

Uticaj uslova termomehantičke prerade na mehaničke osobine i električnu provodljivost PdNi5 legure

Vesna V. Cvetković-Stamenković¹, Dragan M. Manasijević², Saša R. Marjanović², Aleksandra T. Ivanović³, Biserka T. Trumić³, Vesna M. Marjanović³, Milan M. Jovanović³

¹Železara Smederevo d.o.o. Radinac, Smederevo, Srbija

²Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor, Srbija

³Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Bor, Srbija

Izvod

Ovaj rad obuhvata eksperimentalna i analitička ispitivanja uticaja termomehantičkog režima prerade na mehaničke osobine i električnu provodljivost PdNi5 legure, u obliku žice \varnothing 0,15 mm, za izradu katalizatora-hvatača. Ispitivanja pokazuju da mehaničke osobine i električna provodljivost zavise od primenjenog režima termomehantičke prerade. Poznavanje zavisnosti uticaja parametara termomehantičkog režima prerade na ove osobine omogućava proizvodnju PdNi5 legure zahtevanih karakteristika za primenu u procesu katalitičke oksidacije amonijaka, odnosno rešavanje problema gubitka platinskih metala, pre svega platine. Rezultati analitičkog ispitivanja uticaja termomehantičkog režima prerade softverskim paketom SPSS na zateznu čvrstoću, izduženje i električnu provodljivost PdNi5 legure u obliku žice \varnothing 0,15 mm pokazali su da se primenom linearne regresione analize na adekvatan način mogu opisati i analizirati međusobni uticaji izabranih parametara termomehantičke obrade na mehaničke osobine i električnu provodljivost PdNi5 legure. Dobijeni rezultati ukazuju da se zatezna čvrstoća i električna provodljivost neznatno menjaju sa promenom temperature i vremena žarenja dok izduženje značajno raste sa povećanjem vremena žarenja.

Ključne reči: PdNi5 legura, termomehantička prerada, zatezna čvrstoća, relativno izduženje, električna provodljivost.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Proces dobijanja azotne kiseline sastoji se iz tri faze, koje uključuju: katalitičku oksidaciju amonijaka do NO na katalitičkim mrežama izrađenim od legure Pt-Rh-Pd, oksidaciju NO do NO₂ i njegovu apsorpciju u demineralizovanoj vodi. Proces katalitičke oksidacije amonijaka ima veliki značaj u tehnološkom procesu proizvodnje azotne kiseline budući da on određuje tri osnovna pokazatelja procesa – potrošnju amonijaka, ulaganje i gubitke plemenitih metala, kao i energetske prilike tehnološkog procesa [1]. U savremenom svetu, postrojenja za proizvodnju azotne kiseline, pri visoko temperaturnim procesima katalize, na različitim pritiscima, suočena su sa nastankom velikih gubitaka platine i platinskih metala iz katalizatorskih mrežica usled nastajanja isparljivih oksida PtO₂, PdO i RhO₂ koji bivaju odnešeni gasnom strujom [2,3]. Ovi gubici se kreću u granicama 0,035–0,065 g/t HNO₃ za reaktore koji rade pod atmosferskim pritiskom, odnosno 0,32–0,39 g/t HNO₃ za reaktore koji rade na visokom pritisku [4]. Oni su najvećim delom nepovratni, dok se samo 35–40%

plemenitih metala može, periodičnim čišćenjem gasnih instalacija od nalepaka i prašine u njima, zamenom i preradom filterske ispune, reciklirati [5]. S tim u vezi, a obzirom na visoku cenu platinskih metala koji se u ovom procesu gube, pre svega platine, jedan od načina za smanjenje gubitaka platinskih metala jeste upotreba paladijumskih katalizatora-hvatača postavljenih u kombinaciji sa konvencionalnim pakovanjem PtRhPd katalizatora. Uloga katalizatora-hvatača sastoji se u redukciji isparljivog oksida platine iz gasne struje, do metalnog oblika i zadržavanjem metalne platine na površini katalizatora-hvatača. Izučavanje mehanizma „hvatanja“ platinskih metala su pokazala da najbolje rezultate u pogledu stepena uhvaćene platine pokazuju mreže, katalizatori-hvatači, izrađeni od čistog paladijuma [1]. Usled nedostatka mehaničkih karakteristika žica izrađenih od čistog paladijuma u procesu „hvatanja“ platine u svetu se, do skoro, za izradu katalizatora-hvatača koristila legura sistema Pd–Au [1,6]. Dodavanje zlata, već i onako skupom metalu (Pd), a i zbog kratkog veka eksploatacije katalizatora-hvatača izrađenih od legure Pd–Au legure sistema Pd–Ni predstavljaju atraktivnu alternativu [6].

Prethodna istraživanja [1,3,5,7] su pokazala da legura paladijuma sa 5 mas.% nikla predstavlja vrlo značajni materijal za izradu katalizatora-hvatača u procesu

NAUČNI RAD

UDK 669.234'24:620.1:62

Hem. Ind. 71 (5) 419–428 (2017)

Preписка: A.T. Ivanović, Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni bulevar 35, Bor, Srbija.

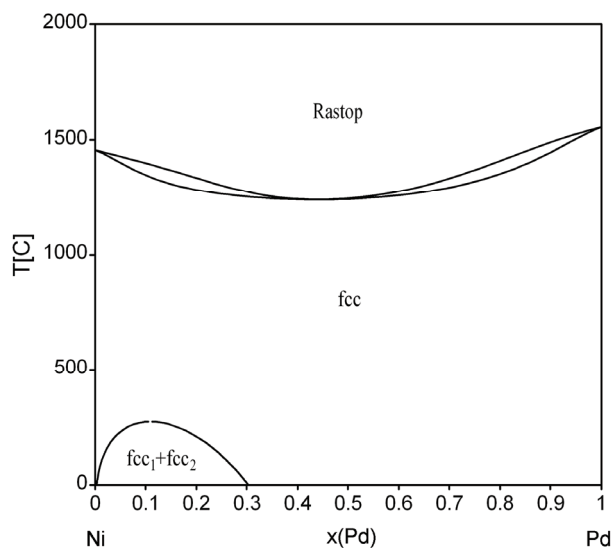
E-pošta: aleksandra.ivanovic@irmbor.co.rs

Rad primljen: 26. novembar, 2015

Rad prihvaćen: 9. mart, 2017

<https://doi.org/10.2298/HEMIND151126004C>

katalitičke oksidacije amonijaka. Na slici 1 prikazan je fazni dijagram dvojnog Ni–Pd sistema [8]. Paladijum i nikl formiraju neprekidni niz čvrstih rastvora. Likvidus i solidus linije iskazuju minimum na temperaturi od oko 1238 °C pri molskom udelu paladijuma $x_{Pd} = 0.4$. Istraživanja pokazuju da se optimalnim izborom termomehaničkog režima prerade mogu dobiti vrlo velike vrednosti relativnog izduženja žice i zadovoljavajuća vrednost zatezne čvrstoće i električne provodljivosti što omogućava izradu PdNi5 legure u obliku žice optimalnih fizičko-mehaničkih i strukturnih karakteristika kako bi se od nje, postupkom tkanja, dobile mreže zahtevane širine za katalizatore-hvatače [1,9–12].



Slika 1. Fazni dijagram stanja Pd–Ni sistema [5].
Figure 1. The phase diagram of the Pd–Ni system [5].

Cilj ovog rada je analiza uticaja termomehaničkog režima prerade na pojedine mehaničke osobine i električnu provodljivost PdNi5 legure, kao i definisanje matematičkog modela koji daje vezu između parametara termomehaničke obrade i pojedinih osobina ispitivane legure. Karakterizacija legure PdNi5 izvršena je ispitivanjem žice $\varnothing 0,15$ mm. Izbor završne dimenzije žice uslovljen je radnim uslovima katalizatora-hvatača u procesu katalitičke oksidacije amonijaka [1].

EKSPERIMENTALNI DEO

Eksperimentalna istraživanja u ovom radu izvršena su sa paladijumom čistoće 99,99% i niklom čistoće 99,95%. Za izradu legure PdNi5 korišćen je paladijum u praškastom obliku i nikl u obliku tankih limova. Primease u ispitivanom uzorku su: Ag, Cu, Fe, As, Sb i Bi. Paladijum za izradu svih uzoraka je poreklom iz elektrolitičkog bakra iz RTB Bor, pogon Elektroliza, dobijen kao sporedni proizvod. Dodatnom rafinacijom u Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru postignuta je navedena čistoća, neophodna za izradu uzorka. Radi postizanja

dobre kompaktnosti materijala vršeno je presovanje na hidrauličnoj presi snage 270 daN/cm^2 . Topljenje ispresovanog materijala vršeno je u srednje frekventnoj indukcionoj peći, u loncu od MgO, dimenzija $h_1 \times h_2 = 85 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$, $d_1 \times d_2 = 65 \text{ mm} \times 55 \text{ mm}$, na temperaturi topljenja od 1520 °C , u vakuumu. Livenje je vršeno u grafitnim kalupima prethodno zagrejanim na temperaturu od $350\text{--}400 \text{ °C}$ pri brzini livenja $V_{liv} = 1,07 \text{ cm/s}$. Istopljenja šarža je pre livenja pregrevana za $150\text{--}170 \text{ °C}$. Izliveni uzorci su bili u obliku šipki $\varnothing 20 \text{ mm}$. Homogenizaciono žarenje vršeno je u komornoj elektrotopornoj peći na temperaturi od 900 °C , u trajanju od 30 min, a sve u cilju otklanjanja kristalne segregacije nastale kao posledica očvršćavanja uzorka u neravnotežnim uslovima. Nakon homogenizacionog žarenja svi uzorci su kaljeni u vodi.

Hladna plastična prerada obuhvatila je valjanje i izvlačenje žice. Valjanje uzorka vršeno je na duo-valjačkom stanu sa kalibrisanim valjcima, sistema kvadrat–kvadrat, pri stepenu redukcije od 43%. Uzorci su predzavršnim valjanjem od $\varnothing 20 \text{ mm}$ deformisani do dimenzija $10,3 \text{ mm} \times 10,3 \text{ mm}$, a zatim međufazno žareni na 900 °C u trajanju od 15 min. Nakon žarenja izvršeno je završno valjanje do dimenzija $1,7 \text{ mm} \times 1,7 \text{ mm}$. Termička obrada uzoraka sastojala se od rekristalizacionog žarenja koje je vršeno u komornoj elektrotopornoj peći na temperaturama $800\text{--}1000 \text{ °C}$ u trajanju od $20\text{--}40 \text{ min}$ u cilju otklanjanja zaostalih napona unetih pri deformaciji. Nakon rekristalizacionog žarenja svi uzorci su kaljeni u vodi. Nakon dobijanja uzorka dimenzije $1,7 \text{ mm} \times 1,7 \text{ mm}$ uzorak se podvrgava izvlačenju do dimenzija $\varnothing 0,15 \text{ mm}$. Od uzorka dimenzije $1,7 \text{ mm} \times 1,7 \text{ mm}$ izvlačena je predvlaka $\varnothing 0,512 \text{ mm}$. Izvlačenje je obavljeno na jednostepenoj mašini za izvlačenje – troleju, sa ukupnim stepenom deformacije od $\varepsilon = 92,9\%$. Žica $\varnothing 0,512 \text{ mm}$ je žarena na 900 °C u trajanju od 15 min, nakon čega je izvlačena do dimenzije $\varnothing 0,15 \text{ mm}$ na višestepenoj mašini za izvlačenje. U ovoj fazi izvlačenja ostvaren je ukupni stepen deformacije od 99,39%. Tvrdno vučena žica dimenzije $\varnothing 0,15 \text{ mm}$ dalje se podvrgava žarenju i prevodi u meko stanje koje omogućava nesmetani dalji tretman žice, tj. izvlačenje do drugih dimenzija koje su takođe neophodne za izradu katalizatora-hvatača. Termičku obradu žica PdNi5 legure dimenzije $\varnothing 0,15 \text{ mm}$ je jedino moguće izvesti kontinuirano. Žarenje je vršeno na žarnom uređaju za kontinualno žarenje, u Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru, pri sledećim uslovima: naponu $U = 24 \text{ V}$ i brzini žarenja $v = 24 \text{ m/min}$. Žarenjem se postiže meko stanje potrebno za izradu katalizatorskih mreža pletenjem.

Merenje zatezne čvrstoće i relativnog izduženja uzoraka žice $\varnothing 0,15 \text{ mm}$ izvršeno je na kidalici Otto Wolpert do 100 kg, na opsegu od 5 kg, u Kompaniji “Sloboda” u Čačku. Pre testiranja, svi uzorci su isečeni

na dužinu od 150 mm. Električna provodljivost je merena na aparaturi za merenje električne provodljivosti – Vitstonov most, na uzorcima dužine 0,125 m. na Tehničkom fakultetu u Boru. Ispitivanja su izvršena na 45 uzoraka a svi rezultati ispitivanja predstavljeni su kao srednja vrednost 3 merenja.

Za statističku obradu rezultata korišćen je programski paket SPSS Statistics [13]. Pomoću navedenog softvera promenom linearne regresione analize definisani su matematički modeli za opisivanje uticaja izabranih parametara termomehaničke obrade na zateznu čvrstoću, izduženje i električnu provodljivost PdNi5 legure u obliku žice \varnothing 0,15 mm. Adekvatnost modela određena je pomoću vrednosti koeficijenta determinacije.

REZULTATI I DISKUSIJA

Ispitivanje zatezne čvrstoće

Na slikama 2 i 3 prikazane su izmerene vrednosti zatezne čvrstoće za leguru PdNi5, u funkciji temperature i vremena rekristalizacionog žarenja.

Rezultati prikazani na slici 2 pokazuju da zatezna čvrstoća sa povećanjem temperature rekristalizacionog žarenja, pri konstantnom vremenu žarenja, neznatno opada sa početne temperature 800 °C do temperature

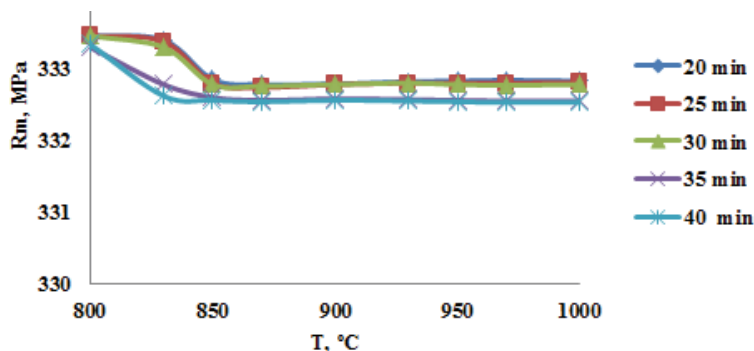
od oko 850 °C dok dalji porast temperature žarenja ne dovodi do promene vrednosti zatezne čvrstoće ispitivane legure.

Na osnovu grafika prikazanog na slici 3 može se uočiti da vreme rekristalizacionog žarenja pri konstantnoj temperaturi žarenja nema bitnijeg uticaja na promenu vrednosti zatezne čvrstoće ispitivane legure.

Konstruisani dijagrami raspršenosti (slike 2 i 3), upućuju na postojanje kvantitativne veze između ispitivanih promenljivih. Sa porastom temperature i vremena žarenja dolazi do blagog smanjenja vrednosti zatezne čvrstoće.

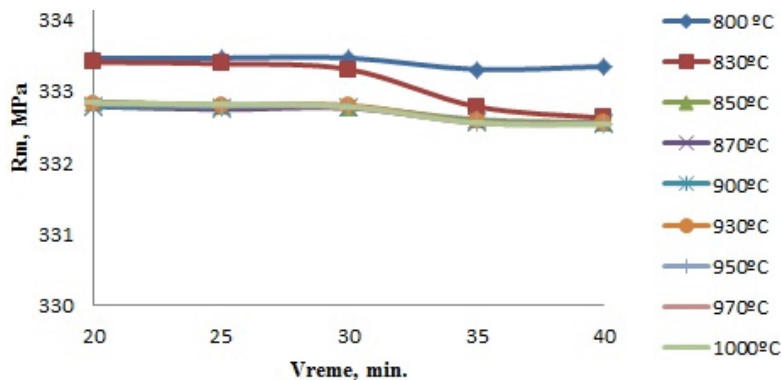
Na osnovu empirijskih podataka prikazanih na slikama 2 i 3 i primenom softverskog paketa SPSS, v. 16.0, urađena je standardna višestruka linearna regresija gde su kao nezavisne promenljive u regresionom modelu korišćene temperatura i vreme žarenja, dok je zavisna promenljiva zatezna čvrstoća (R_m). Cilj je bio da se kvantitativno istraži uticaj temperature i vremena kao glavnih faktora rekristalizacionog žarenja na vrednosti zatezne čvrstoće legure PdNi5 kao i da se odredi regresiona jednačina za predviđanje vrednosti zatezne čvrstoće ispitivane legure u ispitivanom opsegu temperature i vremena rekristalizacionog žarenja.

Standardnom višestrukom regresijom je dobijen linearni model sa koeficijentom višestruke determina-



Slika 2. Promena zatezne čvrstoće u funkciji temperature žarenja za različita vremena žarenja za leguru PdNi5.

Figure 2. Change of tensile strength as a function of annealing temperature for different annealing times for the alloy PdNi5.



Slika 3. Promena vrednosti zatezne čvrstoće u funkciji vremena žarenja za različite temperature žarenja za leguru PdNi5.

Figure 3. Change of value of tensile strength as a function of annealing time for different annealing temperatures for the alloy PdNi5.

cije $R^2 = 0,552$ što znači da regresioni model koji uključuje temperaturu i vreme žarenja objašnjava ukupno 55,2% varijacija vrednosti zatezne čvrstoće legure PdNi5.

U tabeli 1 prikazani su proračunati koeficijenti regresije. Pored nestandardizovanih koeficijenata regresije (B) date su i vrednosti standardizovanih koeficijenata regresije (β) na osnovu kojih se može zaključiti da promenljiva temperatura žarenja više doprinosi predviđanju vrednosti zatezne čvrstoće u odnosu na promenljivu vreme žarenja. Obe promenljive su statistički značajne ($p < 0,01$).

Regresiona jednačina kojom može da se izvrši predviđanje zatezne čvrstoće (Rm , MPa) u zavisnosti od temperature (T , °C) i vremena (τ , min) glasi:

$$Rm = 335,767 - 0,003T - 0,018\tau \quad (1)$$

Jednačina (1) predviđa neznatno sniženje vrednosti zatezne čvrstoće sa porastom temperature i vremena rekristalizacionog žarenja, što je u skladu sa eksperimentalnim rezultatima iz ovog rada. Dobijeni rezultati su takođe u skladu sa teorijskim očekivanjima. Rekristalizacija metala obuhvata procese nukleacije i rasta novih, nedeformisanih zrna koja postepeno zamenjuju deformisana zrna u strukturi hladno deformisanog metala, što dovodi do smanjenja čvrstoće i povećanja plastičnosti metala.

U tabeli 2 je dato poređenje eksperimentalno određениh vrednosti zatezne čvrstoće i predviđenih, po jednačini (1).

Ispitivanje relativnog izduženja

Rezultati merenja relativnog izduženja, $A\%$, za leguru PdNi5, u funkciji temperature i vremena rekristalizacionog žarenja prikazani su grafički, korišćenjem dijagrama na slikama 4 i 5. Na osnovu prikazanih dijagrama uočava se da produženje vremena žarenja pri konstantnoj temperaturi žarenja, dovodi do porasta vrednosti relativnog izduženja (slika 5), dok povećanje vrednosti temperature žarenja pri konstantnom vremenu žarenja nema bitnijeg uticaja na promenu vrednosti relativnog izduženja (slika 4). Razlozi za ovo leže u činjenici da je legura žarena u temperaturnom opsegu 800–1000 °C, odnosno na temperaturama iznad temperature rekristalizacije PdNi5 legure.

Dijagram na slici 5 ukazuje da između relativnog izduženja i vremena žarenja postoji jasna kvantitativna veza. Sa porastom vremena žarenja dolazi do porasta

Tabela 2. Poređenje eksperimentalnih vrednosti zatezne čvrstoće, predviđenih na osnovu jednačine (1)

Table 2. Comparison of experimental values of tensile strength, predicted on the basis of Eq. (1)

$T / ^\circ\text{C}$	t / min	Rm / MPa	
		Eksp.	Predviđ.
800	20	333,5	333,1
800	25	333,5	332,9
800	30	333,5	332,8
800	35	333,3	332,7
800	40	333,3	332,7
830	20	333,4	332,9
830	25	333,4	332,8
830	30	333,3	332,7
830	35	332,8	332,7
830	40	332,6	332,9
850	20	332,9	332,8
850	25	332,8	332,7
850	30	332,8	332,7
850	35	332,6	332,6
850	40	332,6	332,9
870	20	332,8	332,8
870	25	332,7	332,7
870	30	332,7	332,6
870	35	332,6	332,5
870	40	332,5	332,8
900	20	332,8	332,7
900	25	332,8	332,6
900	30	332,8	332,5
900	35	332,6	332,4
900	40	332,6	332,4
930	20	332,8	332,6
930	25	332,8	332,5
930	30	332,8	332,4
930	35	332,6	332,4
930	40	332,6	332,3
950	20	332,8	332,6
950	25	332,8	332,5
950	30	332,8	332,4
950	35	332,6	332,3
950	40	332,5	332,2
970	20	332,8	332,5
970	25	332,8	332,4
970	30	332,8	332,3

Tabela 1. Koeficijenti regresionog modela

Table 1. The coefficients of the regression model

Model	Koeficijent B	Standardna greška	Standardizovani koeficijent β	Značajnost, p
Konstanta	335,767	0,435	–	0,000
Temperatura	–0,003	0,000	–0,599	0,000
Vreme	–0,018	0,004	–0,440	0,000

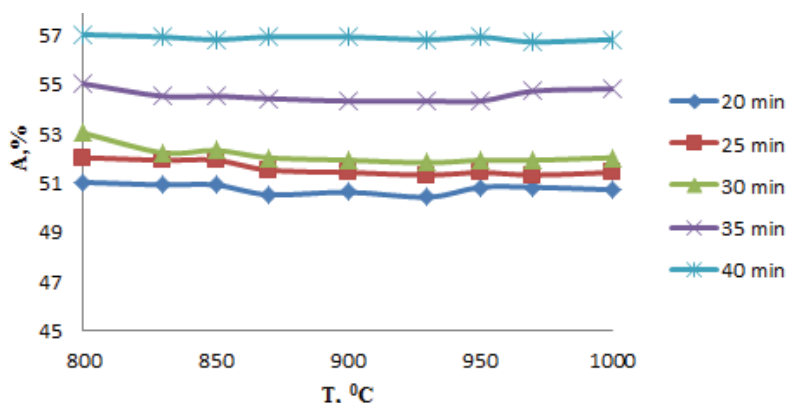
Tabela 2. Nastavak
Table 2. Continued

T / °C	t / min	Rm / MPa	
		Eksp.	Predviđ.
970	35	332,6	332,2
970	40	332,5	332,1
1000	20	332,8	332,4
1000	25	332,8	332,3
1000	30	332,8	332,2
1000	35	332,6	332,1
1000	40	332,5	332,1

vrednosti relativnog izduženja (pozitivna korelacija). Međutim, između relativnog izduženja i temperature žarenja (slika 4) ne može se uočiti jasna kvantitativna veza. Ovi rezultati sugeriraju na vrlo slabu korelaciju između relativnog izduženja i temperature žarenja u merenom temperaturnom opsegu. Vrednosti relativnog izduženja ostaju približno konstantne sa promenom temperature žarenja pri konstantnom vremenu žarenja.

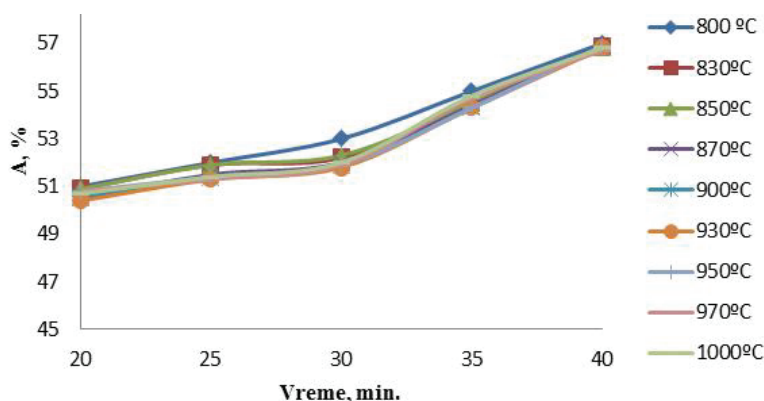
Na osnovu eksperimentalnih podataka prikazanih na slikama 4 i 5 sprovedena je regresiona analiza kako bi se ispitala veza između temperature, vremena žarenja i relativnog izduženja i odredila jednačina za predviđanje vrednosti relativnog izduženja na osnovu poznatih vrednosti temperature i vremena žarenja. Dobijeni linearni model sa dve nezavisne promenljive temperaturom i vremenom rekristalizacionog žarenja objasnio je 91,1% varijacija vrednosti zavisne promenljive relativno izduženje ($R^2 = 0,911$). Međutim, takođe je utvrđeno da je promenljiva temperatura vrlo slab ($-0,002$) i statistički neznačajan prediktor u regresionom modelu što je u skladu sa rezultatima prikazanim na slici 4. Zbog toga je iz regresionog modela uklonjena nezavisna promenljiva temperatura i proračun je ponovo izveden uzimajući samo vreme rekristalizacionog žarenja kao nezavisnu promenljivu.

Dobijeni model sa samo vremenom rekristalizacionog žarenja kao nezavisnom promenljivom je imao vrednost koeficijenta determinacije $R^2 = 0,92$. U tabeli 3 su prikazani proračunati koeficijenti regresije.



Slika 4. Promena relativnog izduženja za leguru PdNi5 u funkciji temperature pri konstantnim vrednostima vremena rekristalizacionog žarenja.

Figure 4. Change of the relative elongation for the alloy PdNi5 as a function of temperature at constant values of recrystallization annealing time.



Slika 5. Promena relativnog izduženja za leguru PdNi5 u funkciji vremena pri različitim vrednostima temperature rekristalizacionog žarenja.

Figure 5. Change of the relative elongation for the alloy PdNi5 as a function of time at different values of recrystallization annealing temperatures.

Tabela 3. Koeficijenti regresionog modela. Zavisna promenljiva relativno izduženje

Table 3. The coefficients of the regression model. The dependent variable is the relative elongation

Model	Koeficijent B	Standardna greška	Standardizovani koeficijent β	Značajnost, p
Konstanta	44,049	0,445	-	0,000
Vreme	0,304	0,014	0,955	0,000

Jednačina za predviđanje vrednosti relativnog izduženja na osnovu vremena žarenja u temperaturnom opsegu 800–1000 °C je:

$$A = 44,049 + 0,304\tau \quad (2)$$

Na osnovu jednačine (2) može se zaključiti da model predviđa povećanje vrednosti relativnog izduženja A sa povećanjem vremena rekristalizacionog žarenja, τ . Ovaj rezultat je u skladu sa teorijskim očekivanjima jer rekristalizacija uslovljava povećanje plastičnosti metala.

U tabeli 4 je dato poređenje empirijskih rezultata i predviđenih vrednosti relativnog izduženja na osnovu regresione jednačine (2).

Tabela 4 Poređenje eksperimentalnih vrednosti zatezne čvrstoće i predviđenih na osnovu jednačine (2)

Table 4. Comparison between experimental values of tensile strength and predicted on the basis of Eq. (2)

T / °C	t / min	A / %	
		Eksp.	Predviđ.
800	20	51,0	50,1
800	25	52,0	51,7
800	30	53,0	53,2
800	35	55,0	54,7
800	40	57,0	56,2
830	20	50,92	50,1
830	25	51,9	51,7
830	30	52,2	53,2
830	35	54,5	54,7
830	40	56,9	56,2
850	20	50,9	50,1
850	25	51,9	51,7
850	30	52,3	53,2
850	35	54,5	54,7
850	40	56,8	56,2
870	20	50,5	50,1
870	25	51,5	51,7
870	30	52,0	53,2
870	35	54,4	54,7
870	40	56,9	56,2
900	20	50,6	50,1
900	25	51,4	51,7
900	30	51,0	53,2
900	35	52,0	54,7
900	40	53,0	56,2
930	20	51,9	50,1

Tabela 4 Nastavak

Table 4. Continued

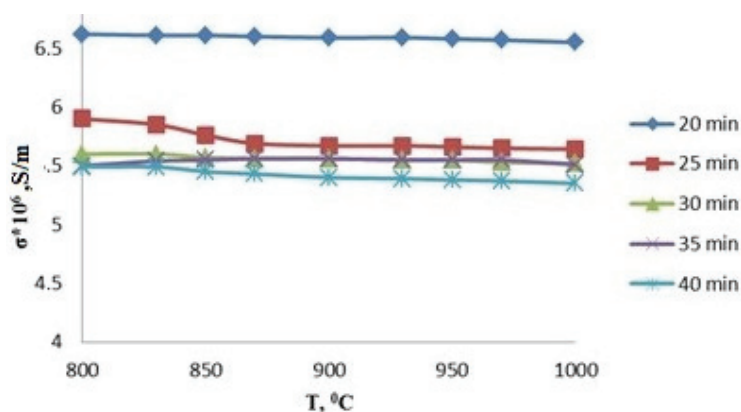
T / °C	t / min	A / %	
		Eksp.	Predviđ.
930	25	54,3	51,7
900	30	56,9	53,2
900	35	50,4	54,7
900	40	51,3	56,2
930	20	51,8	50,1
930	25	54,3	51,7
930	30	56,8	53,2
930	35	50,8	54,7
930	40	51,4	56,2
950	20	51,9	50,1
950	25	54,3	51,7
950	30	56,9	53,2
950	35	50,8	54,7
950	40	51,3	56,2
970	20	51,9	50,1
970	25	54,7	51,7
970	30	56,7	53,2
970	35	50,7	54,7
970	40	51,4	56,2
1000	20	52,0	50,1
1000	25	54,8	51,7
1000	30	56,8	53,2
1000	35	51,9	54,7
1000	40	54,3	56,2

Ispitivanje električne provodljivosti

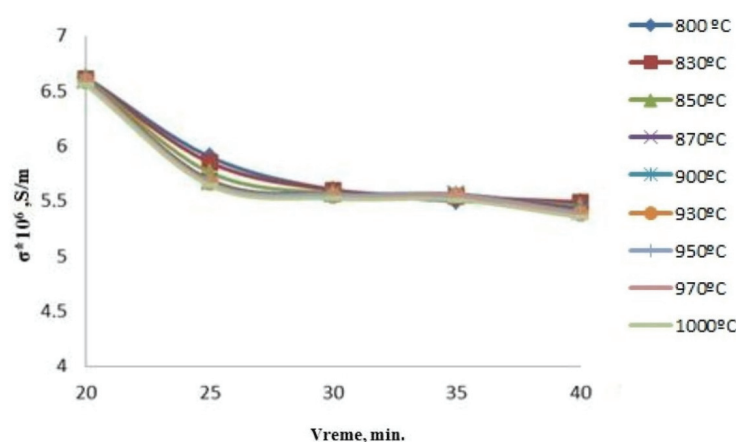
Rezultati merenja električne provodljivosti legure PdNi5 u funkciji temperature i vremena rekristalizacionog žarenja prikazani su na slikama 6 i 7.

Sa dijagrama prikazanih na slikama 6 i 7 može se videti da vreme žarenja ima veći uticaj na promenu električne provodljivosti u odnosu na temperaturu žarenja. Na osnovu dijagrama sa slike 6, uočava se da vrednost električne provodljivosti blago opada sa porastom temperature žarenja, dok sa produženjem vremena žarenja dolazi do znatno izraženijeg smanjenja električne provodljivosti (slika 7).

U ispitivanom temperaturnom opsegu 800–1000 °C merene vrednosti električne provodljivosti ostaju približno konstantne (slika 6) dok sa produženjem vremena žarenja dolazi do postepenog sniženja vrednosti



Slika 6. Promena električne provodljivosti za leguru PdNi5 u funkciji temperature za različita vremena žarenja.
Figure 6. Change of the electrical conductivity for the alloy PdNi5 as a function of temperature for different annealing times.



Slika 7. Promena električne provodljivosti za leguru PdNi5 u funkciji vremena za različite temperature žarenja.
Figure 7. Change of the electrical conductivity for the alloy PdNi5 as a function of time for different annealing temperatures.

električne provodljivosti na svim temperaturama žarenja (slika 7).

Na osnovu polaznih eksperimentalnih podataka prikazanih na slikama 6 i 7 sprovedena je regresiona analiza kako bi se kvantitativno ispitala veza između temperature, vremena žarenja i električne provodljivosti i odredila jednačina za predviđanje vrednosti električne provodljivosti na osnovu poznatih vrednosti temperature i vremena žarenja. Kao i u slučaju regresionog modela za relativno izduženje rezultati su ukazali na vrlo mali i statistički neznačajan doprinos promenljive temperatura regresionom modelu. Zbog toga je ponovljen postupak regresije uzimajući samo vreme žarenja kao nezavisnu promenljivu. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 5. Regresioni model sa vremenom

žarenja kao nezavisnom promenljivom je imao vrednost koeficijenta determinacije $R^2 = 0.703$.

Regresioni koeficijent promenljive vreme ima vrednost $-0,051$ i statistički je značajan, $p < 0,0005$ (tabela 5). Regresiona jednačina kojom može da se izvrši predviđanje električne provodljivosti (σ , S/m) u zavisnosti od vremena (τ , min) žarenja u temperaturnom opsegu 800–1000 °C glasi:

$$\sigma = 7,283 - 0,051\tau \quad (3)$$

Regresiona jednačina (3), kao i zavisnost grafički prikazana na slici 7, upućuju na blago smanjenje električne provodljivosti legure sa povećanjem vremena žarenja. Ovaj rezultat je u suprotnosti sa teorijskim očekivanjima po kojima rekristalizaciono žarenje dovodi do

Tabela 5. Koeficijenti regresionog modela. Vreme žarenja je nezavisna promenljiva
Table 5. The coefficients of the regression model. Annealing time is independent variable

Model	Koeficijent B	Standardna greška	Standardizovani koeficijent β	Značajnost, p
Konstanta	335,767	0,435	–	0,000
Temperatura	–0,003	0,000	–0,599	0,000
Vreme	–0,018	0,004	–0,440	0,000

povećanja električne provodljivosti metala usled smanjenja broja prisutnih defekata (vakancija, intersticijala) u nedeformisanoj strukturi. Ovakav rezultat može biti uzrokovan uticajem primesa prisutnih u mikrostrukturi koje se izdvajaju u toku termomehantičke obrade.

U tabeli 6 je dato poređenje empirijskih rezultata i predviđenih vrednosti električne provodljivosti na osnovu regresione jednačine (3).

Tabela 6. Poređenje eksperimentalnih vrednosti električne provodljivosti i predviđenih na osnovu jednačine (3)
Table 6. Comparison between experimental values of electrical conductivity and predicted on the basis of Eq. (3)

T / °C	t / min	$\sigma \times 10^6 / \text{S m}^{-1}$	
		Eksp.	Predviđ.
800	20	6,69	6,26
800	25	5,90	6,01
800	30	5,60	5,75
800	35	5,50	5,50
800	40	5,49	5,24
830	20	6,61	6,26
830	25	5,85	6,01
830	30	5,60	5,75
830	35	5,54	5,50
830	40	5,49	5,24
850	20	6,61	6,26
850	25	5,76	6,01
850	30	5,57	5,75
850	35	5,55	5,50
850	40	5,45	5,24
870	20	6,60	6,26
870	25	5,69	6,01
870	30	5,56	5,75
870	35	5,56	5,50
870	40	6,69	5,24
900	20	5,90	6,26
900	25	5,60	6,01
900	30	6,69	5,75
900	35	5,90	5,50
900	40	5,60	5,24
930	20	5,50	6,26
930	25	5,49	6,01
930	30	6,61	5,75
930	35	5,85	5,50
930	40	5,60	5,24
950	20	5,54	6,26
950	25	5,49	6,01
950	30	6,61	5,75
950	35	5,76	5,50
950	40	5,57	5,24
970	20	5,55	6,26
970	25	5,45	6,01

Tabela 6. Nastavak

Table 6. Continued

T / °C	t / min	$\sigma \times 10^6 / \text{S m}^{-1}$	
		Eksp.	Predviđ.
970	30	6,60	5,75
970	35	5,69	5,50
970	40	5,56	5,24
1000	20	5,56	6,26
1000	25	5,43	6,01
1000	30	6,59	5,75
1000	35	5,67	5,50
1000	40	6,69	5,24

ZAKLJUČAK

U ovom radu je izvršena analiza uticaja termomehantičkog režima prerade na mehaničke osobine i električnu provodljivost PdNi5 legure, u obliku žice \varnothing 0,15 mm, koja je dobijena hladnom plastičnom deformacijom i rekristalizacionim žarenjem. Takođe, definisan je matematički model koji daje vezu između parametara termomehantičke obrade i pojedinih osobina ispitivane legure.

1. Rezultati ispitivanja uticaja termomehantičkog režima prerade na mehaničke i fizičke karakteristike PdNi5 legure pokazali su sledeće:

- Zatezna čvrstoća se neznatno menja sa porastom temperature;

- Relativno izduženje raste sa produženjem vremena žarenja, dok porast temperature žarenja nema bitnijeg uticaja na promenu vrednosti relativnog izduženja. Razlozi za ovo leže u činjenici da je legura žarena na temperaturama iznad temperature rekristalizacije PdNi5 legure. Dobijeni rezultati takođe pokazuju da, pri ispitivanim uslovima rekristalizacionog žarenja PdNi5 legure, vreme žarenja ima veći uticaj od temperature žarenja što dalje sugeriše da je kinetički faktor (difuzija) značajniji od termodinamičkog faktora (temperatura);

- Električna provodljivost blago opada sa produženjem vremena žarenja, kao i sa porastom temperature žarenja.

Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da optimalni režim termomehantičke prerade predstavlja žarenje PdNi5 legure u obliku žice na 900 °C u trajanju od 40 min, jer se pri datim uslovima postiže maksimalna vrednost izduženja uz zadovoljavajuće vrednosti zatezne čvrstoće i električne provodljivosti.

2. Rezultati ispitivanja uticaja termomehantičkog režima prerade softverskim paketom SPSS na zateznu čvrstoću, izduženje i električnu provodljivost PdNi5 legure u obliku žice \varnothing 0,15 mm pokazali su da se primenom linearne regresione analize na adekvatan način mogu opisati uticaji izabranih parametara termomehantičke obrade, što potvrđuju vrednosti koeficijenta determinacije za sve posmatrane zavisne promenljive.

Koeficijenti determinacije su iznosili: $R_{Rm}^2 = 0,55$; $R_A^2 = 0,92$; $R_\sigma^2 = 0,71$.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se definisanim linearnim matematičkim modelima mogu uspešno predvideti fizičke i mehaničke karakteristike žice \varnothing 0,15 mm izrađene od PdNi5 legure u ispitivanim uslovima termomehaničke prerade.

Zahvalnica

Rezultati prikazani u ovom radu rezultat su istraživačkih aktivnosti na projektu iz oblasti tehnološkog razvoja TR34029 „Razvoj tehnologije proizvodnje Pd katalizatora–hvatača za smanjenje gubitaka platine u visokotemperaturnim procesima katalize“, koji je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] B.Trumić, D.Stanković, Katalitička oksidacija amonijaka, IRM Bor, 2009.
- [2] M.A. Barakat, M.H.H. Mahmoud, Recovery of platinum from spent catalyst, *Hydrometallurgy* **72** (2004) 179–184.
- [3] Y. Ning, Z. Yang, H. Zhao, Recovery by Palladium Alloy Catchment Gauzes in Nitric Acid Plants, The mechanism of platinum recovery, *Platinum Metals Rev.* **40** (1996) 80–87.
- [4] Z.M. Rdzawski, J.P. Stobrawa, J. Szynowski, Microstructure stability of the PtRh alloys used for catalytic ammonia oxidation, *JAMME* **24** (2007) 106–114.
- [5] A. Ivanovic, Modelovanje procesa proizvodnje paladijumskih katalizatora u cilju definisanja optimalnih mehaničkih karakteristika, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, 2014.
- [6] A.T. Ivanović, B.T. Trumić, S.Lj. Ivanov, S.R. Marjanović, M.M. Zrilić, T.D. Volkov-Husović, B.B. Petković, Optimisation of the Recrystallisation Annealing Regime of Pd-5Ni Alloy, *Johnson Matthey Technol. Rev.* **60** (2016) 31–38.
- [7] R. Kraehnert, M. Baerns, Morphology changes of Pt-foil catalyst induced by temperature-controlled ammonia oxidation near atmospheric pressure, *Appl. Catal., A* **327** (2007) 73–81.
- [8] G. Ghosh, C. Kantner, G.B. Olson, Thermodynamic modeling of the Pd-X(X = Ag, Co, Fe, Ni) systems, *J. Phase Equilib.* **20** (1999) 295–308.
- [9] A. Ivanović, B. Trumić, V. Marjanović, S. Ivanov, Č. Abazi, S. Marjanović, Selection of the optimal thermal treatment for PdNi5 alloy using polynomial function, *Copper* **40** (2015) 25–33.
- [10] B. Trumic, D. Stankovic, V. Trujic, Examining The Surfaces In Used Platinum Catalysts, *J. Min.Metall. Sect., B* **45** (2009) 79–87.
- [11] A.T. Ivanovic, B.T. Trumic, S.Lj. Ivanov, S.R. Marjanovic, S.B. Dimitrijevic, V.M. Marjanovic, Proceedings of Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe, 2015, Belgrade, Serbia, 2015, pp. 231–237.
- [12] A. Ivanović, B. Trumić, S. Ivanov, S. Marjanović, Modeling the effects of temperature and time of homogenization annealing on the hardness of PdNi5 alloy, *Hem. Ind.* **68** (2014) 597–603.
- [13] SPSS inc. PASW Statistics 18, Predictive Analysis Software Portfolio (www.spss.com).

SUMMARY

INFLUENCE OF THERMOMECHANICAL PROCESSING REGIME ON THE MECHANICAL PROPERTIES AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF PdNi5 ALLOY

Vesna V. Cvetković-Stamenković¹, Dragan M. Manasijević², Saša R. Marjanović², Aleksandra T. Ivanović³, Biserka T. Trumić³, Vesna M. Marjanović³, Milan M. Jovanović³

¹*HBIS GROUP Serbia Iron & Steel Radinac, Smederevo, Serbia*

²*University of Belgrade, Technical faculty in Bor, Bor, Serbia*

³*Mining and Metallurgy Institute Bor, Zeleni bulevar 35, Bor, Serbia*

(Scientific paper)

This paper deals with experimental and analytical investigations of the influence of thermomechanical processing conditions on the mechanical properties and electrical conductivity of PdNi5 alloy, in the form of wire \varnothing 0.15 mm, for making catalysts-catchers. Obtained results showed that mechanical properties and electrical conductivity depend on the applied regime of thermomechanical processing. Knowing the dependence of influence of parameters of thermomechanical processing regime on these properties enables the production of PdNi5 alloy with required characteristics for use in the process of catalytic oxidation of ammonia, that is solving problems of loss of platinum metals, especially platinum. The results of analytical investigations of influence of thermomechanical processing regime, by software package SPSS, on tensile strength, elongation and electrical conductivity of PdNi5 alloy in the form of wire \varnothing 0.15 mm showed that using a linear regression model the mutual influences of selected parameters of thermomechanical treatment on mechanical properties and electrical conductivity of PdNi5 alloy, can be adequately described and analyzed. The results showed that tensile strength and electrical conductivity were only slightly affected with a change of temperature and time of annealing while annealing time has significant influence on the elongation value.

Keywords: PdNi5 alloy • Thermomechanical processing • Tensile strength • Relative elongation • Electrical conductivity