_2 razpade v dveh stopnjah.

Večina avtorjev trdi, da TiH_2 razpade pri temperaturi nekaj stopinj nad $400\text{ }^\circ\text{C}$ [44, 45, 47, 48]. Njegovo dobro obstojnost na zraku pri sobni temperaturi pa pripisujejo zaščitni oksidni plasti na površini delcev [49-51], ki jo s toplotno obdelavo pri določeni temperaturi še povečamo.

Pregled literature

Splošne kemijske enačbe za razpad penilnih sredstev, ki smo jih uporabili, so:



Mešanje prahov – v tej fazi se prah aluminija ali aluminijeve zlitine meša s penilnim sredstvom v prahu. Količina penilnega sredstva je odvisna od želenih mehanskih lastnosti, ki pa so odvisne od velikosti in porazdelitve por, posledično torej od gostote materiala. Količina TiH_2 , ki se uporablja pri penjenju aluminija in aluminijevih zlitin, je okoli 1 % [30]. Mešanico se meša v mešalniku, t.i. turbuli, v atmosferi zraka, da dobimo homogeno porazdelitev penilnega sredstva v celotni mešanici. Pri uporabi kateregakoli drugega penilnega sredstva je postopek mešanja prahov popolnoma enak, le da se glede na uporabljeno penilno sredstvo in na zelene končne lastnosti penastega materiala, doda različna količina penila.

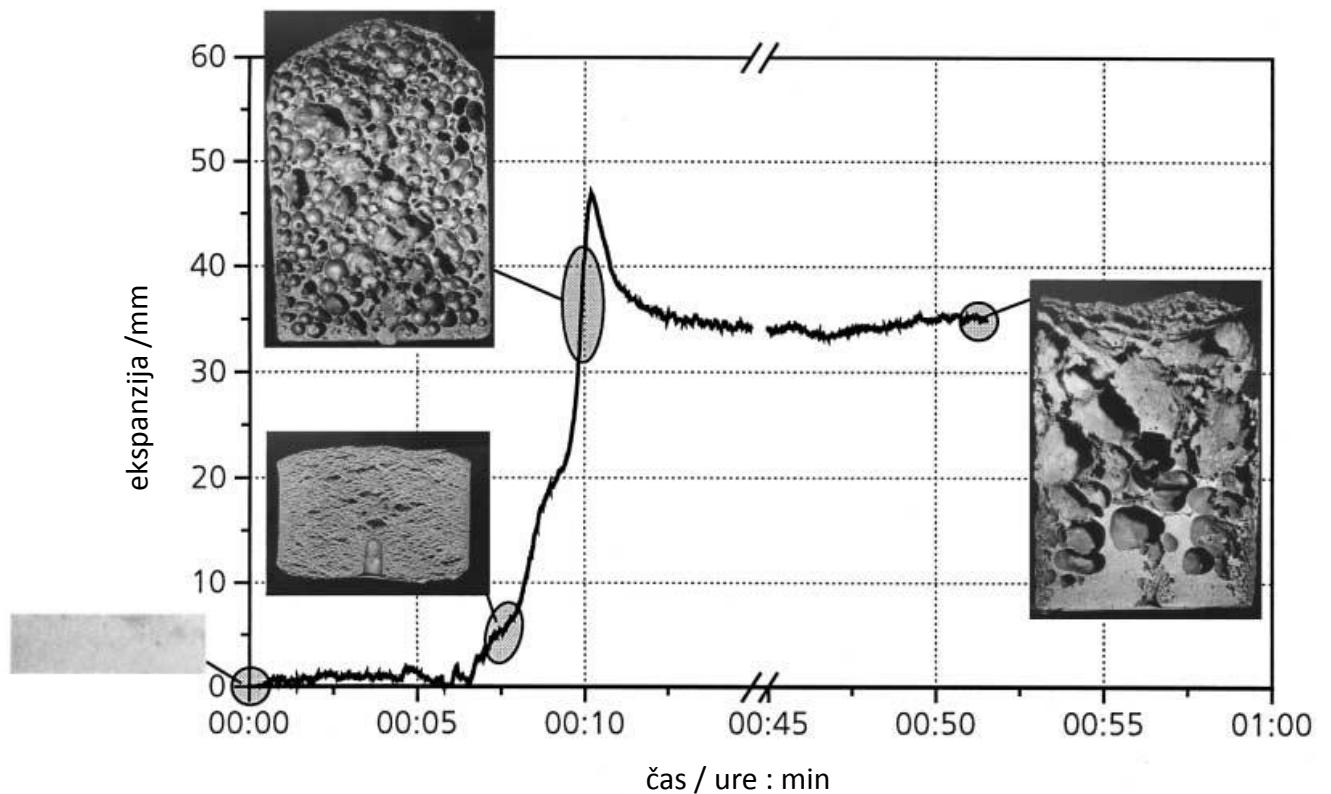
Kompaktiranje prašne mešanice – homogeno mešanico prahu se stisne v polizdelke, t. i. prekurzorje, z veliko gostoto. Uporabi se lahko kakršenkoli princip stiskanja, saj za izdelavo pen ni pomemben način, ampak rezultat stiskanja, saj mora biti prekurzor stisnjen tako, da ni odprte poroznosti na površini, kjer bi plin, ki se pri penjenju sprošča, lahko izhajal [1, 24, 25]. V literaturi ni podane natančne vrednosti zelene gostote od katere naprej je doseženo dobro penjenje prekurzorjev. Za kompaktiranje prahu se lahko uporablja izostatsko stiskanje, enoosno ali obojestransko stiskanje, iztiskovanje (ekstrudiranje), valjanje itd., pri čemer se lahko metoda uporabi v vročem ali hladnem stanju. Način stiskanja, ki se ga uporablja, je odvisen od zelene oblike prekurzorja. V industriji prevladuje oblikovanje prekurzorjev z vročim iztiskovanjem, kot najbolj ekonomičnim načinom izdelave [53, 54]. Izdelava prekurzorjev je najpomembnejši del procesa izdelave aluminijevih pen.

Pri stiskanju je najbolj pomembno, da se doseže velika zelena gostota prekurzorja, saj se s tem zagotovi minimalno poroznost stisnjenega materiala. Zaradi poroznosti prekurzorja lahko prihaja do uhajanja prevelike količine plina, ki se sprošča med procesom penjenja in zaradi tega nastanejo pene z manjšo poroznostjo in neenakomerno porazdelitvijo por. Najboljši prekurzorji so tisti, ki dosežajo zelene gostote 99 % in več.

Poleg sile stiskanja je za doseganje velikih zelenih gostot pomembna tudi velikostna porazdelitev delcev in stisljivost prahov. Povprečna velikost delcev aluminijevih prahov se običajno giblje med 50 μm in 400 μm [5]. Literaturni viri navajajo, da se pri uporabi večjih prašnih delcev dobiva večja zelena gostota [55]. Za največjo zeleno gostoto je seveda zaželena granulacija prahov z vsaj tremi različnimi velikostmi prašnih delcev (če vzamemo, da je prah kroglja) zato, da pride do najboljše zapolnitve prostora, ki ga prašni delci zavzamejo pred stiskanjem. Stisljivost pa je odvisna predvsem od trdote posameznih delcev.

Toplotna obdelava prekurzorjev – je zadnji del procesa izdelave aluminijevih pen. Sintranje pri temperaturi nad temperaturo tališča osnovnega materiala je proces, pri katerem pride do razpada penilnega sredstva, pri čemer se sprošča plin. Sproščeni plin, ujet v mehurčkih v staljenem osnovnem materialu, povzroči, da prekurzor ekspandira. Temperatura sintranja mora biti nad temperaturo razpada penilnega sredstva in nad temperaturo tališča osnovnega materiala. Temperatura mora biti natančno določena za vsak osnovni material posebej, saj je zelo pomembno, da ima staljen osnovni material veliko viskoznost, ki onemogoča plinskemu mehurčku, da bi prezgodaj izšli iz materiala. Poleg dobre viskoznosti staljenega materiala je zelo pomembno tudi, da se proces penjenja hitro ustavi, ko material doseže željeno poroznost, kar je mogoče zaznati s povečanjem prostornine materiala.

Poleg natančne določitve temperature sintranja je zelo pomemben tudi čas sintranja. Ta je odvisen od temperature sintranja, količine penilnega sredstva in velikosti prekurzorja. Čas penjenja je od nekaj sekund do nekaj minut. Če je čas prekratek, pride le do začetka sproščanja plina in v materialu se pojavijo majhne pore, ki niso pravih kroglastih oblik ampak so ploske. Do tega pride, ker se še ne razvije dovolj plina iz penilnega sredstva in je tlak tega premajhen, da bi se oblikovala okrogla oblika mehurčka. V primeru, da je čas sintranja predolg, lahko pride do rasti večjih por na račun manjših por in zaradi tega dobimo ali pore neenakomerne velikosti ali pa majhno število zelo velikih por, ki slabo vplivajo na mehanske lastnosti materiala. Pri predolgem času sintranja lahko pride celo do sesedanja materiala, saj se velike pore združijo, premaknejo proti vrhu materiala in nazadnje zgornja stena materiala počne pod pritiskom mehurčka ter ves plin uide iz materiala in material se sesede. V takem materialu ostanejo neenakomerno porazdeljene pore nepravilnih kroglastih oblik. Potek nastajanja in razvoja por v materialu so analizirali z ekspandometrom [30, 38]. Rezultat meritev je prikazan na sliki 5.



Slika 5: Ekspanzija prekurzorjev aluminija + TiH_2 penjenega pri 750 °C [38].

Prekurzorje se lahko sintra prosto v peči, če nimamo določene nobene končne oblike aluminijeve pene, ali v formi, če želimo dobiti aluminijevo peno točno določene oblike. Glede na željeno obliko in velikost forme ter glede na poroznost oz. gostoto materiala, ki jo želimo narediti, se forma napolni s prekurzorjem in vse skupaj sintra pri vnaprej določeni temperaturi. Ker je čas sintranja zaradi izhajanja plina omejen, je potrebno prekurzor postaviti v že segreto peč. Prašni delci osnovnega materiala se morajo čim hitreje staliti, da pride do zlepljanja delcev materiala in se s tem doseže čim večjo nepropustnost za izhajajoči plin.

V primeru, da se uporablja forma določene oblike za končni izdelek iz aluminijevih pen, je pomembno tudi, kako se po formi porazdeli prekurzor, saj sta v odvisnosti od razporeditve prekurzorja in usmerjenosti njegove postavitve v formo odvisni tudi porazdelitev in velikost por v formi, posledično pa so od tega odvisne tudi mehanske lastnosti penastega materiala [56]. Glede na velikost forme in material, iz katerega je forma narejena, pri čemer se misli

predvsem na njeno toplotno prevodnost, je potrebno prilagoditi tudi temperaturo in čas sintranja, ki je potreben, da se doseže optimalno razporeditev por v materialu.

2.1.3 Lastnosti in uporaba aluminijevih pen

Zaradi izredno majhne mase materiala so aluminijeve pene primerne predvsem za uporabo v transportnih aplikacijah, vojaški opremi in drugih aplikacijah, kjer so želene dobre mehanske lastnosti glede na majhno gostoto materiala. Za aluminijeve pene z gostoto med $0,25 \text{ g/cm}^3$ in $0,4 \text{ g/cm}^3$ je izmerjen elastični modul E med $61,7 \text{ GPa}$ in $73,1 \text{ GPa}$, tlačna trdnost σ pa je, odvisno od debeline sten por, med $11,6 \text{ MPa}$ in 31 MPa [13, 57-63]. Lastnosti aluminijevih por, predvsem mehanske lastnosti, so odvisne od gostote poroznega materiala in od lastnosti zlitine, ki je uporabljena za aluminijeve pene.

Izredno lahke kovinske konstrukcije izdelane iz aluminijevih pen so prihodnost predvsem v panogah, kjer je potrebna dobra trdnost, nosilnost in čim manjša masa. To so materiali prihodnosti, saj se lahko uporabljajo kot nosilne konstrukcije, elementi in polnila v konstrukcijah za absorpcijo energije in/ali zvoka, npr. v oklepnih vozilih, v ladjedelništvu, vesoljski industriji, v širši uporabi pa je prihodnost teh materialov predvsem v gradbeništvu, avtomobilski in drugi transportni industriji, ter tudi v biomedicini in pri športni opremi. Dalje se aluminijeve pene lahko uporablja za filtre, toplotne izmenjevalnike, zvočno izolacijo, zaščito pred plamenom in v čistilnih napravah za vodo.

Trgovsko/serijsko narejene aluminijeve pene največkrat srečamo kot aluminijeve panelne plošče, ki se jih uporablja v gradbeništvu in za različne druge konstrukcije. Panelne plošče se uporablja kot zunanji fasadni del pri steklo-betonskih zgradbah, kot predelne stene (za zvočno izolacijo ob dobri nosilnosti), za pohodne površine (polnila za balkone, stopnišča), saj so lahke in imajo dobre trdnostne lastnosti v primerjavi z betonskimi polnili.

V ladijski industriji, predvsem v delu, ki zajema gradnjo manjših ladij, bark in čolnov, se aluminijeve pene uporabljajo kot polnilo zunanjih sten ladijskega trupa, saj so mehanske lastnosti primerljive z mehanskimi lastnostmi z do sedaj uporabljanimi materiali. Pri tem moramo poudariti prednost uporabe aluminijevih pen s tem, da se lahko masa zmanjša tudi za 50–70 % glede na do sedaj za ta namen uporabljeni jekleni material ob seveda enakih

Pregled literature

mehanskih lastnostih [64, 65]. Masa penaste konstrukcije pa se lahko zmanjša tudi do 40 % v primerjavi z iztisnjenim aluminijevim profilom pri enakih mehanskih lastnostih. S tem je omogočena drugačna konstrukcija ladijskih trupov in mnogo večja nosilnost ter manjša poraba goriva kot do sedaj. Kot notranji konstrukcijski materiali pa se uporabljajo panelne plošče iz aluminijevih pen tudi pri večjih ladijskih konstrukcijah.

V avtomobilski industriji se aluminijeve pene uporabljajo predvsem kot varnostni element v ogrodju avtomobila, kot polnilo različnih profilov, ki imajo ob trku nalogo absorbirati čim več energije ob čim manjši deformaciji in s tem preprečiti poškodbe udeležencev v trku [66-68].

2.2 Karakterizacija materialov

2.2.1 Priprava vzorcev za elektronsko mikrokemijsko analizo

Vzorci za elektronsko mikrokemijsko analizo pripravimo z znanimi preparativnimi metalografskimi postopki z brušenjem in poliranjem površine. Želena je optično gladka površina vzorca in brez mikroreliefa na površini posameznih mikrostrukturnih sestavin. Električno neprevodne ali v nosilno maso vložene vzorce je potrebno naporiti ali napršiti z ultra tankimi plastmi kovine (Au ali AuPd)

ali z ogljikom. Pri tem je potrebno izbrati naneseo snov, ki ne moti analize. Enako je potrebna previdnost pri izbiri polirnih sredstev, katerih ostanki lahko povzročijo napako pri kvantitativni kemijski analizi.

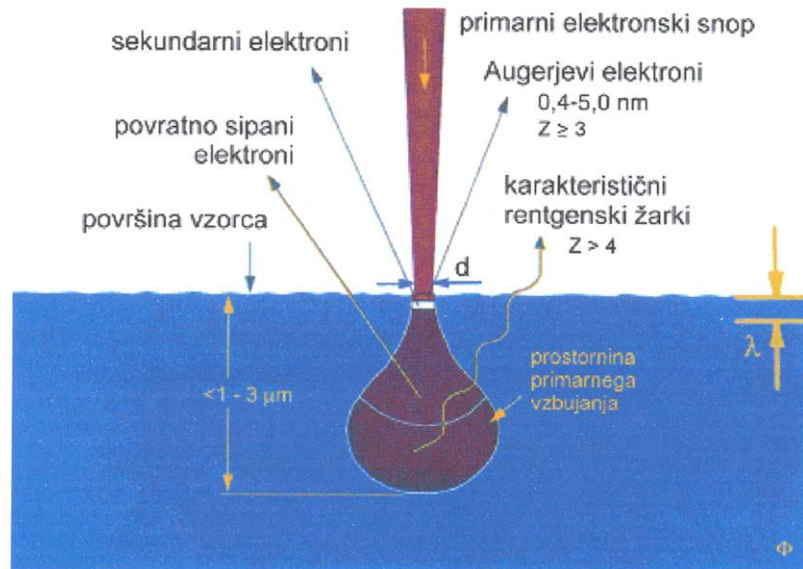
2.2.2 Analizne metode

2.2.2.1 Vrstična elektronska mikroskopija (SEM)

Vrstični elektronski mikroskop (SEM) omogoča pregled površine vzorcev pri različnih povečavah z vrstičenjem elektronskega curka po površini vzorca. SEM je sestavljen iz elektronske puške, analizne komore z detektorji in vakuumskega sistema. Elektronska puška deluje na principu Schottkyjevega izvora elektronov na poljsko emisijsko jakost. Glavne prednosti Schottky-evega izvora elektronov so visoka ločljivost, dolga uporabna doba in stabilnost izvora elektronov z majhnim prerezom elektronskega curka (1–5 nm) [69]. Z vrstičenjem elektronskega curka po površini vzorca dobimo dvodimenzionalno sliko s sekundarnimi elektroni (SE) in/ali povratno razpršenimi elektroni (BE), ki z različnimi odtenki predstavljajo porazdelitev elementov po površini glede na njihovo atomsko število [70].

- Osnovna metoda elementne analize temelji na spektralni analizi karakterističnega rentgenskega sevanja, ki omogoča kvalitativno in kvantitativno analizo mikroprostornine vzorca reda velikosti $1 \mu\text{m}^3$. Rentgensko sevanje v vzorcu vzbudimo s curkom fokusiranih elektronov, katerih energijo določa velikost analizirane

prostornine, kot je prikazano na sliki 6. Elementi v vzorcu oddajajo karakteristično rentgensko sevanje, katerega valovna dolžina in intenziteta sta značilni za vrsto in koncentracijo analiziranega elementa.



Slika 6: Interakcijska prostornina vpadnega elektronskega snopa z analiziranim materialom [71].

Fokusiran elektronski snop (1–5 nm) vzbuja karakteristično rentgensko sevanje atomov v vzorcu. To rentgensko sevanje se analizira z detektorjem EDS in/ali WDS, s čimer se izmerita kvalitativna in kvantitativna elementna sestava vzorca.

2.2.2.1.1 Energijskodisperzijska spektroskopija (EDS)

Energijskodisperzijska spektroskopija je zelo razširjena metoda elementne analize. EDS analizira celotno emitirano (izsevano) karakteristično rentgensko sevanje. Če je v vzbujenem vzorcu več elementov, je rentgensko sevanje sestavljeno iz kvantov tistih energij, ki pripadajo emisijskim črtam teh elementov. Z meritvijo posameznih kvantov rentgenskega spektra se ugotovi elementna sestava preiskovanega vzorca elementov z atomskim številom večjim od berilija.

Pregled literature

Bistvena sestavina energijskodisperzijskega spektrometra je silicijev detektor. Detektor obratuje pri temperaturi tekočega dušika in mora biti čim bliže vzorcu, da zajame čim več emitiranih rentgenskih žarkov. Informacija, ki jo dobimo, je rentgenski spekter, v katerem je podana intenziteta kot funkcija energije za karakteristične črte K_{α} in K_{β} posameznih elementov v vzorcu. Če vzorec vsebuje več elementov, se za istočasno meritev uporabi večkanalni spektrometer.

Detektor ED-spektrometra je v principu silicijeva dioda s plastjo, ki je dopirana z litijem, v kateri rentgenski kvanti proizvajajo dvojice elektron-praznina, katerih število je sorazmerno energiji kvanta. S tem prihajajo iz detektorja energijsko sorazmerni signali, ki se najprej linearno okrepijo in v večkanalnem analizatorju razvrstijo ter shranijo v ustreznem kanalu. V detektor vstopajo rentgenski fotoni skozi tanko berilijevo okno, ki detektor ščiti pred kontaminacijo iz analizne komore. Pri novejšem EDS spektrometru X-max SDD (angl. silicon drift detector), ki ga je razvil Oxford Instruments, predstavlja diode silicijev kristal z ozkimi (100 μm) aktiviranimi pasovi. Naprava deluje na principu zajemanja ED-spektrov brez hlajenja detektorja s tekočim dušikom (hlajenje s termoelektričnim pojavom) [72]. Prednosti tega detektorja so: boljša ločljivost, večja analizna površina, delovanje brez tekočega dušika in krajši čas analize.

Na sliki 7 vidimo posnetek energijskodisperzijskega spektrometra znamke INCA Oxford Instruments.



Slika 7: Energijskodisperzijski spektrometer (EDS) znamke INCA, Oxford Instruments.

Velika prednost EDS je v tem, da spektrometer obdeluje celotni energijski spekter, zaradi česar je potreben le kratek čas za elementno analizo. Čeprav je energijskodisperzijska analiza splošno uveljavljena metoda, pa ima tudi določene omejitve, ki vplivajo na natančnost analiz. Do napak prihaja zaradi nepopolne stabilnosti sistema, pospeševalne napetosti, kontaminacije vzorca in napak, ki nastanejo pri obdelavi spektrov na osnovi izračuna intenzitet čistih elementov. Poleg tega pa so določene pomanjkljivosti EDS. Te pomanjkljivosti so:

- slabša ločljivost energij (v primerjavi z WDS),
- obratovanje detektorja pri zelo nizkih temperaturah (novejši X-max SDD detektor je to pomanjkljivost odpravil),
- nujna uporaba okenca, ki onemogoča detekcijo lahkih elementov,
- slabša kvantifikacija za nizke koncentracije elementov v vzorcu.

Elementno sestavo in koncentracijo ugotavljamo iz lege in višine vrhov v spektru rentgenskih žarkov, ki jih v vzorcu vzbudi elektronski curek. Razlikujemo tri vrste analiznih postopkov:

- *Točkovna analiza* – Z fokusiranim elektronskim curkom na majhno površino vzorca ($\varnothing < 5 \text{ nm}$) dobimo elementno sestavo tega območja
- *Linijaska analiza* – Uporabimo intenziteto rentgenskega sevanja vzdolž črte, ki jo označimo poljubno po vzorcu
- *Ploskovna (angl. mapping) analiza* – Ta analizni postopek predstavlja analizo površine z vrstičnim elektronskim curkom. Pri tej metodi opazujemo površino tako, da elektronski curek potuje po zaporednih črtah po analiziranem polju, kar lahko imenujemo vrstičenje. Pri uporabi rentgenskih žarkov dobimo specifične rentgenske posnetke, ki dajejo "kemijsko" podobo analiziranega polja. Razporeditev in gostota točk na posnetku omogoča ocenitev porazdelitve in deleža analiziranega elementa.

Na sliki 8 je vrstični elektronski mikroskop JEOL JSM – 6500F (Field Emission Scanning Electron Microscope).



Slika 8: Vrstični elektronski mikroskop s Schottkyjevim izvorom elektronov opremljen z EDS in WDS analitskima tehnikama; sodobna izvedba elektronskega mikroskopa, JEOL JSM–6500F (Field Emission Scanning Electron Microscope) z računalniško podprtim sistemom.

2.2.2.1.2 Valvnodisperzijska spektroskopija (WDS)

Valvnodisperzijska spektroskopija je analizna metoda za ugotavljanje elementne sestave vzorca z emitiranimi rentgenskimi žarki ali s curkom žarkov različnih valovnih dolžin, ki se na kristalu z znano kristalno strukturo in orientacijo selektivno odbija skladno z Braggovim zakonom. Rentgenski žarki izbrane valovne dolžine, ki so karakteristični za dani element v vzorcu se identificirajo z valovnimi dolžinami karakterističnih rentgenskih žarkov, kar je osnova valvnodisperzijske spektroskopije. Na sliki 9 je prikazan WDS detektor.



Slika 9: WDS detektor znamke INCA, Oxford Instruments.

Poleg možnosti analiziranja lažjih elementov so pri WDS tudi druge prednosti, kot sta dobra ločljivost in veliko razmerje vrh/ozadje (angl. peak/background), kar omogoča dobro ločljivost tudi za elemente v sledovih (metoda je za red velikost bolj občutljiva od metode EDS). Slabosti te metode pa sta vpliv mehanskega krmiljenja na točnost rezultatov in možnost istočasnega analiziranja le enega elementa.

2.2.2.2 Spektroskopija Augerjevih elektronov – AES

Spektroskopija Augerjevih elektronov se uporablja za ugotavljanje elementne sestave površin, v nekaterih primerih lahko tudi za ugotavljanje kemijskega stanja atomov na površini. Metoda temelji na emisiji Augerjevega elektrona (slika 6). Ta proces je leta 1923 prvič opazila avstrijska fizičarka Lise Meitner, ime pa je dobil po francoskem fiziku Pierru Augerju, ki je pojav opisal dve leti kasneje.

Augerjev proces vključuje elektrone na treh nivojih v atomu. Vsak element ima svojo karakteristično kinetično energijo elektronov oz. Augerjev vrh. Emisija Augerjevega elektrona se doseže z vzbujanjem z vpadnim elektronskim žarkom, lahko pa prehode vzbujamo tudi z rentgensko svetlobo. Za Augerjev proces sta potrebna dva elektrona, zato s to metodo ne moremo analizirati vodika in helija, ker imata premalo elektronov. Identifikacija elementov poteka na osnovi kinetične energije Augerjevega vrha, koncentracija tega elementa na površini pa je povezana z intenziteto vrha. [73-75]

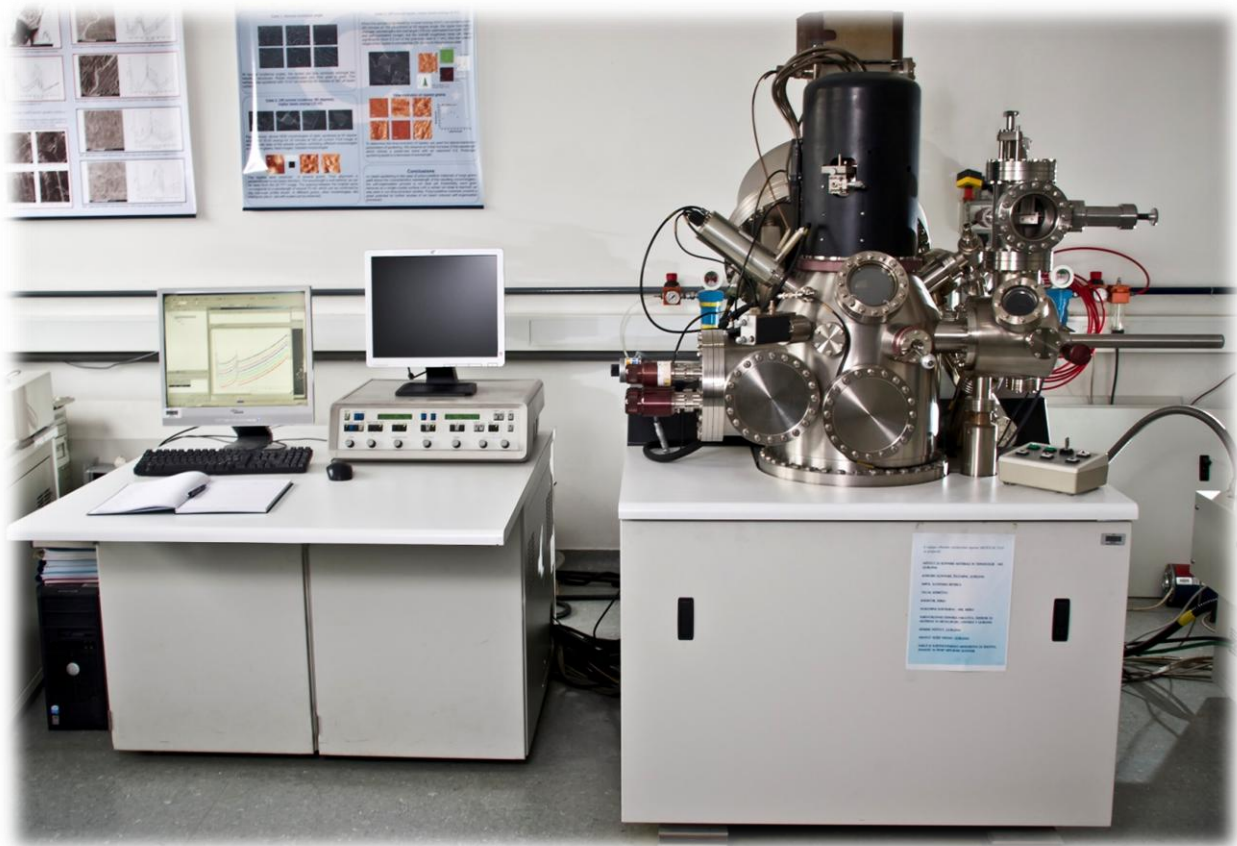
Spektrometer Augerjevih elektronov sestavljajo izvor elektronov in izvor ionov za ionsko jedkanje, optični elementi za prenos elektronskega curka do površine, ultravisoka vakuumsko posoda, analizator energije elektronov ter PC s programsko opremo (slika 10).

Izvor elektronov

Vpadni elektronski curek ima nalogo, da vzbudi Augerjeve prehode v atomih materiala. Za to aplikacijo natančna energija curka ni pomembna, važno pa je, da je energija dovolj velika, da lahko ionizira elektrone iz notranje lupine. Presek za ionizacijo se od praga povečuje zelo strmo in doseže maksimum pri vrednosti okrog 4 do 5–kratne ionizacijske energije, kar pomeni, da mora biti energija elektronskega curka 4 do 5–krat večja od ionizacijske energije. Navadno je energija elektronskega curka 3, 5 ali 10 keV.

Interakcija elektronskega curka z vzorcem

Elektroni z energijo E_0 , ki vpadajo na snov, se v njej razpršijo tako elastično kot neelastično ter se ustavijo v globini 1–2 μm . Malo verjetno je, da se bo elektron prebil skozi celoten vzorec in z nespremenjeno energijo izstopil na drugi strani, kar se lahko zgodi le pri zelo tankih vzorcih, $d < 1 \mu\text{m}$. Večina elektronov bo na svoji poti po vzorcu doživela elastične in neelastične razpršitve, pri tem reagirala z vzorcem, izbijala elektrone iz atomov vzorca ter s tem povzročala emisijo Augerjevih elektronov ali karakterističnih rentgenskih žarkov.



Slika 10: Microlab 310 F VG–Scientific – AES in XPS

Pri elastičnem razprševanju lahko primarni elektroni bistveno spremenijo svojo smer, vendar brez energijskih izgub. Možno je, da del elektronov po večjem številu takih procesov odleti nazaj iz vzorca z visoko energijo, nekateri celo brez izgub. Te elektrone imenujemo povratno razpršeni elektroni, katerih vpliv moramo upoštevati pri kvantitativni AES–analizi.

Neelastično razprševanje je tisto, pri katerem elektroni del svoje energije med interakcijo izgubijo. To se zgodi zaradi vzbujanja plazmonov, fononov itd. Primarni elektroni lahko izgubijo svojo energijo tudi tako, da jo predajo elektronom, vezanim v atomih vzorca, ki lahko zapustijo atom. Večina teh elektronov nato potuje po vzorcu, kjer jih lahko absorbirajo drugi atomi, ki jim primanjkujejo elektroni, ali pa zapustijo vzorec, če so nastali dovolj blizu površine (največ okrog 20 nm globoko). Tem elektronom pravimo sekundarni elektroni in se koristno uporabljajo za opazovanje površine vzorca z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Sekundarni elektroni imajo majhne energije, navadno do 100 eV. Atomi, pri katerih je primarni elektron iz notranje lupine izbil elektron, so v vzbujenem stanju. Sproščajo se tako, da izsevajo Augerjev elektron ali pa karakteristični rentgenski žarek. Ta dva procesa tekmujeta med seboj, emisija Augerjevega elektrona je bolj verjetna pri lažjih elementih, karakteristične rentgenske žarke pa bolj verjetno oddajajo težji elementi.

Vpadni elektroni ustvarjajo Augerjeve elektrone v celotni prostornini primarnega vzbujanja, vendar pa iz vzorca brez izgube energije lahko pobegnejo le tisti, ki so dovolj blizu površine. Definiramo lahko globino pobega elektrona λ normalno na površino, na kateri se verjetnost za ta pobeg brez izgube energije zmanjša na $1/e$. Augerjevi elektroni imajo energijo do 2 keV. Pri taki energiji je njihova izstopna globina okrog 5 nm.

Interpretacija spektra

Iz analizatorja elektronov dobimo informacijo o številu elektronov kot funkcijo njihove kinetične energije. V takem spektru se pri določenih kinetičnih energijah pokažejo vrhovi, ki ustrezajo Augerjevemu prehodu elementa. Za identifikacijo kinetične energije vrha in določitev intenzitete ponavadi spektre pretvorimo v diferencialno obliko, deloma iz zgodovinskih razlogov, predvsem pa je razlog v tem, da so Augerjevi vrhovi večinoma superponirani na dokaj močnem ozadju. Z odvajanjem se znebimo večjega dela ozadja in vrhovi, ki so večinoma ostri, pridejo do izraza. V diferenciranem spektru je položaj vrha definiran z najnižjo točko odvoda, v taki obliki spektre tudi najdemo v priročnikih.

Navadno interpretiramo rezultate AES analize v obliki spektrov. Rezultati, ki jih dobimo so lahko podani kot tipični vrhovi pri določeni kinetični energiji za določene elemente. Lahko pa naredimo tudi AES globinski profil, kjer vzorec jedkamo določen čas z določeno hitrostjo in

tako dobimo globino določenega elementa, ki je na površini. Zato je ta metoda zelo primerna za analizo oksidnih plasti in tankih filmov na površini.

2.2.2.3 Rentgenska fotoelektronska spektroskopija – XPS / ESCA (angl. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

Rentgenska fotoelektronska spektroskopija XPS se uporablja za karakterizacijo tankih oksidnih plasti na površini kovin in zlitin debeline do nekaj nanometrov oz. v kombinaciji z ionskim jedkanjem do nekaj 100 nm.

Vir energije pri rentgenski fotoelektronski spektroskopiji (XPS) je šibko monokromatsko rentgensko sevanje Al K α ali Mg K α (1486 eV in 1236 eV). Teoretične osnove analitske tehnike površin so opisane v literaturi.[73, 74] Energija tega sevanja izbije elektrone iz različnih nivojev v trdni snovi. Elektroni, ki so bili izbiti iz neposredne bližine Fermijevega nivoja (najvišje zasedeno elektronsko stanje), imajo maksimalno kinetično energijo. Elektroni, ki so za vrednost E_v oddaljeni od roba prevodnega pasu, pa so bili izbiti z energijo, ki je manjša, in sicer:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_v - e\varphi \quad (1)$$

kjer je h – Planckova konstanta, ν – frekvenca, E_v – vezalna energija, φ – izstopno delo, e – naboj elektrona ($e\varphi$ je minimalna energija, potrebna za prenos elektrona od kovine do vakuumu). Če pri eksperimentu uporabimo kot vir fotone, katerih energija je večja od izstopnega dela, bo kinetična energija spektra pomenila razporeditev zasedenih stanj v trdni snovi.

Kinetično energijo izmerimo v analizatorju spektrometra in tako ugotovimo tudi vezalno energijo v trdni snovi. Ta je specifična za vsak element, kar je osnova za kvalitativno analizo rentgenskih fotoelektronskih spektrov. S snemanjem spektra v širokem območju kinetičnih energij (486–1486 eV ali 0–1000 eV za vezalno energijo) je možno določiti kemijsko sestavo vzorca. Vrhovi, ki jih dobimo, so posledica emisije treh vrst elektronov: notranjih, valenčnih in Augerjevih. Visoka ločljivost omogoča natančno analizo posameznih območij in daje informacijo o kemijskem premiku. Istočasno je število fotoelektronov kvantitativno merilo

sestave površine. Zaradi širokega spektra podatkov, ki jih dobimo z XPS, je ta metoda izredno zanimiva pri študiju površin.

Z rentgenskimi fotoelektronskimi spektri karakteriziramo tanko plast na površini z debelino nekaj monoplasti. Preden lahko izmerimo kinetično energijo, preidejo fotoni s površine vzorca do detektorja v analizatorju spektrometra. Večina fotoelektronov se pri prehodu iz trdne snovi neelastično odbije, pri čemer se zmanjša njihova kinetična energija. Neelastična srednja prosta pot elektronov z energijo reda velikosti 1,5 keV je navadno samo 1,5 nm. Oster vrh, ki ga dobimo v spektru, ustreza tistim fotoelektronom, ki so v najvišjih atomskih nivojih na površini. Elektroni iz globljih atomskih nivojev v trdni snovi se neelastično odbijejo in prispevajo k širjenju spektra proti višjim vezalnim energijam. [73, 74]

AES in XPS sta najbolj razširjeni spektroskopski površinski tehniki za raziskavo tankih plasti, nanofilmov, oksidnih plasti na površini, segregacij, izcej itn.

2.2.3. Talilna mikroskopija

S talilnim mikroskopom se lahko opazuje silhueto vzorca, pri katerem se spreminja oblika in velikost vzorca med segrevanjem ali ohlajanjem v določenem temperaturnem območju. Z njim se lahko ugotavlja temperaturo mehčanja in taljenja materiala. Vzorec je v cevni uporovni peči, kjer se s presežno svetlobo oblikuje slika. Proces med naraščanjem temperature v cevni peči se lahko spremlja skozi opazovalno okno, kjer se ob spremembi oblike in velikost vzorca posname slika s podatkom o višini temperature. Analize so lahko narejene na zraku ali v zaščitni atmosferi.

V mojem eksperimentalnem delu sem s talilnim mikroskopom na zraku ugotavljala temperaturo penjenja prekurzorjev in temperaturo sesedanja spenjenih vzorcev.

3 Cilji in hipoteze

Zaradi želene široke uporabe aluminijevih pen in njihove zahtevne ter drage proizvodnje, sem se odločila raziskati možnosti cenejše proizvodnje aluminijevih pen. Namen mojega doktorskega dela je sintetizirati aluminijeve pene iz čistega aluminija in iz aluminijeve zlitine AlSi12, ki je po sestavi najbližja recikliranemu aluminiju, kar bi nekoliko pocenilo proizvodnjo, pri tem pa bi se ohranile enake zelene mehanske lastnosti. Poleg cenejšega vstopnega osnovnega materiala bi se uporabilo tudi cenejše penilo, kajti TiH_2 , ki je največkrat uporabljeno penilno sredstvo za izdelavo aluminijevih pen, predstavlja 90 % cene izdelka iz aluminijevih pen. Pri uspešnem sintetiziranju aluminijevih pen s cenejšim penilom, bi se proizvodnja pen še pocenila. Seveda je potrebno obdržati podobne mehanske lastnosti pen, kot jih imajo tiste, ki so narejene s TiH_2 . Penili, ki sem ju uporabila in sta veliko cenejši, sta kalcit in dolomit. Z razliko od TiH_2 , kjer se pri razpadu razvija plin vodik, se razvija pri razpadu kalcita in dolomita plin CO_2 . Obe sintetizirani vrsti aluminijevih pen bom nato okarakterizirala in primerjala med seboj.

S tem bi se dosegla cenejša proizvodnja aluminijevih pen in omogočila njihova širša uporaba. Poseben poudarek bom dala deležu poroznosti, velikosti, obliki in porazdelitvi por, saj so od tega odvisne lastnosti in s tem uporaba aluminijevih pen. Pozornost je treba posvetiti tudi vplivu vstopnih materialov v proces penjenja, saj bi se z natančno določenimi parametri, ki so potrebni za optimalno izdelavo pen, omogočilo, da bi se izdelava aluminijeve pene vpeljala tudi v slovensko industrijo.

Namen mojega doktorskega dela je ugotoviti, kateri parametri so optimalni za proizvodnjo aluminijevih pen in kako dodatki elementov, ki se nahajajo v recikliranem aluminiju, vplivajo na penjenje materiala. Poleg tega je moj namen tudi, da bi poskusila narediti aluminijeve pene z drugo vrsto penilnega sredstva, ki je bistveno cenejša od sedaj uporabljenega. S tem bi ugotovila, kakšna je možnost uporabe cenejših vstopnih surovin za proizvodnjo kvalitetnih aluminijevih pen.

V okviru moje doktorske disertacije sem tako postavila hipotezo, da je možno izdelati uporabne pene na osnovi tehnično čistega aluminija in tipične zlitine Al–Si s cenejšima penilnima sredstvoma (CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) z enakovrednimi lastnostmi, ki jih imajo pene izdelane z dražjim penilnim sredstvom (TiH_2).

4 Eksperimentalni del

Vse raziskave in analize sem naredila na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije (IMT), Ljubljana, razen granulometrije, ki je bila narejena na Inštitutu Jožef Stefan (IJS), Ljubljana, in iztiskovanja prekurzorjev, ki sem jih naredila na Inštitutu za materiale in mehaniko, na Slovaški akademiji znanosti v Bratislavi.

4.1 Priprava vzorcev

Aluminijeve pene po postopku metalurgije prahov se lahko pripravi na več različnih načinov. Razlika je predvsem v drugem koraku priprave, saj se prekurzorje lahko stisne z različnimi tehnikami. V vsakem primeru pa je potrebno zmešati homogeno mešanico prahov in penilnega sredstva ter to mešanico stisniti v prekurzor z določeno zeleno gostoto. Stisnjen prekurzor se lahko razreže in toplotno obdela kot samostojen vzorec ali kot polnilo profila. Če potrebujemo peno z določeno končno obliko, pa lahko prekurzorje toplotno obdelamo tudi v formi, po kateri pene povzamejo obliko.

4.2 Priprava in karakterizacija aluminijevega prahu

Aluminijevi prahovi za sintezo aluminijevih pen so bili pripravljani po postopku atomizacije s horizontalnim zračnim atomizerjem za pripravo prahu, ki se ga zelo pogosto uporablja v metalurgiji prahov in livarstvu. Če je granulacija prahu pri nadaljnji uporabi pomembna, je ta prah potrebno presejati (sejalna analiza), da dobimo granulacijo, ki jo želimo uporabiti. Velikost prašnih delcev in njihova površina je odvisna tudi od hitrosti ohlajanja taline.

Aluminijev prah, ki sem ga uporabila v mojem eksperimentalnem delu, je bil narejen v podjetju Ecka granules v industrijskem obratu Non Ferrum v Kranju. Za izdelavo aluminijevega prahu so uporabili talino tehnično čistega aluminija s čistoto 99,7 % in talino zlitine AlSi12 z do 12 % silicija. Za tak prah sem se odločila, ker je v grobem kemijska sestava

takega prahu (tj. delež Si v aluminiju) podobna kemijski sestavi prahov, ki se jih izdelava iz recikliranega aluminija. Recikliran aluminij najslabše kakovosti namreč vsebuje do 12 % Si.

Naredila sem granulometrijo kovinskih prahov in penilnih sredstev z granulometrom Alcatel CILAS HR 850-B in izopropanolom kot analiznim medijem. Velikost in obliko prahu sem posnela tudi z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM (FE-SEM JEOL JSM-6500F)), kjer sem naredila tudi analizo z energijskodisperzijsko spektroskopijo (EDS, INCA X-SGHT LN2 detector, INCA ENERGY 450 analyzing program) posameznih prašnih delcev.

Natančno temperaturo tališča prahov sem ugotavljala z diferencialno termično kalorimetrijo (DSC oz. DTA) in termogravimetrično analizo (TGA), obe sta bili narejeni z napravo Netzsch STA 445 C Jupiter. Prah aluminija in prah zlitine AlSi12 sta bila pri analizi segrevana s sobne temperature do 720 °C s hitrostjo 10 °C/min in potem ohlajena z enako hitrostjo. Analize so potekale v argonovi zaščitni atmosferi.

Prav tako sem naredila DTA/TG-analize prahov penilnih sredstev, le da je bil uporabljen temperaturni interval pri analizi TiH₂ za segrevanje od sobne temperature do 720 °C, za kalcit in dolomit pa do 1200 °C. Pri vseh treh analizah je bila hitrost segrevanja in ohlajanja 10 °C/min in zaščitna atmosfera argona.

V metalurgiji prahov se uporabljajo različne standardizirane metode za karakterizacijo prahov. Izmerila sem tekočnost prahov. Tekočnost prahov se meri po standardni metodi s Hallovo aparaturo za prosto tekoče kovinske prahove. Izmerila sem tudi nasipno gostoto, ki se po standardni metodi prav tako meri z Hallovo aparaturo, in stresano gostoto, ki se jo meri po standardni metodi v merilnem valju. [76]

4.3 Penilno sredstvo

Prah penilnega sredstva so pripravili v podjetju Sigma-Aldrich Company po postopku mletja v krogličnem mlinu [43]. Uporabila sem prah TiH_2 , ki ga predhodno nisem nič toplotno ali kemijsko obdelala. Po deklaraciji proizvajalca ima prah čistoto 98 % in velikost delcev 325 mesh, kar ustreza 44 μm . Naredila sem tudi granulometrijo prahu TiH_2 in SEM–posnetke, kjer je vidna velikost in oblika delcev.

Kot drugo penilno sredstvo sem uporabila dolomit, ki je po kemijski sestavi $CaMg(CO_3)_2$ in ga poznamo kot naravni mineral. Ker je naravni material, ne potrebuje veliko predelave pred uporabo, saj ga je potrebno le zmleti v droben prah. Prah dolomita sem dobila iz Poljčan pri Slovenski Bistrici, kjer ta mineral pridobivajo in meljejo. Tudi pri tem prahu sem naredila granulometrijo in SEM–posnetke za velikost in porazdelitev delcev ter za opis njegove oblike.

Podobno kot dolomit, se pridobiva tudi kalcit, ki je prav tako naraven material in ima kemijsko formulo $CaCO_3$. Prah tega minerala je bil v proizvodnji pen že uporabljen [77-82] v nasprotju z dolomitom, ki ga kot uporabljeno penilno sredstvo iz literature do sedaj skoraj ni bilo zaslediti [83]. Kalcit je po svojem delovanju zelo podoben dolomitu, saj oba delujeta na principu izhajanja plina CO_2 ob povišani temperaturi. Tudi za kalcit sem naredila granulometrijo in SEM–posnetke, ki sem jih primerjala z obema predhodnima penilnima sredstvoma. Prah kalcita je bil narejen v podjetju Calcit Kamnik, Calplex 15 Ba.

Vsa tri uporabljena penilna sredstva delujejo na principu visokotemperaturnega razpada na trdno in plinasto komponento [84]. Temperaturo razpada sem ugotovila z DTA/TG–analizo. Naredila sem tudi analize z AES in XPS na površini prahu TiH_2 [51], prahu aluminija in prahu zlitine AlSi12.

4.4 Mešanje prahov

Prah aluminija in penilnega sredstva sem mešala v stresalnem mešalniku za prahove Turbula (TURBULA WAB Type T2C, 50 Hz, 180 W), ki deluje na principu rotacijsko–translacijskih gibanj zaprte posode, eno uro. Mešanica je bila po eni uri homogeno zmešana in tako pripravljena za nadaljnji postopek stiskanja oz. priprave prekurzorja.

4.5 Izdelava prekurzorjev

Prekurzorje za izdelavo aluminijevih pen po postopku metalurgije prahov se lahko izdelata na več različnih načinov. V mojem doktorskem delu sem uporabila dva načina, stiskanje in iztiskovanje. Na oba načina pripravljene prekurzorje sem med seboj primerjala po učinkovitosti penjenja. Naredila sem tudi karakterizacijo posameznih prekurzorjev ter ugotovila vpliv sestave prahov in njihovo velikost ter obliko na zeleno gostoto teh.

4.5.1 Stiskanje

Homogeno mešanico prahov sem obojestransko stisnila v jeklenem orodju na servohidravličnem preizkuševalnem stroju s sistemom za stiskanje INSTRON 1255 (oprema z računalniškim sistemom INSTRON 8800 in programom Bluehill2). Stiskanje prašne mešanice je potekalo po postopku opisanem v literaturi [85]. Opisani postopek sicer obsega natančen opis enosnega hladnega stiskanja in obnašanja prašnih delcev med samim stiskanjem, vendar pa se sam postopek bistveno ne razlikuje od postopka, ki sem ga uporabila za pripravo svojih vzorcev. Stiskala sem različne mešanice prahov v orodju s premerom 24 mm. Vsi stisnjeni valji so imeli maso 10 g. Uporabila sem različne tlake stiskanja, od 200 MPa do 1300 MPa. Stiskanje prahov je potekalo pri sobni temperaturi.



Slika 11: Univerzalni servohidravlični preizkuševalni stroj INSTRON 1255 (oprema z računalniškim sistemom INSTRON 8800 in programom Bluehill2) za dvostransko hladno stiskanje prekurzorjev.

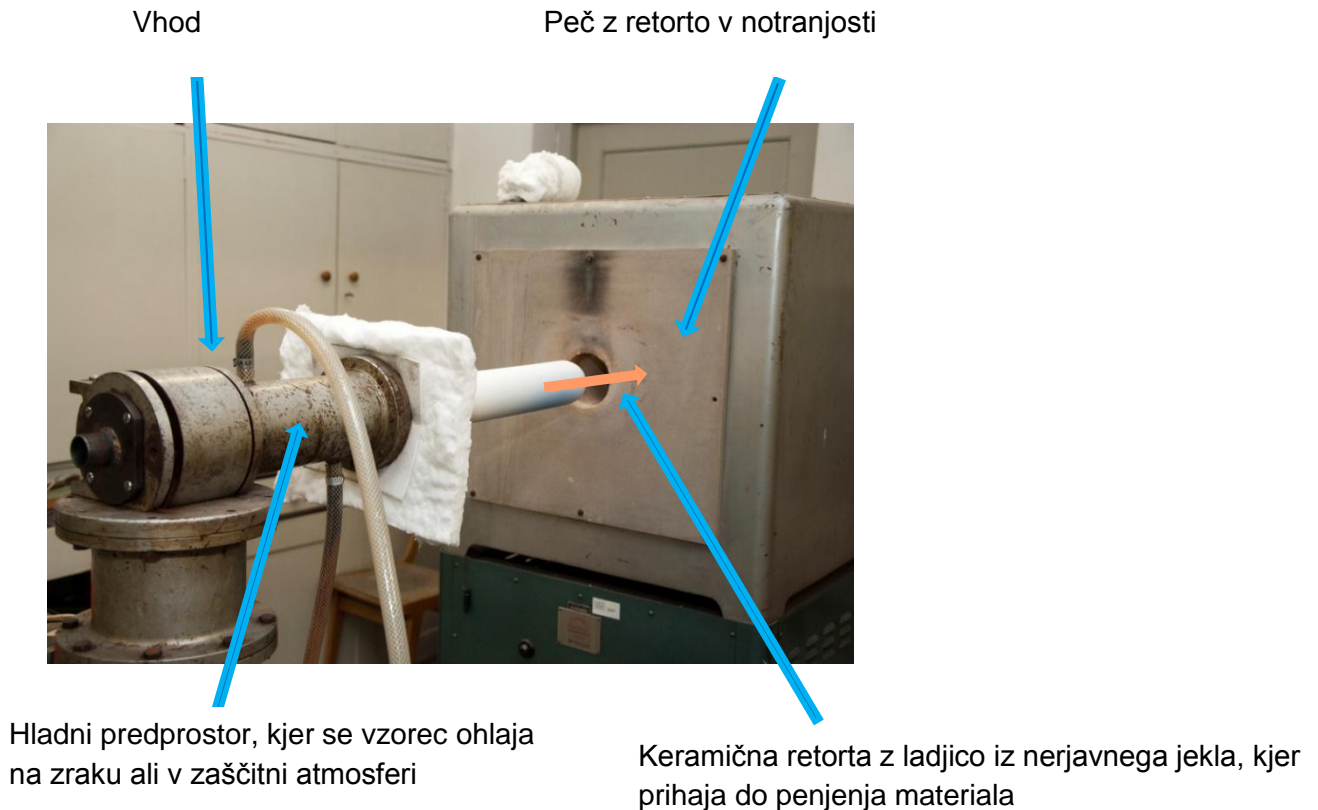
4.5.2 Iztiskovanje

Homogene mešanice prahov sem tudi toplo iztiskovala (ekstrudirala) na za to prirejeni napravi. V napravo za stiskanje je bilo vpeto orodje, ki je omogočalo iztiskovanje materiala s premera začetne oblike 30 mm na končno velikost ploščice s prerezom 5 mm x 20 mm. Prah, ki sem ga iztiskovala sem najprej za 15 min segrela na 400 °C, nato pa sem ga iztiskovala s tlakom, ki je bil potreben za iztiskovanje določenega materiala. Tlak je bil zaradi lastnosti prahov različen in je dosegal pri stiskanju čistega aluminijevega prahu do 900 MPa in pri stiskanju prahu zlitine AlSi12 do 1300 MPa.

4.6 Sintranje

V metalurgiji prahov se toplotna obdelava stisnjene zelenca, kjer prihaja do zlivanja delcev prahu med seboj in s tem manjšanja deleža poroznosti, imenuje sintranje. Sintranje je del toplotne obdelave, ki je končni proizvodni korak pri izdelavi kovinskih pen po postopku metalurgije prahov. Pri izdelavi aluminijevih pen ne gre za tipični proces sintranja, saj se običajno pri sintranju uporablja temperaturo sintranja, ki je nekoliko nižja od temperature tališča sintranega materiala. Procesu toplotne obdelave prekurzorjev se reče sintranje zato, ker gre v osnovi za enak proces kot pri sintranju, to je zgoščevanje materiala stisnjenih prašnih delcev, ki pa je pri sintezi aluminijevih pen še nekoliko nadgrajen, saj se pri tem uporablja temperaturo, ki je nad temperaturo taljenja osnovnega materiala in nad temperaturo razgradnje penilnega sredstva, ki je v prekurzorju. Poleg tega gre pri toplotni obdelavi prekurzorja za zgoščevanje delcev prahu le v prvi stopnji, ki ji sledi napihovanje oz penjenje zaradi sproščanja plina iz penilnega sredstva. Kljub temu, da pri izdelavi pen ne gre le za proces sintranja, se ta izraz splošno uporablja v literaturi.

Različno pripravljene prekurzorje različne kemijske sestave sem sintrala v laboratorijski retortni peči (slika 12) pri različnih temperaturah in časih. Upoštevala sem temperaturo tališča posameznega osnovnega materiala in temperaturo pri kateri se določeno penilno sredstvo začne razgrajevati. Temperature sem ugotovila iz rezultatov DTA/TG–analiz (Netzsch STA 445 C Jupiter), ki sem jih naredila za posamezne prahove. Temperatura v peči je bila ves čas kontrolirana s termočlenom NiCr.



Slika 12: Laboratorijska retortna peč na IMT.

Prekurzorje iz tehnično čistega aluminija in z različnimi penilnimi sredstvi sem sintrala v temperaturnih intervalih:

- s penilom TiH_2 , temperaturni interval med $680\text{ }^\circ\text{C}$ in $800\text{ }^\circ\text{C}$
- s penilom $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, temperaturni interval med $750\text{ }^\circ\text{C}$ in $850\text{ }^\circ\text{C}$
- s penilom CaCO_3 , temperaturni interval med $750\text{ }^\circ\text{C}$ in $850\text{ }^\circ\text{C}$

Prekurzorje iz prahu aluminijeve zlitine AlSi12 sem prav tako z različnimi penili sintrala v naslednjih temperaturnih intervalih:

- s penilom TiH_2 , temperaturni interval med $680\text{ }^\circ\text{C}$ in $800\text{ }^\circ\text{C}$
- s penilom $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, temperaturni interval med $720\text{ }^\circ\text{C}$ in $850\text{ }^\circ\text{C}$
- s penilom CaCO_3 , temperaturni interval med $720\text{ }^\circ\text{C}$ in $850\text{ }^\circ\text{C}$

Vzorci sem iz peči vzela po določenem času, ki je bil natančno merjen, in hitro ohladila v vodi ali s stisnjanim zrakom. S hitrim ohlajanjem sem dosegla, da je struktura por, ki se je pri visoki temperaturi razvila, ostala ujeta v osnovnem materialu. Ker sem prekurzorje vstavila v peč prosto, se je iz stisnjene valja razvila pena v obliki hlebčka ali krogle.

Za ugotavljanje temperature, pri kateri se iz prekurzorjev začne razvijati plin, sem naredila preizkuse v talilnem mikroskopu (TM – Schmelztz). V talilnem mikroskopu sem vzorec (dimenzije 4 x 4 mm) počasi segrevala v električni uporovni peči vzorec počasi gret s hitrostjo 7 °C/min. Med samim segrevanjem sem lahko opazovala, kdaj se je začel spreminjati, pri kateri temperaturi in koliko se mu je spremenila, v našem primeru poveča, prostornina oz. oblika, kar sem lahko ugotovila na skali, ki je v ozadju opazovanega vzorca.

4.7 Karakterizacija prekurzorjev in aluminijevih pen

Karakterizacija vzorcev prekurzorjev in končne aluminijeve pene je potekala z različnimi tehnikami in metodami za karakterizacijo materialov. Uporabila sem svetlobni mikroskop (Light microscope (LM) Nikon microphot – FXA z analiznim s programom AnalySIS PRO 3.1) za pregled prekurzorjev. Nato sem vzorce prekurzorjev stehtala, izračunala prostornino ter izračunala zelene gostote prekurzorjev po splošni formuli za gostoto. Iz zelene gostote sem preračunala poroznost prekurzorjev po naslednji enačbi:

$$\text{Poroznost} = (1 - (\rho_{\text{zelena}} / \rho)) \times 100, \% \quad (2)$$

kjer je ρ_{zelena} = zelena gostota prekurzorja, g/cm^3

ρ = teoretična gostota osnovnega materiala, g/cm^3

Eksperimentalni del

Za osnovni material sem pri izračunih uporabila teoretične gostote [7, 78, 86-90] v deležih, ki so bili v prekurzorjih:

Čisti aluminij [7], $\rho_{\text{Al}} = 2,7 \text{ g/cm}^3$

Zlitina AlSi12 [87], $\rho_{\text{AlSi12}} = 2,65 \text{ g/cm}^3$

Titanov hidrid (TiH_2) [86], $\rho_{\text{AlSi12}} = 3,75 \text{ g/cm}^3$

Kalcijev karbonat (CaCO_3) [90], $\rho_{\text{kalcit}} = 2,71 \text{ g/cm}^3$

Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) [88], $\rho_{\text{dolomit}} = 2,84\text{--}2,86 \text{ g/cm}^3$

Z vrstično elektronsko mikroskopijo sem naredila SEM/BE–posnetke in EDS–analize porazdelitve penilnega sredstva po prekurzorju. Za EDS–analize sem uporabila napetost 15 kV, pri čemer je bila interakcijska globina v materialu okoli 3 μm .

Aluminijevim penam sem najprej izmerila gostote po Arhimedovi metodi [91], nato pa sem posamezne vzorce prerezala in slikala ter ugotavljala velikost in porazdelitev por. To sem naredila z računalniškim programom ImageJ, s katerim sem ugotovila velikost posameznih por. Za statistično obdelavo sem za vsakega od različnih vzorcev pen analizirala po 10 različnih prerezov. Z računalniškim programom Microsoft Excell sem dobljene podatke obdelala in jih uredila v razpredelnice in diagrame.

Posamezne vzorce aluminijevih pen sem slikala tudi s SEM/BE in jih analizirala z analitsko tehniko EDS. Uporabila sem enake parametre kot pri EDS–analizi prekurzorjev. Analizirala sem porazdelitev penilnega sredstva, ki je ostal v vzorcu po hitri ohladitvi pen in površino por v posameznih penah, narejenih z različnimi penilnimi sredstvi.

Uporabljena penilna sredstva, ki pri povišani temperaturi razpadejo na plin in trdni ostanek, razvijejo različno količino plina, ki ostane ujet v kovinskem materialu. Naredila sem izračun količine plina, ki se razvije iz posameznega penilnega sredstva ob predpostavki, da se razvije

ves plin in da je tlak plina enak standardnemu tlaku. V plinskem mehurčku prihaja namreč do povišanja tlaka plina, ki ostaja ujet, vendar ta tlak ni izmerjen.

Razvijanje CO₂

$$n = m/M \quad (3)$$

kjer je n množina snovi, m masa penila ($m = 1$ g) in M je molska masa penila.

Izračunana prostornina plina, ki se razvije iz 1 g penila po splošni plinski enačbi:

$$pV = nRT \quad (4)$$

kjer je p tlak, V prostornina, n množina snovi, R plinska konstanta in T temperatura. Za izračune sem uporabila:

$$m_{\text{penilo}} = 1 \text{ g}$$

$$M (\text{CaCO}_3) = 100,087 \text{ g/mol}$$

$$M (\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2) = 184,401 \text{ g/mol}$$

$$M (\text{TiH}_2) = 49,883 \text{ g/mol}$$

Eksperimentalni del

Kalcit

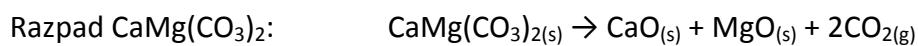


Iz 1 g CaCO_3 dobimo pri $T = 923 \text{ K (650 } ^\circ\text{C)}, V = 0,76 \text{ L}$

$T = 1073 \text{ K (800 } ^\circ\text{C)}, V = 0,88 \text{ L}$

Primer: V enem prekurzorju se pri deležu 1 % kalcita in temperaturi $800 \text{ } ^\circ\text{C}$ razvije 88 mL CO_2 , kar pomeni, da se pri deležu 3 % kalcita pri enaki temperaturi v prekurzorju razvije 264 mL plina.

Dolomit



Iz 1 g CaCO_3 dobimo pri $T = 923 \text{ K (650 } ^\circ\text{C)}, V = 0,83 \text{ L}$

$T = 1073 \text{ K (800 } ^\circ\text{C)}, V = 0,97 \text{ L}$

Razvijanje H_2

Titanov hidrid



Iz 1 g TiH_2 dobimo pri $T = 923 \text{ K (650 } ^\circ\text{C)}, V = 1,51 \text{ L}$

$T = 1073 \text{ K (800 } ^\circ\text{C)}, V = 1,76 \text{ L}$

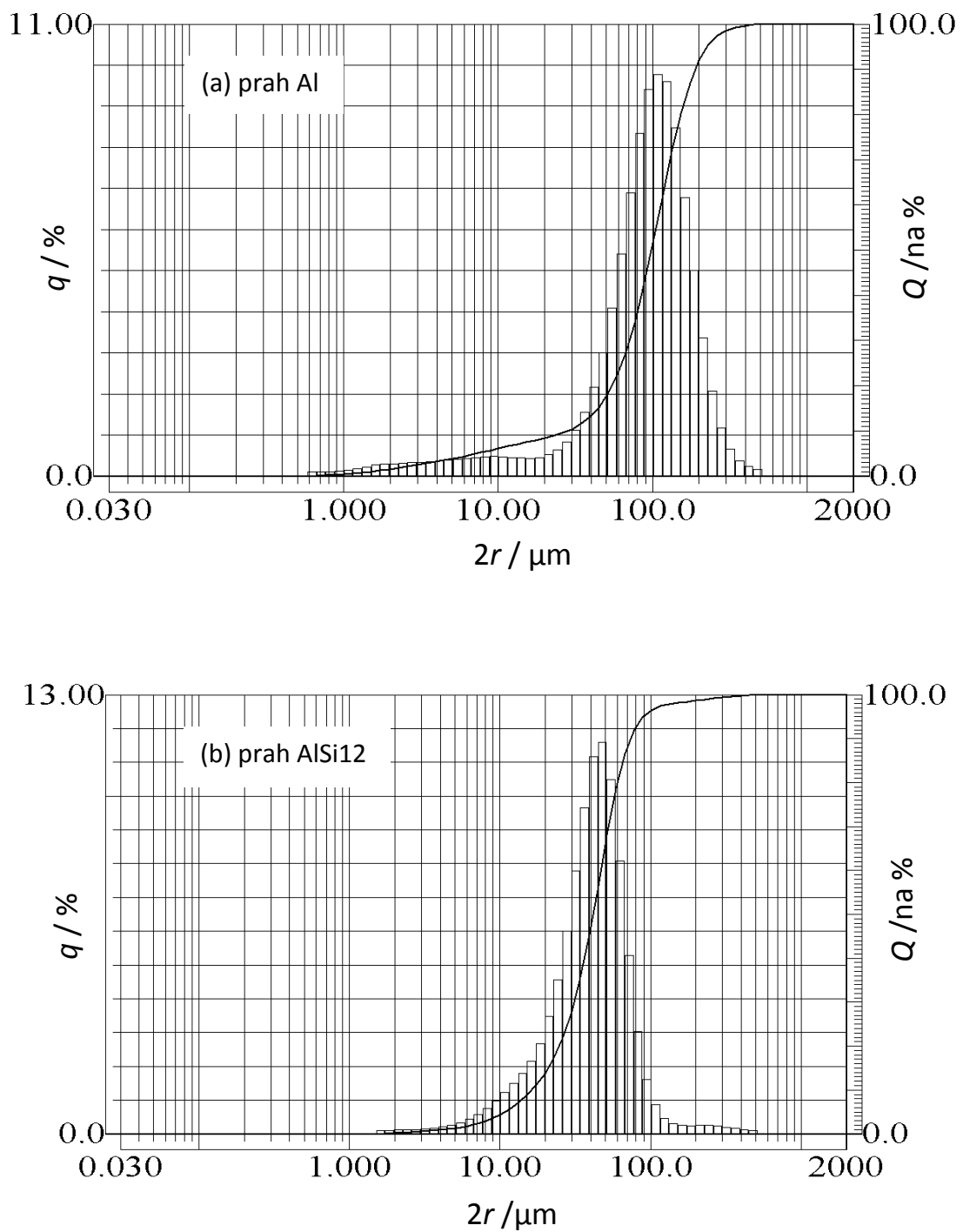
5 Rezultati in razprava

5.1 Prahovi za sintezo aluminijevih pen

5.1.1 Karakterizacija prahov osnovnega materiala (aluminijevih prahov)

Zaradi uporabe zraka kot medija za atomizacijo aluminijevih zlitin, je na površini delcev prahu prisoten oksid, ki zaščiti aluminij pred nadaljnjo degradacijo oz. korozijo. Ta oksidna plast nekoliko poveča gostoto aluminijevemu prahu, vendar je povečanje zanemarljivo. Pomembnejše je dejstvo, da oksidna plast na površini delcev prahu aluminija ali aluminijeve zlitine nekoliko poviša temperaturo tališča takega materiala v primerjavi z ne oksidiranim materialom (prašnimi delci).

Naredila sem granulometrijsko analizo plinsko atomiziranega aluminijevega prahu in prahu aluminijeve zlitine AlSi12. Iz diagramov (slika 13) se vidi porazdelitev in povprečna velikost delcev prahu, ki sem ga uporabila v mojem eksperimentalnem delu za pripravo aluminijevih pen. Krivulja q predstavlja delež delcev velikosti v posameznem velikostnem razredu, medtem ko veliki Q predstavlja kumulativno porazdelitev oz. celoten delež delcev do tistega velikostnega razreda.



Slika 13: Granulometrija - diagram porazdelitve (a) delcev prahu Al in (b) delcev prahu zlitine AlSi12.

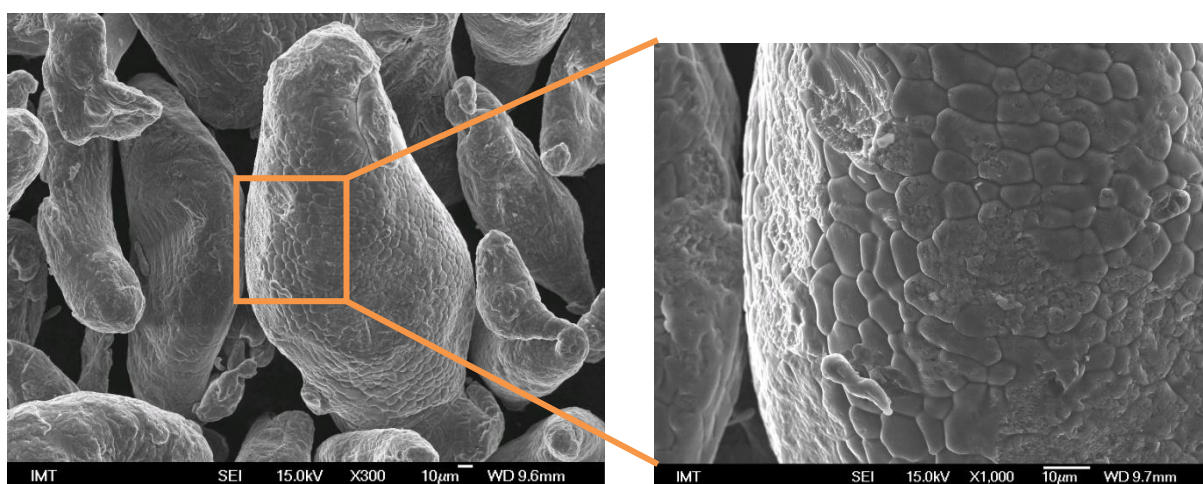
Povprečna velikost aluminijevega prahu je 106 μm , večina delcev pa je velikosti 90–120 μm .

Prah zlitine AlSi12 je za polovico manjši kot prah tehnično čistega aluminija in sicer je

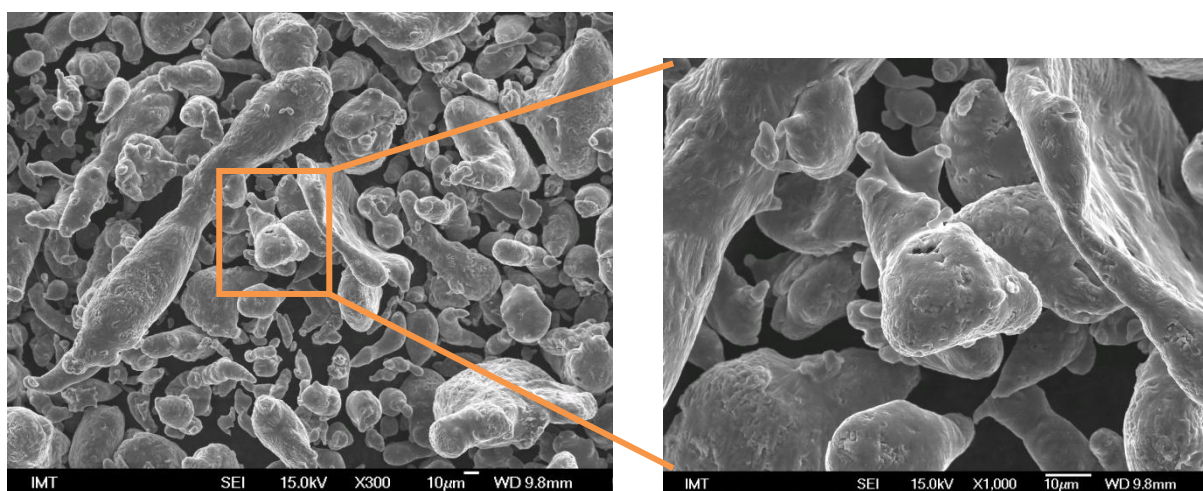
Rezultati in razprava

povprečna velikost delcev 47 μm , večina delcev pa se giblje v intervalu velikosti med 40 μm in 50 μm .

Iz SEM/SE-posnetkov plinsko atomiziranega aluminijevega prahu (slika 14) in prahu zlitine AlSi12 (slika 15) lahko vidimo, da je oblika delcev plinsko atomiziranega prahu podolgovate kapljičaste oblike in da površina teh prahov ni gladka, ampak ima enakomerno strukturo luskaste oblike, kot posledica dendritne morfologije strjevanja. Morfologija obeh prahov je tipična za plinsko atomiziran kovinski prah narejen iz taline kovine. Na velikost in površino plinsko atomiziranega kovinskega prahu močno vpliva hitrost ohlajanja. Delci prahu zlitine AlSi12 so manjši, ker so se hitreje ohlajali in luskasta (dendritna) morfologija ni tako vidna.



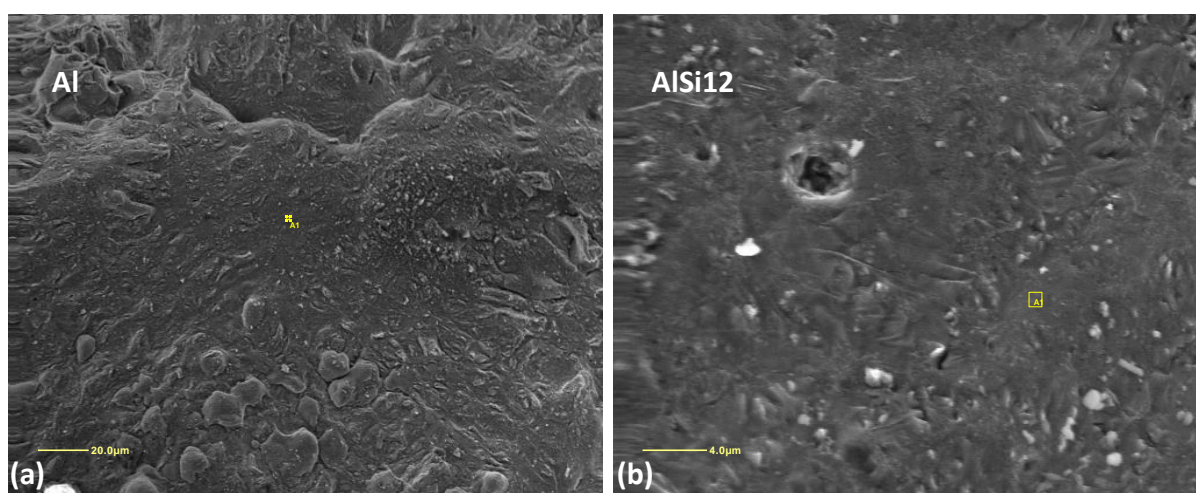
Slika 14: SE–posnetek prašnih delcev aluminija, povečava 300 x (levo) in 1000 x (desno).



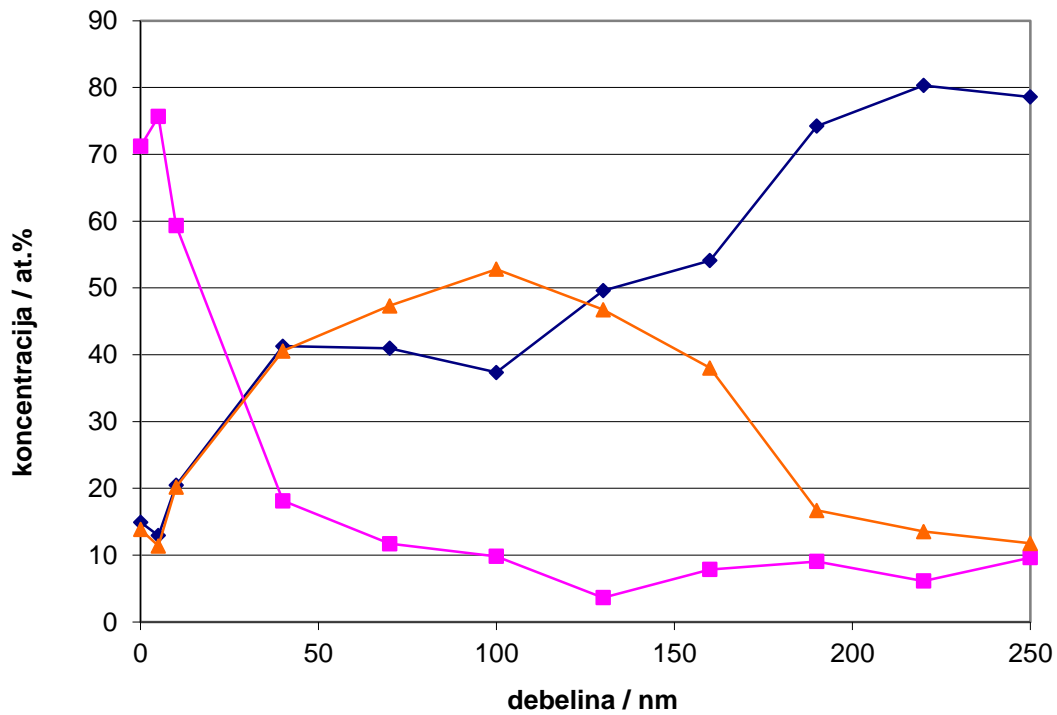
Slika 15: SE–posnetek prašnih delcev zlitine AlSi12, povečava 300 x (levo) in 1000 x (desno).

Rezultati in razprava

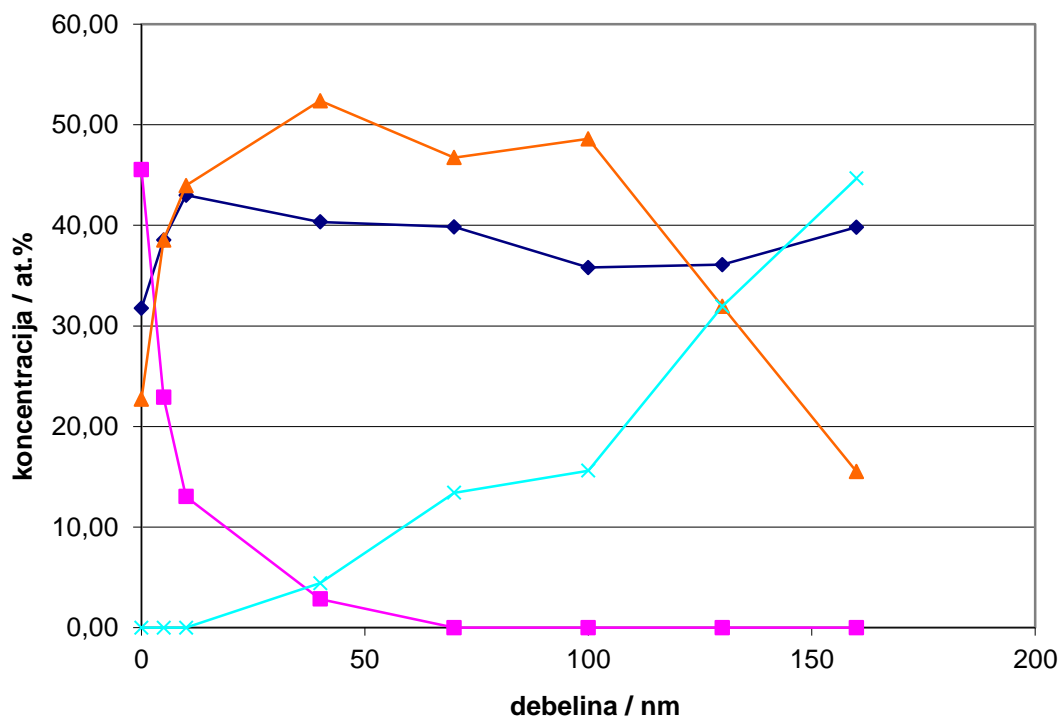
Prašni delci aluminija so obdani na površini z oksidno plastjo debeline med 100 nm in 200 nm. Prav tako debela je tudi oksidna plast prašnih delcev zlitine AlSi12. Na sliki 16 sta posnetka s sekundarnimi elektroni z AES analizirane površine zrna prahu aluminija in prahu zlitine AlSi12. Iz AES spektrov analiz aluminijevega prahu na sliki 17 se vidi, da je pri 100 nm največja količina kisika, ki se nato z globino zmanjšuje. Iz AES-spektrov analiz prahu AlSi12 na sliki 18 vidim tudi, da se kisik zmanjšuje z globino, silicij pa strmo narašča. Iz tega lahko sklepam, da je na površini delcev prahu zlitine AlSi12 le oksid Al_2O_3 in ne tudi SiO_2 . Z globinskimi profili AES sem lahko ugotovila debelino oksidne plasti na površini prašnih delcev.



Slika 16: SE-posnetek z AES analizirano površino zrna (a) Al in (b) AlSi12.



Slika 17: Globinski profil AES analiziranega zrna aluminijevega prahu.



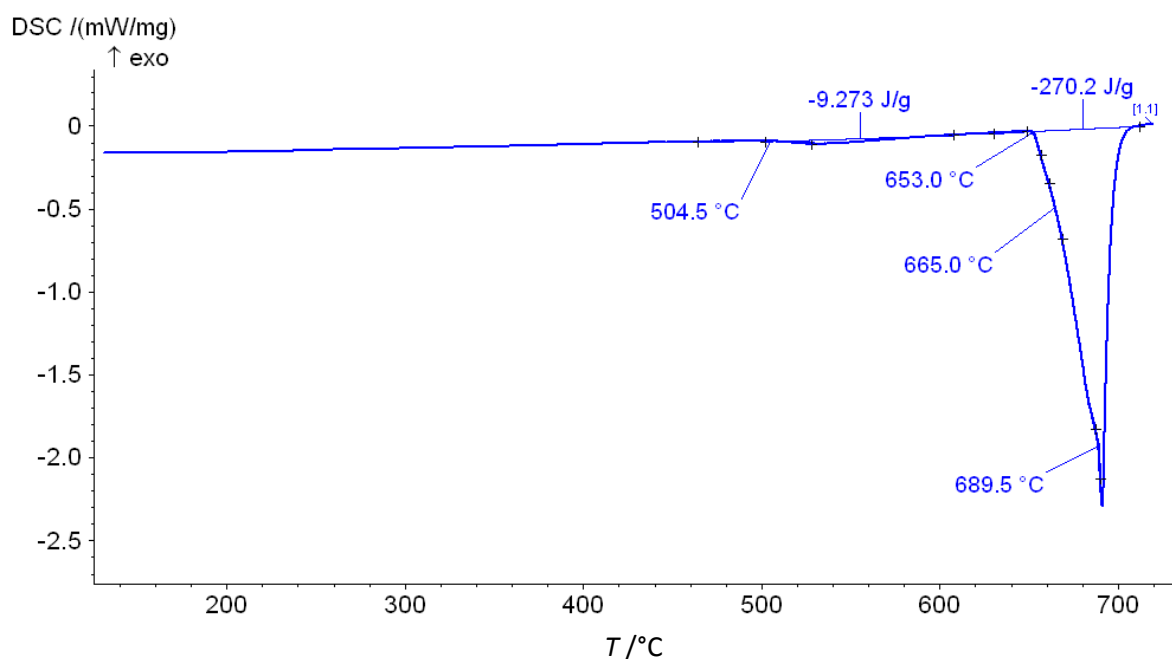
Slika 18: Globinski profil AES analiziranega zrna prahu zlitine AlSi12.

Rezultati in razprava

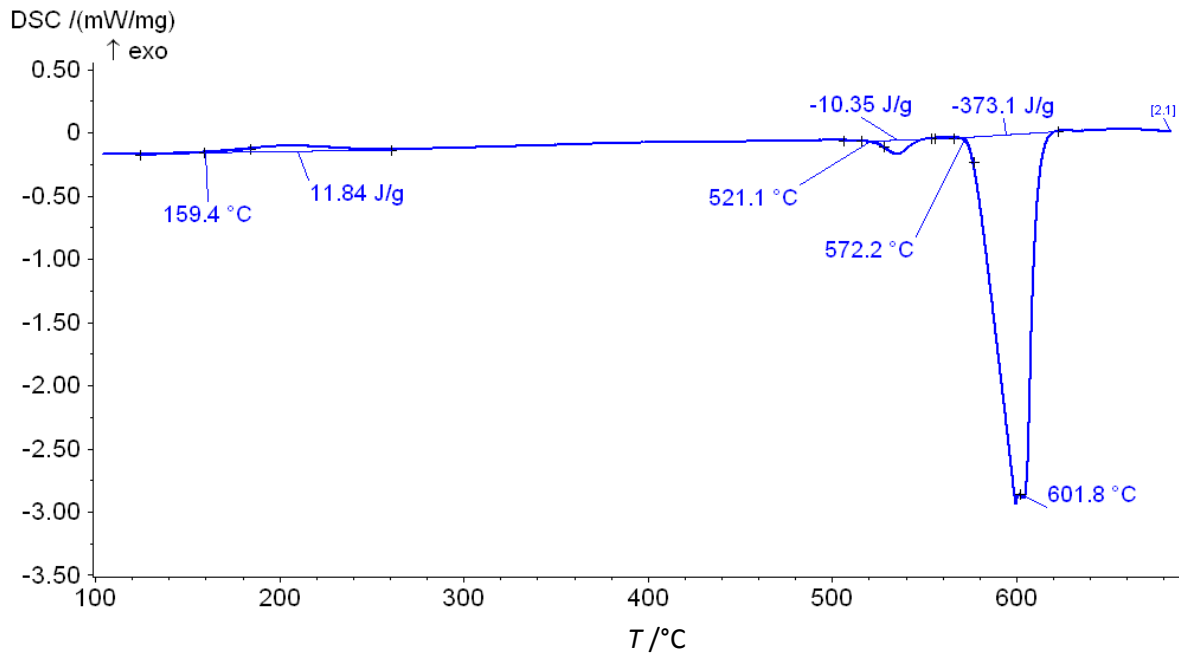
Izmerila sem različne lastnosti prahov. Naredila sem analize nasipne in stresane gostote ter tekočnost prahov aluminija in zlitine AlSi12. Tekočnost aluminijevega prahu je 75 s/50 g prahu, medtem ko prah zlitine AlSi12 ni tekoč, ker so delci finejši in bolj nepravilne oblike.. Nasipna gostota (odvisna od velikosti in oblike delcev prahu) aluminijevega prahu je 1,23 g/cm³ in 1,20 g/cm³ za prah zlitine AlSi12. Oba kovinska prahova imata stresano gostoto 1,43 g/cm³. Med obema kovinskima prahovima torej ni bistvene razlike v gostotah in morfologiji, je pa razlika v velikosti delcev in tekočnosti prahu.

DTA

Iz DTA-segrevalnih krivulj (slika 19 in 20) se lahko vidi, pri kateri temperaturi pride do nataljevanja in stalitve prašnih delcev tehnično čistega aluminija in zlitine AlSi12. Aluminijev prah se začne nataljevati pri 653 °C in se stali pri 690 °C, medtem ko se prah zlitine AlSi12 začne nataljevati že pri 572 °C in se stali pri 602 °C. Iz primerjave aluminijevega prahu in kompaktnega aluminija, ki ima tališče 660 °C [87], lahko vidimo, da oksidna plast poviša temperaturo tališča. Enako velja za prah zlitine AlSi12, kjer je temperatura tališča zlitine 574–582 °C [92].



Slika 19 : Segrevalna DSC–krivulja aluminijevega prahu čistote 99,7 %, hitrost segrevanja 10 °C/min, zaščitna atmosfera argona.



Slika 20: Segrevalna DSC–krivulja prahu zlitine AlSi12, hitrost segrevanja 10 °C/min, zaščitna atmosfera argona.

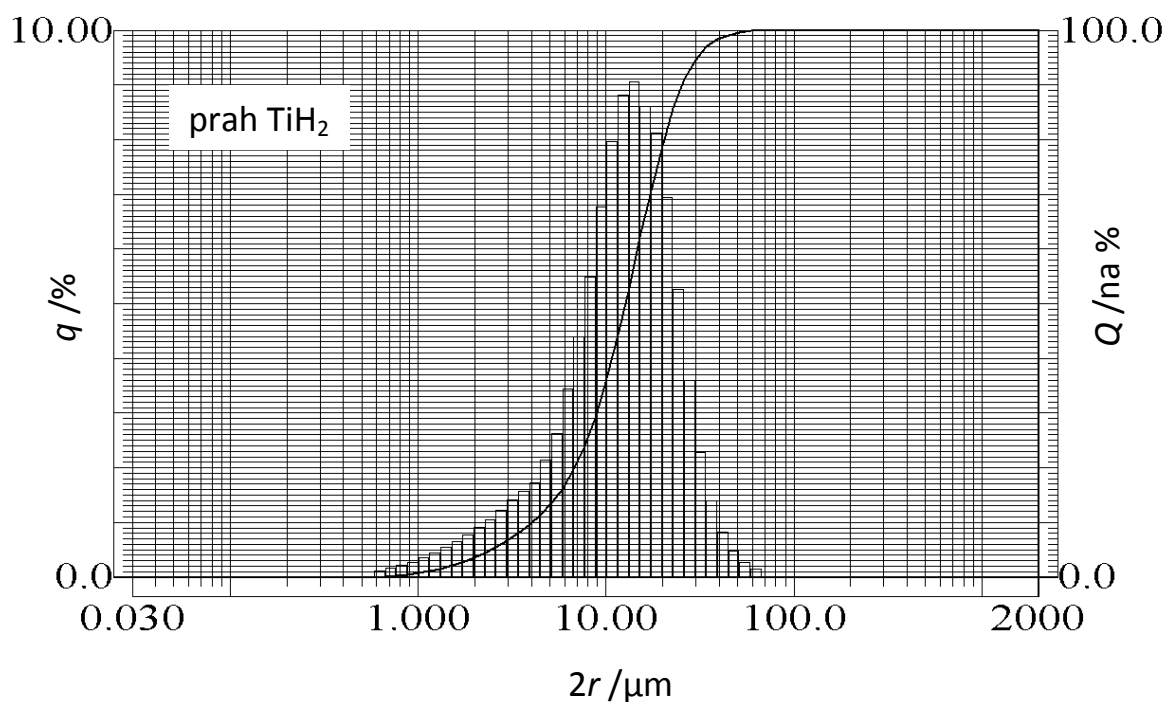
V obeh primerih poteče endotermna reakcija pri kateri se porablja energija. Segrevalna DSC–krivulja za aluminij je pokazala, da se pri segrevanju porabi energija 270 J/g, temperatura tališča aluminija čistote 99,7 % je 653 °C, vrh pa se doseže pri temperaturi 690 °C. Ohlajevalna krivulja aluminija je pokazala, da se začne strjevanje pri temperaturi 662 °C in vrh krivulje je pri okoli 650 °C, pri kristalizaciji sproščena energija pa je 278 J/g. Segrevalna DSC–krivulja prahu zlitine AlSi12 kaže, da se za stalitev potrebuje okoli 283 J/g energije. Na krivulji sta vidna dva negativna vrhova, prvi pri temperaturi 521 °C in drugi, ki se prične pri 572 °C in ima vrh pri 602 °C. Ohlajevalna DSC–krivulja kaže dvojni pozitivni vrh, prvi se prične pri temperaturi 587 °C in drugi pri 565 °C. Energija, ki se pri reakcijo sprosti, je 390 J/g.

5.1.2 Karakterizacija prahov penilnega sredstva

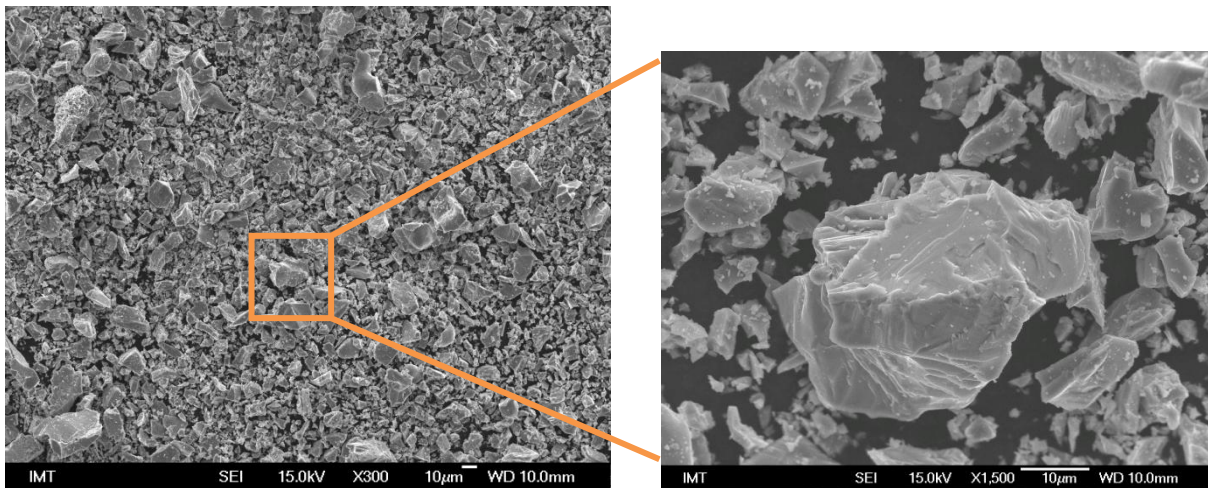
5.1.2.1 TiH₂

Prav tako kot oba osnovna kovinska prahova, ima tudi prah TiH₂ določeno afiniteto do kisika, zato sem na površini prašnih delcev z XPS ugotovila oksidno plast, debeline okoli 10–20 nm, odvisno od velikosti prašnih delcev.

Z lasersko granulometrijo (slika 21) sem ugotovila povprečno velikost prašnih delcev, ki je bila 14 μm in je nekajkrat manjša od velikosti delcev kovinskega prahu. Iz SEM/SE posnetkov (slika 22) se vidi, da je morfologija TiH₂ prahu popolnoma drugačna od plinsko atomiziranih kovinskih prahov in je nepravilne poligonalne oblike z ravnimi cepilnimi ploskvami, kar potrjuje da je bil prah izdelan z drobljenjem in mletjem. Nasipna gostota prahu je 1,34 g/cm³, stresana gostota pa je 1,61 g/cm³. Tekočnosti prahu nisem ugotavljala, ker prah ni sipek.

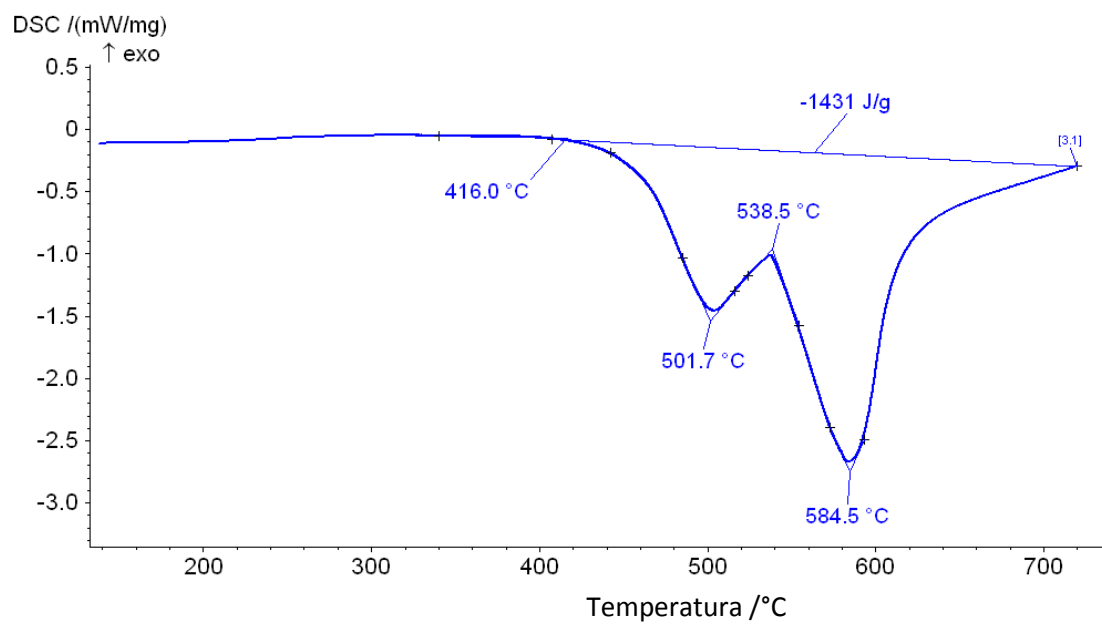


Slika 21: Granulometrija delcev prahu TiH₂.

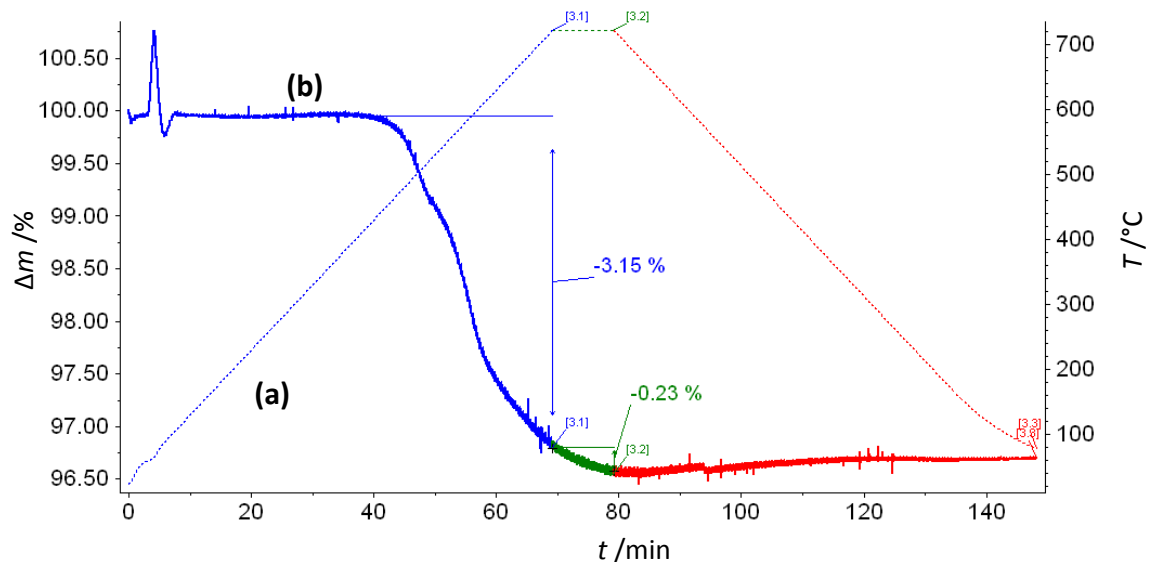


Slika 22: SE–posnetek delcev prahu TiH_2 , povečava 300 x (levo) in 2500 x (desno).

DTA/TG



Slika 23: Segrevalna DSC–krivulja TiH_2 v argonovi atmosferi pri hitrosti segrevanja 10 °C/min do temperature 720 °C .

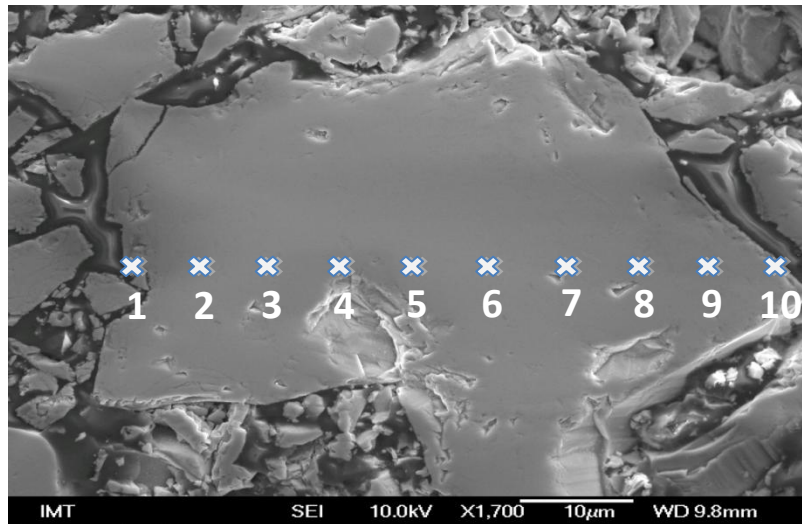


Slika 24: TG-krivulja za TiH_2 pri segrevanju do temperature $720\text{ }^\circ\text{C}$ in ohlajanju v atmosferi argona s hitrostjo $10\text{ }^\circ\text{C/min}$; (a) segrevalno-ohlajevalna krivulja, (b) TG-krivulja.

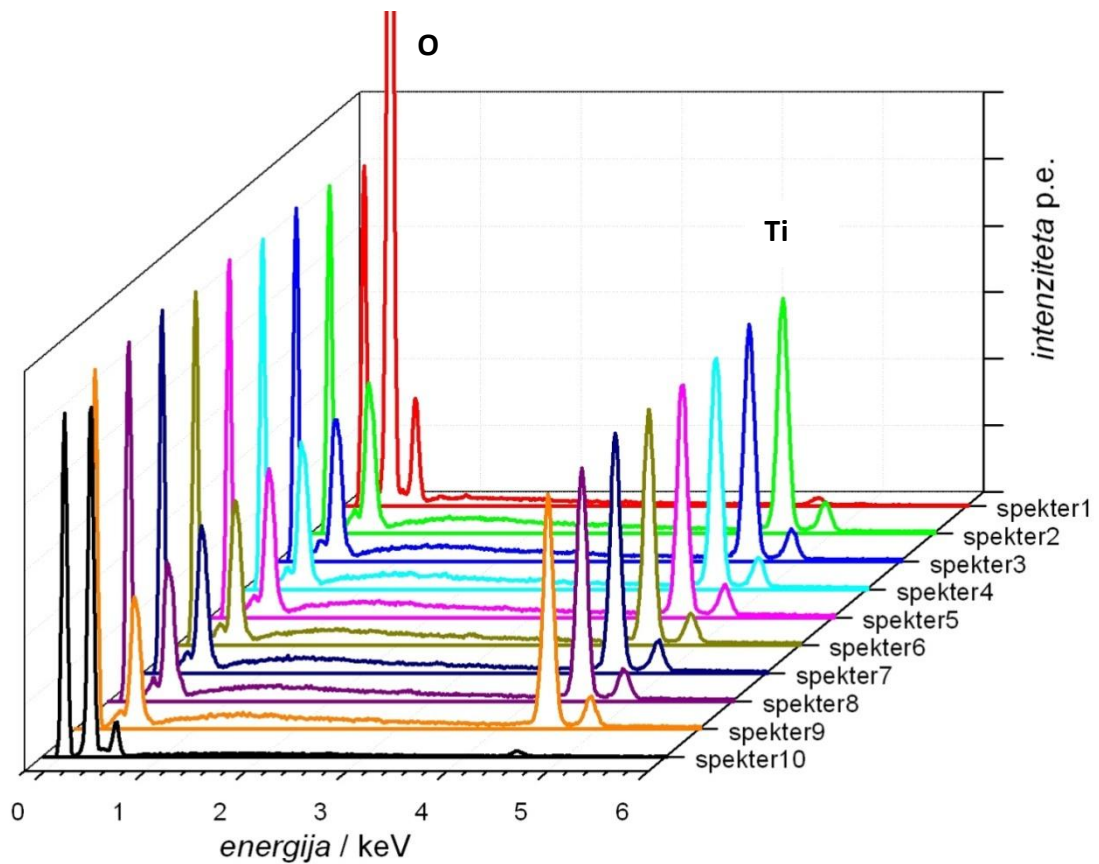
DSC-krivulja (slika 23) kaže začetek razpada TiH_2 pri $416\text{ }^\circ\text{C}$. Dvojni negativni vrh na krivulji kaže, da pri razpadu potekata dve endotermni reakciji, prva pri $500\text{ }^\circ\text{C}$ in druga pri $585\text{ }^\circ\text{C}$. Rezultati mojih analiz se ujemajo z rezultati razpada TiH_2 iz literature [45, 52]. Do zmanjšanja mase pride pri $416\text{ }^\circ\text{C}$ in ta se zmanjšuje vse do $720\text{ }^\circ\text{C}$, kar nam ponazarja TG-krivulja na sliki 24. Med segrevanjem do $720\text{ }^\circ\text{C}$ se masa zmanjša za $3,15\text{ mas. \%}$. Pri držanju TiH_2 10 min na $720\text{ }^\circ\text{C}$ se masa zmanjša še za $0,23\text{ mas. \%}$, skupaj torej $3,38\text{ mas. \%}$. V literaturi [48] sem zasledila TG-analizo do $920\text{ }^\circ\text{C}$, kjer je bila skupna izguba mase $3,78\text{ mas. \%}$. Iz tega lahko sklepam, da se večino plina razvije pri temperaturi pod $720\text{ }^\circ\text{C}$. Primerjala sem rezultate zmanjšanja mase pri TG-analizi in izračunane izgube mase ob predpostavki, da se je ves vodik v titanu razvil v plin. Rezultati primerjave eksperimentalno dobljenih rezultatov in izračunanih vrednosti so $3,38\text{ mas. \%}$ in $4,04\text{ mas. \%}$. Razliko v zmanjšanju mase lahko pripišem nepopolnemu razvoju vodika in ugotovitvi, da je na površini delcev prahu TiH_2 tudi delež kisika, ki tvori oksidno plast in s tem zmanjšuje delež vodika na površini titanovega delca.

Z analizo SEM/EDS sem naredila točkovno linijsko analizo porazdelitve oksida na prečnem prerezu zrna prahu TiH_2 (slika 25). Z EDS-analizo sem lahko ugotovila le titan in kisik (slike 26), medtem ko je vodik izven dosega detekcije, ker je prelahak element in ga ni možno vzbuditi zaradi premajhnega števila elektronov. Rezultati analiz so pokazali, da je na površini

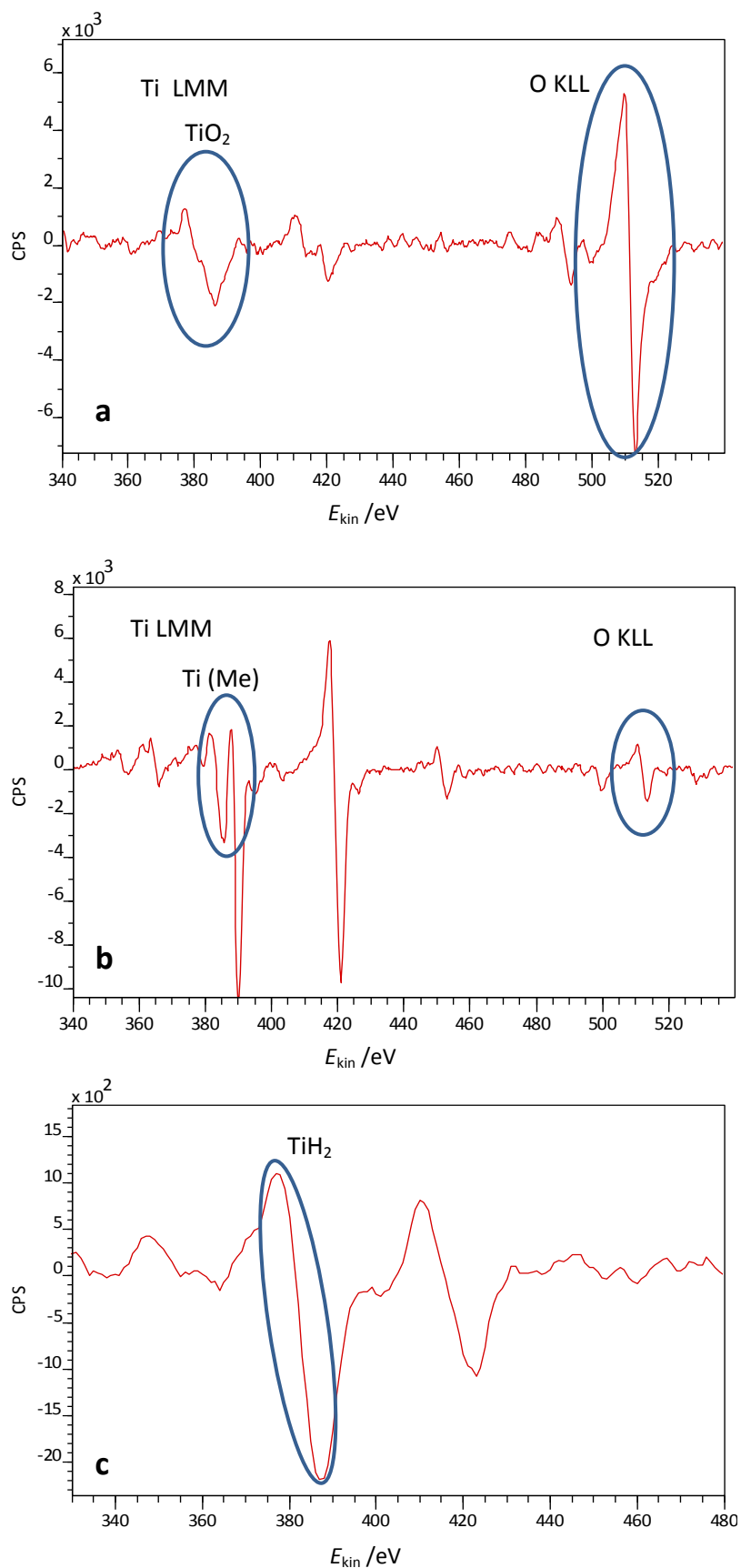
zrna prahu prisoten kisik (točka 1 (19,7 mas. % O) in točka 10 (29,7 mas. % O)), medtem ko se po celotni površini prečno prerezanega zrna ni zaznalo nobenega drugega elementa razen Ti.



Slika 25: SE–posnetek mest točkovne linijske EDS–analize prereza delca prahu TiH₂, povečava 1700 x.



Slika 26: Spektri EDS točkovne linijske analize preseka delca prahu TiH₂.



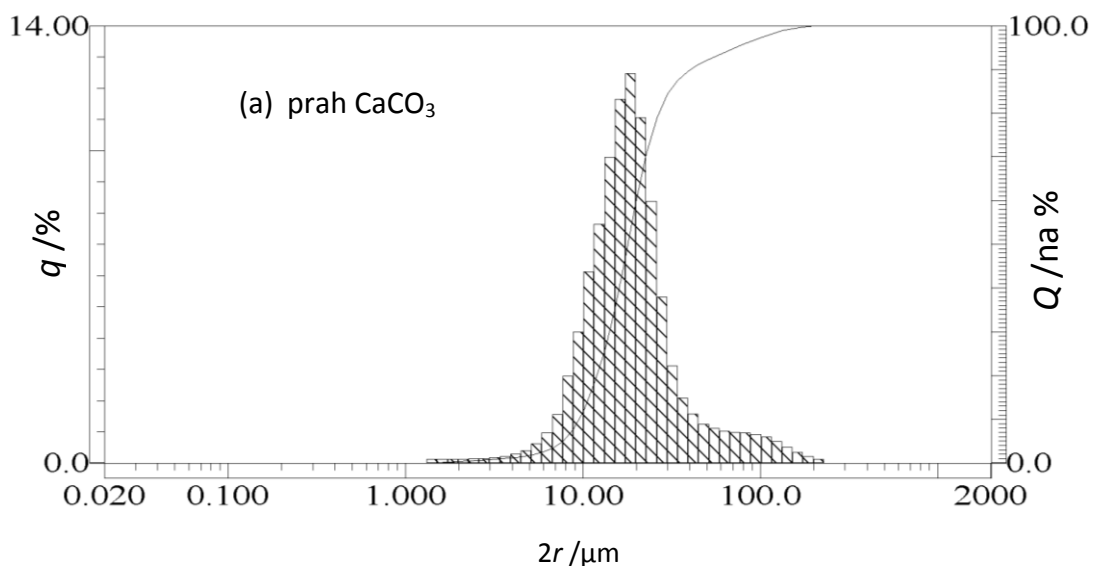
Slika 27: Diferencirani AES–spektri Ti–območja; (a) po kratkem času jedkanja, (b) čas jedkanja 2400 s, (c) čas jedkanja 6000 s.

Diferenciran spekter AES ima glede na literaturo [46, 93, 94] tipični karakteristični Ti–vrh pri kinetični energiji okoli 385 eV in majhen hidridni–vrh pri okoli 443 eV [46, 75, 95]. Karakteristični vrh AES za TiH_2 ima drugačno obliko vrha. S tem lahko z AES–analizo, ne le ugotovljamo elementno sestavo vzorca, ampak s tipičnimi karakterističnimi vrhovi ugotovimo tudi, za katero spojino določenega elementa gre. Oblike vrhov za Ti, TiO_2 in TiH_2 so namreč specifični za vsako spojino.

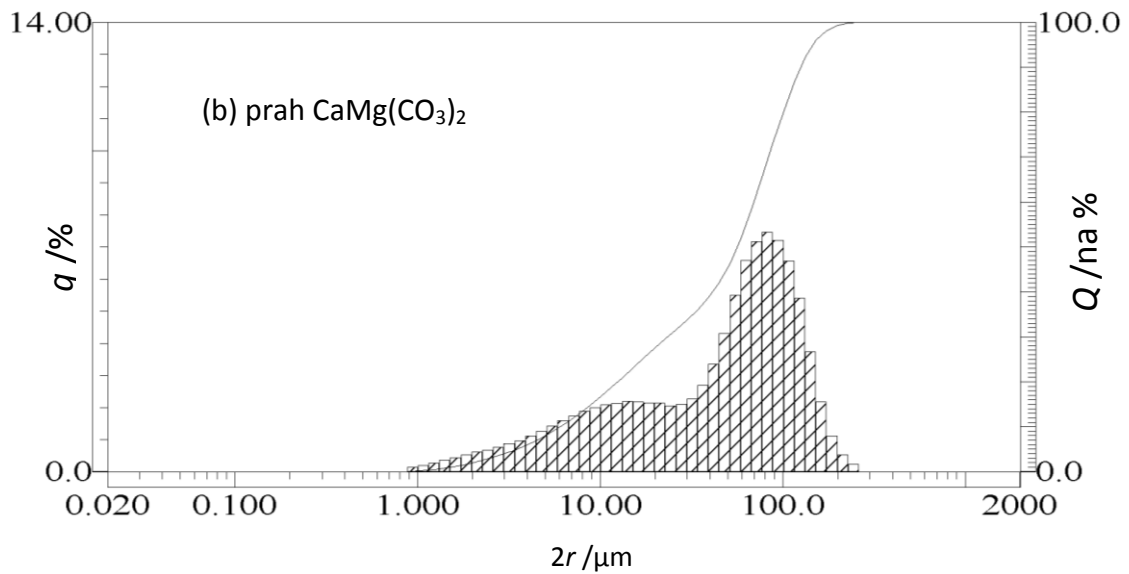
Na sliki 27 (a) je diferenciran AES–spekter prahu TiH_2 , kjer je pri okoli 510 eV vrh O, vrh Ti pa je pri okoli 385 eV. To kaže na prisotnost TiO_2 na površini TiH_2 prahu. Po 2400 s jedkanja se vrh pri 510 eV hitro zmanjšuje, medtem ko se vrh pri 385 eV povečuje (slika 27 (b)), kar kaže na oksidno plast, ki je le na površini TiH_2 prahu. Po daljšem času jedkanja se vrh pri 385 eV poveča, ker je to karakteristični vrh Ti (kovina), vrh O pa izginja. Z nadaljevanjem jedkanja karakteristični vrh Ti spremeni obliko in intenziteto. Vrh Ti po 6000 s jedkanja izgine (slika 27 (c)), dodatni vrh za vodik pa se skupaj s Ti pojavi pri okoli 411 eV. Še ena specifična oblika, ki kaže na TiH_2 , je vrh pri 411 eV, kjer je intenziteta vrha precej manjša kot pri spektrih na slikah (a) in (b).

5.1.2.2 CaCO_3 in $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

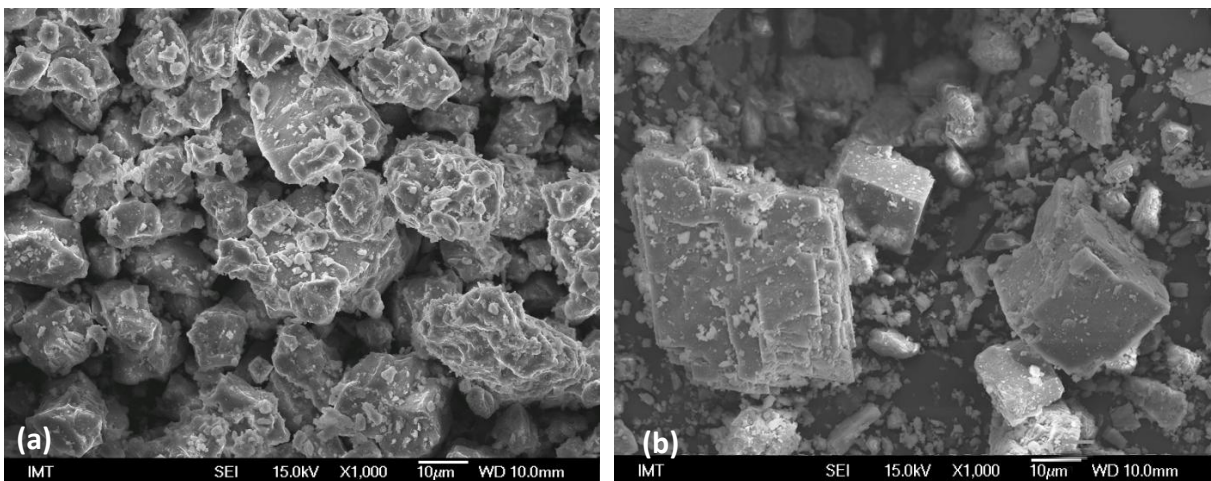
Oba prahova penilnega sredstva, ki delujeta na principu razvoja plina CO_2 kot penilnega medija, sem enako okarakterizirali kot penilo TiH_2 , kjer je penilni medij vodik (H_2). Laserska granulometrija (slika 28) je pokazala, da je povprečna velikost prahu kalcita $18 \mu\text{m}$, največji delež delcev pa je velikosti med $15 \mu\text{m}$ in $24 \mu\text{m}$. Povprečna velikost dolomitnega prahu je $60 \mu\text{m}$. Iz SEM/SE–posnetkih (slika 29) je vidna morfologija obeh prahov, ki je med seboj zelo podobna, kar smo lahko pričakovali, saj sta bila oba prahova pripravljena z drobljenjem in mletjem minerala. Delci prahov so nepravilne poligonalne oblike in imajo veliko število ravnih ploskev.



Slika 28a: Granulometrija prahu – porazdelitev velikosti delcev kalcita.

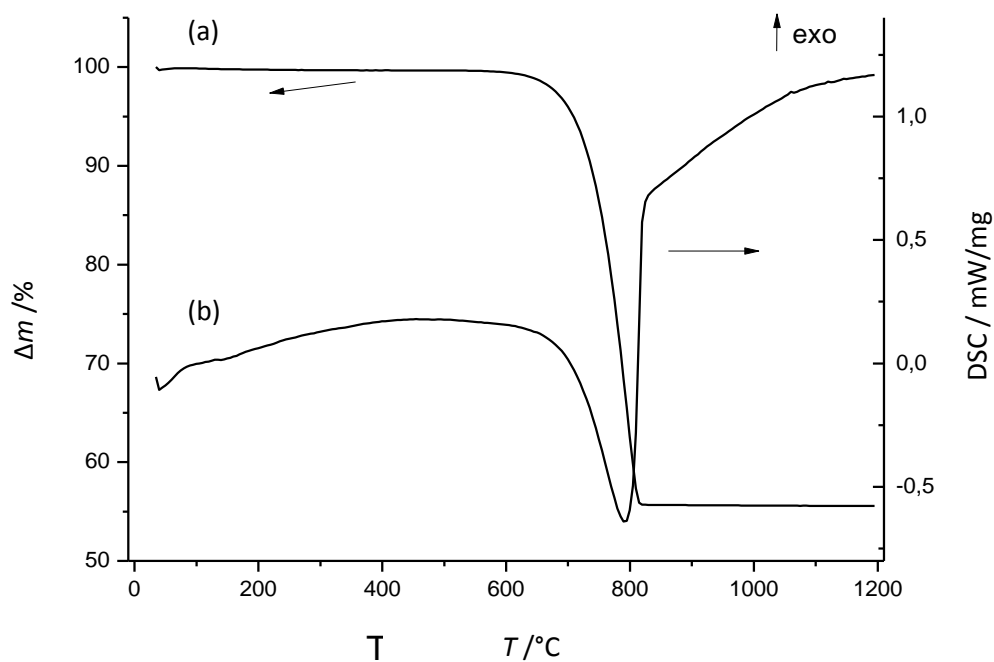


Slika 28b: Granulometrija prahu – porazdelitev velikosti delcev dolomita.

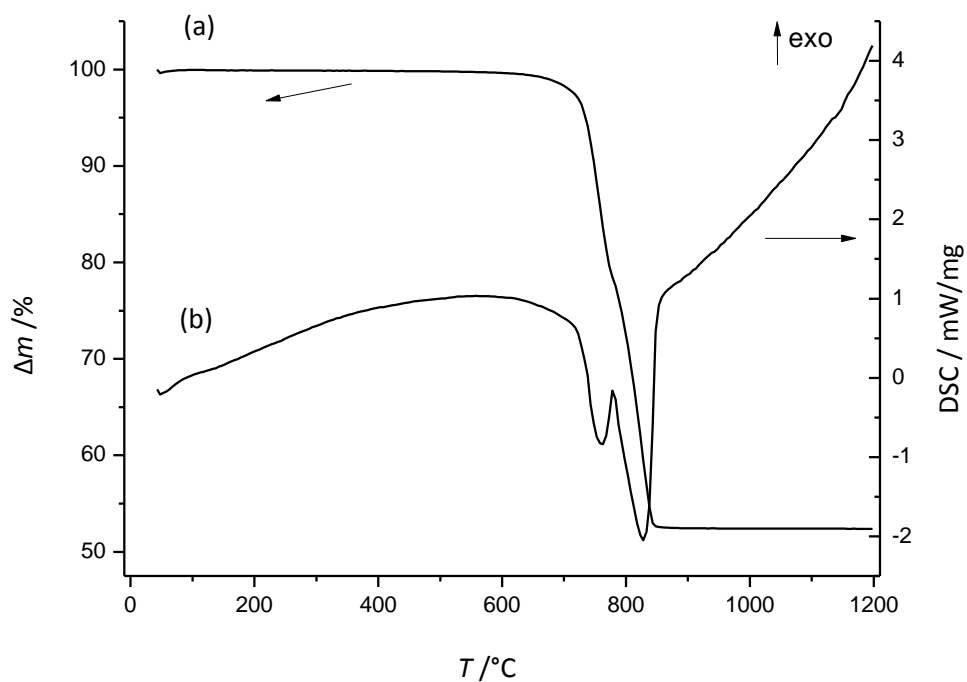


Slika 29: SE–slika (a) kalcita in (b) dolomita, povečava 1000 x.

Nasipna gostota kalcita (CaCO_3) je $1,02 \text{ g/cm}^3$, dolomita pa $1,37 \text{ g/cm}^3$. Stresani gostoti obeh prahov sta $1,32 \text{ g/cm}^3$ za kalcit in $1,73 \text{ g/cm}^3$ za dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Tekočnosti obeh prahov nismo mogli izmeriti, ker prahova nista sipka. Oba prahova se med seboj razlikujeta predvsem po povprečni velikosti in zato tudi nasipni in stresani gostoti. Dolomitni prah je po velikost delcev in gostoti zelo podoben prahu TiH_2 .



Slika 30: DSC–krivulja in TG krivulja za kalcit, (a) krivulja TG, (b) krivulja DSC.



Slika 31: DSC–krivulja in TG–krivulja za dolomit, (a) krivulja TG, (b) krivulja DSC.

Rezultati in razprava

Iz rezultatov DTA/TG–analiz (slika 30) se vidi, da se iz penilnega sredstva CaCO_3 pri temperaturi $680\text{ }^\circ\text{C}$ začne sproščati CO_2 in se do temperature $820\text{ }^\circ\text{C}$ že ves sprosti. Penilno sredstvo $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ začne razpadati pri nekoliko višji temperaturi in iz segrevalne krivulje na diagramu (slika 31) se vidi, da poteka razpad v dveh stopnjah; prvi vrh razpada nastopi pri $770\text{ }^\circ\text{C}$, drugi vrh pa pri $830\text{ }^\circ\text{C}$. Plin se začne sproščati pri temperaturi $720\text{ }^\circ\text{C}$ in se ves sprosti do $850\text{ }^\circ\text{C}$.

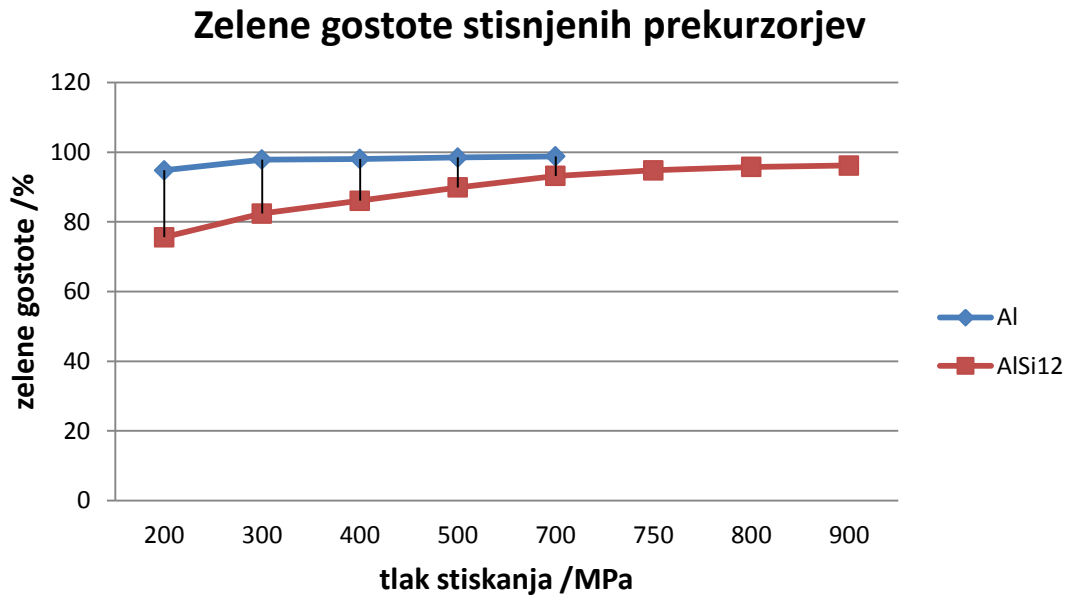
5.2 Prekurzorji

5.2.1 Prekurzorji s TiH₂ penilom

Prekurzorje sem naredila iz različnih mešanic osnovnega kovinskega materiala in z različnimi dodatki penilnih sredstev, ter jih različno kompaktirala. Prekurzorji iz aluminijevega prahu in TiH₂ sem dvostransko hladno stisnila s tlakom od 200 MPa do 900 MPa. Na enak način sem pripravila prekurzorje iz prahu zlitine AlSi12 in TiH₂, le da je bil tlak stiskanja od 200 MPa do 900 MPa za valje z maso 10 g in premerom valja 24 mm ter od 900 MPa do 1300 MPa za valje z maso 3 g in premerom 10 mm. Prekurzorje AlSi12 z manjšim premerom sem stisnila zaradi možne uporabe večjega tlaka, ki je potreben za doseganje večjih zelenih gostot. Gostote, ki sem jih izračunala iz izmerjenih podatkov so predstavljene v razpredelnici 1.

Razpredelnica 1: Zelene gostote prekurzorjev v odvisnosti od tlaka stiskanja in vrste prahu

Tlak stiskanja / MPa	Premer valja / mm	Zelene gostote prekurzorjev / %	
		Al + 1 mas. % TiH ₂	AlSi12 + 1 mas. % TiH ₂
200	24	94.8	75.6
300	24	97.9	82.4
400	24	98.1	86.1
500	24	98.5	89.9
700	24 in 10	98.8	93.2
750	24	/	94.8
800	24	/	95.8
900	24 in 10	99.1	96.2
1200	10	/	98.6
1300	10	/	99.1



Slika 32: Diagram zelenih gostot stisnjenih prekurzorjev v obliki valjev premera 24 mm iz Al in AlSi12 v odvisnosti od sile stiskanja, iz katere je jasno vidno, da je stisljivost prahu Al precej boljša od stisljivosti prahu zlitine AlSi12.

Iz dobljenih zelenih gostot lahko vidimo, da pri prekurzorjih iz aluminijevega prahu že pri uporabi tlaka 400 MPa za stiskanje dosegamo zelo velike zelene gostote (nad 98 %), medtem ko pri prekurzorjih iz AlSi12 prahu niti pri uporabi tlaka stiskanja 900 MPa zelena gostota prekurzorja ne doseže več kot 96 %. Aluminijev prah je bolje plastično preoblikovalen in se že pri manjši uporabi tlaka stiskanja bolje deformira. Prah zlitine AlSi12 je slabše stisljiv, zato je potrebna uporaba večjega tlaka za doseganje večjih zelenih gostot stisnjencev. Slabšo stisljivost lahko pripišemo predvsem razliki v trdoti osnovnega materialov, saj je po Vickersu (HV 0,3) izmerjena trdota za Al 22 HV in za AlSi12 75 HV.

Velika zelena gostota je nujno potrebna, da se razvijajoči plin iz penilnega sredstva zaradi toplotne obdelave prekurzorja zadrži v osnovnem materialu in s tem povzroči penjenje materiala. Da bi dosegla večjo zeleno gostoto ob enaki moči stiskalnice, sem zmanjšala premer valja prekurzorja s premera 24 mm na 10 mm in uporabila tlak stiskanja od 900 MPa do 1300 MPa. Šele pri uporabi tako velikega tlaka stiskanja sem se približala zeleni gostoti 99 % tudi za prah zlitine AlSi12.

Rezultati in razprava

Pri vzorcih, ki sem jih vroče iztiskovala sem dobila zelene gostote okoli 99 %. Aluminijev prah je bil iztisnjen s tlakom 900 MPa, prah zlitine AlSi12 pa s tlakom 1300 MPa. Predhodno sem mešanico prahov segrela pri 400 °C in pri temperaturi zadržala 15 min. V razpredelnici 2 so rezultati zelenih gostot prekurzorjev narejenih z različnimi penilnimi sredstvi in iz aluminijevega prahu ter prahu zlitine AlSi12.

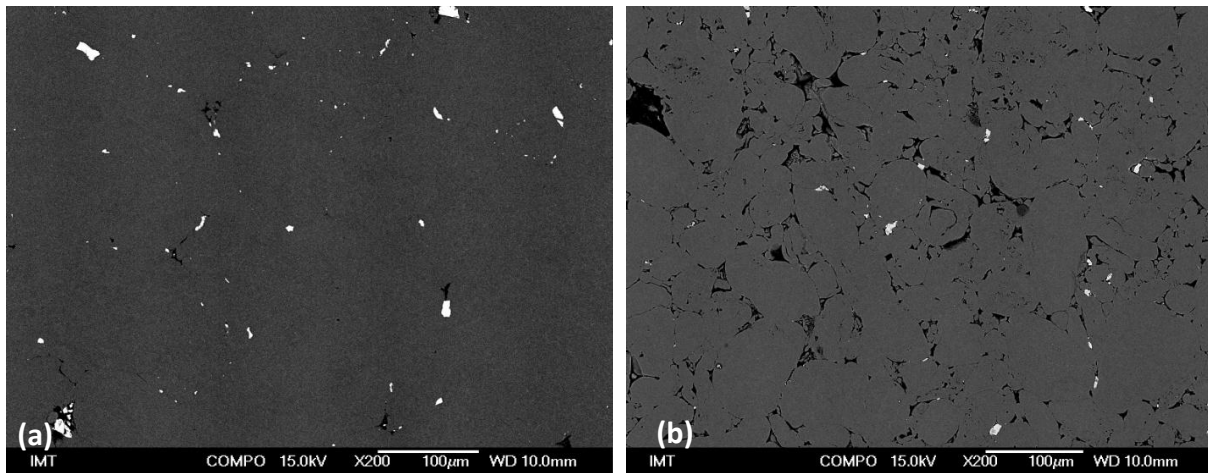
Razpredelnica 2: Zelene gostote iztisnjenih prekurzorjev

Zelene gostote iztisnjenih prekurzorjev / %		
Penilno sredstvo	Al (iztisnjeno s tlakom 900 MPa)	AlSi12 (iztisnjeno s tlakom 1300 MPa)
0,5 mas. % TiH ₂	98,5	99
1 mas. % TiH ₂	99	98,5
3 mas. % CaCO ₃	98	98,2
3 mas. % CaMg(CO ₃) ₂	99,7	99,2
5 mas. % CaMg(CO ₃) ₂	99,5	99,3

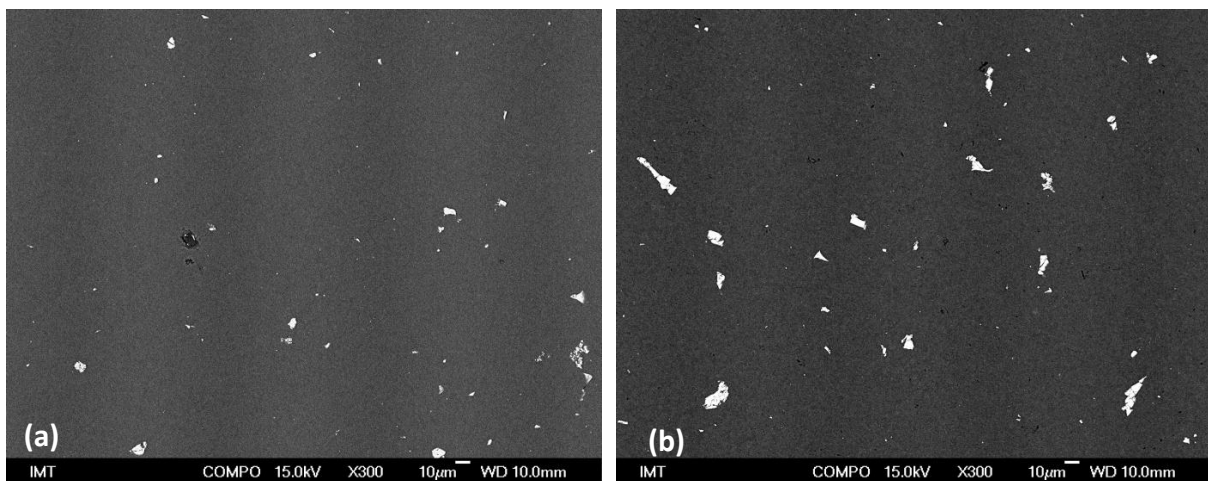
Iz rezultatov zelenih gostot lahko vidim, da pri obeh vrstah prekurzorjev, iz Al in AlSi12 prahov, z različnimi deleži dodatkov različnih penil, pri vročem iztiskavanju dobim zelene gostote okoli 99 %, s tem da je za iztiskavanje aluminijevega prahu potreben manjši tlak. Nekoliko večje gostote dosežem pri obeh prekurzorjih z dolomitom, manjše gostote pa dosežem pri kalcitu. Bistvenih razlik med Al in AlSi12 prahom pri vročem iztiskavanju ni bilo zaslediti.

SEM

Naredila sem SEM/BE–posnetke prekurzorjev, na katerih se vidi, kako je po materialu razporejeno penilno sredstvo in razporejena poroznost, ki je ostala v materialu po stiskanju. Že na posnetkih se vidi, da je poroznost prekurzorjev pri uporabi enakih tlakov stiskanja pri prahu AlSi12 mnogo večja kot pri prahu tehnično čistega aluminija. Na slikah 33 in 34, a in b sem primerjala delež zaostale poroznosti pri prekurzorjih z enakim deležem enakega penila, stisnjenih z enakim tlakom stiskanja.



Slika 33: SEM/BE–posnetki (povečava 200 x) prekurzorjev iz Al + TiH₂ in prekurzorjev iz AlSi12 + TiH₂; prekurzorji, obojestransko stisnjeni s 400 MPa, (a) Al prekurzor iz Al prahu čistote 99,7 % z zeleno gostoto 98,1 %, (b) prekurzor iz AlSi12 z zeleno gostoto 86,1 %. BE–posnetki – svetla mesta so titanovi delci, temna mesta so poroznost.



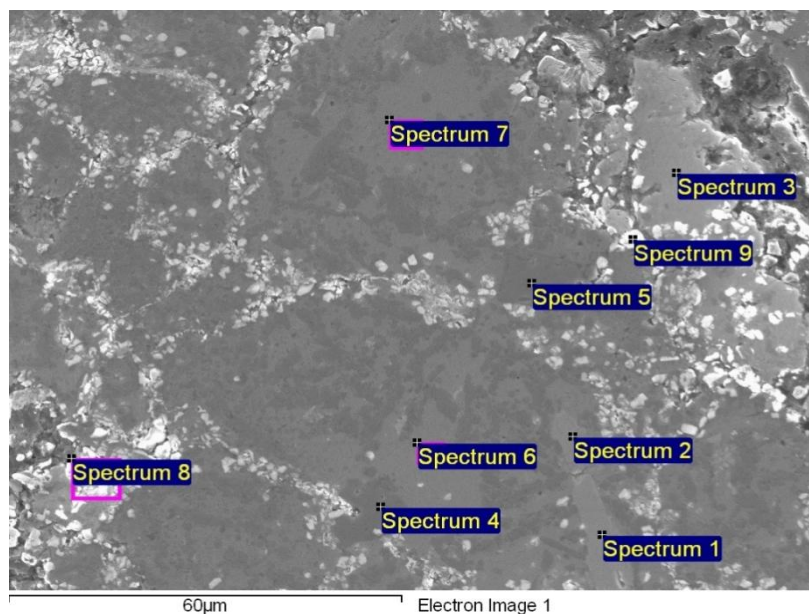
Slika 34: SEM/BE–posnetka (povečava 200 x) iztisnjenih prekurzorjev iz Al in AlSi12 z dodatkom TiH₂, (a) Al prekurzor z zeleno gostoto 99 %, (b) prekurzor iz AlSi12 z zeleno gostoto 98,5 %. BE–posnetki – svetla mesta so titanovi delci, temna mesta so poroznost.

Z EDS–analizo sem ugotovila razporejenost penilnega sredstva v prekurzorju. Na BE–posnetkih so svetla mesta Ti (TiH₂) in temna mesta pore, ki so ostale v prekurzorju po stiskanju.

Talilna mikroskopija (TM) – predpriprava ugotavljanja T ekspanzije

S talilnim mikroskopom (TM) sem ugotavljala temperaturo, pri kateri se je začel v prekurzorju razvijati plin, kar se je pokazalo kot sprememba velikosti in oblike opazovanega prekurzorja. Pri prekurzorjih iz aluminija z 1 mas. % TiH_2 , dvostransko hladno stisnjene s tlakom 400 MPa, je do prvih sprememb velikosti prišlo pri 580 °C. Z zviševanjem temperature je vzorec naraščal, pri določeni temperaturi (710 °C) pa se je sesedel predvidoma, ker se je začel nataljevati. Iz zaporedja slik (slike 37–42) se vidi, kako se spreminja vzorec pri določenih temperaturah. Enako sem naredili s prekurzorjem iz prahu zlitine AlSi12 in 1 mas. % TiH_2 pripravljenega v enakih razmerah. Za primerjavo sem naredila še preizkuse s prekurzorji hladno dvostransko stisnjenimi s tlakom 900 MPa in iztisnjene prekurzorje, vse z enakim deležem istega penilnega sredstva.

Na sliki 35 je SE–posnetek prekurzorja iz segrevalnega mikroskopa, kjer sem naredila EDS–analizo (označena analizirana mesta). V razpredelnici 3 so rezultati EDS–analize.

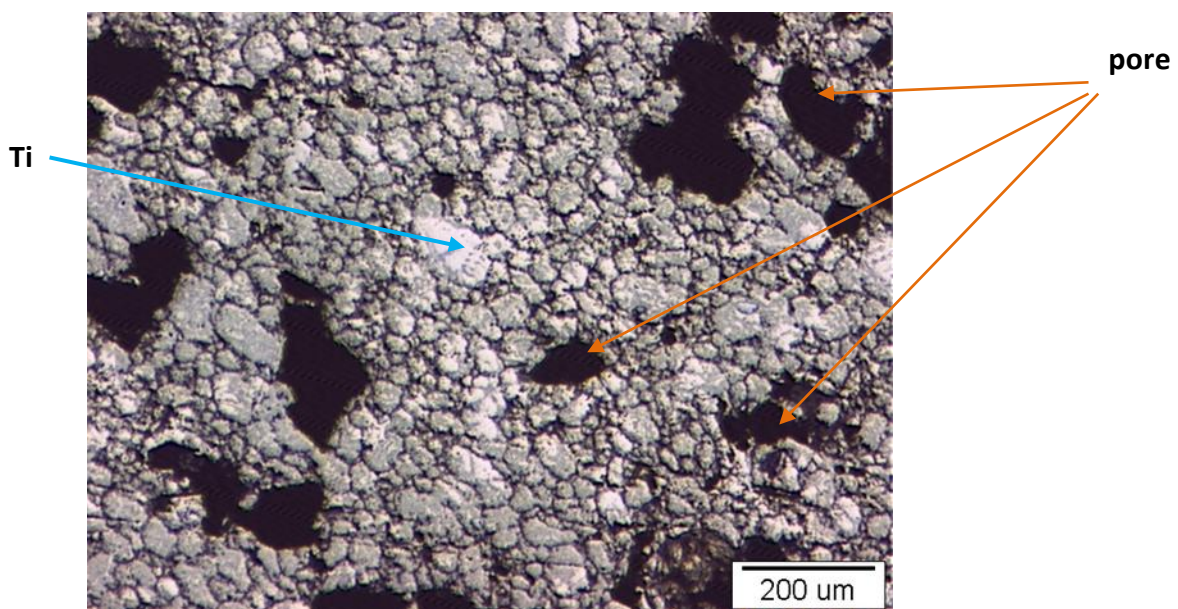


Slika 35: SE–posnetek prekurzorja iz AlSi12, segretega v talilnem mikroskopu do 840 °C, in označena analizirana mesta EDS–analize, povečava 3000 x.

Razpredelnica 3: Rezultati točkovne EDS–analize vzorca iz AlSi12 + 1 mas. % TiH₂ iz talilnega mikroskopa

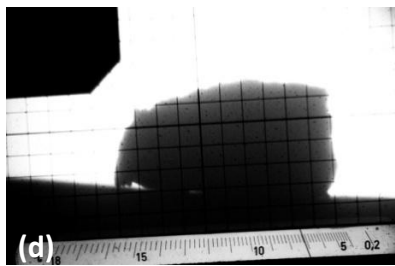
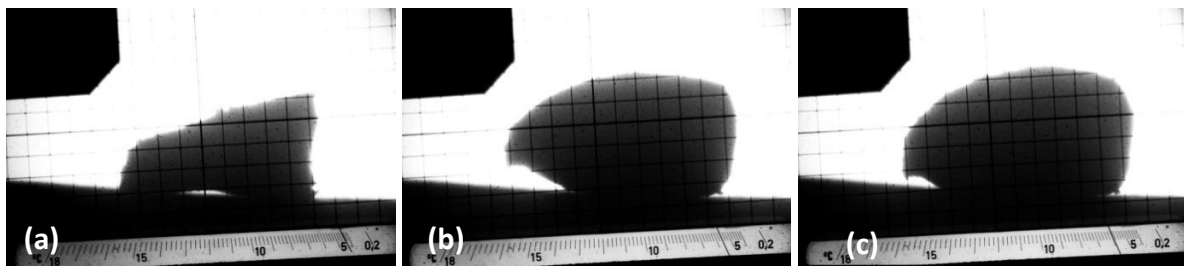
Analizirana mesta	O / mas. %	Al / mas. %	Si / mas. %	Ti / mas. %
Spectrum 1	/	59,5	15,0	25,5
Spectrum 2	/	58,8	16,5	24,7
Spectrum 3	/	96,9	3,1	/
Spectrum 4	/	1,9	98,1	/
Spectrum 5	/	1,8	98,2	/
Spectrum 6	/	96,1	3,9	/
Spectrum 7	/	96,9	3,1	/
Spectrum 8	59,1	35,0	2,5	3,4
Spectrum 9	65,9	33,70	0,4	/

EDS–analiza je pokazala, da so svetla mesta na sliki (spekter 8 in 9) bogata s kisikom, ker se je, zaradi zraka v peči aluminij med nataljevanjem zaradi velike afinitete do kisika, oksidiral. Na spektru 1 in 2 je analiziran titanov vključek, ki je v vzorcu ostal iz penilnega sredstva, TiH₂, ko je vodik zaradi visokih temperatur izhajal iz vzorca. Analizirana mesta od 3 do 7 se na sliki razlikujejo po temnejšem in svetlejšem odtenku, kjer sem z EDS–analizo ugotovila, da so svetlejša mesta bogata z aluminijem (spekter 3, 6 in 7), kjer je aluminija okoli 96 %, temnejša mesta pa s silicijem (spekter 4 in 5), kjer je silicija okoli 96 %.

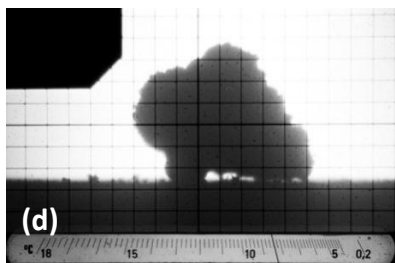
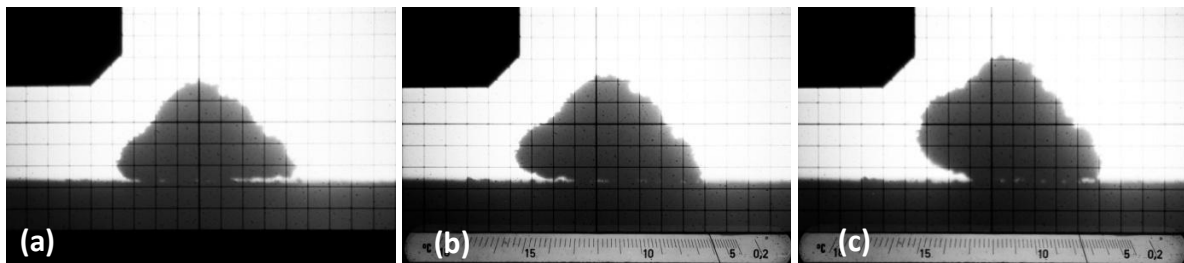


Slika 36: Posnetek prekurzorja iz AlSi12 po opazovanju v talilnem mikroskopu, posneto s svetlobnim mikroskopom, povečava 200 x.

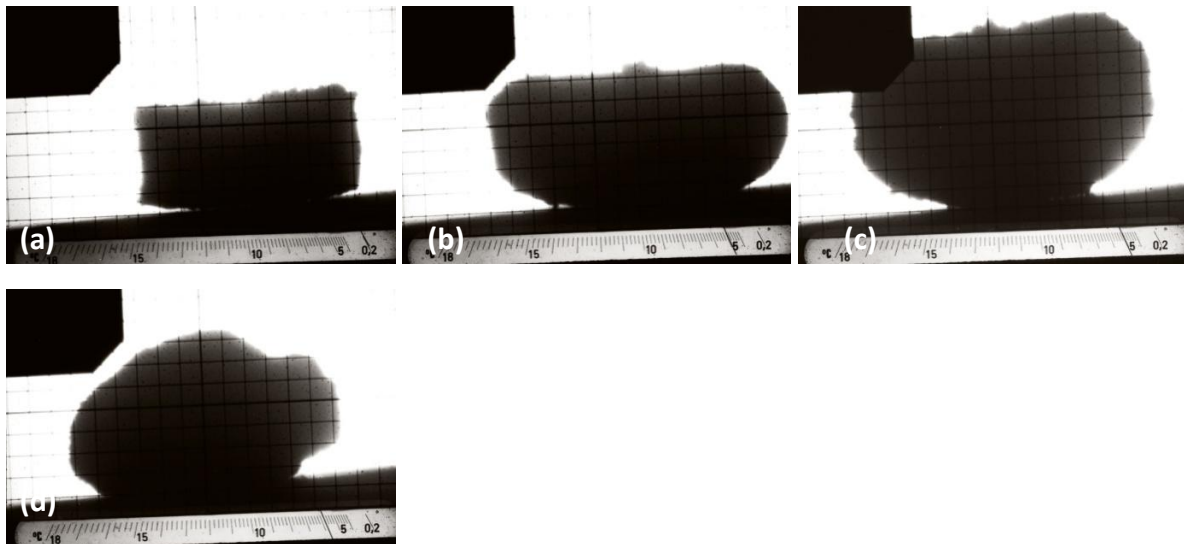
Na makro posnetku (LM) vzorca iz talilnega mikroskopa se vidi, da je material precej porozen. Ker je bil vzorec segrevan počasi do 840 °C in nato tudi počasi ohlajen, se plin, ki se je med segrevanjem sproščal, ni mogel ujeti in zadržati v materialu, zato vzorec iz talilnega mikroskopa ni bil spenjen.



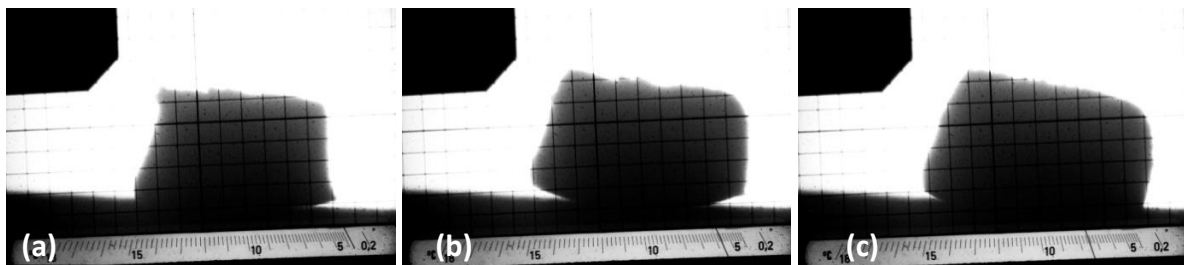
Slika 37: Talilna mikroskopija – sprememba velikosti prekurzorja iz Al + 1 mas. % TiH₂, stisnjeno s tlakom 400 MPa v odvisnosti od temperature; (a) 430 °C, še nobenih sprememb velikosti, (b) 580 °C, prve spremembe, (c) 600 °C, vzorec dosegel največjo velikost, (d) 610 °C, vzorec se je začel sesedati.



Slika 38: Talilna mikroskopija – sprememba velikosti prekurzorja iz AlSi12 + 1 mas. % TiH₂, stisnjeno s tlakom 400 MPa v odvisnosti od temperature; (a) sobna temperatura, (b) 600 °C, opažene prve spremembe, (c) 750 °C, vzorec dosegel največjo velikost, ki je posledica premika vzorca zaradi nataljevanja, (d) 840 °C, vzorec se je vidno natalil, ni bistvene spremembe velikosti.

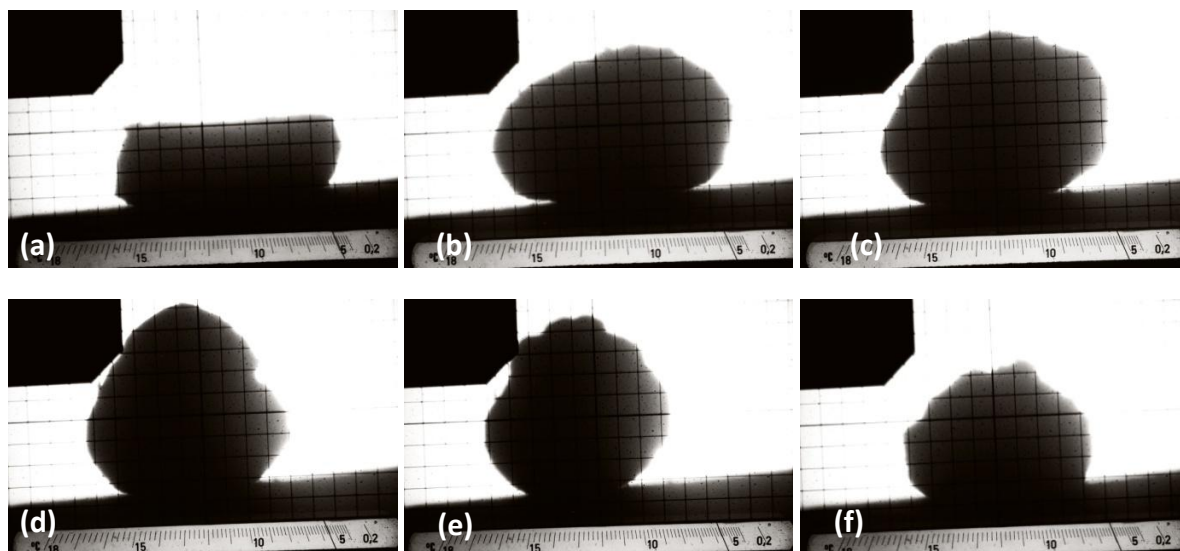


Slika 39: Talilna mikroskopija – sprememba v velikosti prekursorja iz Al + 1 mas. % TiH₂, stisnjeno s tlakom 900 MPa v odvisnosti od temperature; (a) sobna temperatura, (b) 500 °C, prve spremembe, (c) 520 °C, vzorec dosegel največjo velikost v zelo kratkem času, (d) 600 °C, vzorec se je začel sesedati.

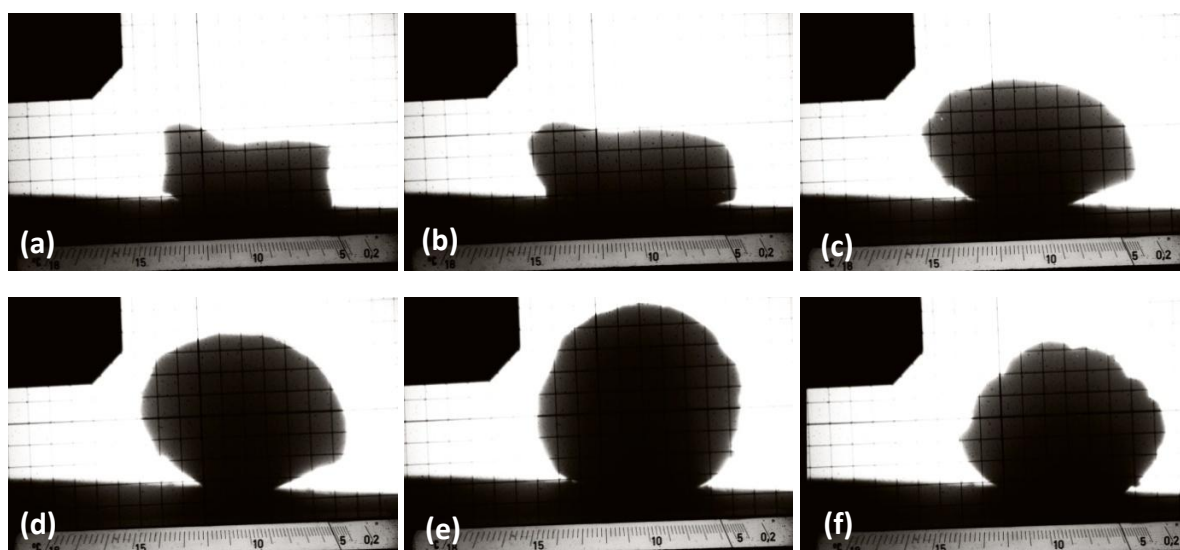


Slika 40: Talilna mikroskopija – sprememba velikosti prekursorja iz AlSi12 + 1 mas. % TiH₂, stisnjeno s tlakom 900 MPa v odvisnosti od temperature; (a) 400 °C, še nobenih sprememb velikosti, (b) 580 °C, prve spremembe, ki niso velike, (c) 750 °C, vzorec dosegel največjo velikost in se ob še višji temperaturi ni sesedel, začel se je nataljevati.

Rezultati in razprava



Slika 41: Talilna mikroskopija – sprememba velikosti prekursorja iz Al + 1 mas. % TiH_2 , iztisnjen, v odvisnosti od temperature; (a) 480 °C, še nobenih sprememb velikosti, (b) 520 °C, prve spremembe, (c) 530 °C, vzorec narašča hitro z dviganjem temperature, (d) 560 °C, vzorec spremenil obliko, (e) 580 °C, vzorec se je začel malo sesedati, (f) 600 °C, vzorec se sesede, vendar obdrži obliko hlebčka.



Slika 42: Talilna mikroskopija – sprememba velikosti prekursorja iz AlSi12 + 1 mas. % TiH_2 , iztisnjen v odvisnosti od temperature; (a) 420 °C, še nobenih sprememb velikosti, (b) 500 °C, prve spremembe, (c) 520 °C, vzorec začne hitro naraščati, (d) 520 °C, vzorec zelo hitro narašča, (e) 580 °C, vzorec doseže največjo velikost, (f) 600 °C, vzorec se sesede, vendar obdrži obliko hlebčka.

Iz posnetkov iz talilnega mikroskopa se lepo vidijo spremembe v vzorcu, ki nastanejo zaradi poviševanja temperature. Opazi se, da so se vzorci, ki sem jih v mikroskop vložila pri že povišani temperaturi, lepše in hitreje povečali kot vzorci, ki sem jih vložila v peč pri sobni temperaturi. Peč je potrebovala, da je dosegla temperaturo 500 °C, kjer sem zaznala prve spremembe vzorcev, približno 70 min. Ker se že pri temperaturi okoli 400 °C začne sproščati plin iz TiH_2 , na začetku sproščeni plin uspe pobegniti iz stisnjene osnove še predno se delci osnovnega prahu uspejo povezati med seboj in s tem narediti pregrado za izhajajoči plin. Če pa je prekursor vložen v talilni mikroskop pri že visoki temperaturi, se zrna prahu osnovnega materiala začnejo predvsem na površini prej povezovati in s tem omogočijo, da več sproščenega plina ostane ujetega v materialu. Kot bo kasneje pokazano, se temperatura penjenja v talilnem mikroskopu ne ujema popolnoma s temperaturo penjenja, pri kateri so najlepše nastajale stabilne aluminijeve pene v laboratorijski retortni peči. En od razlogov za odstopanja je v velikosti prekursorjev, saj je vzorec v talilnem mikroskopu bistveno manjši in zaradi tega prej pride do povezovanja zrn osnovnega materiala med seboj.

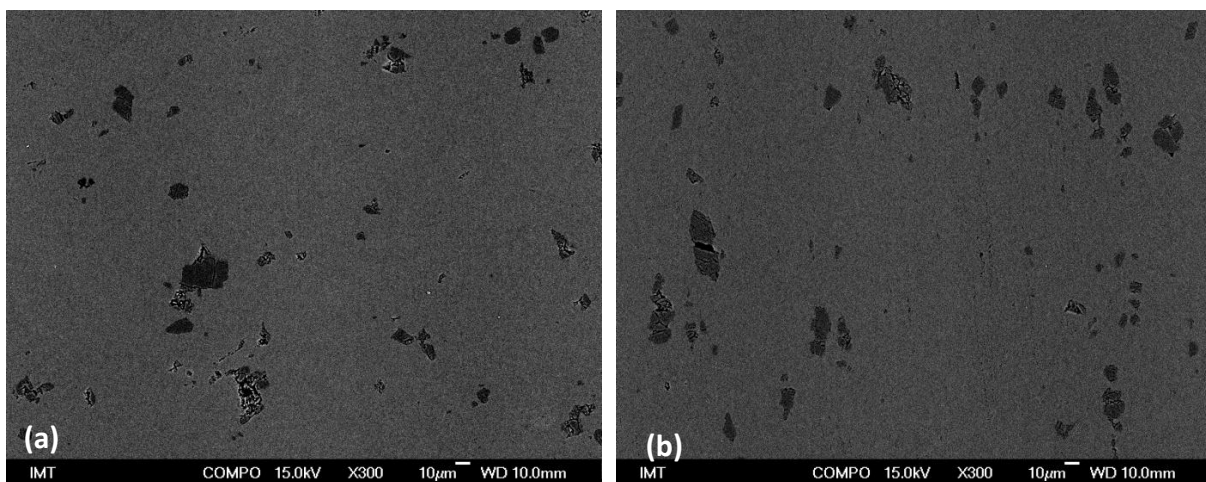
Do razlike spremembe velikosti vzorcev je prišlo tudi med samimi vzorci, ki so imeli sicer enako kemijsko sestavo, vendar so bili različno stisnjeni. Vzorcem, ki so bili dvostransko hladno stisnjeni, se je manj intenzivno povečala prostornina, medtem ko so se vzorci, ki so bili vroče iztisnjeni hitreje in bolj intenzivno spenili.

Talilna mikroskopija je pokazala, da je s temi poskusi mogoče predvideti, kateri prekursorji se bodo spenili in kateri ne. Če ima prekursor preveliko poroznost, bo plin, ki se pri visoki temperaturi sprošča, uspel ulti iz osnovnega materiala in povečanja prostornine vzorca v mikroskopu ne bo zaznati. V primeru, da ima prekursor zadostno zeleno gostoto in zadosten delež penilnega sredstva, pa se bo to v talilnem mikroskopu tudi pokazalo z bolj ali manj intenzivnim povečanjem prostornine. Točnega časa in temperature penjenja sicer ni možno določiti, ker sta oba parametra odvisna od peči, v kateri sintramo vzorce in predvsem od oblike in velikosti samih prekursorjev.

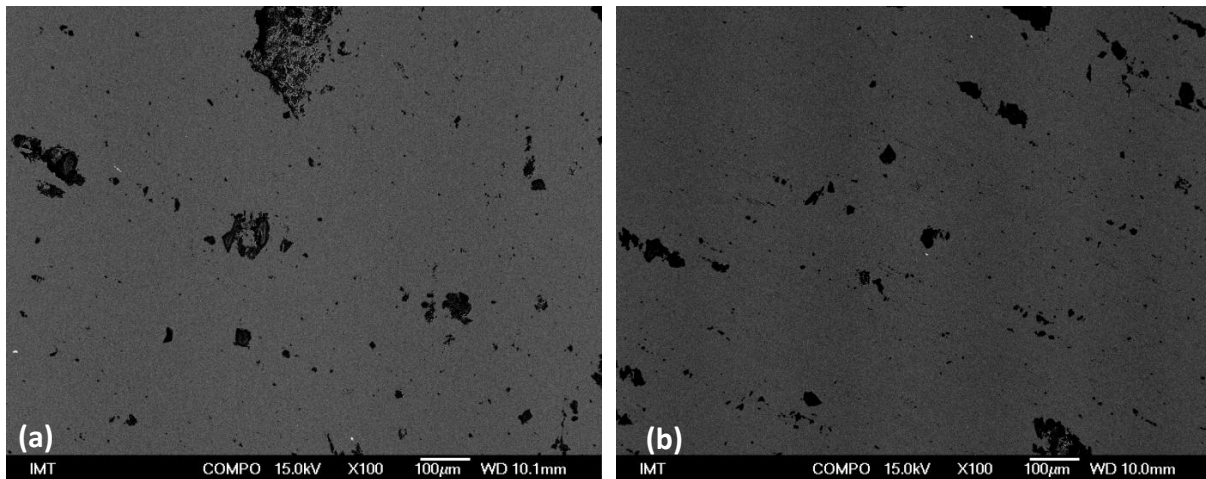
5.2.2 Prekurzorji s penilnima sredstvoma CaCO_3 in $\text{CaMg}(\text{CaCO}_3)_2$

Prekurzorje s kalcitom in dolomitom sem vroče iztiskovala pri temperaturi 400 °C s tlakom 900 MPa za aluminij in 1300 MPa za zlitino AlSi12. Zelene gostote dosežene z iztiskovanjem so bile okoli 99 %. Zelene gostote iztisnjenih prekurzorjev iz Al in AlSi12 z obema peniloma so v razpredelnici 2. Na SEM–posnetkih se vidi, da je delež poroznosti pri iztisnjenih prekurzorjih zelo majhen v primerjavi s stisnjenimi prekurzorji in večinoma ostane poroznost v materialu okoli delcev penilnega sredstva. Sklepam lahko, da do tega prihaja zato, ker so delci penila trdi (keramični prah) in se ob velikih tlakih stiskanja zdrobijo, pri čemer povzročijo, da med zdrobljenimi delci ostane ujet prazni prostor, ki ga prah matričnega materiala med stiskanjem ne zapolni.

Pri iztiskavanju se material najprej stisne v obliko valja s premerom 30 mm, nato pa se stisnjen valj iztisne skozi pravokotno odprtino matrice z dimezijama 20 mm x 5 mm (85 % redukcija). Zaradi usmerjanja materiala med iztiskavanjem, je v prekurzorjih prišlo do rahlo usmerjene razporeditve penilnega sredstva in por, kar pa, kot bom kasneje pokazala, ne vpliva na velikost in razporeditev por med procesom penjenja. Usmerjenost porazdelitve penila se najbolj opazi pri AlSi12–prekurzorjih.



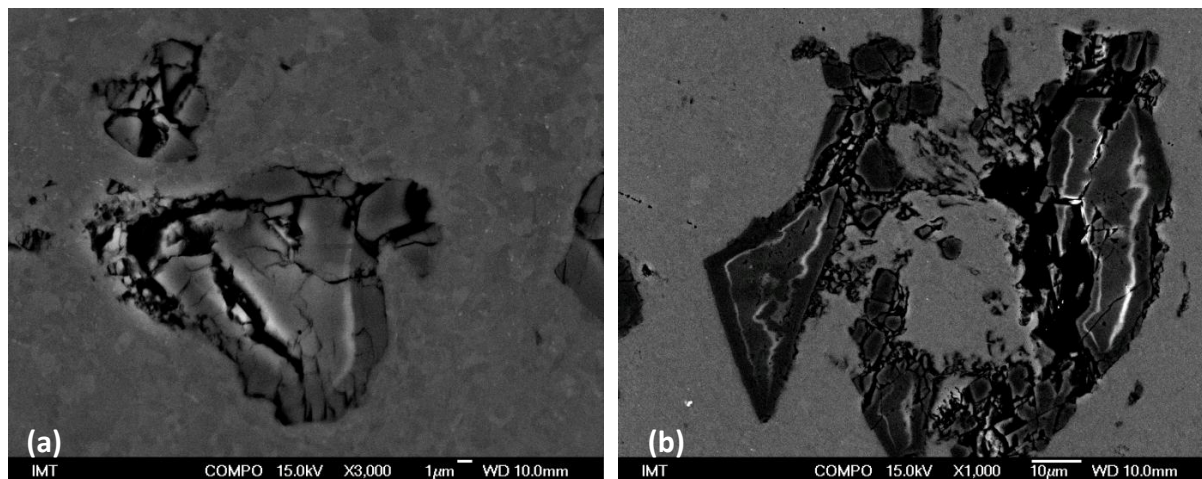
Slika 43: SEM–posnetka (povečava 300 x) iztisnjenega prekurzorja s 3 mas. % kalcita in zeleno gostoto okoli 98 %, (a) Al–prekurzor, (b) AlSi12–prekurzor.



Slika 44: SEM/BE–posnetka (povečava 100 x) iztisnjenegea prekurzorja s 5 mas. % dolomita in zeleno gostoto okoli 99 %, (a) Al–prekurzor, (b) AlSi12–prekurzor.

Iz literature [1, 96, 97] je znano, da je potrebno mešanico prahu najprej stisniti z manjšim tlakom, nato pa se stisnjeni prekurzor nadalje vroče ali hladno iztiskuje. Z eksperimentom sem poskusila iztiskavati na način, ki je opisan v literaturi, nato pa sem poskusila še iztiskavati mešanico prahov, ne da bi prah prej stisnila. Rezultati zelenih gostot in SEM–posnetkov so pokazali, da med prekurzorji, iztisnjenimi v enakih razmerah (temperatura in tlak iztiskovanja), ni razlik. Iz tega sklepam, da vmesna faza stiskanja prahov ni potrebna, razen če tako ne zahteva uporabljena tehnologija iztiskavanja, kjer neposredno iztiskovanje prahu ni možno.

Med iztiskovanjem prihaja do tako velikih sil, da se večji delčki prahu kalcita in dolomita med procesom zdrobijo in okoli njih nastane poroznost. Na sliki 45 a je prah kalcita v iztisnjenem prekurzorju iz Al na sliki 45 b pa prah dolomita v iztisnjenem prekurzorju iz Al.



Slika 45: SEM/BE–posnetka iztisnjenega Al–prekursorja; (a) kalcit, povečava 3000 x (b) dolomit, povečava 1000 x.

Razpredelnica 4: Zelene gostote stisnjenih prekursorjev s peniloma kalcit in dolomit

		Zelene gostote stisnjenih prekursorjev / %	
Tlak stiskanja / MPa	Premer valja / mm	Al + 3 mas. % CaCO ₃	AlSi12 + 3 mas. % CaCO ₃
700	10	98.9	94.8
900	10	99.1	96.2
1200	10	/	98.6
1300	10	/	98.7
		Al + 3 mas. % MgCa(CO ₃) ₂	AlSi12 + 3 mas. % MgCa(CO ₃) ₂
700	10	98,7	94,1
900	10	98,8	96,1
1200	10	/	98,2
1300	10	/	98,4

Razpredelnica 5: Zelene gostote stisnjenih Al–prekursorjev s tlakom 500 MPa in različnim deležem penila dolomit in kalcit

Zelene gostote Al–prekursorjev stisnjenih s tlakom 500 MPa / %		
mas. % penila	dolomit	kalcit
3	98	97
6	98,5	97,5
10	98	97

Rezultati in razprava

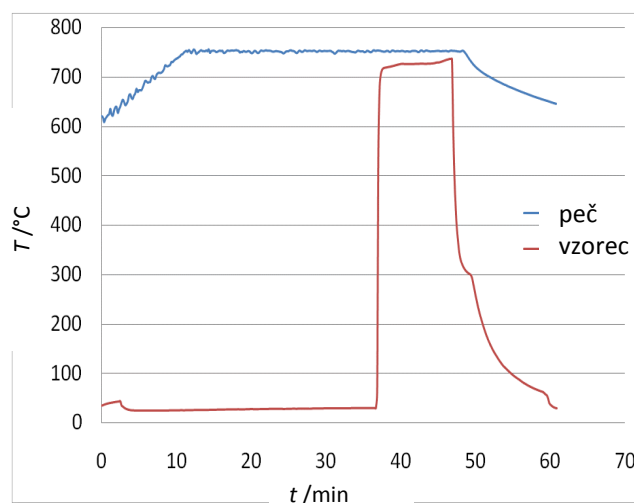
Nekaj prekurzorjev z dolomitom in kalcitom sem tudi dvostransko hladno stiskala z različnimi silami v orodju premera 10 mm. Zelene gostote prekurzorjev so v razpredelnici 4. V primerjavi z zelenimi gostotami iztisnjenih prekurzorjev, s hladnim stiskanjem niso dosežene tako velike zelene gostote, vendar pa so razlike majhne, okoli 1 %.

V razpredelnici 5 so povprečne zelene gostote prekurzorjev z različnimi deleži penila dolomita in kalcita. Povprečne zelene gostote so med seboj primerljive in imajo enako razmerje v odvisnosti od deleža penila; prekurzorji z dolomitom in kalcitom dosegajo največje zelene gostote pri deležu penila 6 mas. %, medtem ko so zelene gostote pri penilih z deleži 3 mas. % in 10 mas. %, enake. Prekurzorji z dolomitom dosegajo nekoliko večje zelene gostote v primerjavi s prekurzorji narejenimi pri enakih razmerah in ki vsebujejo kalcit.

5.3 Aluminijeve pene

Aluminijeve pene sem naredila s toplotno obdelavo – sintranjem prekursorjev pri določenih temperaturah točno določen čas. Za različne prekursorje se uporabila različne pogoje sintranja (temperatura, čas). Prekursorje sem sintrala prosto v retortni peči na jekleni podlagi, ki sem jo predhodno zaščitila proti prijemanju z borovim nitridom (BN).

Ko je bila peč stabilizirana pri zahtevani temperaturi, sem vanjo potisnila prekursor s termočlenom, ki je meril točno temperaturo v okolici prekursorja. Iz diagrama na sliki 46 je razbrati, da je bila dejanska temperatura okoli prekursorja nekoliko nižja od temperature peči. Med procesom sintranja se je tudi ta temperatura počasi dvigala, dokler ni v določenem trenutku prišlo do ustavitve naraščanja, nato je prišlo do rahlega znižanja temperature in nato zopet do dvigovanja. Zastoj ter znižanje temperature sta povezana s sproščanjem plina iz penilnega sredstva in začetkom povezovanja zrn prahu osnovnega materiala med seboj, saj se je vedno po zastoj temperature zopet začela dvigovati in pri tem je prekursor v peči vidno naraščal. Od zastoja do ponovne rasti temperature je v povprečju trajalo od 2 min do 3 min. Ko je temperatura, ki jo je pokazal termočlen ponovno začela naraščati, sem vzorec 1–3 min kasneje vzela iz peči. Celoten čas poteka sintranja od vstavitve prekursorja v peč do konca sintranja, ko sem prekursor hitro vzela iz peči in ga ohladila z vodo ali stisnjenim zrakom, je bil skrbno merjen za vsak prekursor.



Slika 46: Diagram segrevalnih krivulj za temperaturo peči in temperaturo v peči, ko je v njej prekursor (merjenje temperature ob vzorcu s termočlenom NiCr).

Rezultati in razprava

Hitro ohlajenim penam sem najprej izmerila gostote po Arhimedovi metodi. Razlika gostot v odvisnosti od penilnega sredstva in temperature sintranja iztisnjenih vzorcev je v razpredelnici 6. V razpredelnici 7 so predstavljene gostote pen dvostransko hladno stisnjenih prekurzorjev v odvisnosti od tlaka stiskanja in sintrani pri temperaturi 750 °C.

Razpredelnica 6: Gostote pen iz iztisnjenih prekurzorjev

Gostote pen iz iztisnjenih prekurzorjev / g/cm ³			
Delež penilnega sredstva	Temperatura sintranja / °C	Al	AlSi12
0,5 mas. % TiH ₂	700	0,75–0,93	0,74–0,86
1 mas. % TiH ₂	700	0,56–0,81	0,61–0,78
0,5 mas. % TiH ₂	750	0,75–0,91	0,77–0,91
1 mas. % TiH ₂	750	0,64–0,87	0,71–0,89
3 mas. % CaCO ₃	750	0,66–0,72	0,68–0,87
3 mas. % CaCO ₃	780	0,67–0,73	0,72–0,92
3 mas. % CaMg(CO ₃) ₂	750	0,75–0,89	0,73–0,86
3 mas. % CaMg(CO ₃) ₂	780	0,76–0,88	0,73–0,85
5 mas. % CaMg(CO ₃) ₂	750	0,60–0,82	0,55–0,83
5 mas. % CaMg(CO ₃) ₂	780	0,66–0,83	0,80–0,85

Razpredelnica 7: Gostote pen iz dvostransko hladno stisnjenih prekurzorjev

Gostote pen iz stisnjenih prekurzorjev / g/cm ³		
Prekurzorji z 1 mas % TiH ₂ in sintrani pri temperaturi 750 °C		
Tlak stiskanja / MPa	Al	AlSi12
500	0,79–1,01	2,64–2,66
700	0,64–0,97	2,59–2,65
900	0,63–0,87	1,57–2,05
1300	/	0,48–1,02

Iz izmerjenih gostot pen lahko razberem, da ni bistvenih razlik med vzorci, ki imajo enak delež penilnega sredstva in so stisnjeni ali iztisnjeni z enakim tlakom. Do razlik prihaja predvsem med vzorci, ki imajo različne zelene gostote prekurzorjev, saj se vidi, da se prekurzorji zlitine AlSi12, ki imajo zelene gostote pod 96 %, sploh ne penijo, kljub temu da imajo enako količino penila in sem jih sintrala pri enaki temperaturi.

Rezultati in razprava

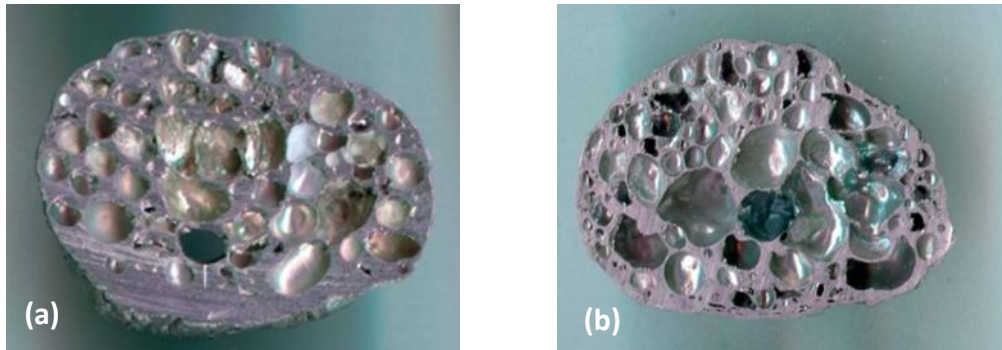
Če primerjam gostote pen iz Al in AlSi12, pripravljenih v enakih razmerah, opazim, da bistvenih razlik med gostotami ni, nekoliko večje so v povprečju gostote pen zlitine AlSi12. Manjša odstopanja so opazna pri penah z dolomitom, kjer pri penah iz zlitine AlSi12 dosegam celo manjše gostote kot pri penah iz tehnično čistega aluminija.

Za peno iz zlitine AlSi12, ki je bila stisnjena s tlakom 500 MPa, sem po sintranju pri temperaturi 750 °C dobila celo večjo gostoto, kot jo ima osnovni material. Povečano gostoto lahko pripišem vplivu deleža oksida Al_2O_3 , ki je v materialu (oksidna plast na zrnih prahu) [5] in ima relativno gostoto 3,5–3,9 g/cm³ [6].

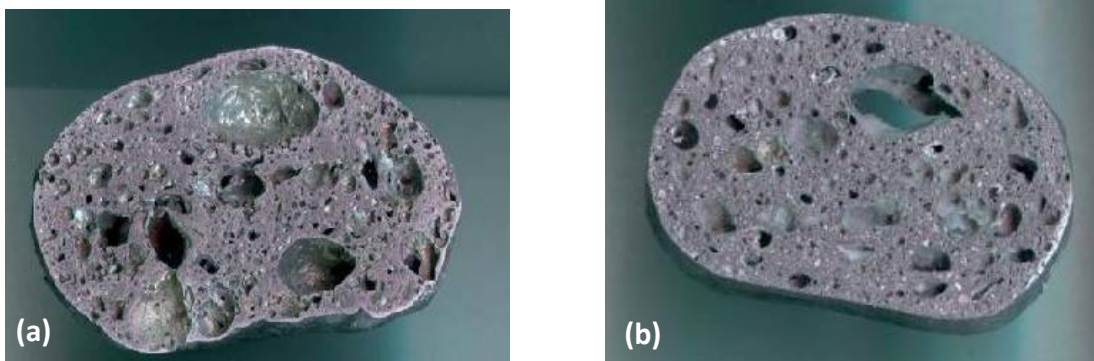
Ko sem izmerila gostote pen, sem pene prerezala s precizno žago Struers Accutom-50 in slikala prerezane vzorce. Iz prerezanih vzorcev sem z računalniškim programom ImageJ izmerila in ugotovila velikost in porazdelitev por v posameznih penah. Na spodnjih slikah so prerezane pene iz Al in AlSi12, pripravljene z različnimi penilnimi sredstvi in sintrane pri različnih razmerah.



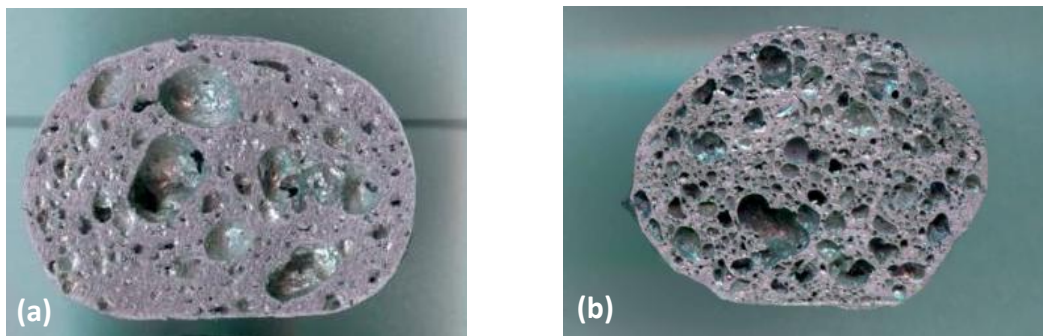
Slika 47: Prerezana pena (cela) iz AlSi12 + 0,5 mas. % TiH_2 , sintrana 3 min 20 s pri temperaturi 700 °C.



Slika 48: Prerezana pena (a) iz Al + 1 mas. % TiH_2 , sintrana 5 min 20 s pri temperaturi $750\text{ }^\circ\text{C}$, (b) iz AlSi12 + 1 mas. % TiH_2 sintrana 3 min 35 s pri temperaturi $750\text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 49: Prerezana pena (a) iz Al + 3 mas. % $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, sintrana 3 min 50 s pri temperaturi $780\text{ }^\circ\text{C}$, (b) iz Al + 3 mas. % CaCO_3 , sintrana 5 min 13 s pri temperaturi $750\text{ }^\circ\text{C}$.



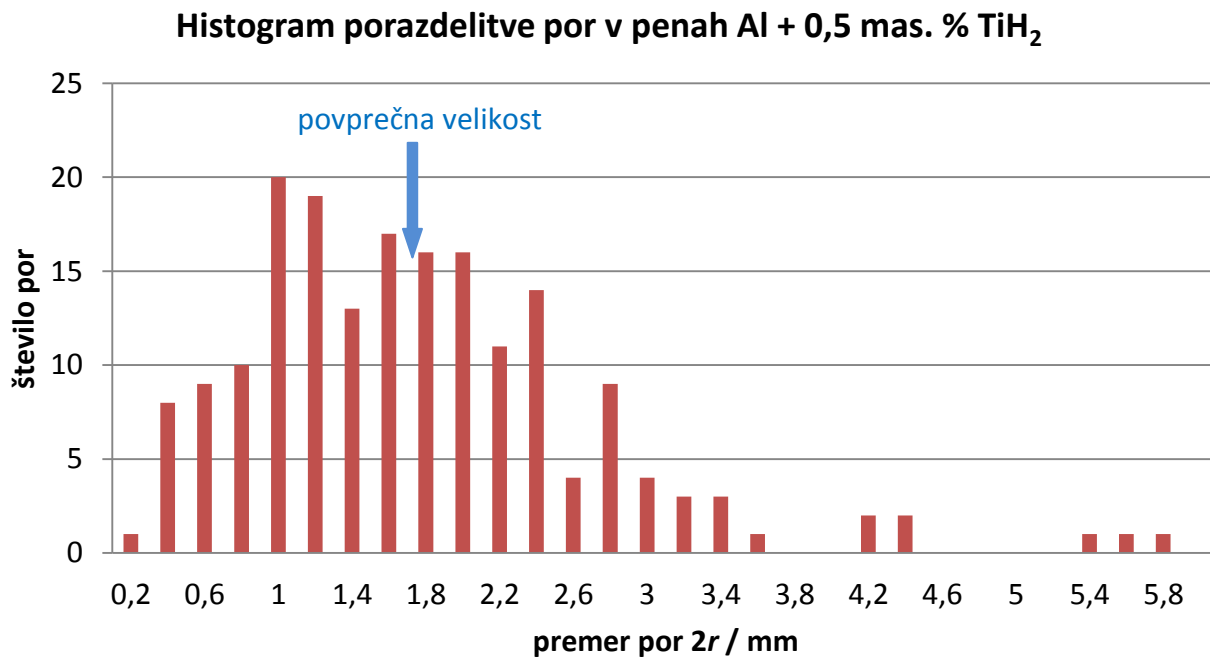
Slika 50: Prerezana pena (a) iz Al + 5 mas. % $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, sintrana 4 min 30 s pri temperaturi $750\text{ }^\circ\text{C}$, (b) iz AlSi12 + 5 mas. % $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, sintrana 3 min 55 s pri temperaturi $750\text{ }^\circ\text{C}$.

5.3.1 Porazdelitev in velikost por

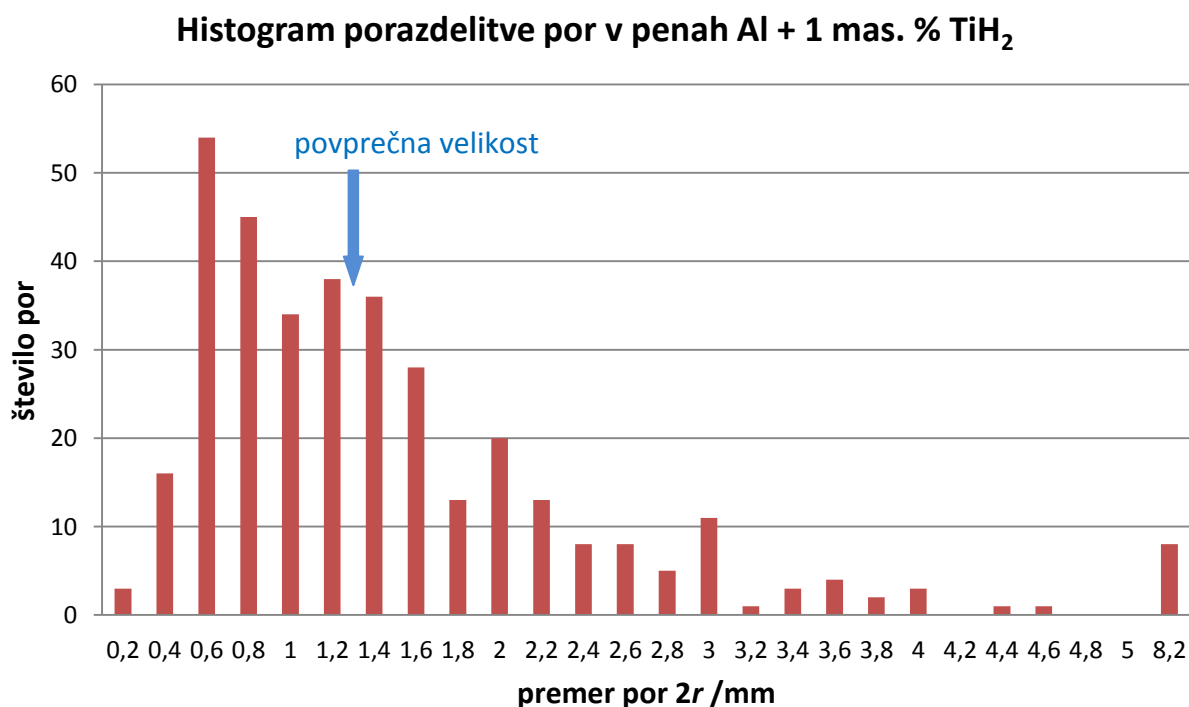
Različno penilno sredstvo sprošča pri različnih temperaturah različno količino plina, ki ostane ujet v osnovnem materialu in povzroči, da ostanejo v materialu pore različnih velikosti. Naredila sem analizo velikosti in porazdelitve por. Rezultate analiz sem primerjala med seboj in so podani v histogramih ter v razpredelnici 7.

Razpredelnica 7: Velikost por v aluminijevih penah

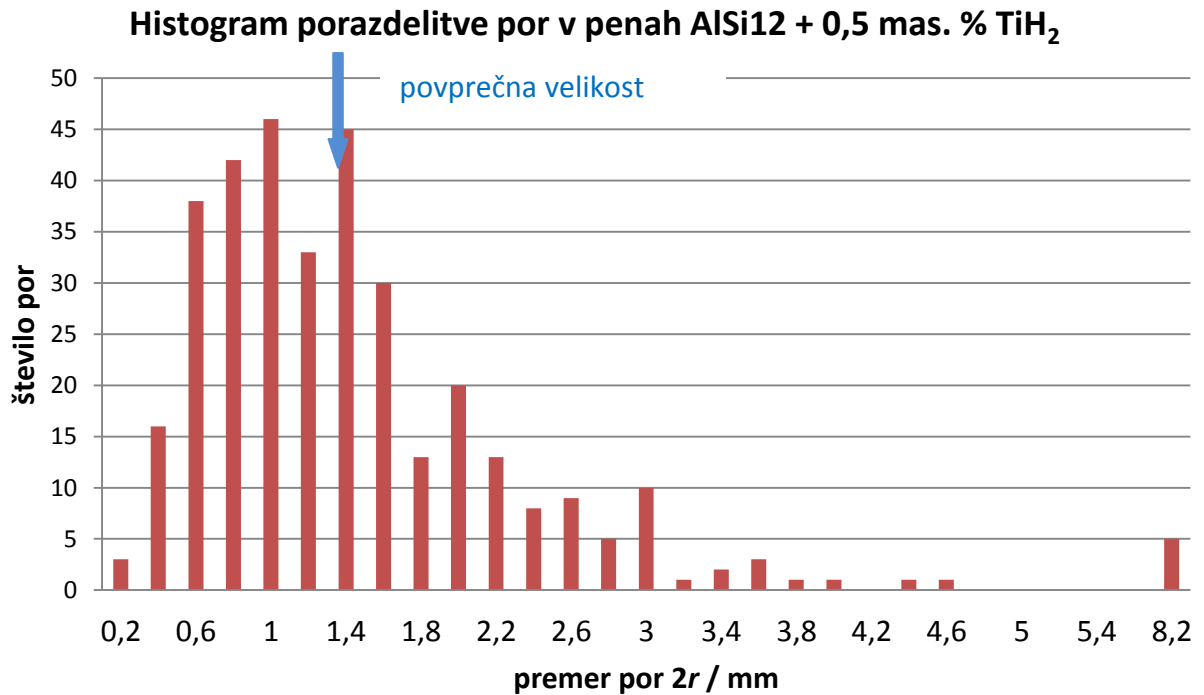
aluminijeve pene	povprečna velikost /mm	število por	max velikost /mm	min velikost /mm
Al + 0,5 mas. % TiH ₂	1,68	185	5,77	0,15
Al + 1 mas. % TiH ₂	1,29	314	8,13	0,11
AlSi12 + 0,5 mas. % TiH ₂	1,38	346	8,03	0,14
AlSi12 + 1 mas. % TiH ₂	1,58	202	8,79	0,07
Al + 3 mas. % CaCO ₃	1,21	259	8,52	0,09
AlSi12 + 3 mas. % CaCO ₃	0,89	358	8,11	0,01
Al + 3 mas. % CaMg(CO ₃) ₂	0,78	577	8,48	0,01
AlSi12 + 3 mas. % CaMg(CO ₃) ₂	0,94	603	9,25	0,02
Al + 5 mas. % CaMg(CO ₃) ₂	0,85	510	10,97	0,03
Al + 5 mas. % CaMg(CO ₃) ₂	0,51	532	4,49	0,01



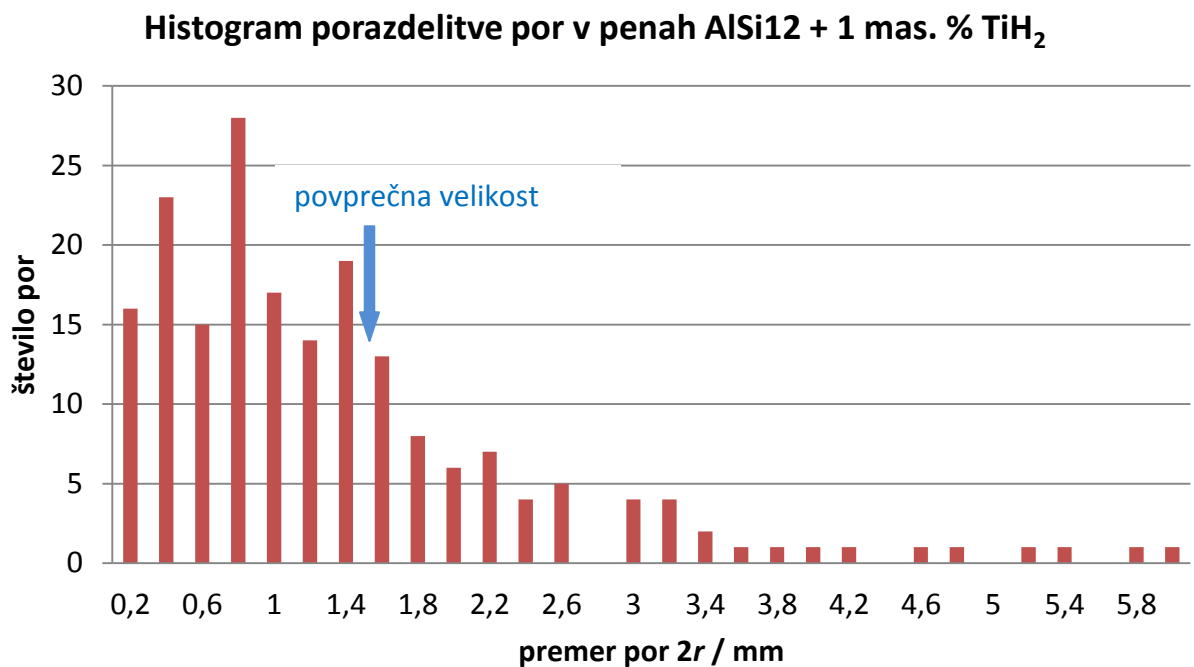
Slika 51: Histogram velikosti in porazdelitve por v aluminijevih penah iz Al + 0,5 mas. % TiH₂, sintranih pri 750 °C.



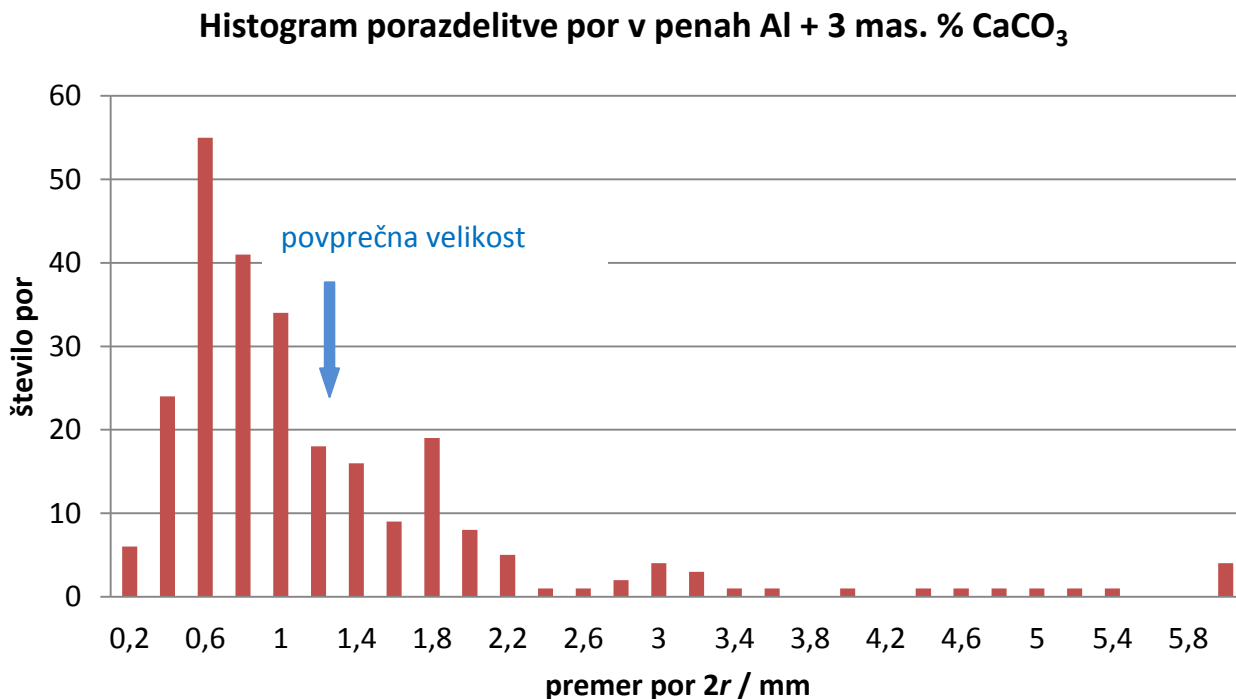
Slika 52: Histogram velikosti in porazdelitve por v aluminijevih penah iz Al + 1 mas. % TiH₂, sintranih pri 750 °C.



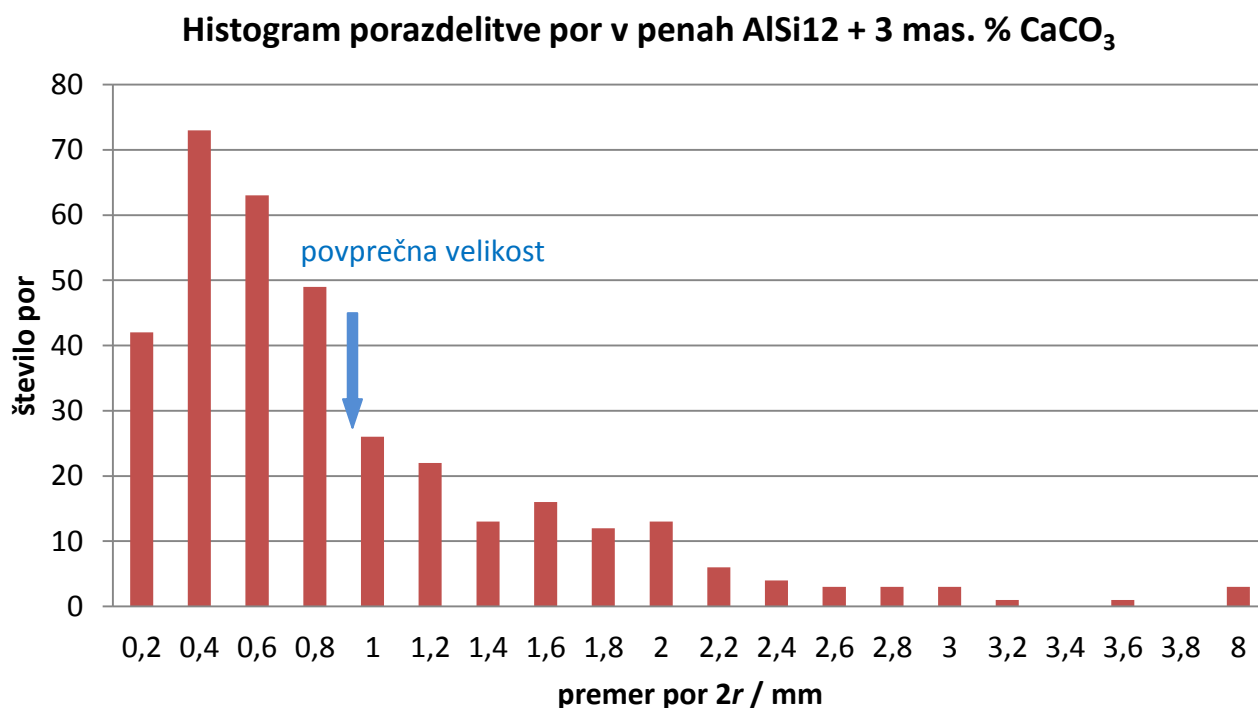
Slika 53: Histogram velikosti in porazdelitve por v aluminijevih penah iz AlSi12 + 0,5 mas % TiH₂, sintranih pri 750 °C.



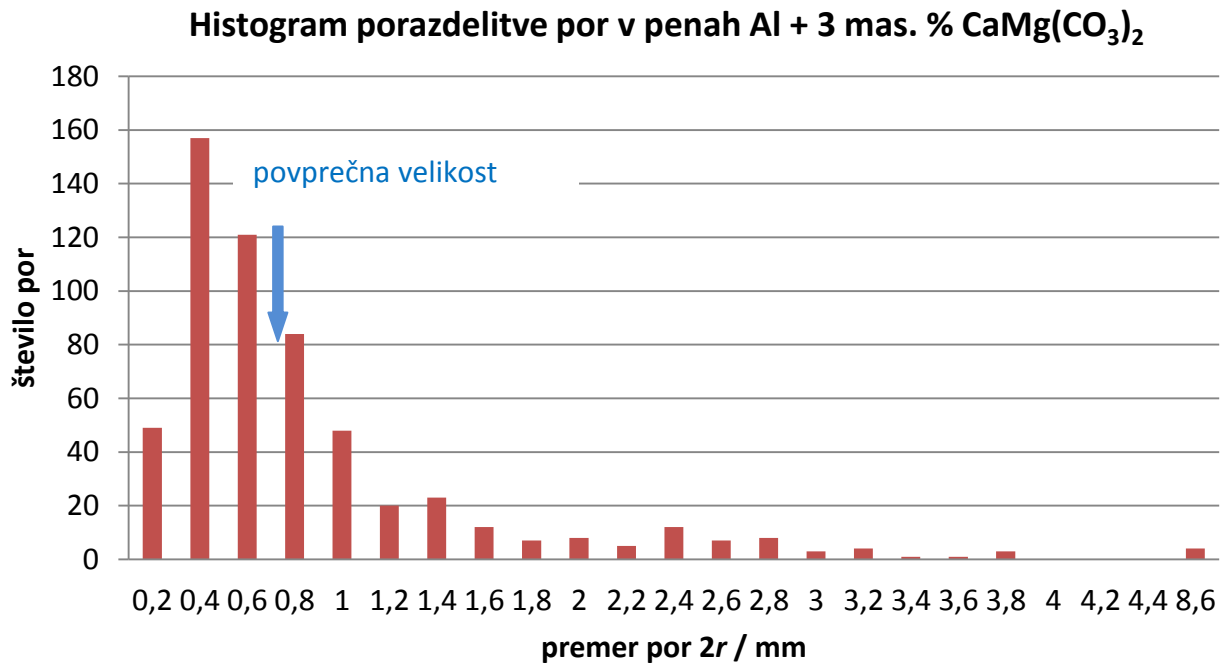
Slika 54: Histogram velikosti in porazdelitve por v aluminijevih penah iz AlSi12 + 1 mas. % TiH₂, sintranih pri 750 °C.



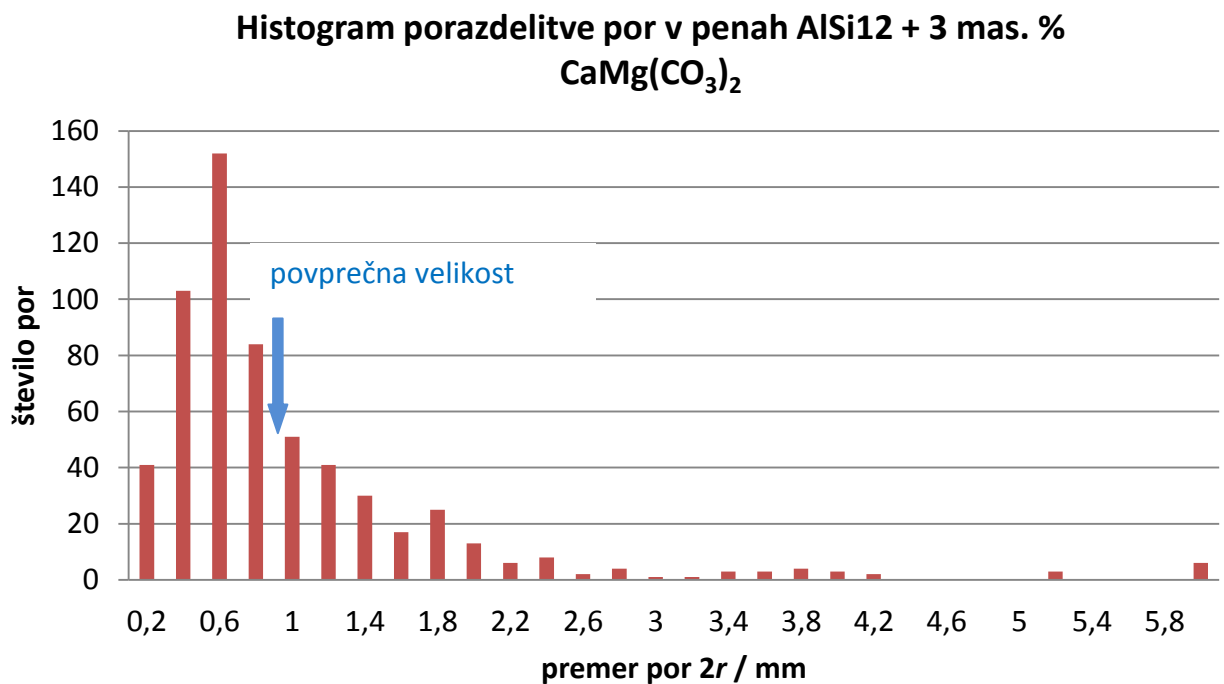
Slika 55: Histogram velikosti in porazdelitve por v aluminijevih penah iz Al + 3 mas. % CaCO₃, sintranih pri 750 °C.



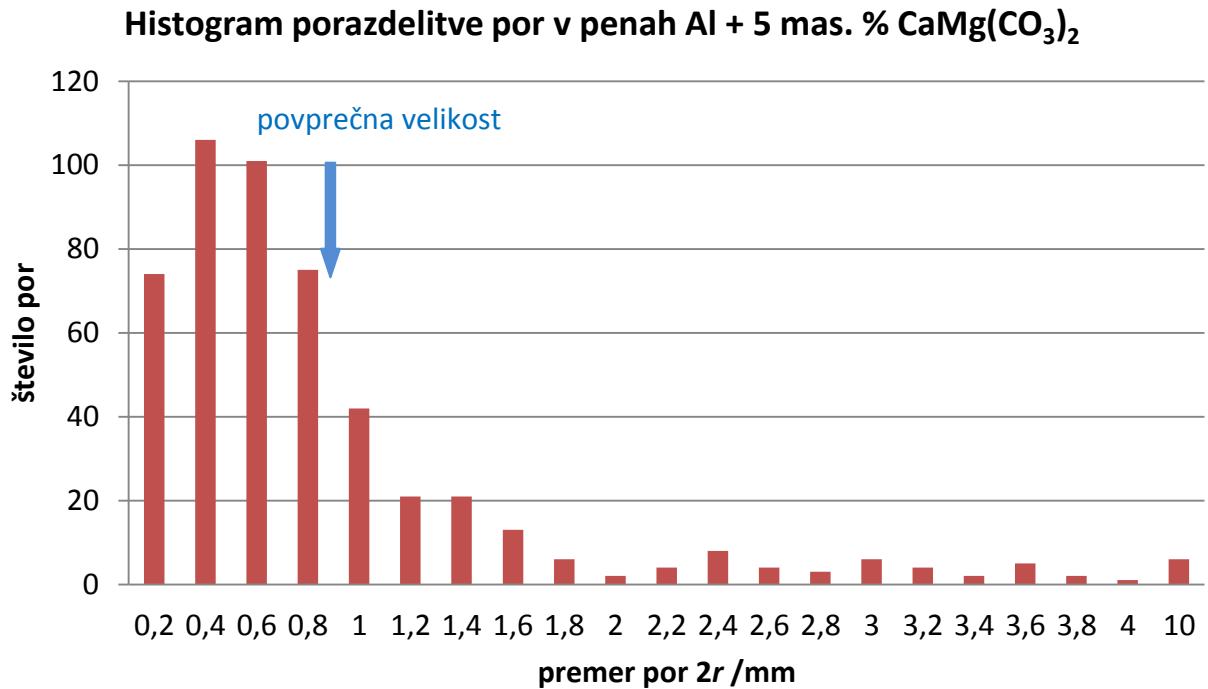
Slika 56: Histogram velikosti in porazdelitve por v aluminijevih penah iz AlSi12 + 3 mas. % CaCO₃, sintranih pri 750 °C.



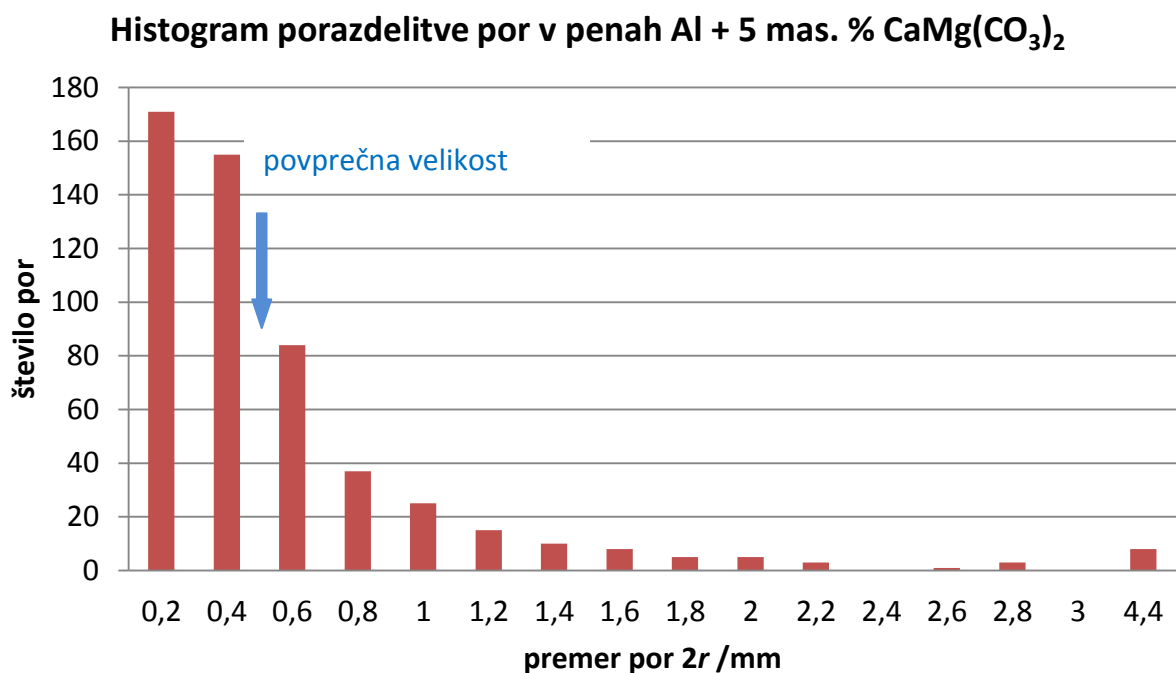
Slika 57: Histogram velikosti in porazdelitve por v aluminijevih penah iz Al + 3 mas. % $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, sintranih pri 780 °C.



Slika 58: Histogram velikosti in porazdelitve por v aluminijevih penah iz AlSi12 + 3 mas. % $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, sintranih pri 780 °C.



Slika 59: Histogram velikosti in porazdelitve por v aluminijevih penah iz Al + 5 mas. % $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, sintranih pri 780 °C, 4 min 30 s.



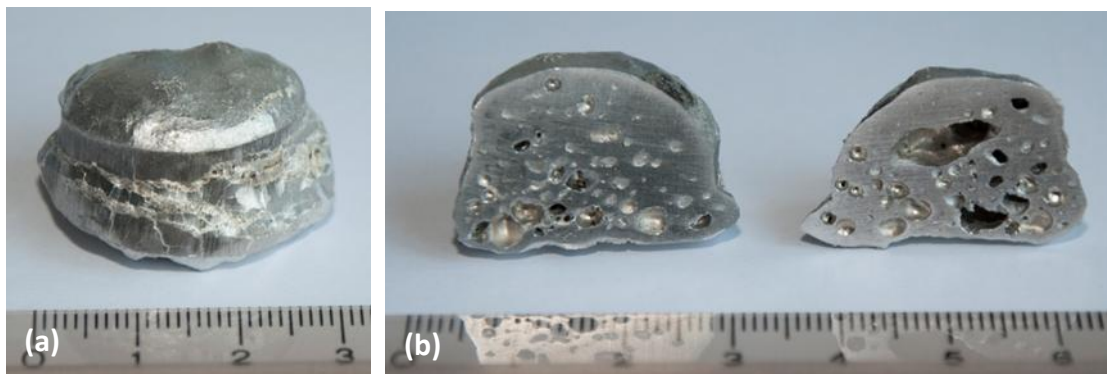
Slika 60: Histogram velikosti in porazdelitve por v aluminijevih penah iz Al + 5 mas. % $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, sintranih 3 min 30 s pri 780 °C.

Pore se med seboj ne razlikujejo le po velikosti in porazdelitvi glede na različna penilna sredstva in uporabljenega osnovnega materiala, ampak se razlikujejo tudi po obliki in površini v notranjosti sten por. Pore v penah penjenih z vodikom so večje, bolj okrogle in gladke, medtem ko so pore penjene s CO₂ manjše, vidno bolj hrapave in niso pravih okroglih oblik. Menila sem, da na lepo gladko in okroglo obliko pore vpliva vodik zaradi povišanja površinske napetosti aluminija, vendar literaturni viri trdijo drugače, saj navajajo, da vodik ne vpliva na površinsko napetost čistega aluminija, zmanjša jo le pri nekaterih zlitinah [98, 99]. Razlika v površinski napetosti zaradi vodika torej ne vpliva na razliko v porah in ker na to razliko ne vpliva niti topnost Ti v aluminijevi osnovi (do vpliva topnosti Ti ne more priti, ker je topnost Ti pri temperaturi tališča Al v ravnotežnem faznem diagramu 0,4 % in ker je Al na visoki temperaturi prekratek čas, da bi lahko do ravnotežja sploh prišlo). Na razliko velikosti, oblike in površine v pore torej vpliva plin, ki povzroči, da se material peni. Če je v plinu prisoten kisik, se ta veže na steno pore (mehurčka) in tvori oksidno kožico, ki naredi poro togo. Zaradi togosti pora težje raste in se oblikuje v obliki krogle, kot k temu teži tlak plina, ki nastaja v pori. Ker je vodik reduktiven plin, onemogoča večji količini kisika, da bi se vezala na površino nastajajočih por in zaradi tega so stene por bolj prožne in lažje ter hitreje rastejo zaradi pritiska razvijajočega plina.

5.3.2 Vpliv deleža TiH_2 na penjenje prekurzorjev

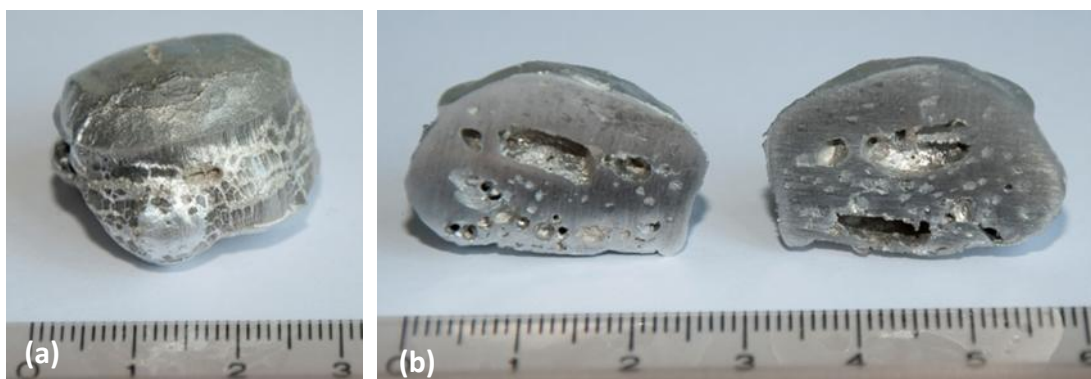
Vpliv deleža penilnega sredstva TiH_2 na penjenje prekurzorjev iz tehnično čistega aluminija dvostransko hladno stiskanega s tlakom 400 MPa sem opazovala pri sintranih vzorcih pri temperaturi 750 °C. Zaradi primerjave sem vse vzorce naredila pri enakih pogojih. Parameter, ki sem ga pri penah primerjala, je bil delež TiH_2 , ki je bil med 0,3–1 mas. % TiH_2 . Sintrane pene sem prerezala in primerjala velikost in porazdelitev por.

Al + 0,3 mas. % TiH_2

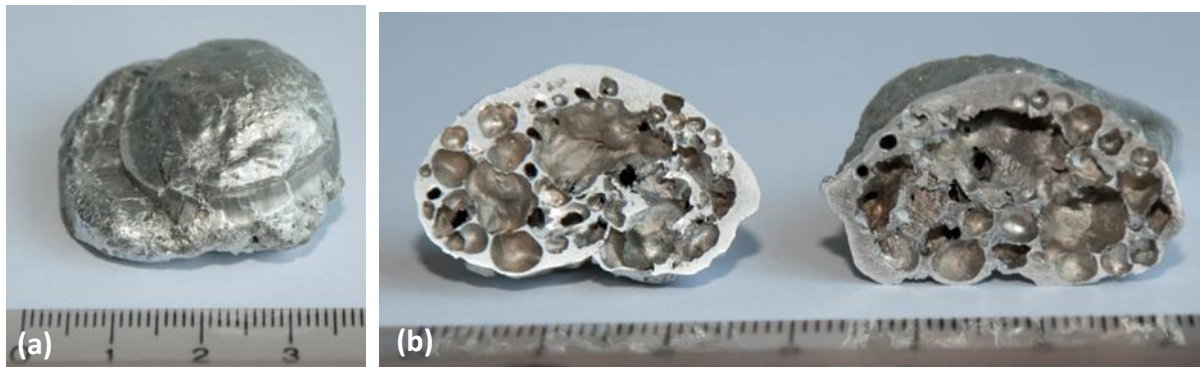


Slika 61: Vzorec sintran 8 min in 20 s pri 750 °C, (a) pena, (b) prerezana pena.

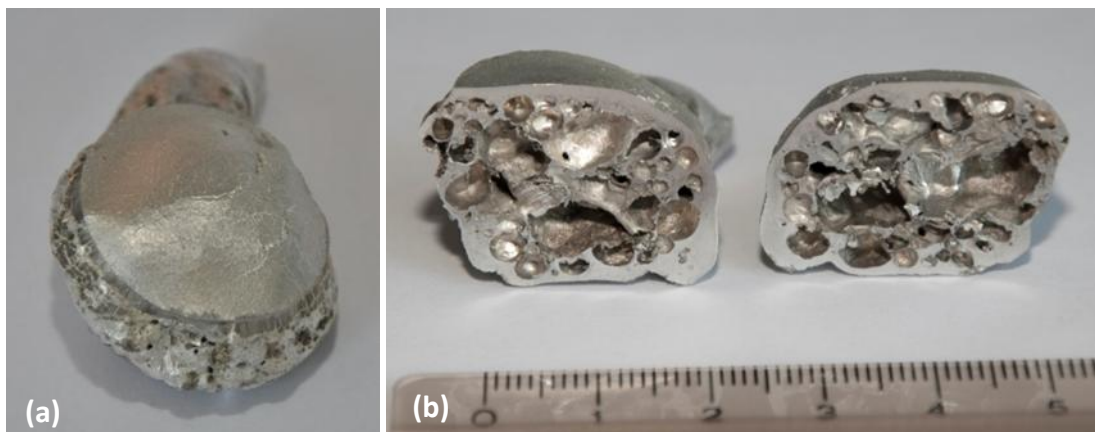
Al + 0,4 mas. % TiH_2



Slika 62: Vzorec sintran 8 min in 30 s pri 750 °C, (a) pena, (b) prerezana pena.

Al + 0,5 mas. % TiH₂

Slika 63: Vzorec sintran 8 min in 30 s pri 750 °C, (a) pena, (b) prerezana pena.

Al + 0,8 mas. % TiH₂

Slika 64: Vzorec sintran 10 min in 10 s pri 750 °C, (a) pena, (b) prerezana pena.

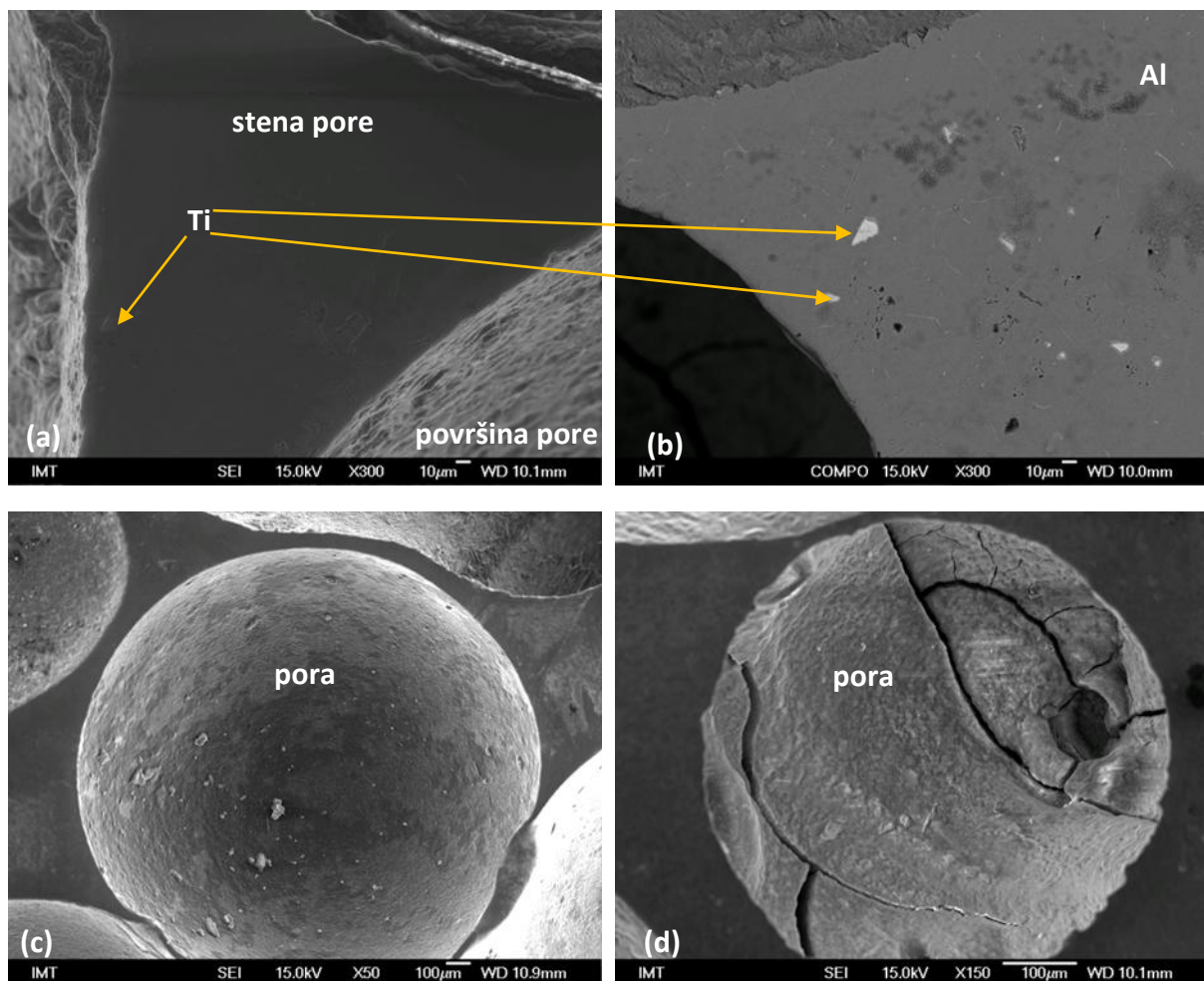
Iz slik 61–64, kjer so prikazani prekursorji, pripravljeni na enak način, sintrani pri isti temperaturi in z različnim deležem penilnega sredstva, lahko povzamem, da je za TiH₂–penilo najmanjši delež, kjer se aluminij še zadovoljivo peni, 0,5 mas. %. Pod to vrednostjo penilnega sredstva ni zadostnega penjenja materiala. Najugodnejši delež TiH₂ v aluminijevih penah je med 0,5 mas. % in 1 mas. %.

5.4 Karakterizacija aluminijevih pen

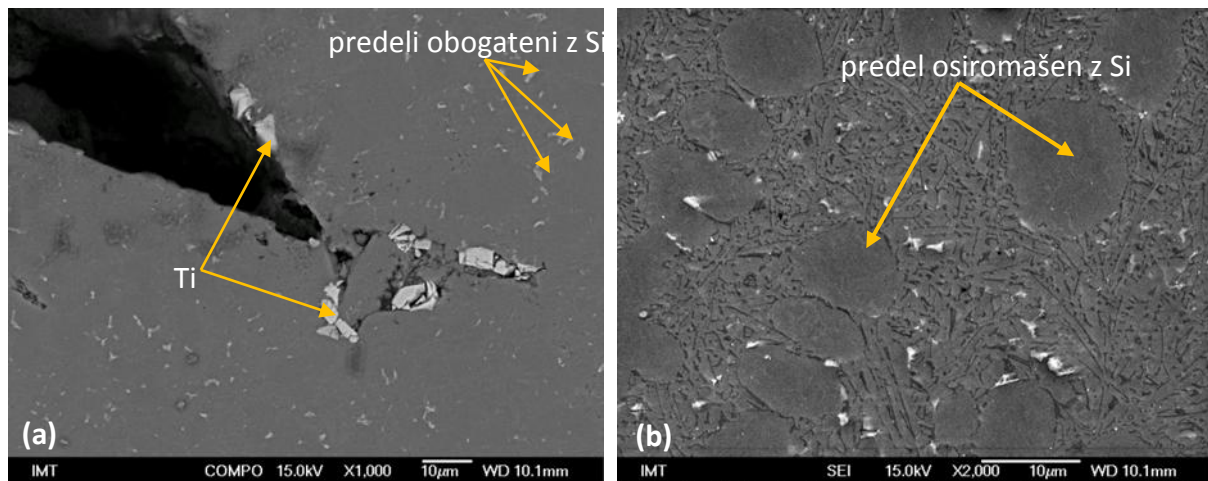
SEM in EDS–analize

Z vrstičnim elektronskim mikroskopom sem naredila posnetke aluminijevih pen. Med seboj sem primerjala pene iz tehnično čistega aluminija in pene iz zlitine AlSi12 narejene z vsemi tremi penilnimi sredstvi. Naredila sem tudi EDS–analize porazdelitve ostanka penilnega sredstva v stenah med porami.

Titanov hidrid

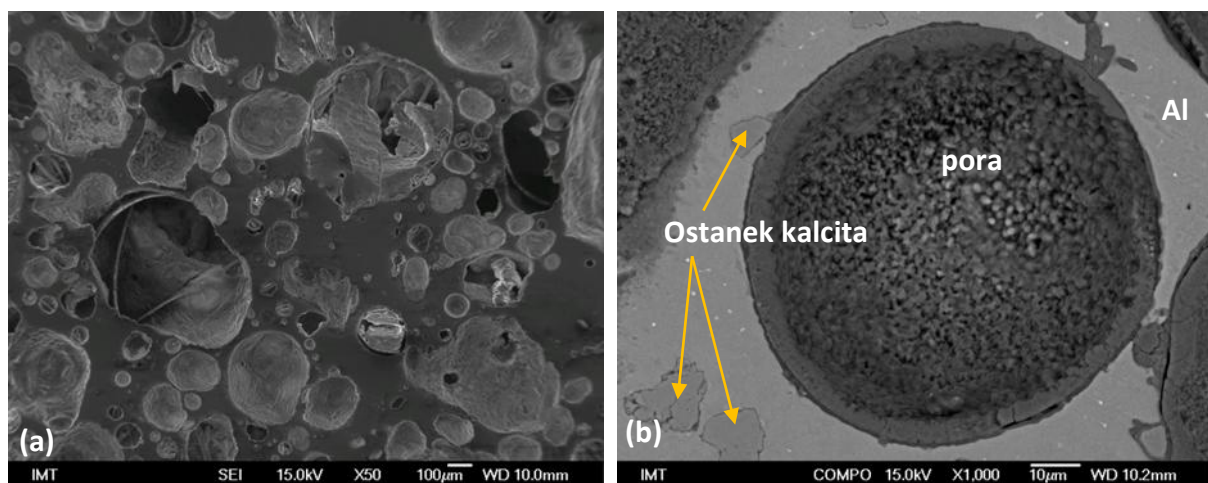


Slika 65: SE–posnetek por v peni iz Al + 1 mas. % TiH_2 , (a) stena pore z vidno površino pore in ostankom Ti, povečava 300 x, (b) BE–posnetek stene pore in ostankov Ti, povečava 300 x (c) tipična oblika pore in njena površina v aluminijevih penah, povečava 50 x (d) manjša pora z razpokami na površini (netipična anomalija), povečava 150 x.

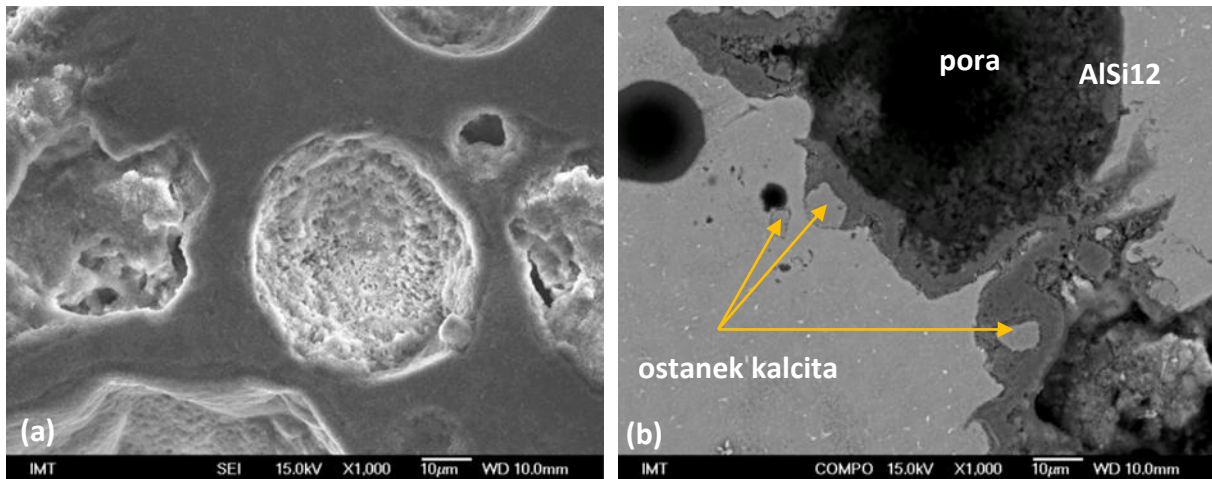


Slika 66: SE–posnetek por v peni iz AlSi12 + 1 mas. % TiH₂, (a) stena med porami z ostankom Ti ob robu nastajajoče pore, povečava 1000 x (b) SE–posnetek stene med porami s predeli, osiromašenimi z Si, povečava 2000 x.

Kalcit

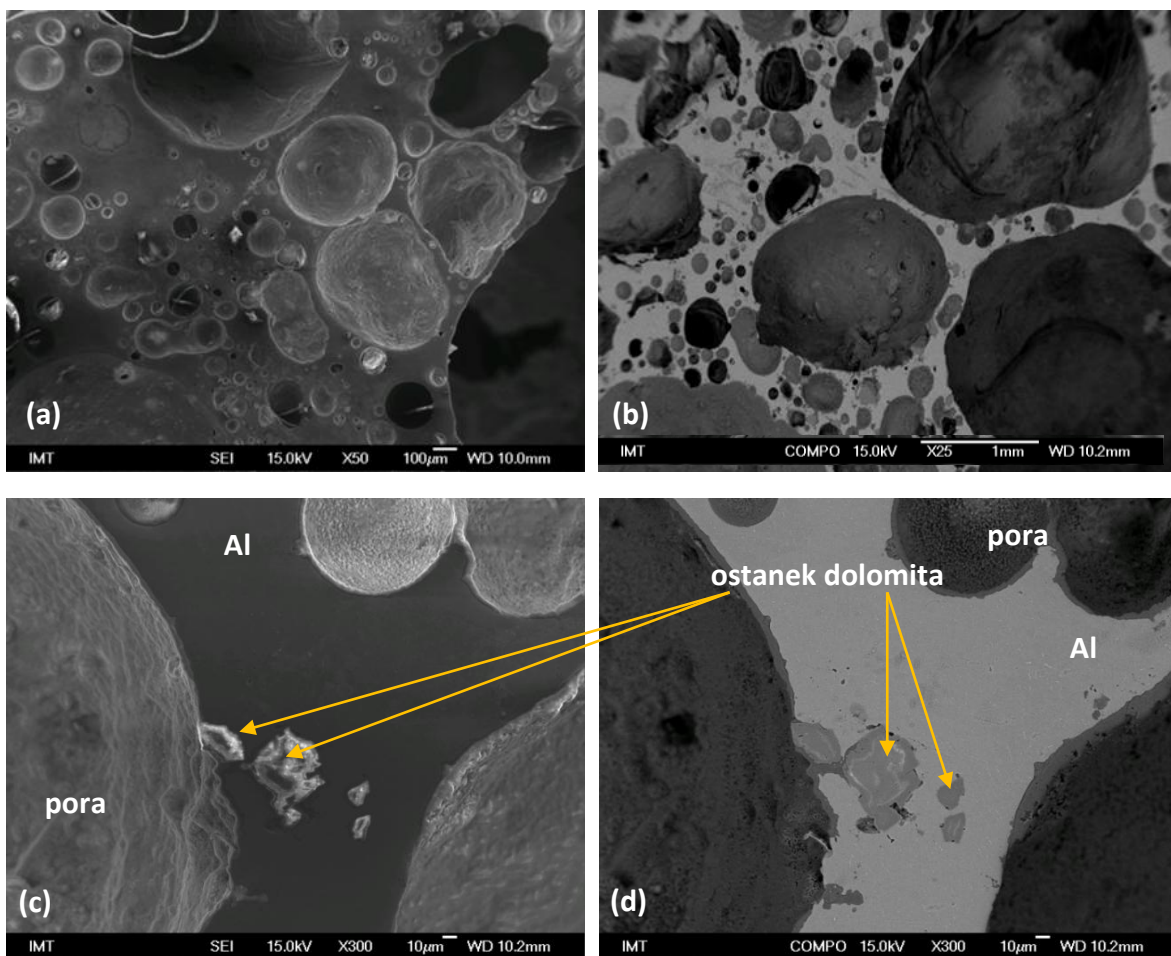


Slika 67: SE–posnetek por v peni iz Al + 3 mas. % CaCO₃, (a) veliko število manjših por, kar je značilno za penilo kalcit, povečava 50 x (b) BE–posnetek manjše pore in ostankov kalcita, povečava 1000 x.

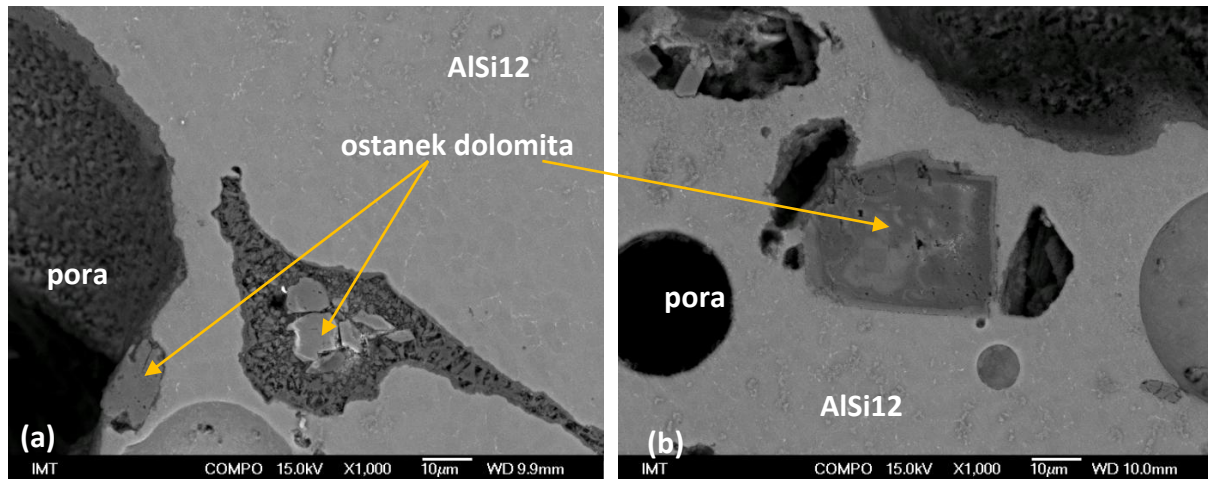


Slika 68: SE–posnetka (povečava 1000 x) por v peni iz AlSi12 + 3 mas. % CaCO_3 , (a) predel z manjšimi porami, (b) BE–posnetek dela pore in ostanka kalcita.

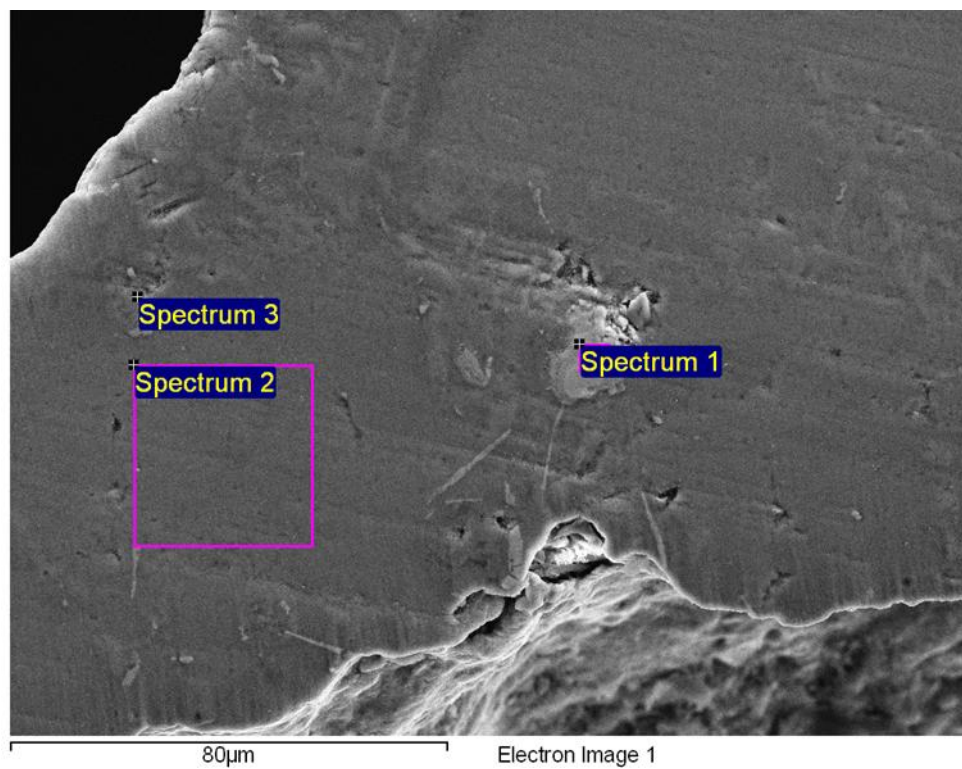
Dolomit



Slika 69: SE–posnetki por v peni iz Al + 5 mas. % $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, (a) veliko število manjših por (povečava 50 x) in (b) BE–posnetek zelo drobnih por, povečava 25 x, (c) SE– in (d) BE–posnetek dela por in ostankov dolomita (isto mesto), povečava 300 x.



Slika 70: SE–posnetka (povečava 1000 x) por v peni iz AlSi12 + 5 mas. % $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, (a) BE–posnetek dela pore, ostanek dolomita in stena med porami, (b) BE–posnetek manjših por in delca dolomita.

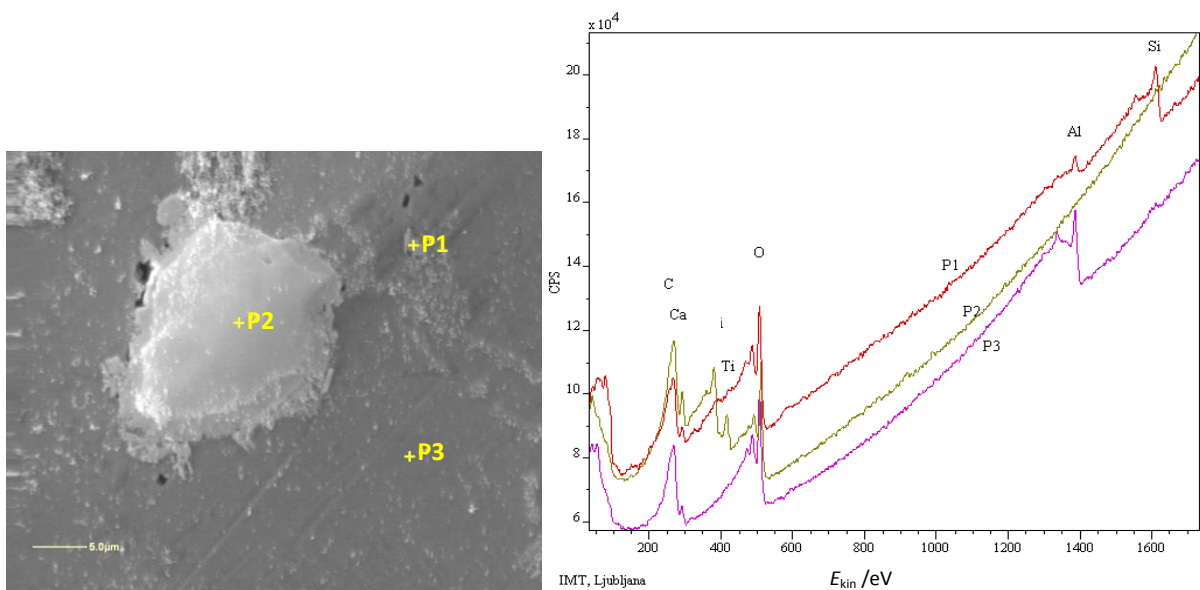


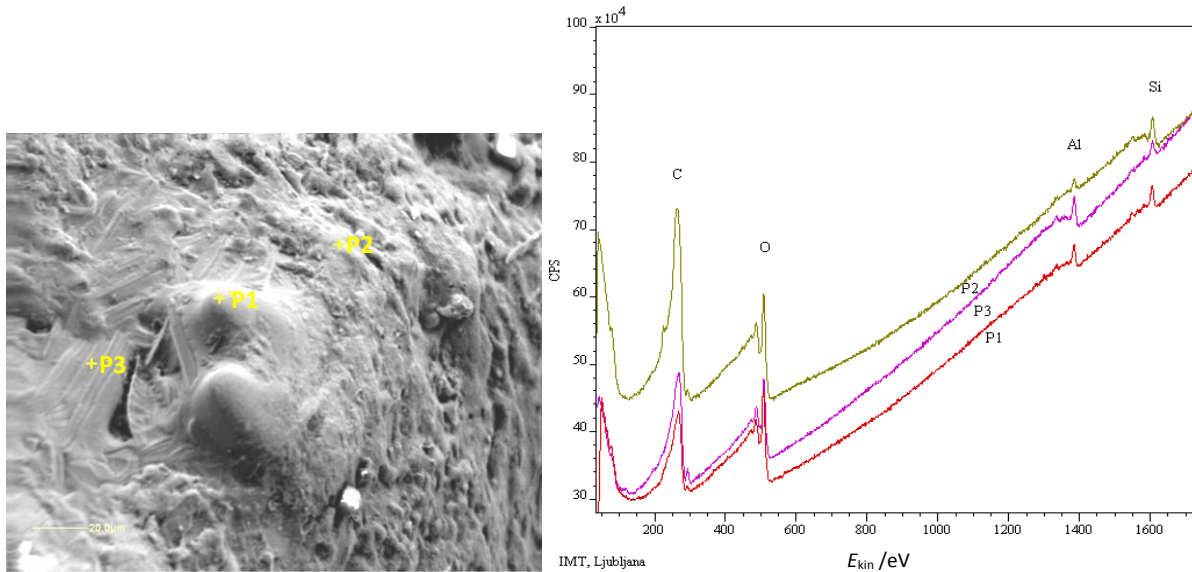
Slika 71: SE–posnetek (povečava 4000 x) stene pore pene iz AlSi12 + 1 mas. % TiH_2 z rezultati EDS–analize, ki so v razpredelnici 8.

Razpredelnica 8: Rezultati EDS–analize

	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3
O [mas. %]	/	2,95	12,23
Al [mas. %]	3,77	95,37	59,87
Si [mas. %]	0,85	1,69	27,90
Ti [mas. %]	95,38	/	/

AES–analiza

Slika 72: SE–posnetek z AES analizirane površine stene v peni iz AlSi12 + 1 mas. % TiH₂ in pripadajoči spektri AES–analize.



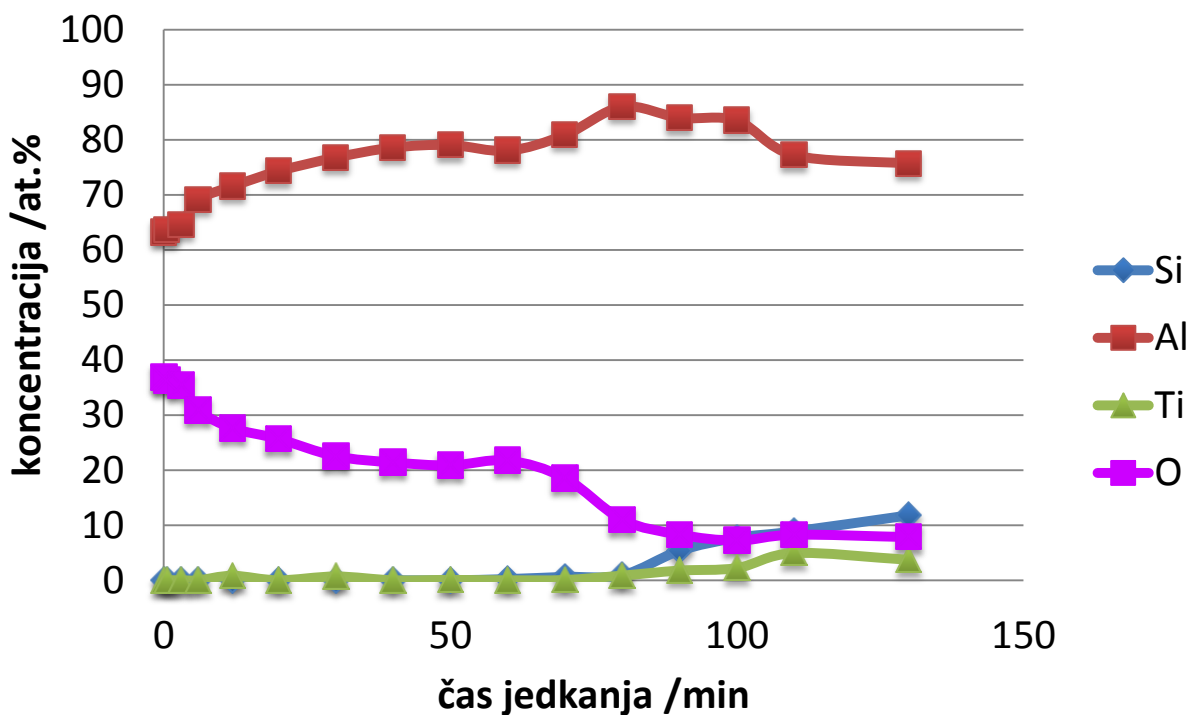
Slika 73: SE–posnetek z AES analizirane površine pore v peni iz AlSi12 + 1 mas. % TiH₂ in pripadajoči spektri AES–analize.

Rezultati AES–analiz stene pore in površine pore pene iz AlSi12 + 1 mas. % TiH₂ so pokazali, da so manjši vključki na sliki 72 (spekter P1) obogateni s Si, ki je v obliki večjih gnezd enakomerno razporejen v stenah por pene. Rezultati podani v spektru P2, kažejo na to, da so večji vključki v stenah por vključki Ti, ki je del penila, ki ostane v materialu, medtem ko rezultati analizirane površine, podani s spektru P3, na čisti aluminij. V vseh treh spektrih je prisoten tudi O, ki je vedno prisoten na aluminiju in njegovih zlitinah, saj ima aluminij veliko afiniteto do kisika in se na zraku takoj prevleče s plastjo tega. Na sliki 73 je z AES analizirana površina pore, kjer iz vseh treh naključno izbranih analiziranih površin vidimo, da so na površini pore prisotni Al, Si in O (ter C kot nečistoča) in da se spektri med seboj ne razlikujejo veliko. Na spektru P2 je prisotnega več Si, kar pove, da je tam v okolici nekoliko večja koncentracija Si, kot je to vidno na sliki 72 (P1).

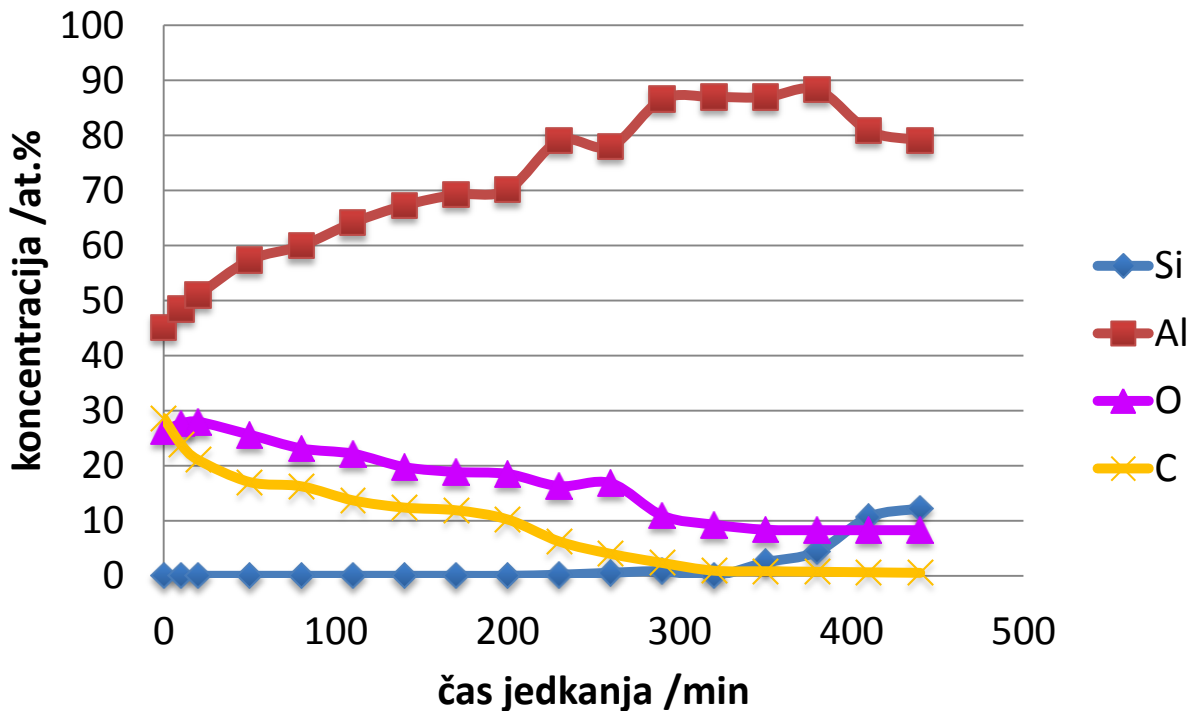
5.5 Stabilizacija pen z oksidacijo površine

Površine aluminijevih pen iz prahov zlitine AlSi12 narejene s TiH_2 in CaCO_3 penilnima sredstvoma sem analizirala z AES. Naredila sem globinske profile površine pene in površine stene por, da bi ugotovila, zakaj so pene narejene s penilom na osnovi CO_2 bolj stabilne in imajo manjše pore.

Vzorci sem jedkala različne čase, dokler nisem prišla skozi oksidno plast (padec koncentracije kisika za vsaj polovico). Hitrost jedkanja je bila 0,125 nm/min.

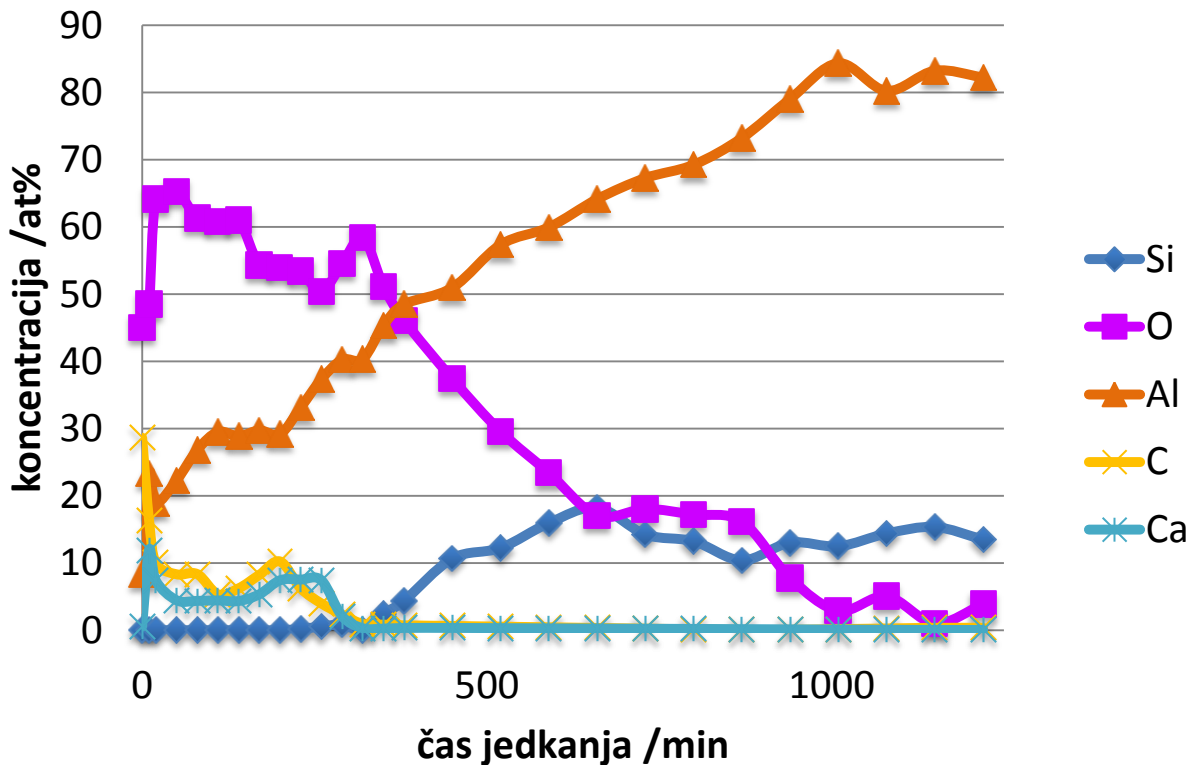


Slika 74: Globinski profil AES stene v pori aluminijeve pene iz AlSi12 s penilnim sredstvom TiH_2 .



Slika 75: Globinski profil AES zunanje površine aluminijeve pene iz AlSi12 s penilnim sredstvom TiH₂.

Globinski profili kažejo na to, da je tako na površini aluminijevih pen, kot tudi v notranjosti stene por prisoten kisik, ki naredi oksidno plast debelo med 35 nm do 40 nm na zunanji površini pene in med 10 nm in 15 nm v notranjosti na stenah v porah. Do takšnih razlik prihaja, ker se med sintranjem razvija vodik, ki je reduktiven in zaradi reduktivne atmosfere v notranjosti por, se na površino stene por ne more vezati več kisika. Na zunanji površini pen je zaradi prisotnosti zraka v peči prisoten kisik, ki se lahko veže na površino, ki ni zaščitena z reduktivno atmosfero vodika.



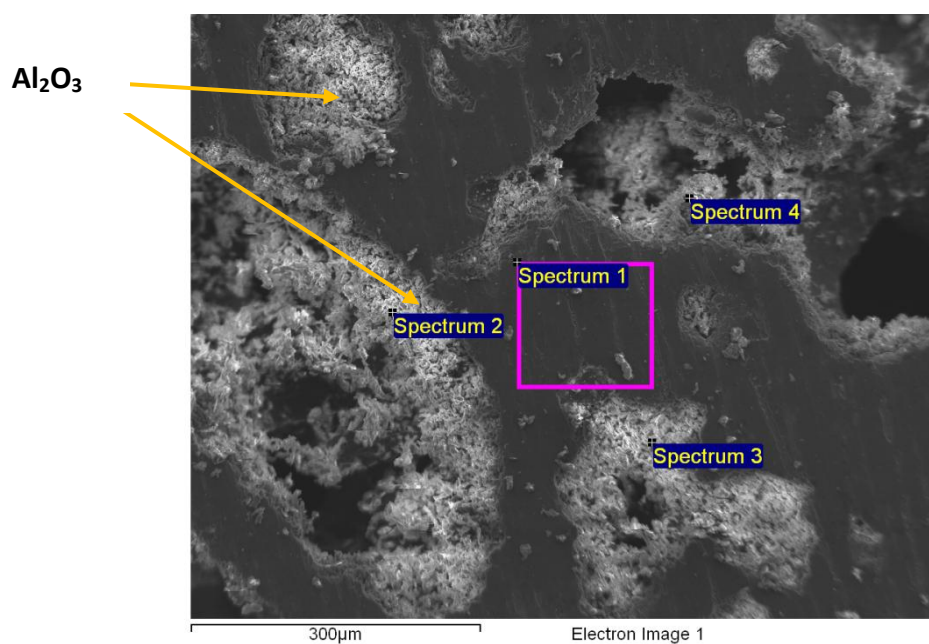
Slika 76: Globinski profil AES stene pore aluminijeve pene iz AlSi12 s penilnim sredstvom CaCO_3 .

Rezultati analize globinskega profila so pokazali, da je na površini stene v pori med 90 nm in 125 nm debela oksidna plast v porah pen narejenih s penilnim sredstvom na osnovi CO_2 . Ker atmosfera v porah ni redukativna kot pri penah s TiH_2 , ampak je v njih prisoten kisik, se ta lahko veže na stene por in s tem stabilizira površino med sintranjem testastega osnovnega materiala.

Aluminijeve pene narejene s penilnim sredstvom, kjer se razvija plin CO_2 , so zaradi debelejšje oksidne plasti stabilnejše in se kasneje in manj sesedejo, ko jih vzamemo iz peči, če jih počasneje ohlajamo. Poleg tega je molekula plina CO_2 večja od molekule plina H_2 in zato plin CO_2 težje uide iz materiala. Po obliki in velikosti se pore nastale s penilom TiH_2 in penilom CaCO_3 razlikujejo med seboj. Pore pen narejene s penilnim sredstvom CaCO_3 so bolj majhne, jih je veliko in niso pravilne okrogle oblike, kot so pri penah narejenih s penilnim sredstvom TiH_2 . Sklepam lahko, da oksidna plast, ki nastaja med penjenjem, preprečuje da bi pora hitro in enakomerno rastla, medtem ko se pri sproščanju H_2 iz TiH_2 pore lahko širijo in lažje prehajajo iz manjših por v večje, zaradi zelo tanke oksidne plasti, ki ne zadržuje rasti por.

Rezultati in razprava

Za primerjavo sem naredila tudi SEM/EDS–analizo notranjosti pore (slika 77 in razpredelnica 9), kjer se ponekod v majhnih porah celo vidi aluminijev oksid, ki je nastal med penjenjem aluminijevega prekursorja.



Slika 77: SE–posnetek prerezane aluminijeve pene iz AlSi12 s 3 mas. % CaCO_3 z označenimi mesti EDS–analize, povečava 4500 x.

Razpredelnica 9: EDS–analiza pene iz AlSi12 s 3 mas. % CaCO_3

Analizirani elementi	O /mas. %	Al /mas. %	Si /mas. %	Ca /mas. %
Spectrum 1	13,62	82,88	2,89	0,61
Spectrum 2	22,81	71,13	0,45	5,60
Spectrum 3	17,58	79,66	/	2,77
Spectrum 4	8,81	53,26	34,83	2,10

6 Sklepi

Sinteza aluminijevih pen po postopku metalurgije prahov je kljub enostavnemu poteku priprave zahtevna metoda za pripravo kvalitetnih aluminijevih pen, ki zahteva natančno študijo pomembnih parametrov za optimalno pripravo pen. Metalurgija prahov omogoča izdelavo aluminijevih pen, ki imajo kompleksne tridimenzijske oblike in se jih lahko uporabi za kakršnokoli željeno konstrukcijo ali izdelek.

Z eksperimentalnim delom sem ugotovila, da je najpomembnejši del procesa pri pripravi aluminijevih pen po postopku metalurgije prahov, stiskanje prekursorjev in doseganje velikih gostot zelenih stiskancev oz. iztiskancev iz osnovnega kovinskega materiala z dodatkom penilnega sredstva, imenovanih prekursorji. Najbolje se velike gostote prekursorjev dosega z iztiskavanjem prahov pri povišanih temperaturah. Te temperature ne smejo biti višje od temperature začetka razpada penilnega sredstva ali od temperature tališča osnovnega materiala. Mešanico prahov se lahko iztiskava direktno iz prahov in ni potrebno predhodno te mešanice prahov stisniti, kot je to običajno praksa. S preskokom tega dela v procesu stiskanja se v industriji prihrani čas in energija, ki sta potrebna za predhodno stiskanje. Poleg iztiskavanja je tudi hladno dvostransko stiskanje prahov zelo dobra alternativa za pripravo prekursorjev z veliko gostoto. Tlak, ki je potreben za stiskanje prahu tehnično čistega aluminija, da se doseže gostota 98,5 % in več, je 500 MPa, medtem ko je tlak, potreben za doseganje tako velike gostote prekursorjev iz prahu zlitine AlSi12, 1200 MPa.

S SEM/EDS–analizami sem ugotovila, da večinoma ostanki penilnega sredstva v stenah por ostanejo v osnovnem materialu ob pori. Zanimivo pri tem je, da EDS–analize površine stene pore niso pokazale, da bi se ostanki penilnega sredstva nahajali neposredno na površini stene pore ampak so ujeti v osnovnem materialu ob pori.

Z AES–analizami sem dokazala, da je na površini zrn prahu osnovnega materiala (prahu Al in prahu AlSi12) oksidna plast debeline 100–200 nm. Z DTA–analizo sem potrdila, da oksidna plast na površini zrn prahov povišuje temperaturo tališča prahov Al in AlSi12 za okoli 30 °C.

V primerjavi z dražjim penilom TiH_2 sta penili $CaCO_3$ in $CaMg(CO_3)_2$ primerna cenejša zamenjava penilnega sredstva. Poleg tega pore, ki nastajajo zaradi sproščanja CO_2 iz penilnega sredstva, niso tako velike kot pore, ki nastajajo zaradi H_2 , ker se kisik zaradi velike afinitete aluminija do kisika takoj veže na nastajajočo se steno pore, kjer nastanejo tanke plasti aluminijevega oksida. Te plasti oksida preprečujejo, da bi se lahko pore hitro večale zaradi povečanja tlaka v pori in s tem preprečujejo tudi hitro združevanje por med seboj. Zato so pore v penah, pri uporabi penil, kjer se pri razpadu sprošča plinska komponenta CO_2 in nastaja trdni ostanek, manjše velikosti in manj pravilnih sferičnih oblik. Pene, ki imajo oksidirane notranje površine por, so se pokazale kot bolj stabilne od tistih, kjer je bila med penjenjem reduktivna atmosfera zaradi vodika, kar sem potrdila z AES analizami. To se je pokazalo tudi pri jemanju pen iz peči, kjer so bile sintrane, saj so se pene na osnovi TiH_2 , ki niso bile dovolj hitro ohlajene, sesedle, medtem ko so pene na osnovi $CaCO_3$ in $CaMg(CO_3)_2$ ostale lepo napihnjene in so se med počasnejšim ohlajanjem le nekoliko posedle. Plin, ki vsebuje kisik tvori torej oksidno kožico na stenah por (mehurčkov), ki stabilizirajo zgradbo pene zaradi svoje togosti.

Dokazala sem, da oksidna plast na površini aluminijevih pen in na stenah v porah teh pen, pene stabilizira, zato je smiselno, da se aluminijeve pene sintra na zraku in se za sintranje ne uporablja zaščitne atmosfere (literaturni viri navajajo uporabo argonove zaščitne atmosfere za sintezo aluminijevih pen).

Plinsko atomizirani prah aluminija, pripravljen iz sekundarnega ali recikliranega aluminija, je možna alternativa za proizvodnjo aluminijevih pen. Pri proizvodnji pen je potrebno paziti predvsem na dovolj veliko gostoto prekurzorjev in natančno določiti temperaturo in čas sintranja. To so glavni in najpomembnejši vplivni parametri za penjenje aluminija. Pomembno je, da se ugotovi temperatura, pri kateri je staljena aluminijeva zlitina dovolj viskozna, da se lahko plin, ki se sprošča, ujame v osnovnem materialu in tam tudi ostane.

7 Prispevek znanosti

Rezultati mojega doktorskega dela so pokazali, da so bila odkrita in dokazana pomembna dejstva pri pripravi aluminijevih pen po postopku metalurgije prahov. Zelo pomemben pokazatelj za uspešno sintezo aluminijevih pen je doseganje zadostne gostote prekursorjev, ki mora biti 98,5 % teoretične gostote ali večja. Prekursorji, ki imajo gostote manjše od 98 %, se ne penijo ali pa je penjenje neenakomerno. Zadostne gostote se doseže s tlakom stiskanja 500 MPa za prahove aluminija in 1300 MPa za prahove zlitine AlSi12. Rezultate vpliva zelenih gostot sem objavila v članku I.Paulin et. al., *Synthesis of aluminium foams by powder-metallurgy process: compacting of precursors*, *Materials and technology* 2011, [100].

Drugo zelo pomembno dejstvo je, da sta obe cenejši penilni sredstvi na osnovi sproščanja CO₂ (kalcit in dolomit) primerna zamenjava za najpogosteje uporabljeno dražje penilo titanov hidrid, kjer je H₂ nastajajoči plin pri visokotemperaturnem razpadu. H₂ je reduktiven plin, ki zmanjšuje debelino oksidne plasti na stenah por in jim s tem zmanjšuje stabilnost. Kalcit in dolomit, ki sicer razpadata pri višji temperaturi kot titanov hidrid, sta se pokazala za dobri penilni sredstvi, saj se zaradi sproščenega plina CO₂ tvori debela oksidna plast na stenah por, ki zelo dobro stabilizira nastalo strukturo pene. Ker oksidna plast stabilizira aluminijeve pene, je za izdelavo pen najprimernejša atmosfera zraka in ni potrebna zaščitna atmosfera z inertnimi plini. Poleg tega pri uporabi kalcita in dolomita niso potrebni različni keramični dodatki za stabilizacijo pen, kot je bila to do sedaj znana teorija [101-105]. Najbolj primeren je 3–5 % delež uporabe kalcita in dolomita za pripravo aluminijevih pen in 0,6–1 % titanovega hidrida.

S temi spoznanji se lahko proizvodnjo aluminijevih pen bistveno poceni in se tako pripravi nov napreden sodobni material, ki bi bil lažje dostopen za široko uporabo.

Rezultati mojega doktorskega dela so bili predstavljeni v štirih publikacijah s faktorjem vpliva v mednarodnih revijah [51, 83, 100, 106] in desetih prispevkih na mednarodnih in domačih znanstvenih konferencah in simpozijih [107-116].

8 Zahvala

Zahvaljujem se svoji mentorici prof. dr. Moniki Jenko, ki mi je omogočila raziskovalno delo na IMT na zelo zanimivi problematiki in mi svetovala pri oblikovanju mojega dela. Prav tako se zahvaljujem somentorju doc. dr. Borivoju Šuštaršiču za pomoč in ideje pri raziskovanju. Posebna zahvala gre tudi Urošu Sirku, ki je ves čas mojega eksperimentalnega dela v peči vestno pomagal pri penjenju vseh vzorcev ter pomagal iskati ustrezne rešitve, ko eksperimentalno delo ni potekalo po načrtu in dr. Črtomirju Doniku za pomoč in ideje pri raziskavah ter tehnični pomoči pri končnem oblikovanju doktorata.

Zahvaljujem se tudi vsem na IMT za nasvete in pomoč, še posebej dr. Djordju Mandrinu, dr. Matjažu Godcu in Nataši Lipovšek. Posebna zahvala gre tudi mojim sodelavcem v Talumu, ki so mi tekom celotnega študija pomagali in bili čudovita družba, še posebej Dragu Švaganu in Mariji Feguš. Vsem skupaj res najlepša hvala za pomoč in sodelovanje.

Na koncu bi se rada zahvalila tudi svojemu očetu Andreju, ki mi je strokovno pomagal kadarkoli sem se nanj obrnila po nasvet.

9 Literatura

1. Banhart J. Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams. *Progress in Materials Science* 2001; **46**:559-632.
2. Benouali AH, Froyen L, Delerue JF, Wevers M. Mechanical analysis and microstructural characterisation of metal foams. Maney Publishing 2002: 489-494.
3. Fusheng H, Zhengang Z. The mechanical behavior of foamed aluminum. *Journal of Materials Science* 1999; **34**:291-299.
4. J. DG, S. Z. Review Metallic foams: their production, properties and applications. *Journal of Materials Science* 1983; **18**:1899-1911.
5. Bidovec J, Borštner J, Kosec L, Lamut J, Paulin A, Rodič J, *et al.* Aluminij. In: Kveder A, ed. *Metalurški priročnik*. 1 edn. Ljubljana: Tehniška Založba Slovenije 1972: 1149.
6. Erjavec I, Ljubica K, Konjajev M, Konjajev A, Paulin A, Pavlin R, *et al.* Naravoslovje. In: Vidmar Ž, ed. *Leksikon Cankarjeve založbe*. Ljubljana: Cankarjeva Založba 1996: 21-22.
7. Vodopivec f. Kovine in zlitine. Ljubljana: Inštitut za kovinske materiale in tehnologije; 2002.
8. G. N, El. ME, H. O. *Aluminium* 2000; **76**:615.
9. G. CX, S. E. *Metall* 1991; **45**:995.
10. G. CX, S. E. *Metall* 1991; **45**:1225.
11. Cingi C, Niini E, Orkas J. Foamed aluminum parts by investment casting. 2009: 113-117.
12. Dai CS, Zhang L, Wang DL, Hu XG. The newest developments of foam materials. *Rare Metal Materials and Engineering* 2005; **34**:337-340.
13. Jeon I, Katou K, Sonoda T, Asahina T, Kang KJ. Cell wall mechanical properties of closed-cell Al foam. *Mechanics of Materials* 2009; **41**:60-73.
14. Zarei HR, Kröger M. Optimization of the foam-filled aluminum tubes for crush box application. *Thin-Walled Structures* 2008; **46**:214-221.
15. Wang Z, Li Z, Ning J, Zhao L. Effect of heat treatments on the crushing behaviour and energy absorbing performance of aluminium alloy foams. *Materials & Design* 2009; **30**:977-982.
16. Nemat-Nasser S, Kang WJ, McGee JD, Guo WG, Isaacs JB. Experimental investigation of energy-absorption characteristics of components of sandwich structures. *International Journal of Impact Engineering* 2007; **34**:1119-1146.

17. Jin I, Kenny LD, Sang H. US Patent: 4,973,358 1990.
18. Ruch W, Kirkevåg B. European Patent: EP 0,483,184, B1 1991.
19. Jin I, Kenny LD, Sang H. US Patent: 5,112,697 1992.
20. Thomas M, Kenny LD, Sang H. Int. Patent Application: WO 94/17218 1994.
21. Asholt P. Metal foams and porous metal structures. In: Banhart J, MF Ashby, NA Fleck, eds. *Metal Foams and Porous Metal Structures Met Foam 1999*. 14 - 16 June, Bremen, Germany: MIT - Verlag 1999: 133.
22. Lloyd DJ, McLeod AD, L. MP, Jin I. Int. Patent Application: WO 91/19823 1991.
23. Ridgway JA. US Patent: 3,297,431 1967.
24. Baumeister J. German Patent: 4,018,360 1990.
25. Baumeister J, Schrader H. German Patent: DE 4,101,630 1991.
26. Baumeister J. US Patent: 5,151,246 1992.
27. Baumeister J. European Patent: 0,460,392 1996.
28. Baumeister J, Banhart J, Weber M. German Patent: DE 4,424,157 1996.
29. Baumeister J, Banhart J, Weber M. German Patent: DE 4,424,627 1997.
30. Duarte I, Banhart J. A study of aluminium foam formation - Kinetics and microstructure. *Acta Materialia* 2000; **48**:2349-2362.
31. Saito Y, Tsuji N, Utsunomiya H, Sakai T, Hong RG. Ultra-fine grained bulk aluminum produced by accumulative roll-bonding (ARB) process. *Scripta Materialia* 1998; **39**:1221-1227.
32. Lee S-H, Sakai T, Saito Y, Utsunomiyah H, Tsuji N. Strengthening of sheath-rolled aluminum based MMC by the ARB process. *Materials transactions - JIM* 1999; **40**:1422-1428.
33. Hausöl T, Maier V, Schmidt CW, Winkler M, Höppel HW, Göken M. Tailoring Materials Properties by Accumulative Roll Bonding. *Advanced Engineering Materials* 2010; **12**:740-746.
34. Tsuji N, Saito Y, Lee S-H, Minamino Y. ARB (Accumulative Roll-Bonding) and other new Techniques to Produce Bulk Ultrafine Grained Materials. *Advanced Engineering Materials* 2003; **5**:338-344.
35. Lee SH, Saito Y, Tsuji N, Utsunomiya H, Sakai T. Role of shear strain in ultragrain refinement by accumulative roll-bonding (ARB) process. *Scripta Materialia* 2002; **46**:281-285.
36. Tsuji N, Saito Y, Utsunomiya H, Tanigawa S. Ultra-fine grained bulk steel produced by accumulative roll-bonding (ARB) process. *Scripta Materialia* 1999; **40**:795-800.

37. Kitazono K, Sato E, Kuribayashi K. Bulk foaming process for cellular metals starting from alloy sheets. In: Banhart J, N Fleck, A Mortensen, eds. *Cellular Metals Manufacture Properties Applications Met Foam 2003*. Berlin, Germany: MIT - Verlag 2003: 119 - 122.
38. Duarte I, Weigand P, Banhart J. Foaming kinetics of aluminium alloys. In: Banhart J, NA Ashby, NA Fleck, eds. *Metal Foams and Porous Metal Structures*. Bremen, Germany: MIT Verlag 1999: 97-104.
39. Glavič P. Gradiva. Maribor: Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo; 2001.
40. Kolar D. Tehnična keramika 1. 1 edn. Ljubljana: Zavod Republike Slovenije za šolstvo in šport 1993: 194.
41. Mackay KM. Hydrogen Compounds of the Metallic Elements. London: Spon; 1965.
42. Hayashi K, Nakagawa ST, Mizuno Y, Tanaka A, Homma T. Ab initio molecular orbital calculation for hydrogen-induced states of titanium (III). *Surface and Interface Analysis* 2003; **35**:104-107.
43. Zhang H, Kisi EH. Formation of titanium hydride at room temperature by ball milling. *Journal of Physics-Condensed Matter* 1997; **9**:L185-L190.
44. Kennedy AR. The effect of TiH₂ heat treatment on gas release and foaming in Al-TiH₂ preforms. *Scripta Materialia* 2002; **47**:763-767.
45. Liu H, He P, Feng JC, Cao J. Kinetic study on nonisothermal dehydrogenation of TiH₂ powders. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009; **34**:3018-3025.
46. Bhosle V, Baburaj EG, Miranova M, Salama K. Dehydrogenation of TiH₂. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 2003; **356**:190-199.
47. Matijasevic B, Banhart J. Improvement of aluminium foam technology by tailoring of blowing agent. *Scripta Materialia* 2006; **54**:503-508.
48. Matijasevic-Lux B, Banhart J, Fiechter S, Gorke O, Wanderka N. Modification of titanium hydride for improved aluminium foam manufacture. *Acta Materialia* 2006; **54**:1887-1900.
49. von Zeppelin F, Hirscher M, Stanzick H, Banhart J. Desorption of hydrogen from blowing agents used for foaming metals. *Composites Science and Technology* 2003; **63**:2293-2300.
50. von Zeppelin F, Haluska M, Hirscher M. Thermal desorption spectroscopy as a quantitative tool to determine the hydrogen content in solids. *Thermochimica Acta* 2003; **404**:251-258.
51. Paulin I, Mandrino D, Donik C, Jenko M. Aes And Xps Characterization Of Titanium Hydride Powder. *Materiali in Tehnologije* 2010; **44**:73-76.
52. Asavavisithchai S, Lopez VH, Kennedy AR. Non-isothermal decomposition of as-received and oxidised TiH₂ powders. *Japan Inst Metals* 2007: 2712-2714.

53. Baumgartner F, Gers H. Industrialisation of P/M foaming process. In: Banhart J, MF Ashby, NA Fleck, eds. *Metal Foams and Porous Metal Structures*. Bremen, Germany: MIT Verlag 1999: 73-78.
54. Gers H, Brungs D, Nijhof K, Baumgartner F, Maurer HJ. Power metallurgy in the manufacture of foam aluminum structural components. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik* 2000; **31**:403-406.
55. Sustarsic B, Godec M, Jenko M, Drglin T, Dolinsek S. Bulk and surface characterisation of metal powders for direct laser sintering.
56. Nosko M, Simancik F, Florek R. Reproducibility of aluminum foam properties: Effect of precursor distribution on the structural anisotropy and the collapse stress and its dispersion. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 2010; **527**:5900-5908.
57. Andrews E, Sanders W, Gibson LJ. Compressive and tensile behaviour of aluminum foams. *Materials Science and Engineering A* 1999; **270**:113-124.
58. Andrews EW, Huang JS, Gibson LJ. Creep behavior of a closed-cell aluminum foam. *Acta Materialia* 1999; **47**:2927-2935.
59. Andrews EW, Gibson LJ, Ashby MF. The creep of cellular solids. *Acta Materialia* 1999; **47**:2853-2863.
60. Mukai T, Miyoshi T, Nakano S, Somekawa H, Higashi K. Compressive response of a closed-cell aluminum foam at high strain rate. *Scripta Materialia* 2006; **54**:533-537.
61. Miyoshi T, Itoh M, Mukai T, Kanahashi H, Kohzu H, Tanabe S, *et al.* Enhancement of energy absorption in a closed-cell aluminum by the modification of cellular structures. *Scripta Materialia* 1999; **41**:1055-1060.
62. Jeon I, Asahina T. The effect of structural defects on the compressive behavior of closed-cell Al foam. *Acta Materialia* 2005; **53**:3415-3423.
63. Jeon I, Asahina T, Kang K-J, Im S, Lu TJ. Finite element simulation of the plastic collapse of closed-cell aluminum foams with X-ray computed tomography. *Mechanics of Materials* 2010; **42**:227-236.
64. Clyne TW, Gergely V, Markaki AE. Special issue of Composite Science and Technology on porous materials - Preface. *Composites Science and Technology* 2003; **63**:2291-2291.
65. Markaki AE, Clyne TW. The effect of cell wall microstructure on the deformation and fracture of aluminium-based foams. *Acta Materialia* 2001; **49**:1677-1686.
66. Schäffler P. Aluminium foam potentials for the automotive and other industries. *Metfoam2009*. Bratislava 2009.
67. Gama BA, Bogetti TA, Fink BK, Yu C-J, Dennis Claar T, Eifert HH, *et al.* Aluminum foam integral armor: a new dimension in armor design. *Composite Structures*; **52**:381-395.
68. Admatis Amis-. http://www.admatis.com/eng/metalfoam_application.htm. 2010.

69. Goldstein GI, Newbury DE, Echlin P, Joy DC, Fiori C, Lifshin E. Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. New York, USA: New York: Plenum Press; 1981.
70. Baghaei Rad L. Economic approximate models for backscattered electrons. *Journal of Vacuum Science Technology* 2007; **B 25**:787-796.
71. Moulder JF, Stickle WF, Sobol PE, Bomben KD. Handbook of Auger Elektron Spectroscopy. USA: Physical Electronics; 1995.
72. <http://www.microscopy-analysis.com/news/oxford-launches-next-generation-x-max-sdd-microanalysis>. 2010.
73. Briggs D, Grant JT. Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. 1 st edn; 2003.
74. Briggs D, Seah MP. Practical Surface Analysis : Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. 2nd edn; 1996.
75. Chastain J, King RCj. Handbook of X-rax Photoelectron Spectroscopy. Minnesota, USA: Physical Electronics, Inc.
76. federation Mpi. Standard test methodes for metal powders and powder metallurgy products. Princeton, New Jersey 08540 U.S.A.: Metal Powder Industries Federation 1985-1986.
77. Byakova A, Sirko A, Mykhalenkov K, Milman Y, Gnyloskurenko S, Nakamura T. Improvements in stabilisation and cellular structure of Al based foams with novel carbonate foaming agent. *High Temperature Materials and Processes* 2007; **26**:239-246.
78. Babcsan N, Varhegyi ZS, Garcia Moreno F, Horvath A, Korniyik M, Filep ZS, *et al.* CaCO₃ Blown Aluminium Foam and Equipment for Future Low Gravity Tests. In: Lefobvre LP, J Banhart, DC Dunand, eds. *MetFoam 2007: Porous Melats and Metallic Foams*. Montreal, Canada 2007: 115-118.
79. Kevorkijan V, Škapin SD. Foaming Alp-based precursors with a CaCO₃ foaming agent. In: Jenko M, ed. *17 konferenca o materialih in tehnologijah*. Portorož, Slovenija: Inštitut za kovinske materiale in tehnologije 2009: 80.
80. Kevorkijan V, Škapin SD. Development of cost-effective methods of aluminium foaming by applying CaCO₃ particulates as a foaming agent. In: Glavič P, D Brodnjak-Vončina, eds. *Slovenski kemijski dnevi*. Maribor: FKKT Maribor 2010: 35.
81. Kevorkijan V. Low cost aluminium foams made by CaCO₃ particulates. *Metalurgija* 2010; **16**:205-219.
82. Varužan K. Cost-effective aluminium foaming by CaCO₃ particulates. *Aluminium* 2010; **86**:59-66.
83. Kevorkijan V, Škapin SD, Paulin I, Šuštaršič B, Jenko M. Synthesis and characterisation of closed cells aluminium foams containing dolomite powder as foaming agent. *Materiali in tehnologije* 2010; **44**:363-371.

84. Paulin I, Mandrino D, Donik Č, Jenko M. Aes And Xps Characterization Of Titanium Hydride Powder.
85. Šuštaršič B, Kosec L, Špan T, Jelenko M, Torkar M. An instrumented cell to analyse the behaviour of metal powders during cold uniaxial die compaction. *Mater Tehnol* 2001; **35**:351.
86. Lide DR, Lide BB. Critical Data in Physics and Chemistry. In: Robert AM, ed. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. New York: Academic Press 2001: 1-12.
87. Assosiation A. AA ASD-2009 - Aluminum Standards and Data. AA ASD: Reuters, Thomson. 2009.
88. Deelman JC. Low-temperature nucleation of magnesite and dolomite. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Monatshefte* 1999:289-302.
89. Dozet S, Godec M. MIDDLE TRIASSIC DRY-LAND PHASES IN SOUTHERN SLOVENIA.
90. Antao SM, Hassan I. Temperature Dependence Of The Structural Parameters In The Transformation Of Aragonite To Calcite, As Determined From In Situ Synchrotron Powder X-Ray-Diffraction Data. *Canadian Mineralogist* 2010; **48**:1225-1236.
91. Šuštaršič B, Kosec L. Karakterizacija kovinskih prahov. Ljubljana 2000: 30.
92. Matbase. <http://www.matbase.com/material/non-ferrous-metals/cast-aluminium/g-alsi12.230/properties>. 2009.
93. Fairley N. CasaXPS VAMAS Processing Software. <http://www.casaxps.com/>.
94. Davis GD, Natan M, Anderson KA. Study Of Titanium-Oxides Using Auger Line-Shapes. *Applied Surface Science* 1983; **15**:321-333.
95. Davis LE. Handbook of Auger electron spectroscopy : a reference book of standard data for identification and interpretation of Auger electron spectroscopy data. Eden Prairie, Minn.: Physical Electronics Industries; 1976.
96. Asavavisitchchai A, Kennedy AR. Microstructural development during the foaming of Al-TiH₂ precursors produced by different compaction methods. In: Banhart J, NA Fleck, A Mortensen, eds. *Cellular Metals Manufacture Properties Applications, Met Foam 2003*. Berlin, Germany: MIT Verlang 2003: 119-122.
97. Shiomi M, Imagama S, Osakada K, Matsumoto R. Fabrication of aluminium foams from powder by hot extrusion and foaming. *Journal of Materials Processing Technology* 2010; **210**:1203-1208.
98. Saravanan RA, Molina JM, Narciso J, Garcia-Cordsvilla C, Louis E. Surface tension of pure aluminium in argon/hydrogen and nitrgen/argon atmosphere at high temperatures. *Journal of Materials Science Letters* 2002; **21**:309-311.
99. Anson JP, Drew RAL, Gruzleski JE. The surface tension of molten aluminium and Al-Si-Mg alloy under vacuum and hydrogen atmospheres. *Metallurgical and Materials Transactions B* 1999; **30**:1027-1032.

100. Paulin I, Šuštaršič B, Kevorkijan V, Škapin S, Jenko M. Synthesis of aluminium foams by powder-metallurgy process: compacting of precursors. *Materials and technology* 2011; **1**:13-19.
101. Banhart J. Metal foams: Production and stability. 2006: 781-794.
102. Esmaeelzadeh S, Simchi A. Foamability and compressive properties of AlSi7-3 vol.% SiC-0.5 wt.% TiH₂ powder compact. *Materials Letters* 2008; **62**:1561-1564.
103. Haibel A, Rack A, Banhart J. Why are metal foams stable? *Applied Physics Letters* 2006; **89**.
104. Verdooren A, Chan HM, Grenestedt JL, Harmer MP, Caram HS. Production of metallic foams from ceramic foam precursors. *Advanced Engineering Materials* 2004; **6**:397-399.
105. Wubben T, Odenbach S. Stabilisation of liquid metallic foams by solid particles. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 2005; **266**:207-213.
106. Kevorkijan V, Škapin S, Paulin I, Šuštaršič B, Jenko M. Influence of the foaming precursor's composition and density on the foaming efficiency, microstructure development and mechanical properties of aluminium foams. *Materials and technology* 2011; **2**:95-103.
107. Kevorkijan V, Škapin SD, Paulin I, Šuštaršič B, Jenko M, Lažeta M. The influence of foaming precursor's composition and density on the foaming efficiency, microstructure development and mechanical properties of aluminium foams. In: Jenko M, ed. *18th Conference on Materials and Technology*. Portorož, Slovenija: Institute of metals and technology 2010: 60.
108. Paulin I, Donik Č, Jenko M, Kevorkijan V. Characterization of aluminium foam made of AlSi7 alloy. In: Jenko M, ed. *17 konferenca o materialih in tehnologijah*. Portorož, Slovenija: Inštitut za kovinske materiale in tehnologije 2009: 42.
109. Paulin I, Kevorkijan V, Škapin SD, Donik Č, Jenko M. Methods for preparation of pre-cursors for manufacturing aluminium foams by the powder-metallurgy process. In: Jenko M, ed. *18th Conference on Materials and Technology*. Portorož, Slovenija: Institute for metals and technology 2010: 39.
110. Mandrino D, Paulin I, Donik Č, Monika. J. AES and XPS characterization of titanium hydride powder. In: Jenko M, ed. *17 konferenca o materialih in tehnologijah*. Portorož, Slovenija: Institute for metals and technology 2009: 85.
111. Paulin I, Šuštaršič B, Jenko M, Donik Č. Synthesis of AlSi12 aluminium foams by powder-metallurgy process. In: Stephani G, T Hipke, M Scheffler, J Adler, eds. *International Conference on Cellular Materials*. Dresden, Germany: Fraunhofer IFAM 2010: 99.
112. Paulin I, Donik Č, Mandrino D, Jenko M. SEM and AES characterization of aluminium foam alloy AlSi7. In: Vesely M, A Vincze, I Vavra, eds. *13th Joint Vacuum Conference*. Štrbske Pleso High Tatras, Slovak Republic: Brno: Tribun EU s.r.o. 2010: 76.
113. Donik Č, Paulin I, Mandrino D, Jenko M. Characterization of a AlSi7 closed-cell aluminium foam. In: Jenko M, ed. *18 Conference on Materials and Technology*. Portorož, slovenia: Institute for metals and technology 2010: 91.

Literatura

114. Paulin I, Donik Č, Šuštaršič B, Jenko M. Aluminium foams production by powder metallurgy process. In: 2011 T, ed. *140th annual meeting & exhibition*. San Diego, California, USA: Minerals, Metals and Materials Society 2011: 31.
115. Paulin I, Šuštaršič B, Donik Č, Jenko M. Priprava kovinskih pen s prašno metalurgijo. In: Pivac B, ed. *17 Medžunarodni sastanak Vakuumska znanost i tehnika*. Tuhelj, Hrvaška: Zagreb: Hrvatsko vakuumsko društvo 2010.
116. Jenko D, Paulin I, Jenko M. TEM investigation of aluminium foam with closed-cell structure. In: Mozetič M, ed. *18th International Scientific Meeting on Vacuum Science and Technique*. Bohinj, Slovenia: Slovenian Society for Vacuum Technique 2011: 44.

Seznam slik

Slika 1: Shema direktnega penjenja tekoče kovine [1].	4
Slika 2: Princip izdelave pen po postopku metalurgije prahov [1].	6
Slika 3: ARB-postopek priprave prekursorja za izdelavo aluminijevih pen [37, 38].	8
Slika 4: Krivulja sintranja [39].	10
Slika 5: Ekspanzija prekursorjev aluminija + TiH_2 penjenega pri 750 °C [38].	17
Slika 6: Interakcijska prostornina vpadnega elektronskega snopa z analiziranim materialom [71].	21
Slika 7: Energijskodisperzijski spektrometer (EDS) znamke INCA, Oxford Instruments.	22
Slika 8: Vrstični elektronski mikroskop s Schottkyjevim izvorom elektronov opremljen z EDS in WDS analitskima tehnikama; sodobna izvedba elektronskega mikroskopa, JEOL JSM-6500F (Field Emission Scanning Electron Microscope) z računalniško podprtim sistemom.	24
Slika 9: WDS detektor znamke INCA, Oxford Instruments Slika 10: Microlab 310 F VG-Scientific – AES in XPS.	25
Slika 10: Microlab 310 F VG-Scientific – AES in XPS.	27
Slika 11: Univerzalni servohidravlični preizkuševalni stroj INSTRON 1255 (oprema z računalniškim sistemom INSTRON 8800 in programom Bluehill2) za dvostransko hladno stiskanje prekursorjev.	37
Slika 12: Laboratorijska retortna peč na IMT.	39
Slika 13: Granulometrija - diagram porazdelitve (a) delcev prahu Al in (b) delcev prahu zlitine AlSi12	45
Slika 14: SE-posnetek prašnih delcev aluminija, povečava 300 x (levo) in 1000 x (desno).....	46
Slika 15: SE-posnetek prašnih delcev zlitine AlSi12, povečava 300 x (levo) in 1000 x (desno).	46
Slika 16: SE-posnetek z AES analizirano površino zrna (a) Al in (b) AlSi12.	47
Slika 17: Globinski profil AES analiziranega zrna aluminijevega prahu.	48
Slika 18: Globinski profil AES analiziranega zrna prahu zlitine AlSi12.	48
Slika 19 : Segrevalna DSC-krivulja aluminijevega prahu čistote 99,7 %, hitrost segrevanja 10 °C/min, zaščitna atmosfera argona.	49

Slika 20: Segrevalna DSC–krivulja prahu zlitine AlSi12, hitrost segrevanja 10 °C/min, zaščitna atmosfera argona.	50
Slika 21: Granulometrija delcev prahu TiH ₂	51
Slika 22: SE–posnetek delcev prahu TiH ₂ , povečava 300 x (levo) in 2500 x (desno).	52
Slika 23: Segrevalna DSC–krivulja TiH ₂ v argonovi atmosferi pri hitrosti segrevanja 10 °C/min do temperature 720 °C.	52
Slika 24: TG–krivulja za TiH ₂ pri segrevanju do temperature 720 °C in ohlajanju v atmosferi argona s hitrostjo 10 °C/min; (a) segrevalno–ohlajevalna krivulja, (b) TG–krivulja.	53
Slika 25: SE–posnetek mest točkovne linijske EDS–analize prereza delca prahu TiH ₂ , povečava 1700 x.	54
Slika 26: Spektri EDS točkovne linijske analize preseka delca prahu TiH ₂	54
Slika 27: Diferencirani AES–spektri Ti–območja; (a) po kratkem času jedkanja, (b) čas jedkanja 2400 s, (c) čas jedkanja 6000 s.	55
Slika 28a: Granulometrija prahu – porazdelitev velikosti delcev kalcita.	57
Slika 28b: Granulometrija prahu – porazdelitev velikosti delcev dolomita.	58
Slika 29: SE–slika (a) kalcita in (b) dolomita, povečava 1000 x.	58
Slika 30: DSC–krivulja in TG krivulja za kalcit, (a) krivulja TG, (b) krivulja DSC.	59
Slika 31: DSC–krivulja in TG–krivulja za dolomit, (a) krivulja TG, (b) krivulja DSC.	59
Slika 32: Diagram zelenih gostot stisnjenih prekurzorjev v obliki valjev premera 24 mm iz Al in AlSi12 v odvisnosti od sile stiskanja, iz katere je jasno vidno, da je stisljivost prahu Al precej boljša od stisljivosti prahu zlitine AlSi12.	62
Slika 33: SEM/BE–posnetki (povečava 200 x) prekurzorjev iz Al + TiH ₂ in prekurzorjev iz AlSi12 + TiH ₂ ; prekurzorji, obojestransko stisnjeni s 400 MPa, (a) Al prekurzor iz Al prahu čistote 99,7 % z zeleno gostoto 98,1 %, (b) prekurzor iz AlSi12 z zeleno gostoto 86,1 %. BE–posnetki – svetla mesta so titanovi delci, temna mesta so poroznost.	64
Slika 34: SEM/BE–posnetka (povečava 200 x) iztisnjenih prekurzorjev iz Al in AlSi12 z dodatkom TiH ₂ , (a) Al prekurzor z zeleno gostoto 99 %, (b) prekurzor iz AlSi12 z zeleno gostoto 98,5 %. BE–posnetki – svetla mesta so titanovi delci, temna mesta so poroznost.	64
Slika 35: SE–posnetek prekurzorja iz AlSi12, segretega v talilnem mikroskopu do 840 °C, in označena analizirana mesta EDS–analize, povečava 3000 x.	65
Slika 36: Posnetek prekurzorja iz AlSi12 po opazovanju v talilnem mikroskopu, posneto s svetlobnim mikroskopom, povečava 200 x.	66

- Slika 37: Talilna mikroskopija – sprememba velikosti prekursorja iz Al + 1 mas. % TiH₂, stisnjeno s tlakom 400 MPa v odvisnosti od temperature; (a) 430 °C, še nobenih sprememb velikosti, (b) 580 °C, prve spremembe, (c) 600 °C, vzorec dosegel največjo velikost, (d) 610 °C, vzorec se je začel sesedati. 67
- Slika 38: Talilna mikroskopija – sprememba velikosti prekursorja iz AlSi12 + 1 mas. % TiH₂, stisnjeno s tlakom 400 MPa v odvisnosti od temperature; (a) sobna temperatura, (b) 600 °C, opažene prve spremembe, (c) 750 °C, vzorec dosegel največjo velikost, ki je posledica premika vzorca zaradi nataljevanja, (d) 840 °C, vzorec se je vidno natalil, ni bistvene spremembe velikosti. 67
- Slika 39: Talilna mikroskopija – sprememba v velikosti prekursorja iz Al + 1 mas. % TiH₂, stisnjeno s tlakom 900 MPa v odvisnosti od temperature; (a) sobna temperatura, (b) 500 °C, prve spremembe, (c) 520 °C, vzorec dosegel največjo velikost v zelo kratkem času, (d) 600 °C, vzorec se je začel sesedati. 68
- Slika 40: Talilna mikroskopija – sprememba velikosti prekursorja iz AlSi12 + 1 mas. % TiH₂, stisnjeno s tlakom 900 MPa v odvisnosti od temperature; (a) 400 °C, še nobenih sprememb velikosti, (b) 580 °C, prve spremembe, ki niso velike, (c) 750 °C, vzorec dosegel največjo velikost in se ob še višji temperaturi ni sesedel, začel se je nataljevati. 68
- Slika 41: Talilna mikroskopija – sprememba velikosti prekursorja iz Al + 1 mas. % TiH₂, iztisnjen, v odvisnosti od temperature; (a) 480 °C, še nobenih sprememb velikosti, (b) 520 °C, prve spremembe, (c) 530 °C, vzorec narašča hitro z dviganjem temperature, (d) 560 °C, vzorec spremenil obliko, (e) 580 °C, vzorec se je začel malo sesedati, (f) 600 °C, vzorec se sesede, vendar obdrži obliko hlebčka. 69
- Slika 42: Talilna mikroskopija – sprememba velikosti prekursorja iz AlSi12 + 1 mas. % TiH₂, iztisnjen v odvisnosti od temperature; (a) 420 °C, še nobenih sprememb velikosti, (b) 500 °C, prve spremembe, (c) 520 °C, vzorec začne hitro naraščati, (d) 520 °C, vzorec zelo hitro narašča, (e) 580 °C, vzorec doseže največjo velikost, (f) 600 °C, vzorec se sesede, vendar obdrži obliko hlebčka. 69
- Slika 43: SEM–posnetka (povečava 300 x) iztisnjenega prekursorja s 3 mas. % kalcita in zeleno gostoto okoli 98 %, (a) Al–prekursor, (b) AlSi12–prekursor. 71
- Slika 44: SEM/BE–posnetka (povečava 100 x) iztisnjenega prekursorja s 5 mas. % dolomita in zeleno gostoto okoli 99 %, (a) Al–prekursor, (b) AlSi12–prekursor. 72
- Slika 45: SEM/BE–posnetka iztisnjenega Al–prekursorja; (a) kalcit, povečava 3000 x (b) dolomit, povečava 1000 x. 73
- Slika 46: Diagram segrevalnih krivulj za temperaturo peči in temperaturo v peči, ko je v njej prekursor (merjenje temperature ob vzorcu s termočlenom NiCr). 75
- Slika 47: Prerezana pena (cela) iz AlSi12 + 0,5 mas. % TiH₂, sintrana 3 min 20 s pri temperaturi 700 °C. 77
- Slika 48: Prerezana pena (a) iz Al + 1 mas. % TiH₂, sintrana 5 min 20 s pri temperaturi 750 °C, (b) iz AlSi12 + 1 mas. % TiH₂ sintrana 3 min 35 s pri temperaturi 750 °C. 78

Slika 49: Prerezana pena (a) iz Al + 3 mas. % $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, sintrana 3 min 50 s pri temperaturi 780 °C, (b) iz Al + 3 mas. % CaCO_3 , sintrana 5 min 13 s pri temperaturi 750 °C.	78
Slika 50: Prerezana pena (a) iz Al + 5 mas. % $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, sintrana 4 min 30 s pri temperaturi 750 °C, (b) iz AlSi12 + 5 mas. % $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, sintrana 3 min 55 s pri temperaturi 750 °C.	78
Slika 51: Histogram velikosti in porazdelitve por v aluminijevih penah iz Al + 0,5 mas. % TiH_2 , sintranih pri 750 °C.	80
Slika 52: Histogram velikosti in porazdelitve por v aluminijevih penah iz Al + 1 mas. % TiH_2 , sintranih pri 750 °C.	80
Slika 53: Histogram velikosti in porazdelitve por v aluminijevih penah iz AlSi12 + 0,5 mas % TiH_2 , sintranih pri 750 °C.	81
Slika 54: Histogram velikosti in porazdelitve por v aluminijevih penah iz AlSi12 + 1 mas. % TiH_2 , sintranih pri 750 °C.	81
Slika 55: Histogram velikosti in porazdelitve por v aluminijevih penah iz Al + 3 mas. % CaCO_3 , sintranih pri 750 °C.	82
Slika 56: Histogram velikosti in porazdelitve por v aluminijevih penah iz AlSi12 + 3 mas. % CaCO_3 , sintranih pri 750 °C.	82
Slika 57: Histogram velikosti in porazdelitve por v aluminijevih penah iz Al + 3 mas. % $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, sintranih pri 780 °C.	83
Slika 58: Histogram velikosti in porazdelitve por v aluminijevih penah iz AlSi12 + 3 mas. % $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, sintranih pri 780 °C.	83
Slika 59: Histogram velikosti in porazdelitve por v aluminijevih penah iz Al + 5 mas. % $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, sintranih pri 780 °C, 4 min 30 s.	84
Slika 60: Histogram velikosti in porazdelitve por v aluminijevih penah iz Al + 5 mas. % $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, sintranih 3 min 30 s pri 780 °C.	84
Slika 61: Vzorec sintran 8 min in 20 s pri 750 °C, (a) pena, (b) prerezana pena.	86
Slika 62: Vzorec sintran 8 min in 30 s pri 750 °C, (a) pena, (b) prerezana pena.	86
Slika 63: Vzorec sintran 8 min in 30 s pri 750 °C, (a) pena, (b) prerezana pena.	87
Slika 64: Vzorec sintran 10 min in 10 s pri 750 °C, (a) pena, (b) prerezana pena.	87
Slika 65: SE–posnetek por v peni iz Al + 1 mas. % TiH_2 , (a) stena pore z vidno površino pore in ostankom Ti, povečava 300 x, (b) BE–posnetek stene pore in ostankov Ti, povečava 300 x (c) tipična oblika pore in njena površina v aluminijevih penah, povečava 50 x (d) manjša pora z razpokami na površini (netipična anomalija), povečava 150 x.	88
Slika 66: SE–posnetek por v peni iz AlSi12 + 1 mas. % TiH_2 , (a) stena med porami z ostankom Ti ob robu nastajajoče pore, povečava 1000 x (b) SE–posnetek stene med porami s predeli, osiromašenimi z Si, povečava 2000 x.	89

- Slika 67: SE–posnetek por v peni iz Al + 3 mas. % CaCO_3 , (a) veliko število manjših por, kar je značilno za penilo kalcit, povečava 50 x (b) BE–posnetek manjše pore in ostankov kalcita, povečava 1000 x. 89
- Slika 68: SE–posnetka (povečava 1000 x) por v peni iz AlSi12 + 3 mas. % CaCO_3 , (a) predel z manjšimi porami, (b) BE–posnetek dela pore in ostanka kalcita. 90
- Slika 69: SE–posnetki por v peni iz Al + 5 mas. % $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, (a) veliko število manjših por (povečava 50 x) in (b) BE–posnetek zelo drobnih por, povečava 25 x, (c) SE– in (d) BE–posnetek dela por in ostankov dolomita (isto mesto), povečava 300 x. 90
- Slika 70: SE–posnetka (povečava 1000 x) por v peni iz AlSi12 + 5 mas. % $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, (a) BE–posnetek dela pore, ostanek dolomita in stena med porami, (b) BE–posnetek manjših por in delca dolomita. 91
- Slika 71: SE–posnetek (povečava 4000 x) stene pore pene iz AlSi12 + 1 mas. % TiH_2 z rezultati EDS–analize, ki so v razpredelnici 8. 91
- Slika 72: SE–posnetek z AES analizirane površine stene v peni iz AlSi12 + 1 mas. % TiH_2 in pripadajoči spektri AES–analize. 92
- Slika 73: SE–posnetek z AES analizirane površine pore v peni iz AlSi12 + 1 mas. % TiH_2 in pripadajoči spektri AES–analize. 93
- Slika 74: Globinski profil AES stene v pori aluminijske pene iz AlSi12 s penilnim sredstvom TiH_2 .
..... 94
- Slika 75: Globinski profil AES zunanje površine aluminijske pene iz AlSi12 s penilnim sredstvom TiH_2 95
- Slika 76: Globinski profil AES stene pore aluminijske pene iz AlSi12 s penilnim sredstvom CaCO_3 .
..... 96
- Slika 77: SE–posnetek prerezane aluminijske pene iz AlSi12 s 3 mas. % CaCO_3 z označenimi mesti EDS–analize, povečava 4500 x. 97

Seznam razpredelnic

Razpredelnica 1: Zelene gostote prekurzorjev v odvisnosti od tlaka stiskanja in vrste prahu.	61
Razpredelnica 2: Zelene gostote iztisnjenih prekurzorjev	63
Razpredelnica 3: Rezultati točkovne EDS–analize vzorca iz AlSi12 + 1 mas. % TiH ₂ iz talilnega mikroskopa	66
Razpredelnica 4: Zelene gostote stisnjenih prekurzorjev s peniloma kalcit in dolomit	73
Razpredelnica 5: Zelene gostote stisnjenih Al–prekurzorjev s tlakom 500 MPa in različnim deležem penila dolomit in kalcit	73
Razpredelnica 6: Gostote pen iz iztisnjenih prekurzorjev	76
Razpredelnica 7: Gostote pen iz dvostransko hladno stisnjenih prekurzorjev	76
Razpredelnica 7: Velikost por v aluminijevih penah	79
Razpredelnica 8: Rezultati EDS–analize	92
Razpredelnica 9: EDS–analiza pene iz AlSi12 s 3 mas. % CaCO ₃	97

Bibliografija avtorja

Paulin I, Šuštaršič B, Kevorkijan V, Škapin S, Jenko M. Synthesis of aluminium foams by powder-metallurgy process: compacting of precursors. *Materials and technology* 2011; **1**:13-19.

Paulin I, Mandrino D, Donik C, Jenko M. Aes And Xps Characterization Of Titanium Hydride Powder. *Materiali in Tehnologije* 2010; **44**:73-76.

Kevorkijan V, Škapin S, Paulin I, Šuštaršič B, Jenko M. Influence of the foaming precursor's composition and density on the foaming efficiency, microstructure development and mechanical properties of aluminium foams. *Materials and technology* 2011; **2**:95-103.

Kevorkijan V, Škapin SD, Paulin I, Šuštaršič B, Jenko M. Synthesis and characterisation of closed cells aluminium foams containing dolomite powder as foaming agent. *Materiali in tehnologije* 2010; **44**:363-371.