



НАЗИВ ЗАПИСА	РЕДНИ БРОЈ :	Ознака:
Zahtev	МАТ.ДОК.:	MNTR34029 196100/014.01

Датум: 2014-11-28

NAUČNOM VEĆU INSTITUTA ZA RUDARSTVO I METALURGIJU U BORU

Predmet: Pokretanje postupka za validaciju i verifikaciju tehničkog rešenja

Prema pravilniku o postupku i naučnim vrednovanjima i kvantitativnom iskazivanju naučno-istražovačkih rezultata istraživača ("Službeni glasnik RS", br. 38/2008) obraćam se Naučnom veću Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru, sa molbom da pokrene postupak za validaciju i verifikaciju tehničkog rešenja M-82, pod nazivom:

POBOLJŠANJE МЕХАНИЧКИХ СВОЈСТАВА LEGURE SASTAVA PdNi5 OPTIMIZACIJOM TERMOMEHANIČKOG REŽIMA PRERADE

Autori rešenja: Aleksandra Ivanović, Biserka Trumić, Vesna Krstić, Svetlana Ivanov, Saša Marjanović, Silvana Dimitrijević, Vesna Marjanović

Predloženo tehničko rešenje je rezultat realizacije projekta TR 34029 u oblasti novih materijala i hemijskih tehnologija, period 2011-2014.

Za recenzente predlažem:

1. Dr Duško Minić, redovni profesor Fakulteta Tehničkih Nauka, Kosovska Mitrovica
2. Prof. dr Slobodan Stojanović, redovni profesor, tehnički fakultet „Mihajlo Pupin“ Zrenjanin

Saglasan rukovodilac projekta TR 34029

Dr Biserka Trumić, viši naučni saradnik

Подносилац захтева

 Ivanović Aleksandra, dipl.inž. met.



ИНСТИТУТ ЗА РУДАРСТВО

И МЕТАЛУРГИЈУ БОР

НАУЧНО ВЕЋЕ

Број: XXIII/6.5.

Од 02.12.2014. године

На основу Правилника о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научноистраживачких резултата истраживача, прилог 2 (Сл.гласник РС бр.38/2008), Научно веће је на XXIII-ој седници одржаној дана 02.12.2014. године донело:

ОДЛУКУ
*о покретању поступка за валидацијом и верификацијом
техничког решења и именовању рецензената*

I

На захтев Александре Ивановић, истраживача сарадника Института за рударство и металургију у Бору, Научно веће је покренуло поступак за валидацијом и верификацијом техничког решења под називом „*Побољшање механичких својстава легуре састава PdNi5 оптимизацијом термомеханичког режима прераде*“ и донело Одлуку о именовању следећих рецензената за давање мишљења о наведеном техничком решењу:

1. проф.др Душко Минић, редовни професор, Факултет техничких наука Косовска Митровица
2. проф.др Слободан Стојадиновић, редовни професор , Технички факултет „Михајло Пупин“ из Зрењанина

ПРЕДСЕДНИК НАУЧНОГ ВЕЋА
Др Миленко Љубојев, дипл.инж.руд.
Научни саветник

ТЕХНИЧКО РЕШЕЊЕ

СА ОДЛУКОМ НВ, МИШЉЕЊИМА РЕЦЕНЗЕНАТА И ДОКАЗОМ О ПРИМЕНИ

ТЕХНИЧКО И РАЗВОЈНО РЕШЕЊЕ

(М82)

**ПОБОЉШАЊЕ МЕХАНИЧКИХ СВОЈСТАВА
ЛЕГУРЕ САСТАВА PdNi5 ОПТИМИЗАЦИЈОМ
ТЕРМОМЕХАНИЧКОГ РЕЖИМА ПРЕРАДЕ**

1. Наслов и евиденциони број пројекта:

Освајање технологије производње Pd катализатора-хватача за смањење губитака платине у високо температурним процесима катализе ,ТР 34029

2. Руководилац:

Др Бисерка Трумић, дипл. инж.металург. – виши научни сарадник

3. Организација координатор:

Институт за рударство и металургију Бор

4. Организације учесници:

Технички факултет у Бору

Институт за нуклеарне науке Винча-Београд

5. Корисник:

Институт за рударство и металургију Бор

6. Назив техничког и развојног решења:

Побољшање механичких својстава легуре састава PdNi5 оптимизацијом термомеханичког режима прераде

7. Аутори:

Др Александра Ивановић, дипл.инж.металург. (ИРМ Бор)

Др Бисерка Трумић, дипл.инж.металург. (ИРМ Бор)

Др Весна Крстић, дипл.физ.хем. (ИРМ Бор)

Проф. др Светлана Иванов, дипл.инж.металург. (Технички факултет у Бору)

Доц. др Саша Марјановић, дипл.инж.металург. (Технички факултет у Бору)

Др Силвана Димитријевић, дипл.инж.металург. (ИРМ Бор)

Весна Марјановић, дипл.инж.руд. (ИРМ Бор)

8. Област за коју се техничко решење доноси:

Материјали и хемијске технологије

9. Година када је техничко решење урађено

2014. година

1. Увод

Једна од важнијих примена легура на бази паладијума јесте израда катализаторских мрежа за каталитичку оксидацију амонијака у процесу производње азотне киселине. У технолошкој шеми добијања азотне киселине, процес каталитичке оксидације амонијака има велики значај обзиром да он одређује три основна показатеља процеса – потрошњу амонијака, улагање и губитке платинских метала, као и енергетске прилике технолошког процеса. У савременом свету, постројења за производњу азотне киселине, при високо температурним процесима катализе, на различитим притисцима, суочена су са настанком великих губитака платине и платинских метала из катализаторских мрежица услед настања испарљивих оксида метала (PtO_2 , PdO и RhO_2) који бивају однешени гасном струјом. Највећи део ових губитака су неповратни губици, док се само 35-40% метала може, периодичним чишћењем гасних инсталација од налепака и прашине у њима, заменом и прерадом филтерске испуне, рециклирати. С тим у вези, а обзиром на високу цену платине, један од начина за смањење губитака платинских метала јесте употреба паладијумских катализатора-хватача постављених у комбинацији са конвенционалним паковањем PtRhPd катализатора. Улога катализатора-хватача састоји се у редукцији испарљивог оксида платине из гасне струје, до металног облика и задржавања металне платине на површини паладијумског катализатора-хватача.

Обзиром да постојеће фабрике за производњу азотне киселине у нашој земљи, а и у окружењу, не „хватају“ платинске метале из реакторских гасова, остварују се годишњи губици: на пример у ХИП Азотари Панчево, у Србији, при катализи 237t NH_3 дневно, остварују се губици од 0.39 грама по тони произведене киселине, што на годишњем нивоу износи и до 40 килограма платине, односно око 3-3,5 милиона евра, док на пример губици платине на годишњем нивоу у ГИКИ Лукавац, БиХ, износе око 10 килограма, док у Петрохемији Кутина, Хрватска, се крећу око 25-30 килограма. Ово је условило потребу да се Институт за рударство и металургију Бор (ИРМ Бор) у сарадњи са Техничким факултетом у Бору, укључи у проблем решавања смањења губитака платине из оваквих постојења, пре свега у својој земљи.

На основу претходних истраживања у ИРМ-у Бор, проистиче закључак да најбоље резултате у погледу степена ухваћене платине показују мреже, катализатори-хватачи, израђени од чистог паладијума. Услед недостатака које поседује жица од чистог паладијума у погледу механичких карактеристика, у процесу хватања платине у свету се, до скоро, за израду катализатора-хватача користила легура система Pd-Au. Због високе цене злата и кратког века експлоатације мрежа од легура из система Pd-Au, легуре система Pd-Ni представљају алтернативу до сада коришћеним легурама за израду катализатора-хватача. С тим у вези се проучавају различити режими термомеханичке обраде са циљем добијања легуре система Pd-Ni са одговарајућим механичким особинама. Механичке особине паладијума се могу знатно побољшати легирањем никлом и одговарајућим режимом термомеханичке обраде. На овај начин се

добија легура PdNi5 са атрактивном комбинацијом особина за примену у агресивним срединама на високим температурама и притисцима какви постоје у процесу каталитичке оксидације амонијака.

2. Проблематика и стање у области Pd легура за примену у високо температурним процесима катализе

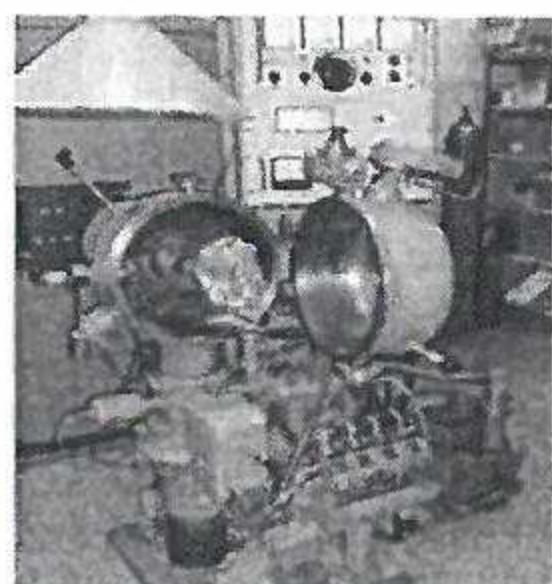
Паладијум има релативно малу тврдоћу и чврстоћу а дosta велико издужење и контракцију. Хладна деформација утиче на отврђивање паладијума, повећавајући при томе тврдоћу и чврстоћу, а смањујући пластична својства. Повећање својстава која изражавају отпорност према деформацији (затезна чврстоћа, граница развлачења, тврдоћа), као и смањење оних својстава која су мера пластичности (издужење и контракција), негативно се одражава на способност паладијума и легура на бази паладијума за даљу пластичну прераду. С тим у вези, паладијум се најчешће примењује у облику легура. Легирањем се постиже искоришћење добрих својстава паладијума (висока корозиона постојаност, топлотна проводљивост, електропроводљивост, добра еластичност и ковност и др.) уз умањење лоших маханичких особина (мала тврдоћа и чврстоћа). Као легирни елементи користе се племенити метали, као и Cu, Zn, Ni и Sn. Легирање паладијума никлом, за потребе израде катализатора-хватача, врши се са циљем побољшања маханичких особина паладијума, обзиром да катализатори-хватачи раде у агресивним срединама на високим температурама и притисцима. С друге стране, садржај никла од 5% не смањује хемијску постојаност и каталитичку моћ паладијума, што омогућава примену ове легуре за израду катализатора-хватача.

Садржај никла од 4-6% у паладијуму доприноси знатном повећању тврдоће у односу на чист паладијум, док садржај од 16% никла у легури са паладијумом узрокује пуцање приликом пластичне прераде. Легуре система паладијум-никал имају већу тврдоћу, мање заостале напоне и бољу пластичност од чистог паладијума.

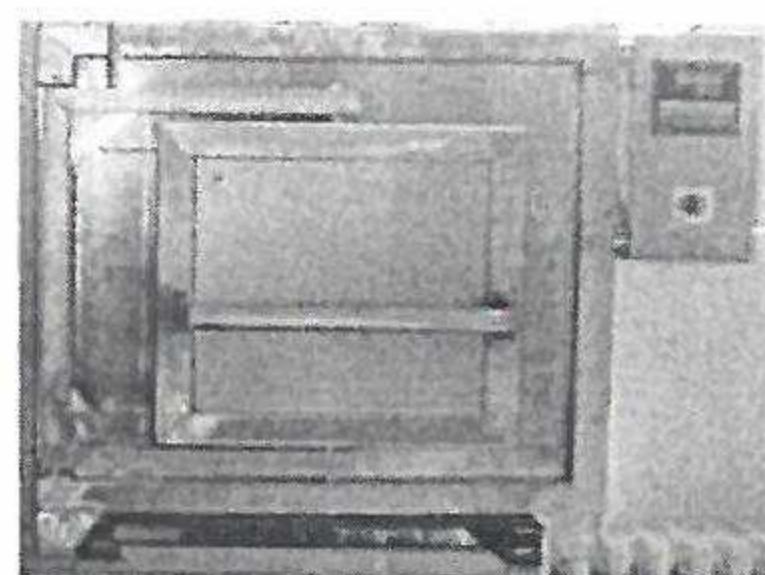
3. Суштина, опис и карактеристике техничког решења

Легура PdNi5 има изванредну комбинацију маханичких особина које је чине атрактивном алтернативом до сада коришћеним легурама за израду катализатора-хватача. Механичке особине паладијума се знатно могу побољшати легирањем са никлом и термомеханичким процесима прераде, чиме се може постићи да вредност релативног издужења буде изнад 50% уз задовољавајуће вредности затезне чврстоће и електропроводности. Овако висока вредност релативног издужења, уз задовољавајуће вредности затезне чврстоће и електропроводности, квалификују производ од PdNi5 легуре као полазну жицу са функционалним карактеристикама, погодним за израду жица пречника $\varnothing 0,111$ и $\varnothing 0,08$ mm од којих се, као и од жице пречника $\varnothing 0,15$ mm, могу израђивати катализатори-хватачи.

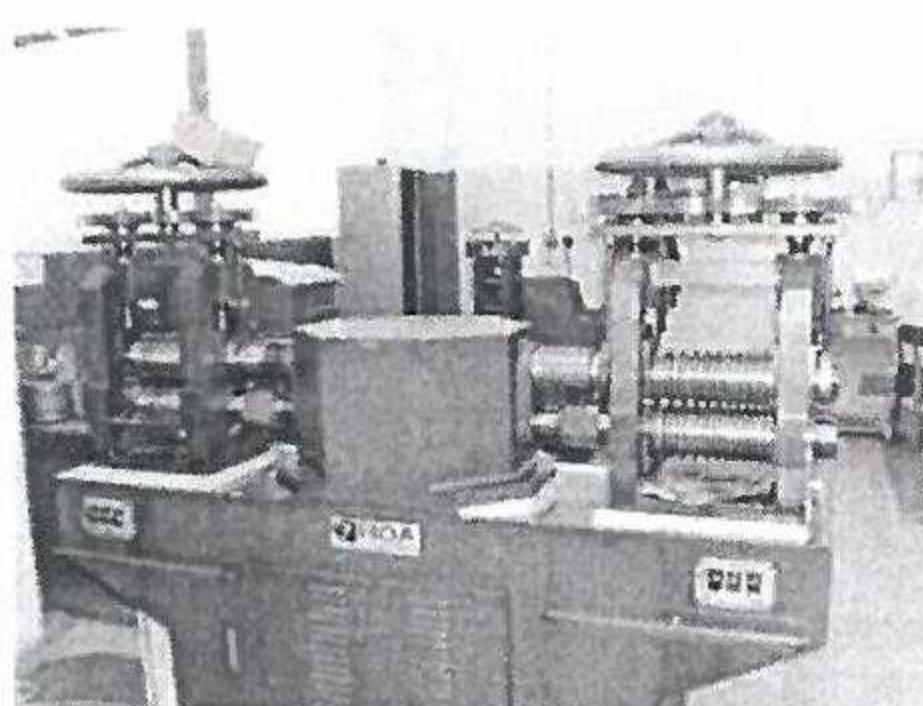
Легура PdNi5 је најпре испитана са аспекта утврђивања адекватне заштитне атмосфере при топљењу и ливењу као и њеног утицаја на способност одливака за даљу прераду ваљањем и извлачењем. Затим је на узорцима спроведена термичка обрада-хомогенизационо жарење. Након одабира адекватне заштитне атмосфере за топљење и ливење, узорци су подвргнути хладном ваљању са степенима деформације (60, 85 и 97%). Након ваљања је извршено жарење у температурном интервалу 200 – 1000°C ради истраживања утицаја параметара рекристализационог жарења на механичке и структурне карактеристике легуре PdNi5. Затим је извршено извлачење до финалних димензија (\varnothing 0,15mm; \varnothing 0,111 mm и \varnothing 0,08mm) диктираних условима експлоатације катализаторских мрежа израђених од ове легуре. Ради постизања меког стања жица завршних димензија, које је потребно за израду катализаторских мрежа поступком ткања, жице димензија \varnothing 0,15mm; \varnothing 0,111 mm и \varnothing 0,08mm су подвргнуте континуираном електроотпорном жарењу при напону (18 – 36V) и брзини жарења (16 – 24m/min).



Средње фреквентна индукциона пећ



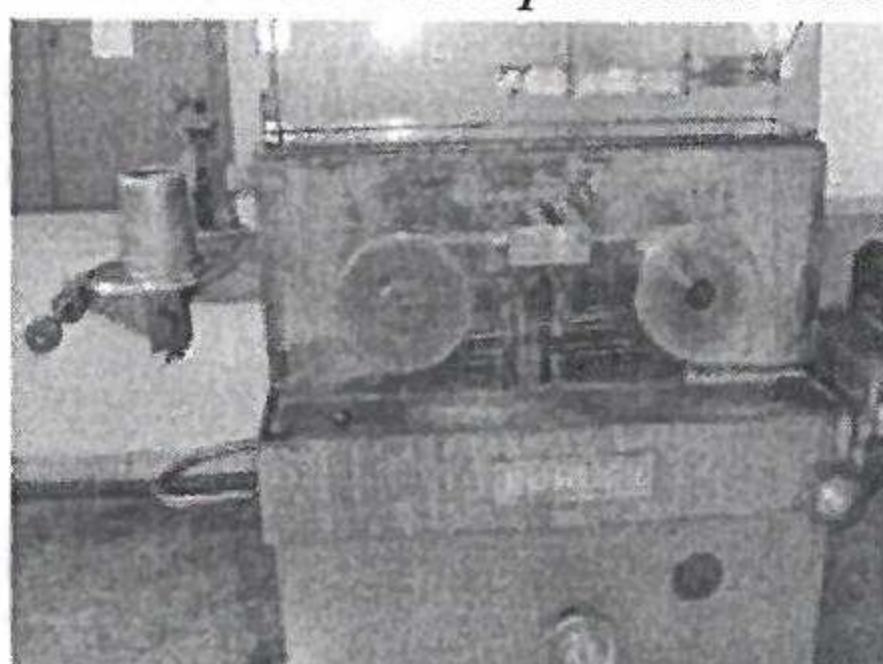
Коморна електроотпорна пећ типа LP08



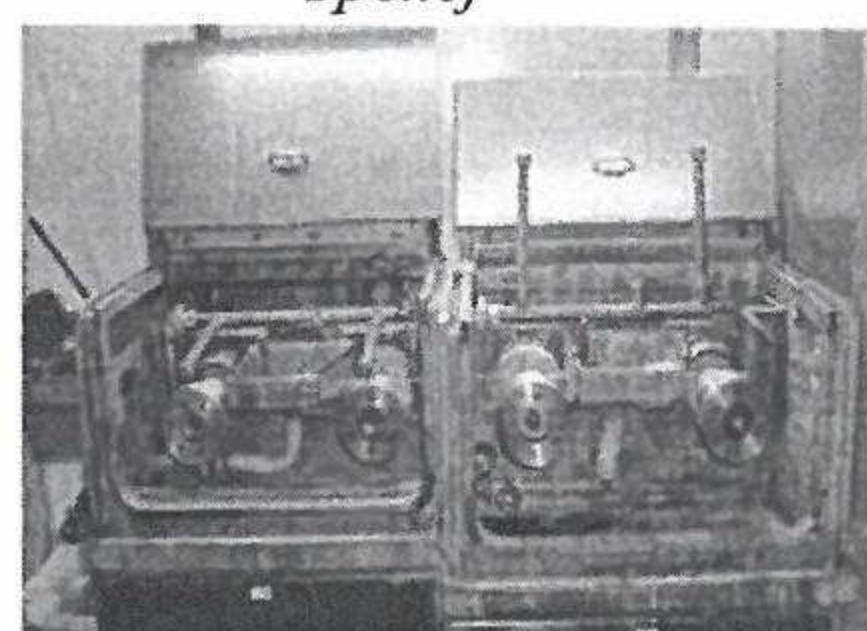
Дуо-ваљачки стан са калибрисаним ваљцима



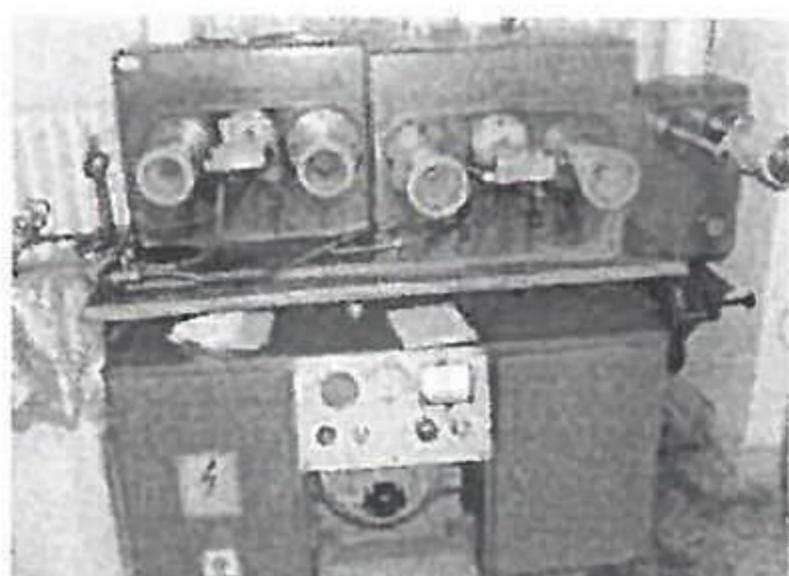
Тролеј



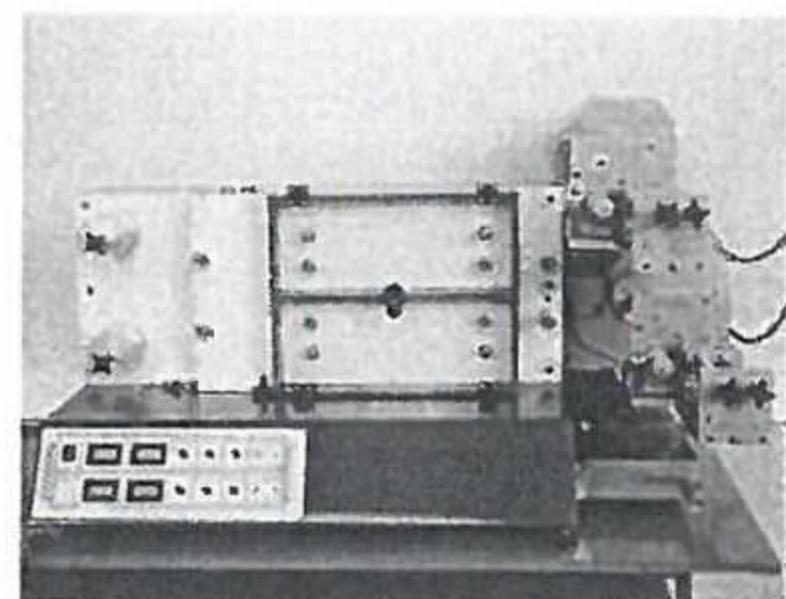
Билер



Вишестепена машина за грубо извлачење жица

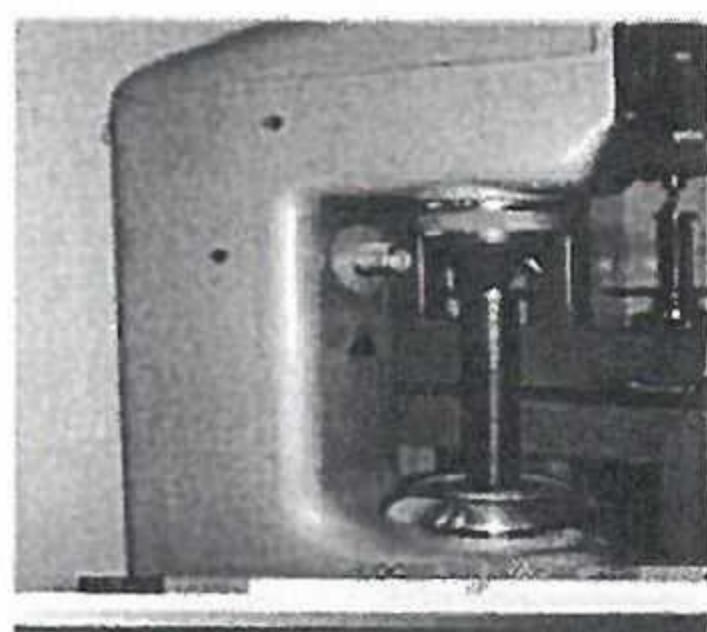


Вишестепена машина за фино извлачење жица

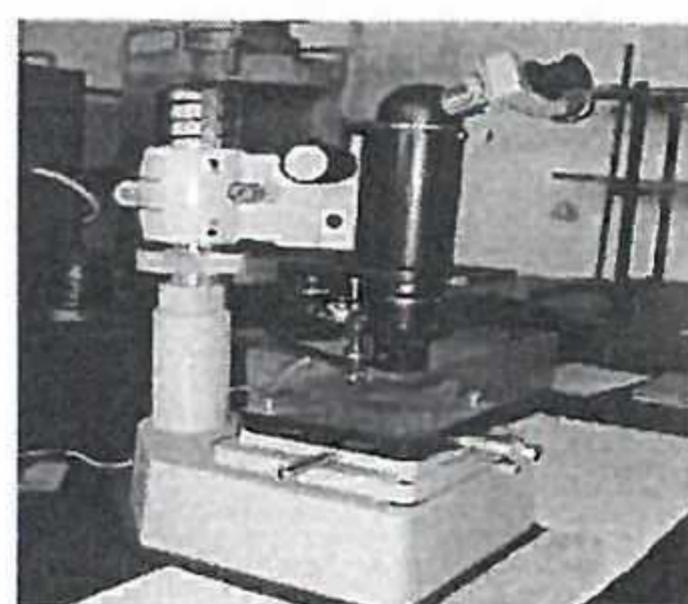


Уређај за континуално жарење

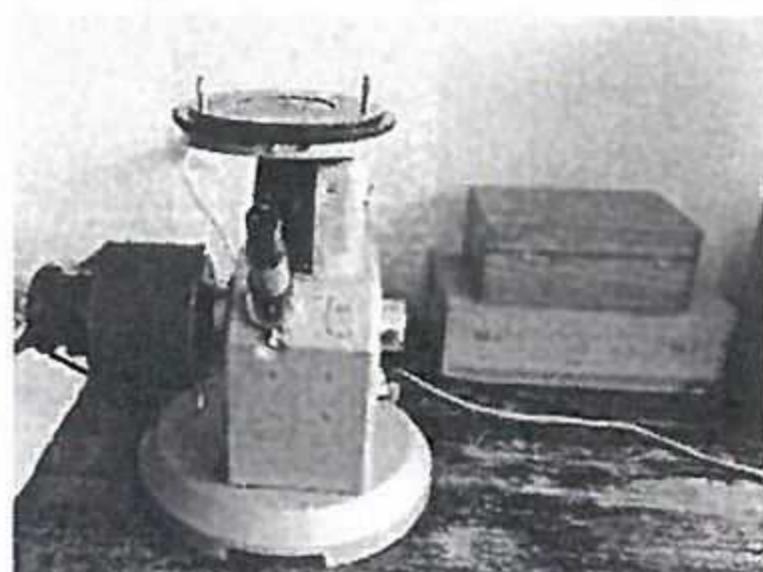
Слика 1. Добијање ливених узорака и њихова термомеханичка обрада



Апарат за мерење тврдоће



Апарат за мерење микротврдоће



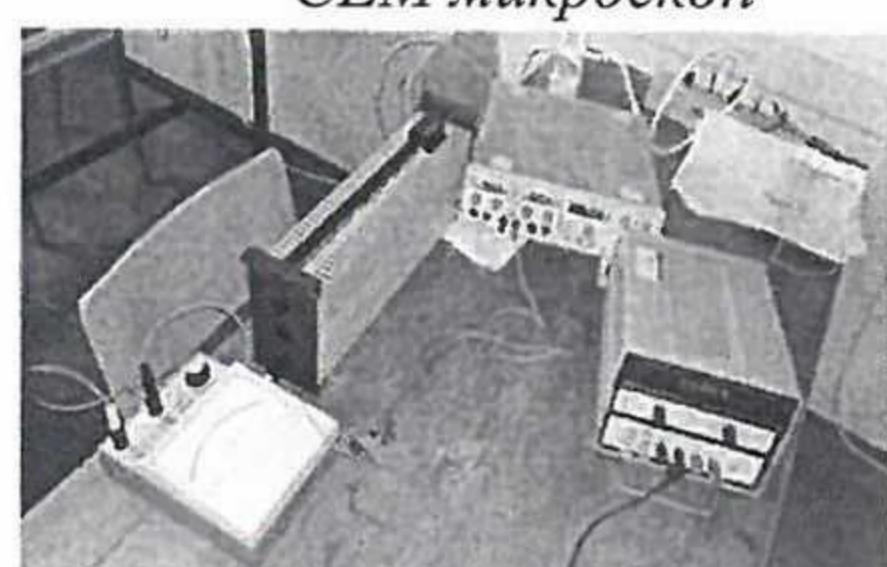
Оптички микроскоп



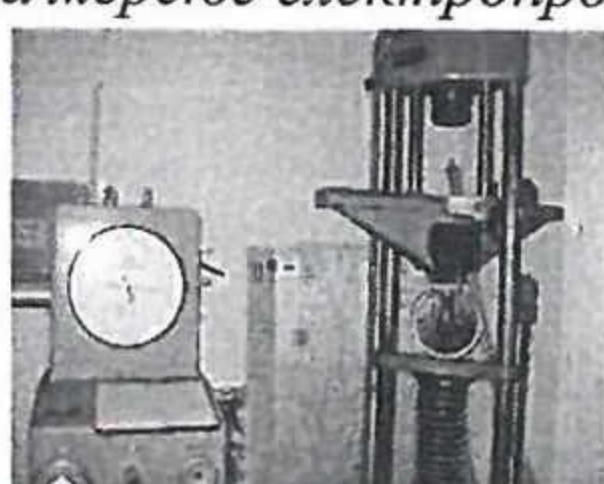
СЕМ микроскоп



Апарат за мерење електропроводности



Вистонов мост



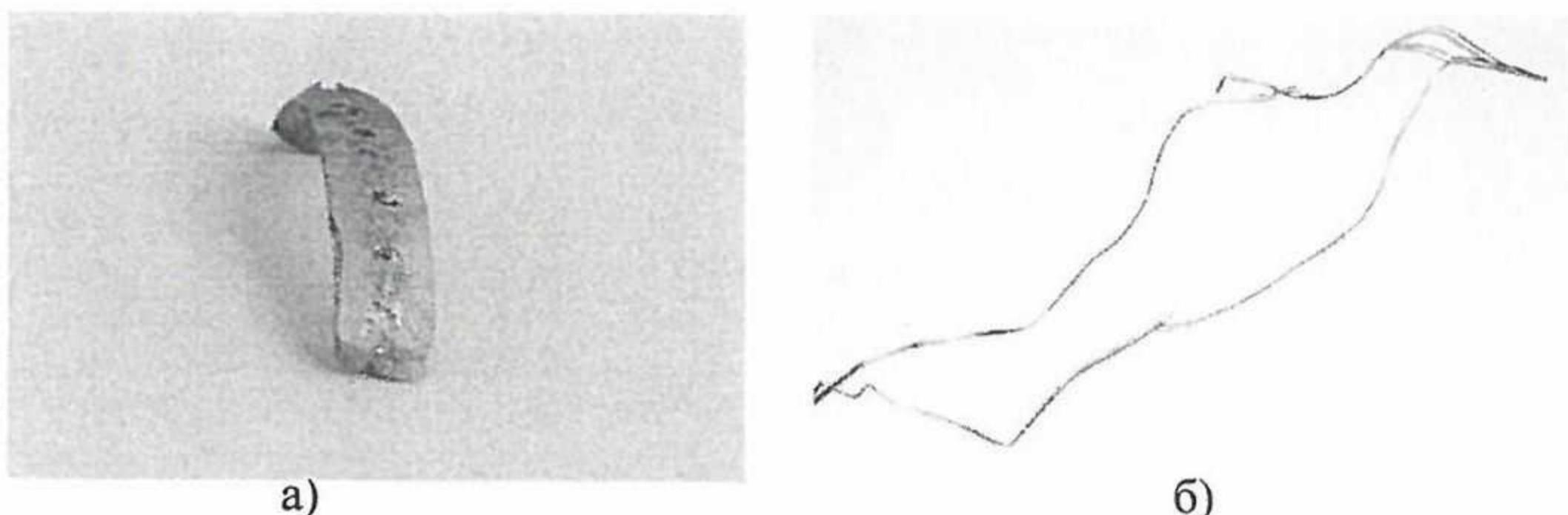
Уређај за испитивање затезањем

Слика 2. Приказ опреме коришћене за карактеризацију узорака легуре PdNi5

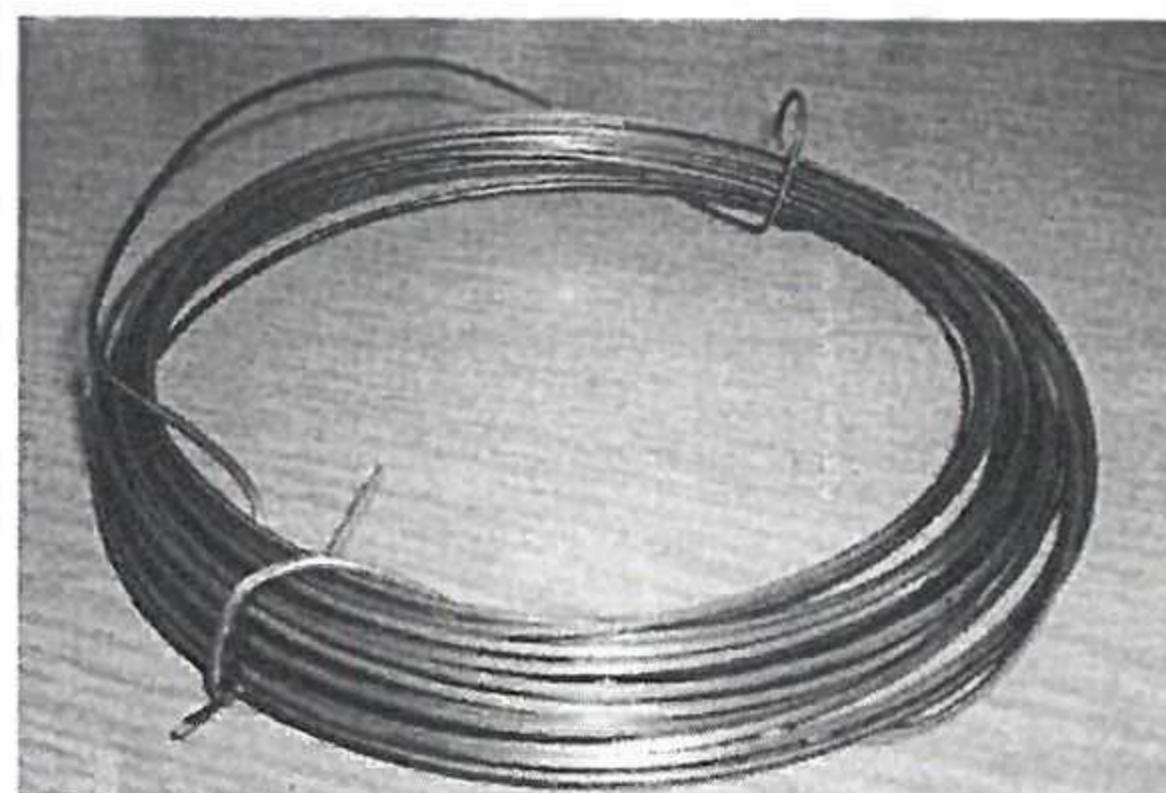
Одређивање параметара процеса производње PdNi5 легуре

Процес производње легуре PdNi5 за израду катализатора-хватача одвијао се кроз следеће технолошке операције: припрема материјала за топљење која је обухватила пресовање праха Pd (чистоће 99,99%) и Ni у облику лима (чистоће 99,95%) на хидрауличној преси снаге 270 kP/cm^2 , затим је извршено топљење у заштитној атмосфери ћумура и у вакууму, овако добијених отпресака, у средње фреквентној индукциој пећи, у лонцу од MgO, димензија $h_1 \times h_2 = 85 \times 80 \text{ mm}$, $d_1 \times d_2 = 65 \times 55 \text{ mm}$ на температури од 1520°C . Пре ливења шаржа се прегрева за $150 - 170^\circ\text{C}$. Ливење је извршено у графитним кокилама димензије $\varnothing 20 \text{ mm}$ претходно загрејаним на $350 - 400^\circ\text{C}$. Експериментима је утврђено да се топљење и ливење легуре састава PdNi5 мора изводити у вакууму. Након добијања одливака, извршена је њихова термичка обрада у циљу отклањања кристалне сегрегације. Изабрано је време хомогенизационог жарења од 90 минута док су температуре биле: 800° , 900° и 1000°C . Ради утврђивања утицаја различитих температура жарења на одстрањивање кристалне сегрегације у узорцима извршена је металографска анализа свих узорака након хомогенизационог жарења, а мерење су и вредности тврдоће, микротврдоће и електропроводности. Затим је на добијеним узорцима извршена термомеханичка обрада а која је обухватила ваљање узорака са степенима деформације од 60, 85 и 97% праћеним жарењем хладно деформисаних узорака. Жарење је обављено у температурном интервалу $200 - 1000^\circ\text{C}$ у трајању од 20, 30 и 40 минута ради истраживања утицаја параметара рекристализационог жарења на механичке и структурне карактеристике легуре PdNi5. У циљу добијања жица завршних димензија ($\varnothing 0,15 \text{ mm}$, $0,11 \text{ mm}$ и $0,08 \text{ mm}$), диктираних условима експлоатације катализаторских мрежица, узорци су даље подвргнути пластичној преради извлачењем са укупним степеном деформације од 99%. Меко стање жица завршних димензија, које је потребно за израду катализаторских мрежа поступком ткања, жице су подвргнуте континуираном електроотпорном жарењу при напону ($18 - 36V$) и брзини жарења ($16 - 24 \text{ m/min}$).

На сликама 3 и 4 приказан је ефекат примењене заштитне атмосфере при топљењу и ливењу на квалитет добијеног одливка легуре PdNi5. На основу добијених резултата утврђено је да је пластична прерада узорака PdNi5 легуре топљене и ливене у заштитној атмосфери ћумура немогућа, док се узорци PdNi5 легуре добијени у заштитној атмосфери у вакууму могу пластично прерадити ваљањем. Наиме, услед апсорбције угљеника (табела 1.) узорци PdNi5 легуре добијени у атмосфери ћумура након ваљања показују јаку порозност што условљава пуцање узорака по дужини ваљане жице. Присутни угљеник у растопљеном металу се при очвршћавању издваја по границама зrna те онемогућава прераду легуре. Узорци PdNi5 легуре добијени у вакууму су показали изражену пластичност (слика 4).



Слика 3. Изглед узорка легуре $PdNi5$ након ваљања, а после топљења и ливења у заштитној атмосфери ћумура

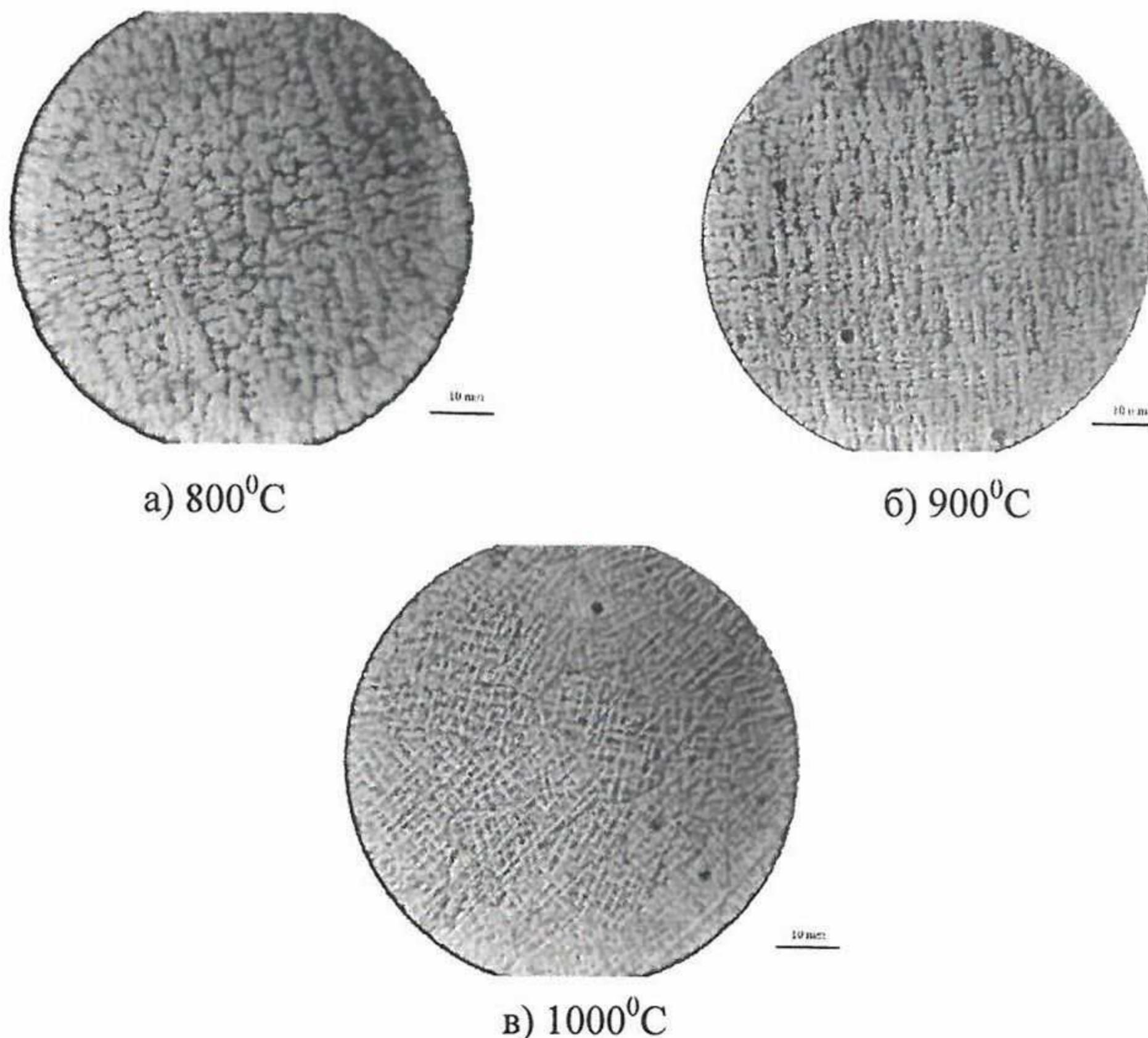


Слика 4. Изглед узорка легуре $PdNi5$ након ваљања, а после топљења и ливења у заштитној атмосфери у вакууму

Табела 1. Садржај C, H i S у ливеним узорцима

Узорак	C(%)	H(%)	S(%)
PdNi5-I	0,1	0,015	0,143
PdNi5-II	0,11	-	-
PdNi5-IV,V	-	-	-

Металографска анализа легуре $PdNi5$ топљене и ливене у атмосфери вакуума приказана је на слици 5. Може се закључити да деведесетоминутно жарење на 800°C , доводи већ до известног изједначавања концентрације (слика 5.a). Облик дендрита и њихове границе према областима које су последње очврсле, још су присутни, али су се контрасти умањили, након жарења на 900°C (слика 5.b). Даље повећање температуре жарења на 1000°C (слика 5.v) доводи до тога да границе зрна чврстог раствора већ јасно долазе до изражавања. Такође се види да је оријентација дендрита унутар једног зрна увек иста, док се од зрна до зрна знатно разликује.

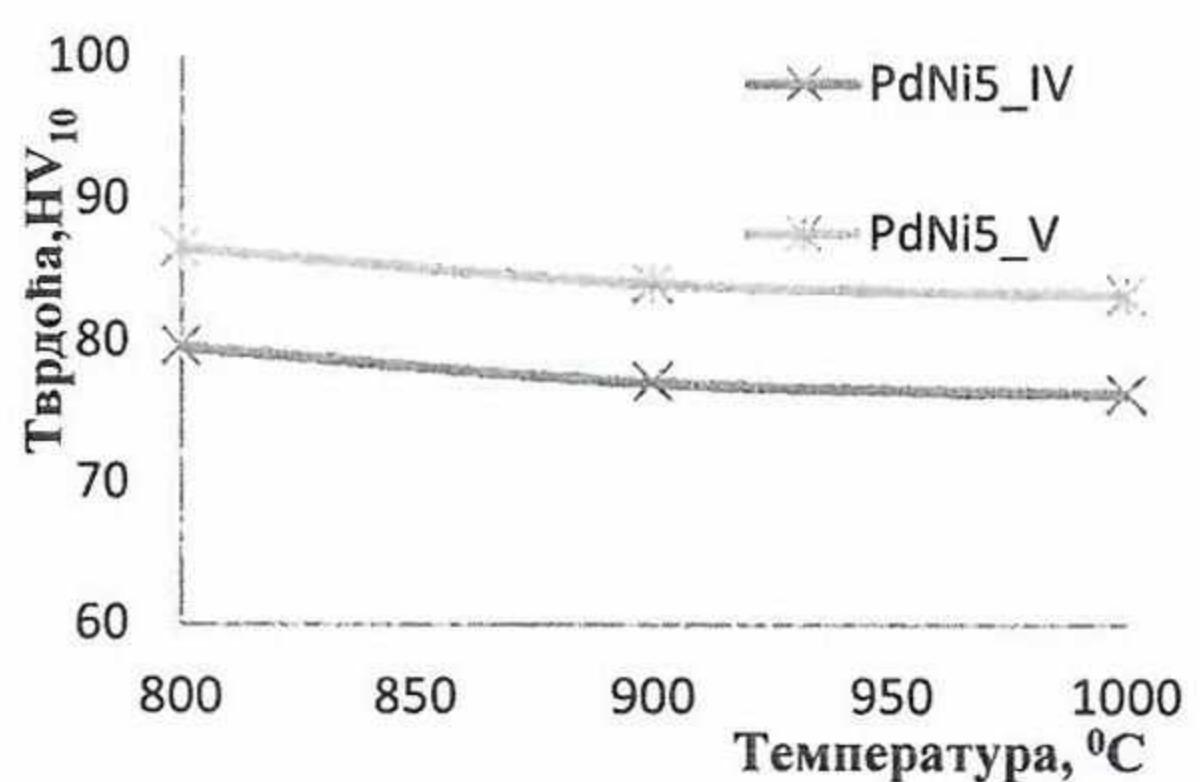


Слика 5. Микроструктура узорка PdNi5-IV након хомогенизационог жарења на различитим температурама у трајању од 90 минута (200x)

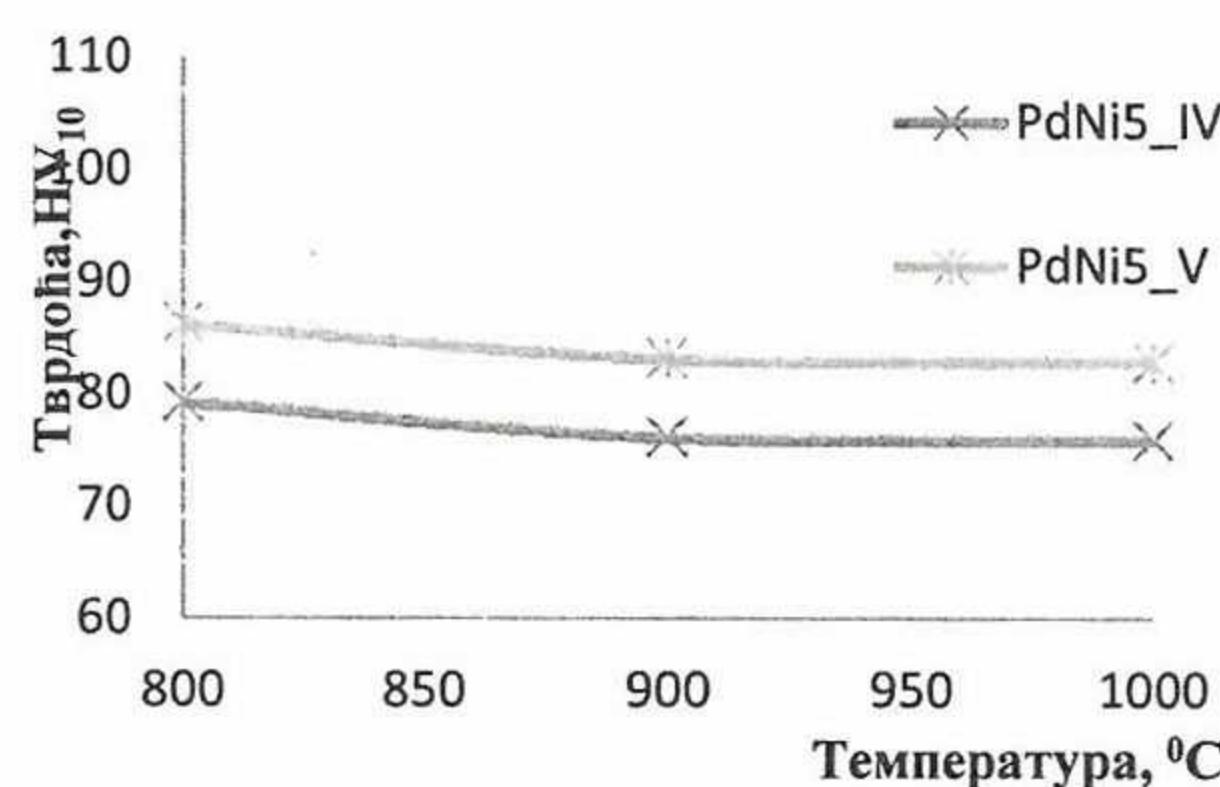
Табела 2. Тврдоћа ливених узорака

Узорак	Тврдоћа, HV/10 daN
PdNi5-IV	98,2
PdNi5-V	97,5

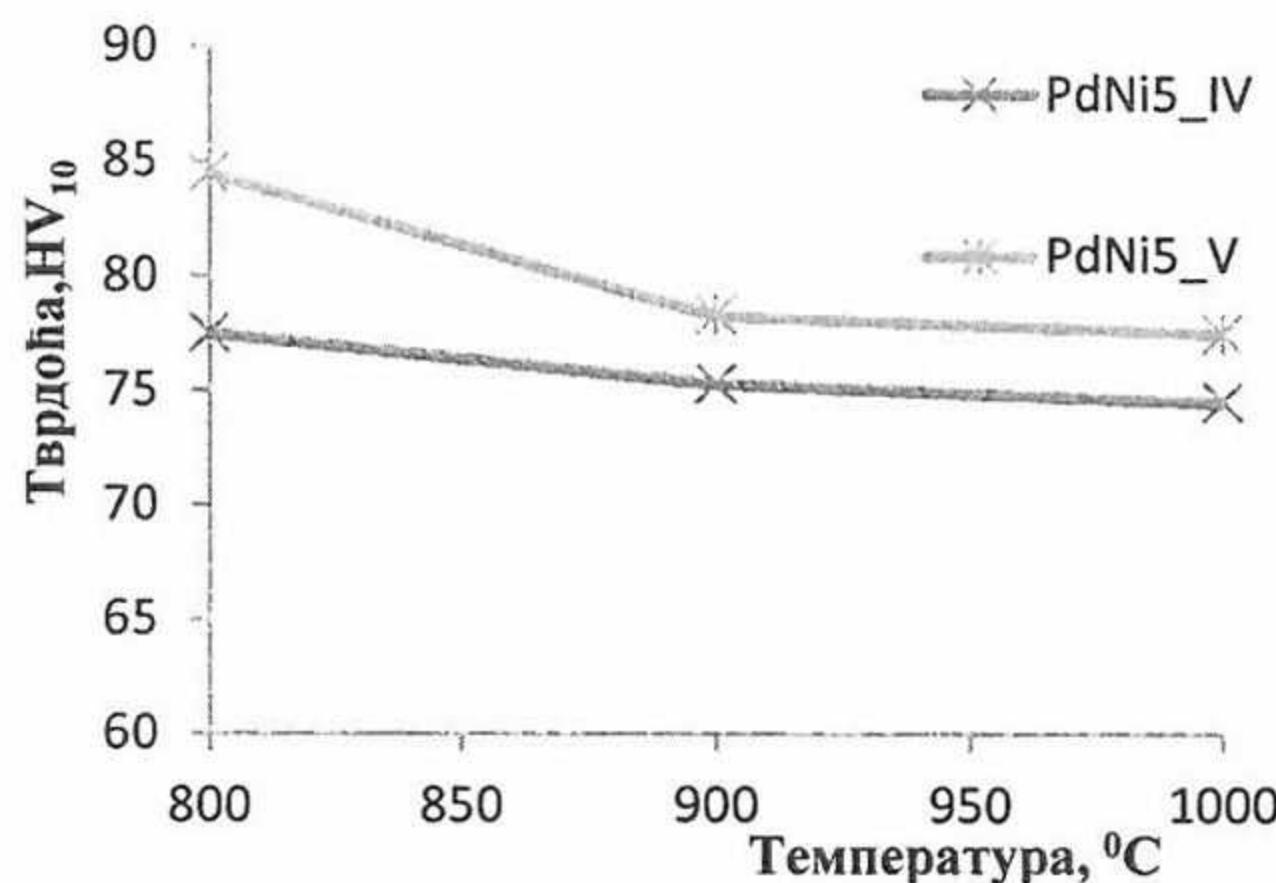
На сликама 6 и 7 приказане су вредности промене тврдоће и микротврдоће са температуром жарења. У односу на тврдоћу након ливења (табела 2), са порастом температуре хомогенизационог жарења не долази до битније промене у вредностима тврдоће и микротврдоће, али је примећен тренд благог пада и тврдоће и микротврдоће, као последице уклањања нехомогености у структури насталих услед неравнотежних услова очвршћавања растопа у графитним кокилама.



а)

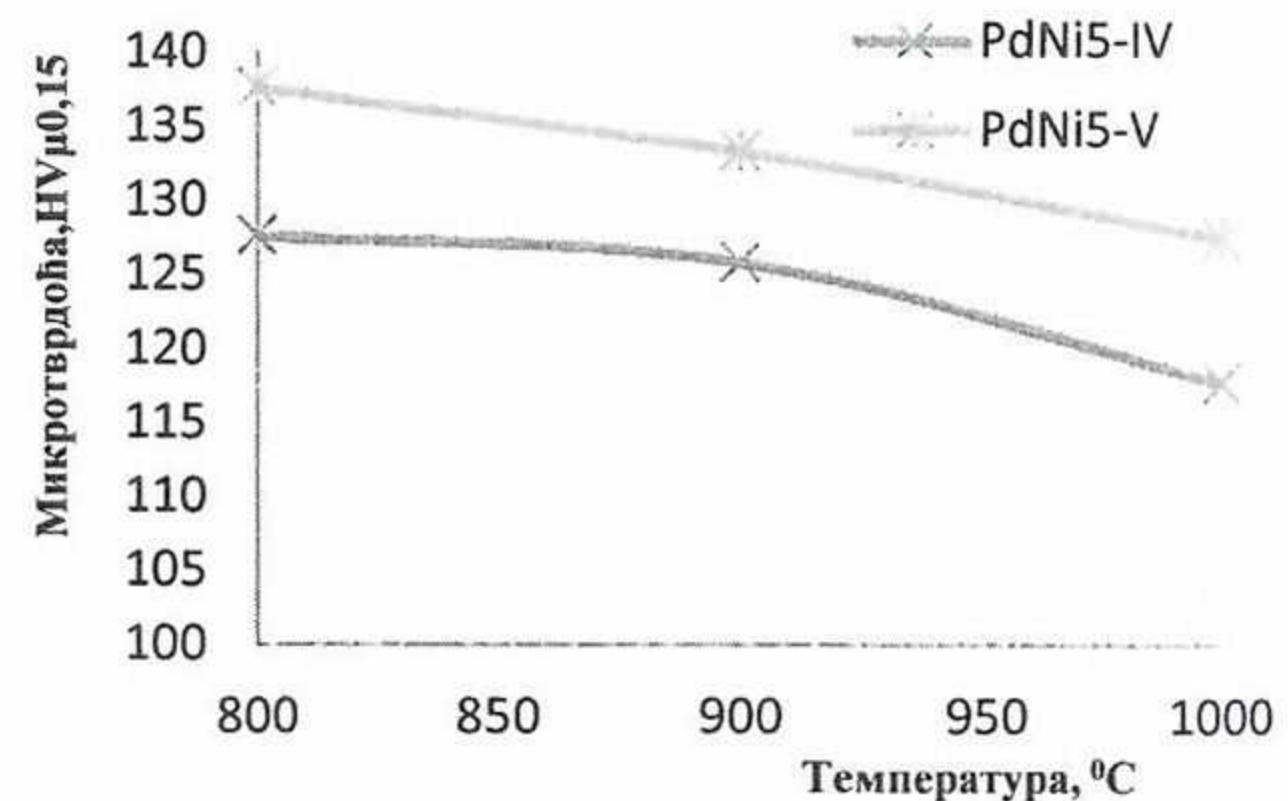


б)

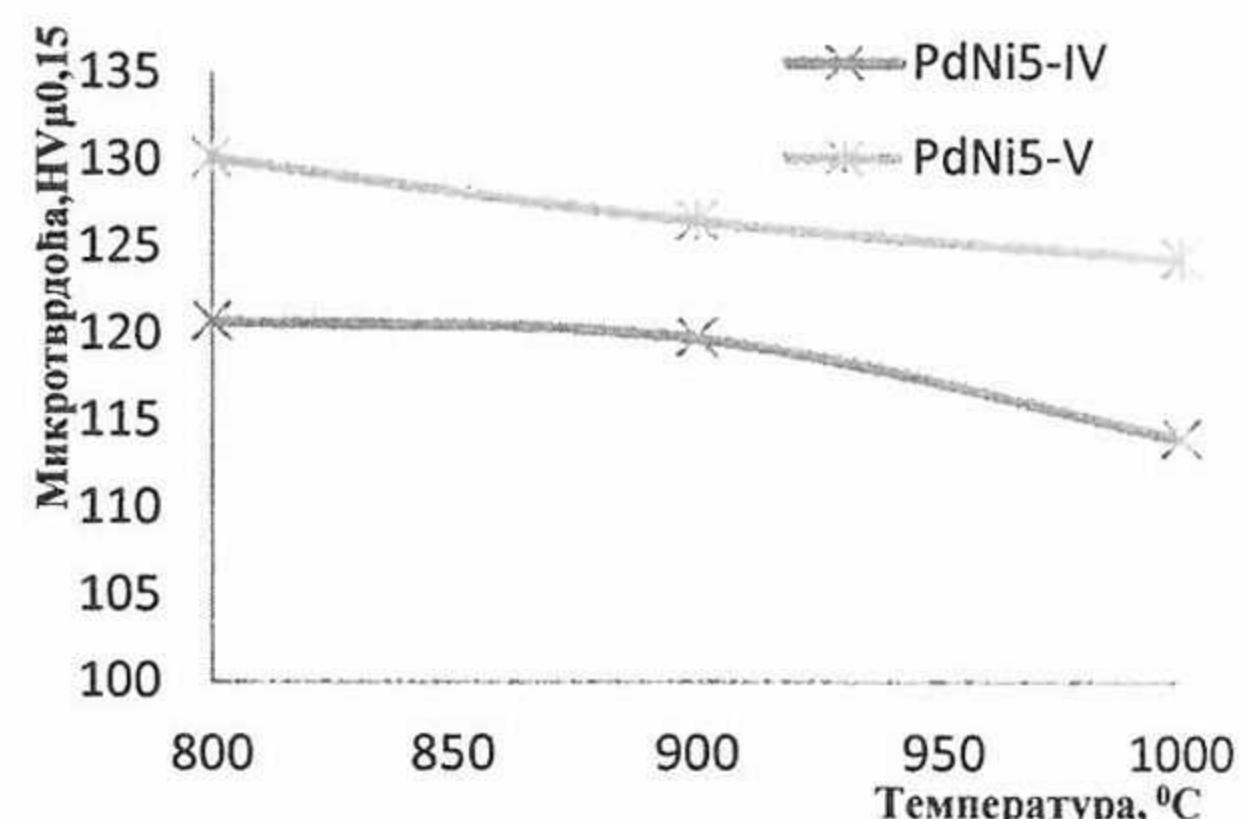


в)

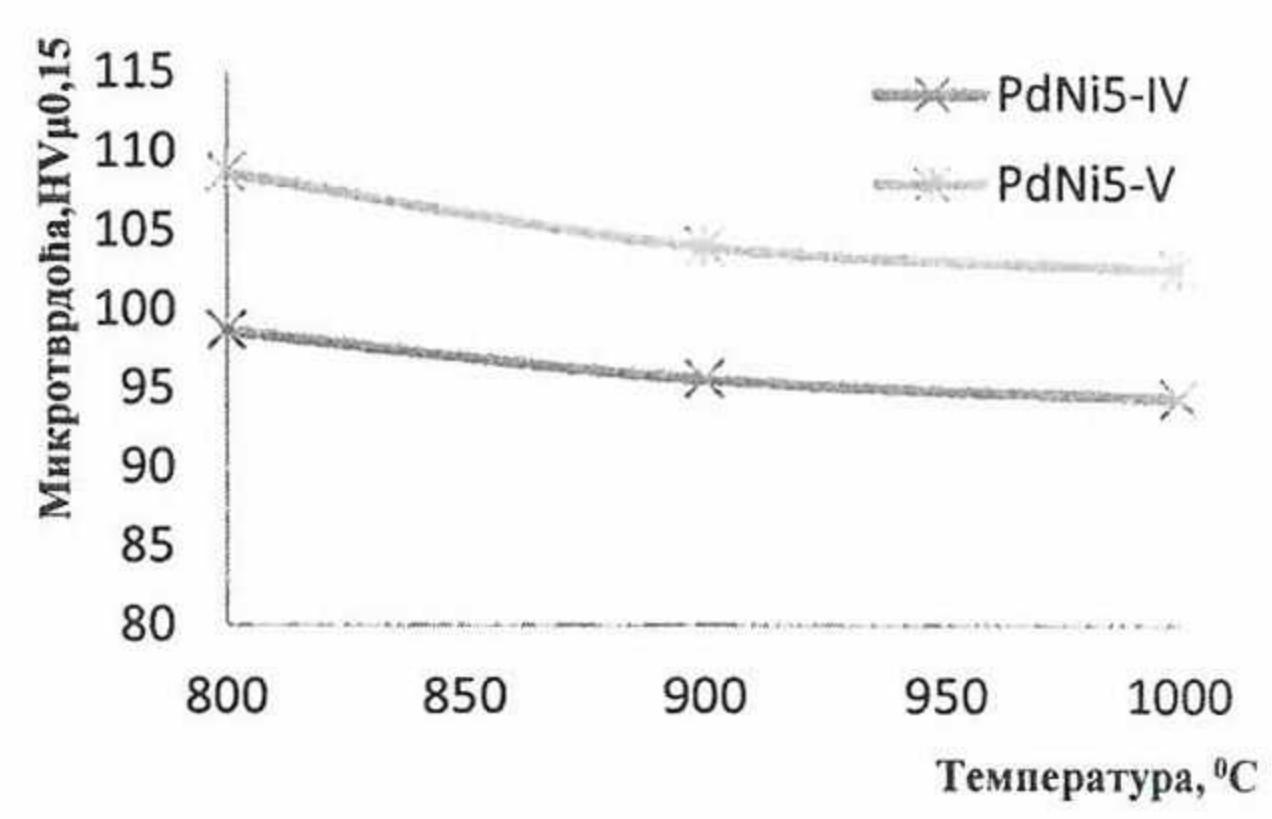
Слика 6. Зависност тврдоће легуре $PdNi5$ од температуре жарења при
а) 30, б) 60, в) 90 минута



а)



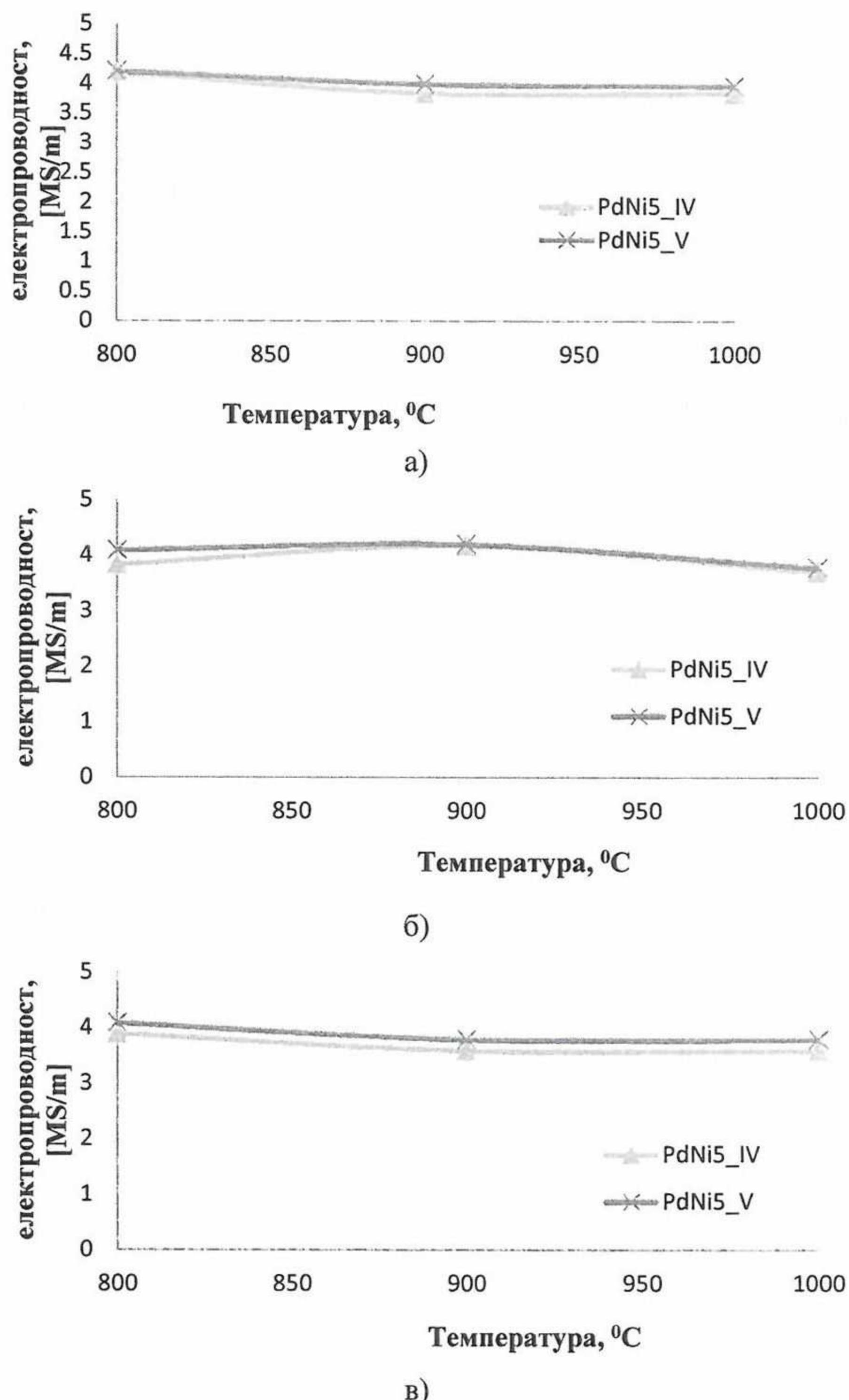
б)



в)

Слика 7. Зависност микротврдоће легуре $PdNi5$ од температуре жарења при
а) 30, б) 60, в) 90 минута

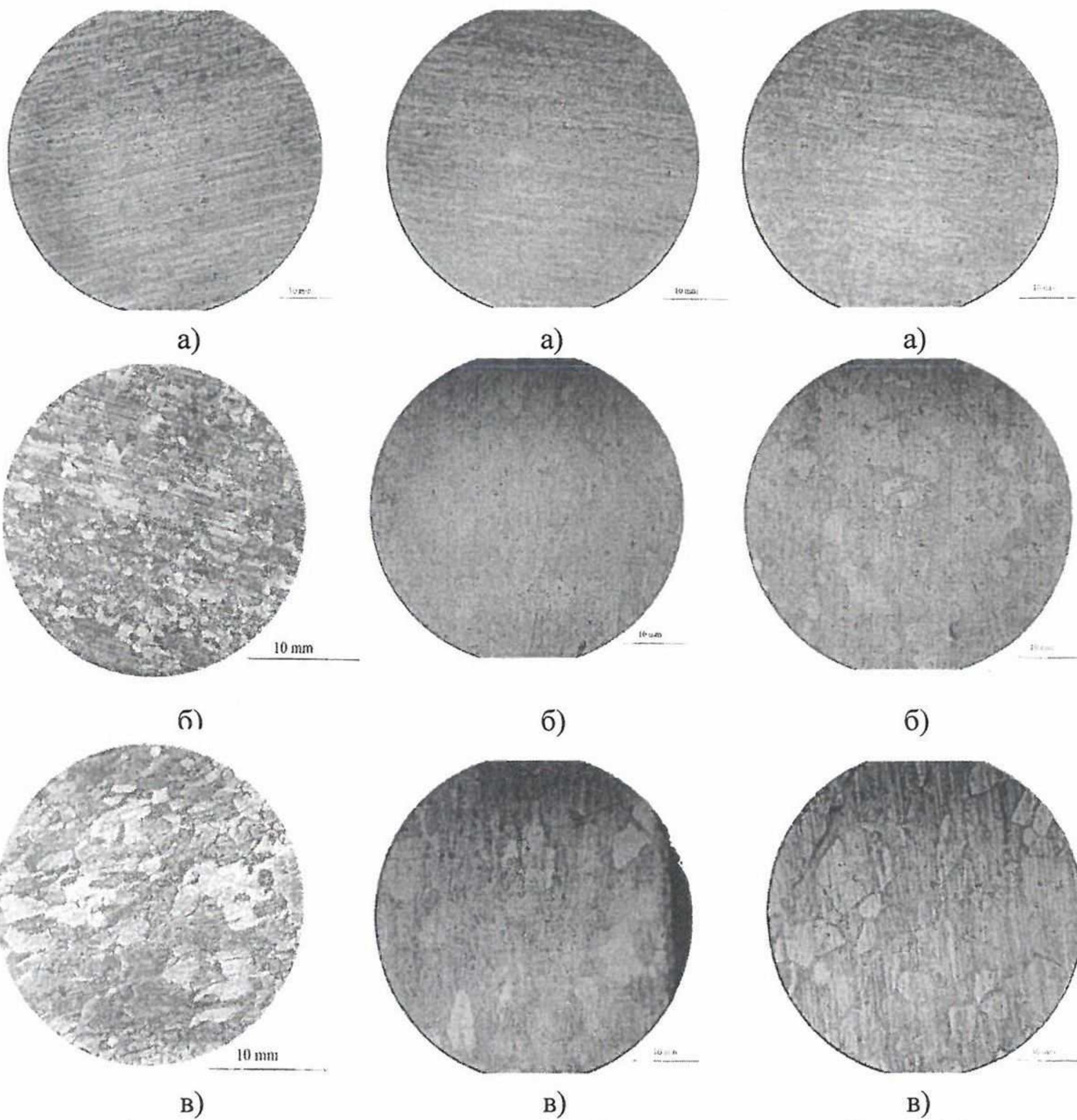
На слици 8 приказана је промена електричне проводности са температуром жарења. Уочава се да, као и у случају кривих за тврдоћу (слика 6.) и микротврдоћу (слика 7.), долази до пада електричне проводности у температурном интервалу $800 - 1000^{\circ}\text{C}$, односно у интервалу 30-90 минута, који настаје као резултат легирања паладијума никлом и температурне зависности покретљивости електрона.



Слика 8. Зависност електропроводности узорака PdNi5 легуре од температуре жарења при а) 30 минута; б) 60 минута; в) 90 минута

На основу приказаних резултата испитивања утврђено је да процес хомогенизационог жарења легуре PdNi5 треба водити при температури од 800°C и времену од 30 минута.

На сликама 9-11 приказане су оптичке микрофотографије узорака PdNi5 легуре током жарења након процеса ваљања различитим степенима деформације у зависности од температуре, при константном времену жарења (30 минута).



Слика 9.

Микроструктура узорка
97% хладно ваљане
*PdNi5*легуре, жарене 30
минута на:
a) 500°C , б) 700°C , в)
 900°C (400x)

Слика 10.

Микроструктура
узорка 85% хладно
ваљане *PdNi5*легуре,
жарене 30 минута
на:
a) 500°C , б) 700°C , в)
 900°C (400x)

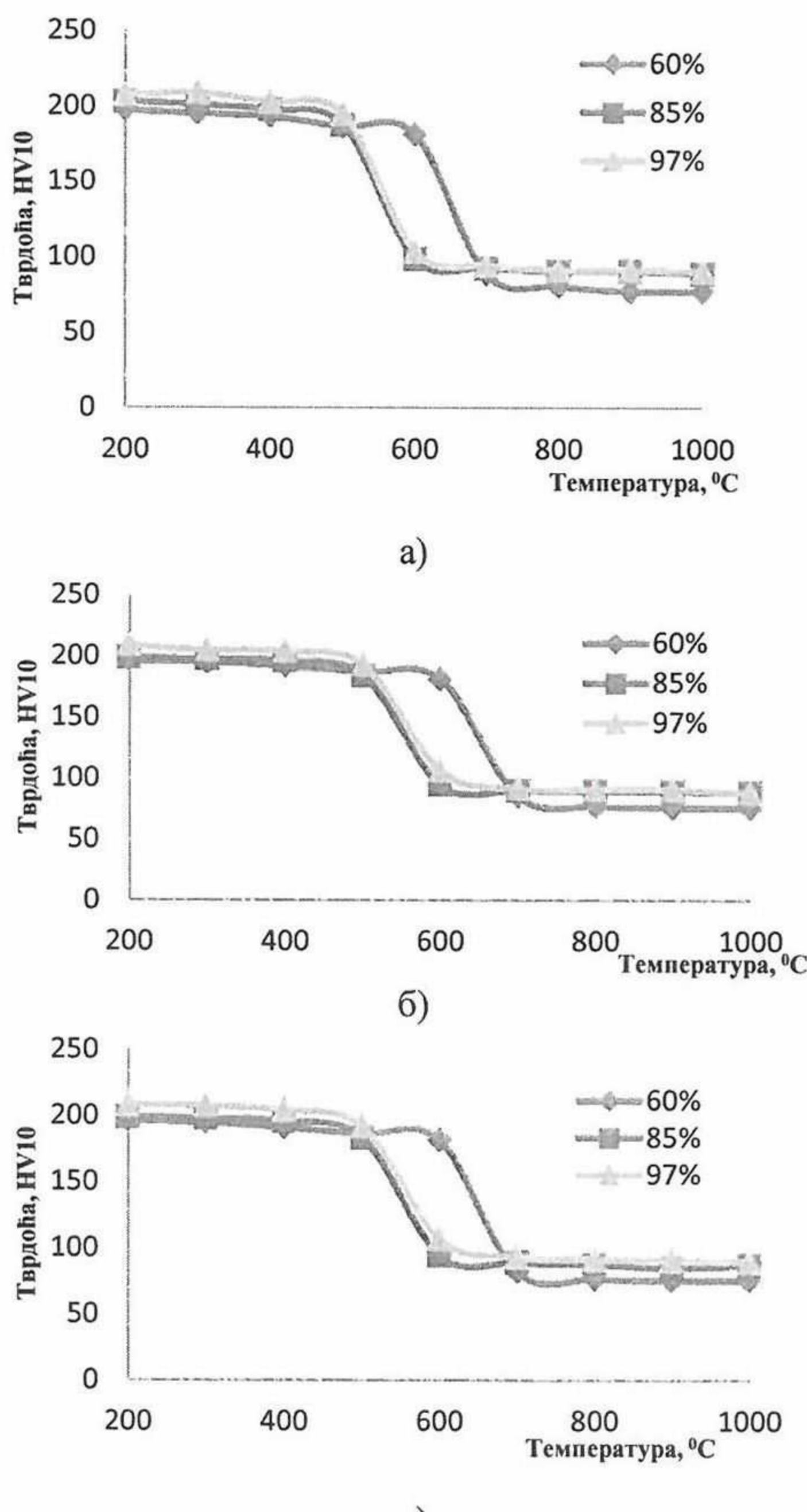
Слика 11.

Микроструктура
узорка 60% хладно
ваљане *PdNi5*легуре,
жарене 30 минута
на:
a) 500°C , б) 700°C , в)
 900°C (400x)

На основу резултата металографске анализе приказаних на сликама 9-11 може се закључити да се до температуре жарења од 500°C задржава усмерена кристална структура због хладне деформације код свих узорака (слике 9.a)-11.a)). У односу на структуру хладно деформисаних узорака *PdNi5* легуре не уочава се значајнија промена структуре. Облик и величина зrna одговарају стању после окончања пластичне деформације, а такође оријентација решетки појединачних зrna остаје у основи задржана. Повећањем температуре жарења на 700°C издужена и оријентисана зrna су ишчезла, а образовала су се нова полигонална зrna (слика 9.б)-11.б)). Ове промене основа су примарне рекристализације. Повећање температуре жарења на 900°C

условљава даљи раст зрна (слика 9 в)-11.в)). Степен хладне пластичне деформације утиче на величину зрна након жарења. Зрно које настаје при рекристализацији је утолико ситније уколико је био већи степен претходне хладне деформације (слика 9.б)-11.б)).

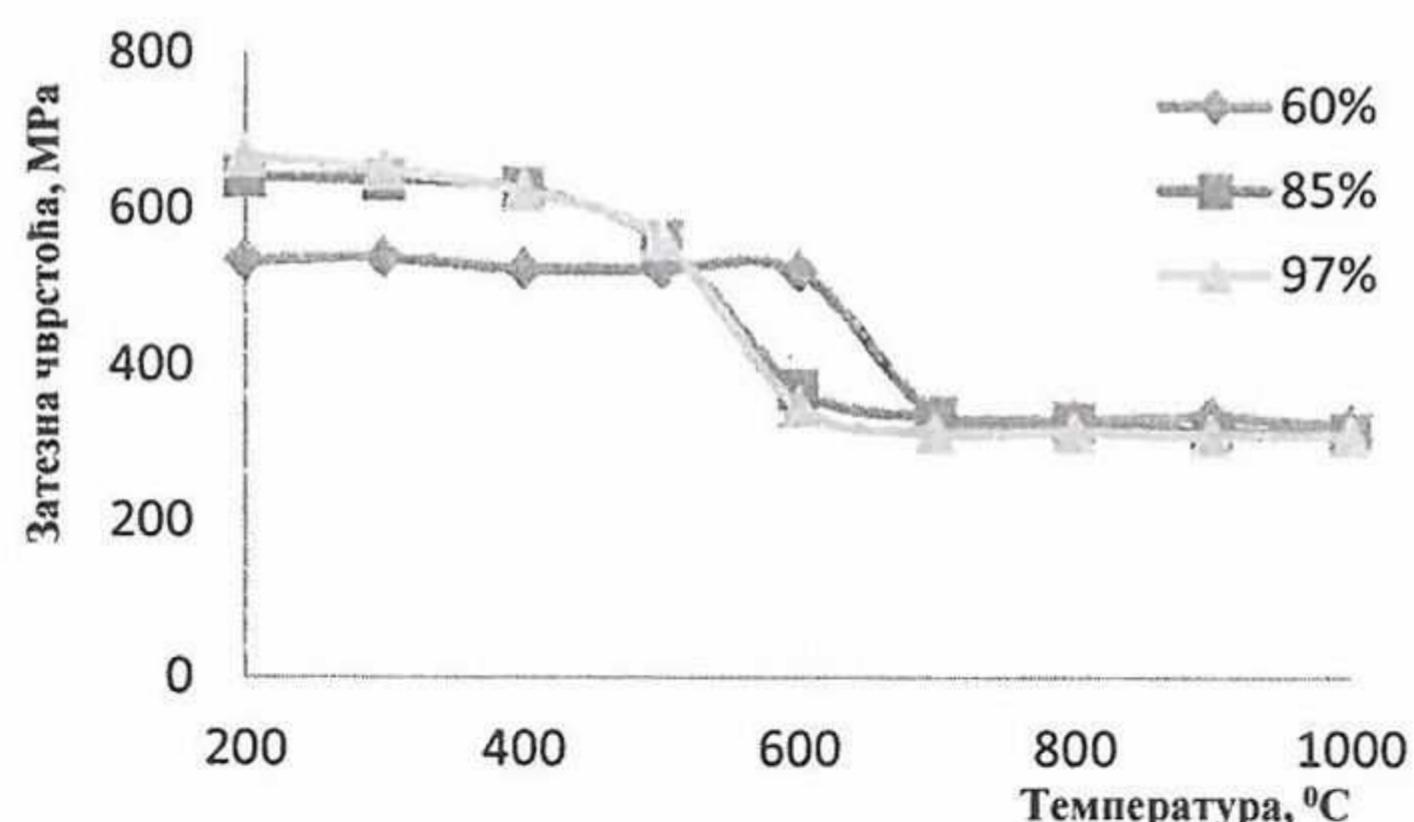
На сликама 12-14 приказана је промена тврдоће, затезне чврстоће и издужења (респективно) PdNi5 легуре после хладног ваљања различитим степенима деформације, у зависности од температуре и времена жарења.



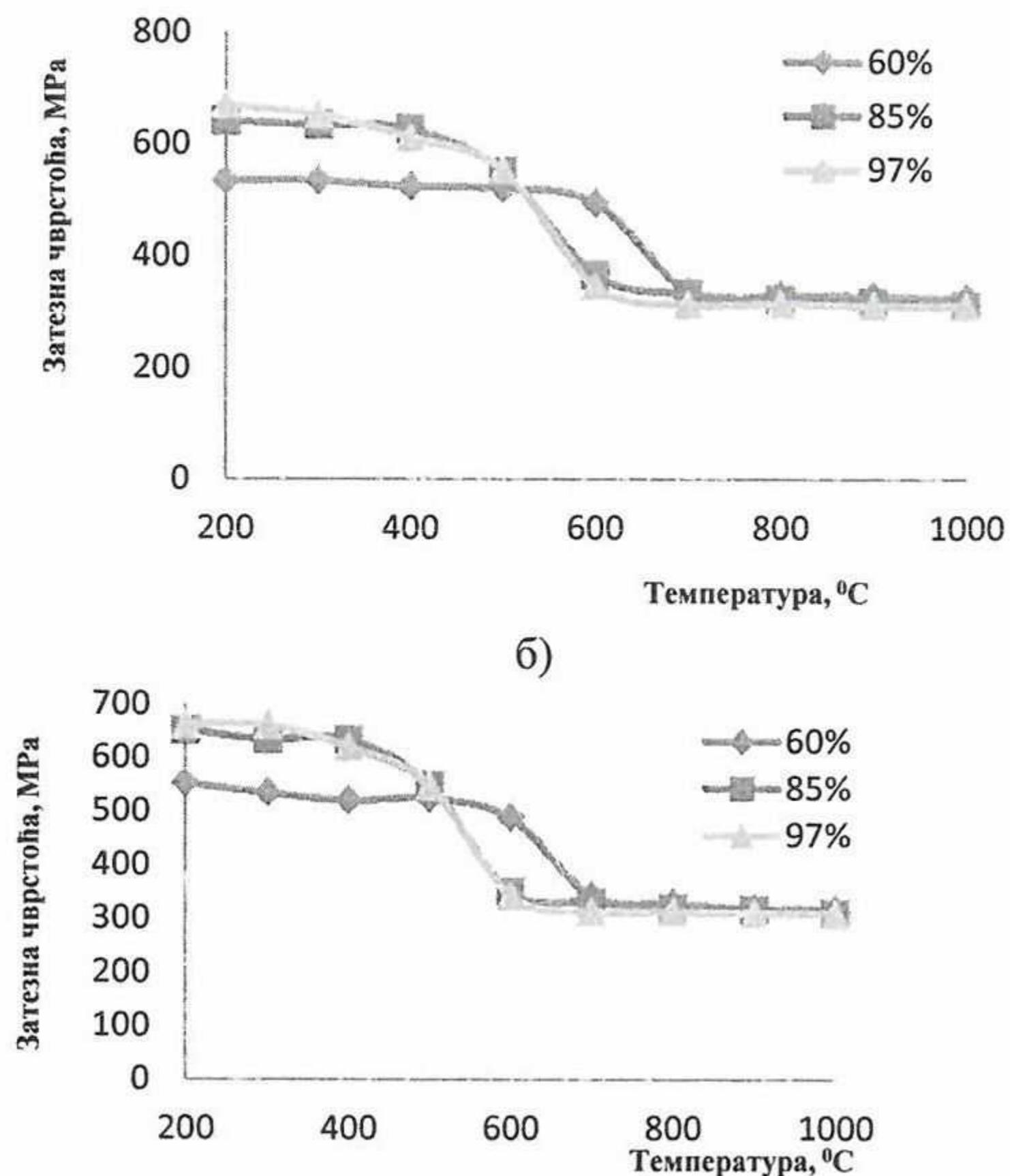
Слика 12. Зависност тврдоће PdNi5 легуре од степена деформације, температуре и времена жарења:
а) 20 минута; б) 30 минута; в) 40 минута

На основу приказаних резултата на слици 12., уочава се да до температуре од 400°C тврдоћа се практично не мења, али долази до уклањања унутрашњих напона. Видљивих структурних промена нема, што је регистровано металографским испитивањима (слике 9.a), 10.a) и 11.a)). У температурном интервалу од $400 - 500^{\circ}\text{C}$, односно у интервалу опорављања кристала, долази до благог опадања тврдоће код узорака деформисаних већим степенима деформације (85% и 97%), док код узорака деформисаних степеном деформације од 60% овај интервал се простире у температурном опсегу $500 - 600^{\circ}\text{C}$. У овом температурном интервалу, поред снижавања унутрашњих напона, долази до нове расподеле дислокација и до опоравка кристалне структуре путем одстрањивања тачкастих грешака у кристалној решетци услед повећане брзине дифузије атома.

На 500°C ($\varepsilon = (85; 97)\%$) односно на 600°C ($\varepsilon = 60\%$) тврдоћа нагло опада, што говори да је настала текстурна промена и уместо текстуре деформације настала је нова, недеформисана структура. Новонастала структура, у процесу примарне рекристализације, је полигонална и са ненапрегнутим зрнима. Карактер промене механичких особина у овом температурном интервалу објашњава се смањивањем искривљености решетке, смањењем густине дислокација и уклањањем граница субзрна. Даље повећање температуре жарења изнад температуре рекристализације доводи до постепеног, али сасвим лаганог опадања тврдоће, услед пораста величине зrna, што је знак секундарне рекристализације (слика 9.b), 10.b), 11.b)). Вредности тврдоће након рекристализационог жарења расту са порастом степена претходне хладне пластичне деформације.

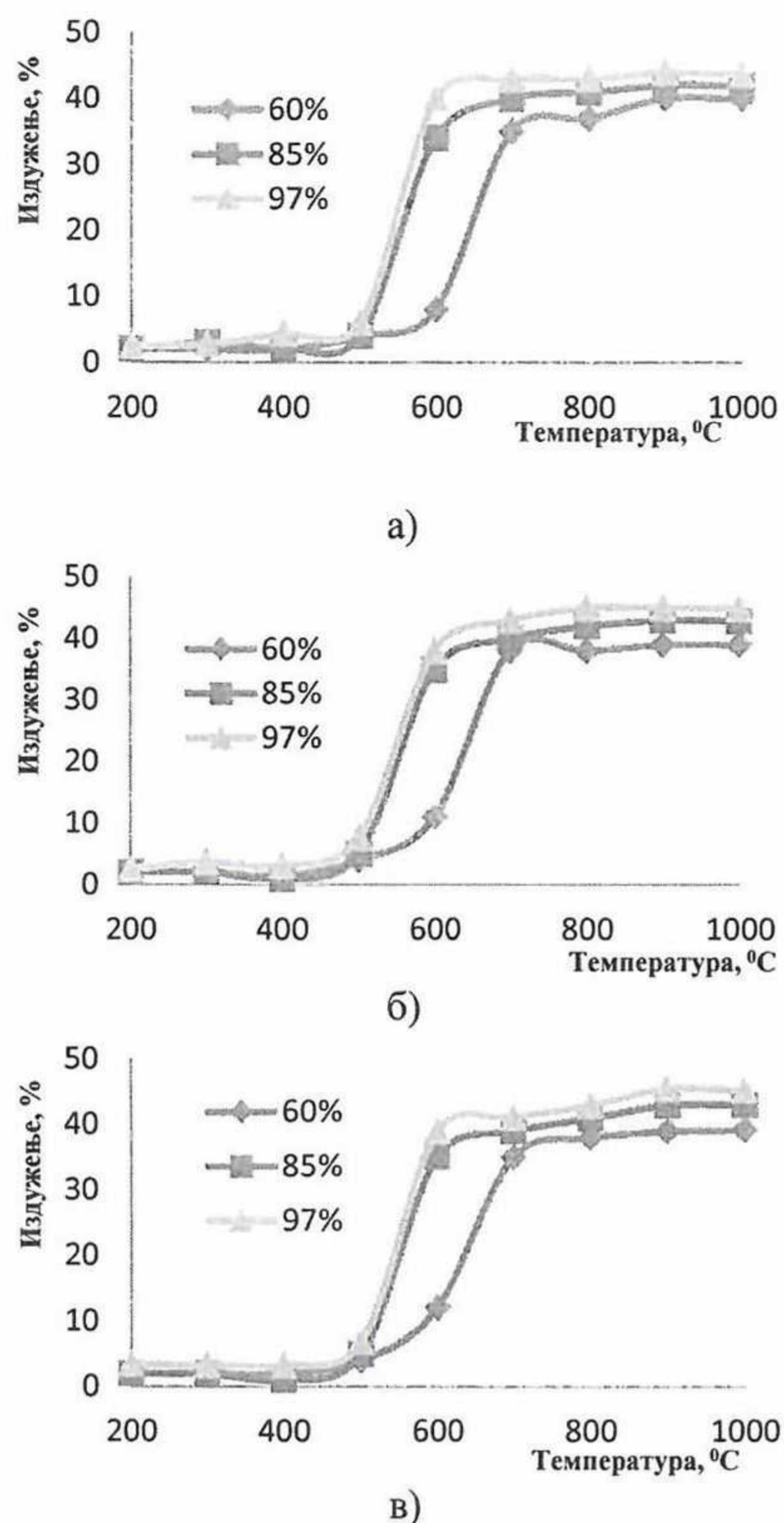


a)



Слика 13. Зависност затезне чврстоће *PdNi5* легуре од степена деформације, температуре и времена жарења: а) 20 минута; б) 30 минута; в) 40 минута

На основу приказаних резултата промене затезне чврстоће (слика 13), уочава се да се затезна чврстоћа хладно деформисаних и различито загреваних узорака *PdNi5* легуре, у облику жица, не мења континуирано са порастом температуре жарења. Затезна чврстоћа се до температуре од 400°C практично не мења, док у температурном интервалу $400 - 500^{\circ}\text{C}$ долази до њеног благог опадања. Ово је последица смањивања концентрације и прерасподеле грешака у кристалној решетци. На 500°C долази до наглог пада затезне чврстоће код узорака деформисаних већим степеном деформације (85% и 97%), док се код узорака деформисаних степеном деформације од 60%, ова промена одиграва на 600°C . Ова промена одиграва се у врло уском температурном интервалу ($500 - 600^{\circ}\text{C}$) односно ($600 - 700^{\circ}\text{C}$) и последица је напредовања процеса рекристализације и формирања нове, недеформисане структуре, што је и регистровано металографским испитивањем (слике 9.-11.). Даље повећање температуре жарења, изнад 600°C односно изнад 700°C доводи до раста зрна што условљава даљи благи пад затезне чврстоће што је последица појаве секундарне рекристализације, односно укрупњавања структуре.



Слика 14. Зависност релативног издужења $PdNi_5$ легуре од степена деформације, температуре и времена жарења: а) 20 минута; б) 30 минута; в) 40 минута

Са приказаних резултата испитивања уочава се да се релативно издужење са порастом температуре жарења до 400°C практично не мења, док у температурном интервалу $400 - 500^{\circ}\text{C}$ долази до благог пораста релативног издужења. На 500°C долази до наглог пораста вредности релативног издужења код узорака деформисаних већим степеном деформације (85% и 97%), док се код узорка деформисаног степеном деформације од 60% пораст вредности релативног издужења појављује на 600°C . Даље повећање температуре жарења, изнад 600°C односно изнад 700°C условљава незнатни пораст вредности релативног издужења. Разматрања везана за узроке промена затезне чврстоће са температуром важе и за опис промена релативног издужења.

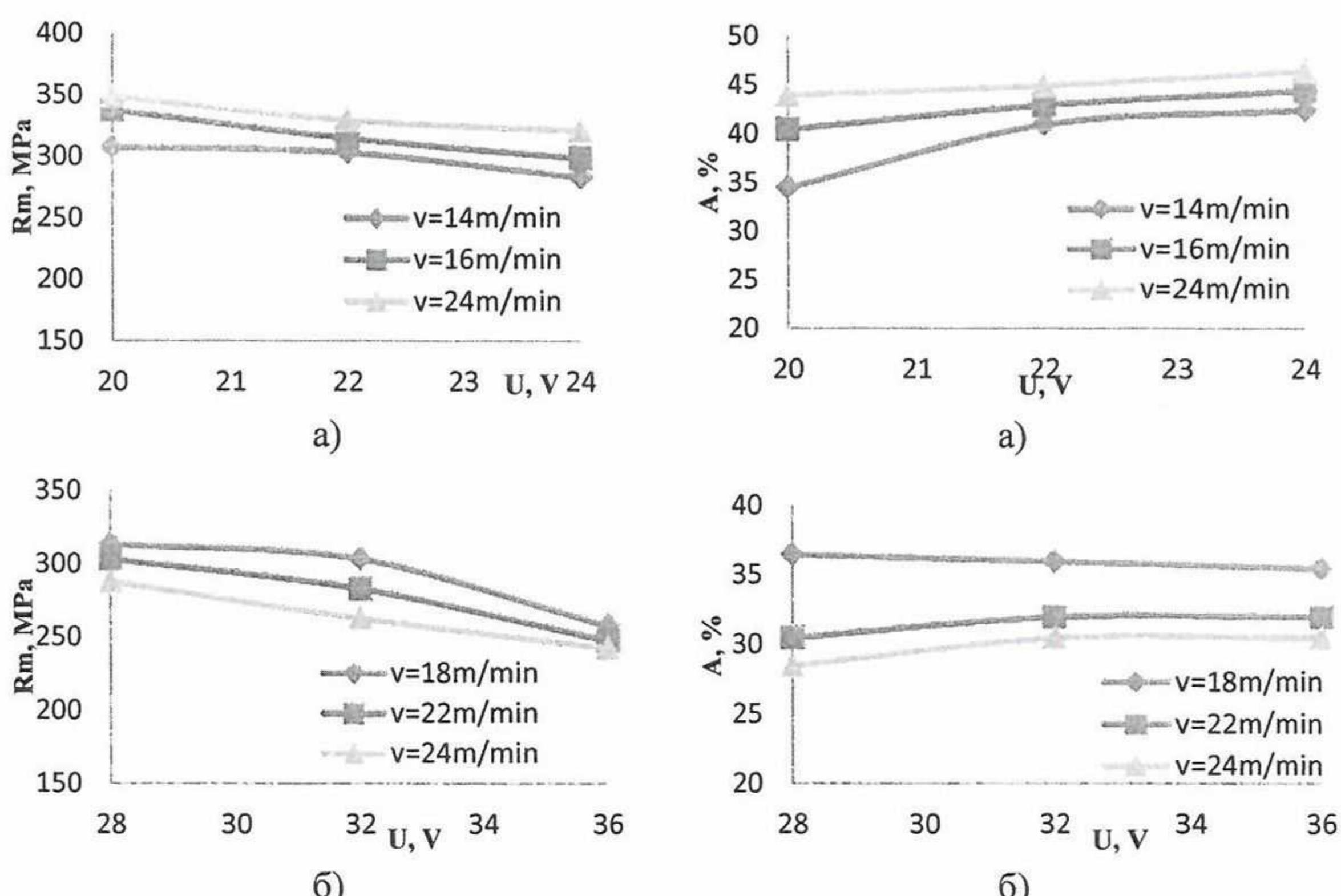
Температура почетка рекристализације са повећањем степена претходне хладне деформације, се помера ка низим вредностима. Наиме, повећање степена деформације

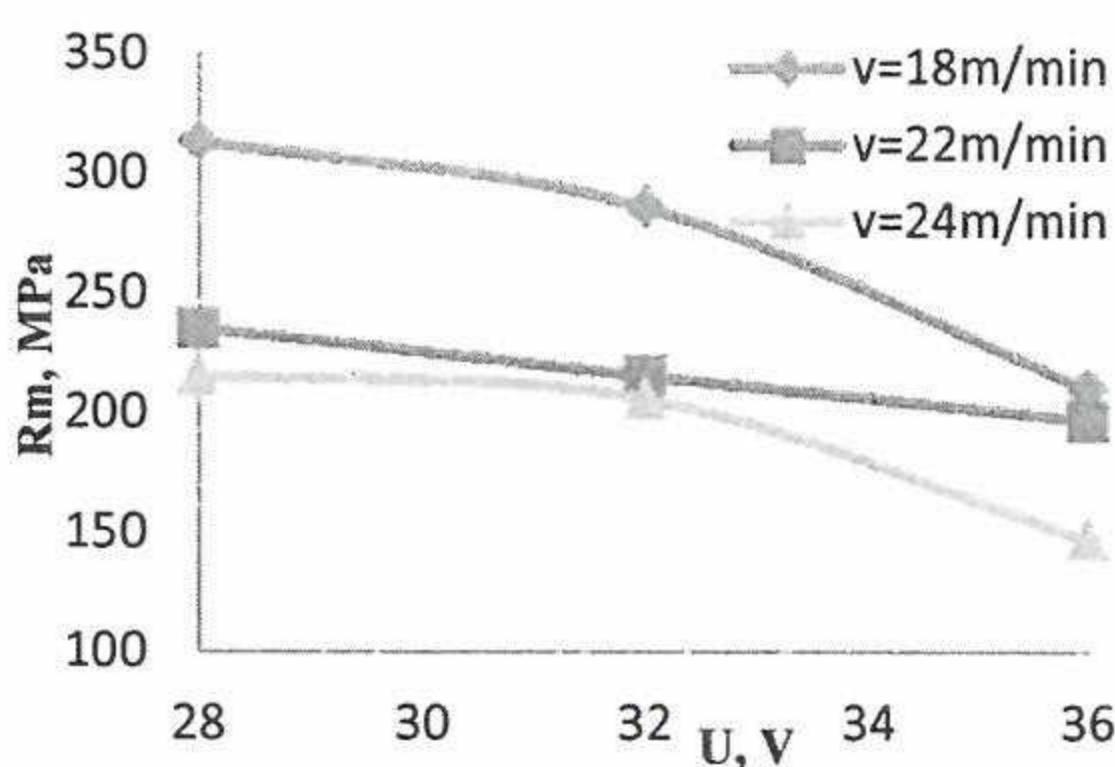
доводи до повећања укупне густине дислокација у деформисаном узорку те се тиме повећава покретачка сила и повећава број места на којима нуклеирају рекристалисана зрна, што генерално води ка снижењу температуре рекристализације.

На основу анализе добијених резултата утврђено је да хладно деформисани узорци PdNi5 легуре, деформисани степеном деформације од 97%, при свим режимима термичке обраде, поседују боље механичке и структурне карактеристике него ли узорци деформисани мањим степенима деформације и жарени истим термичким режимима. Сагледавајући технолошке али и економске разлоге, утврђено је да процес рекристализационог жарења PdNi5 легуре треба водити при температури од 900°C и времену од 30 минута.

У циљу добијања узорака завршних димензија (\varnothing 0,15 mm, 0,11 mm и 0,08 mm), исти се након ваљања и рекристализационог жарења, даље подвргавају пластичној преради извлачењем са укупним степеном деформације од 99%.

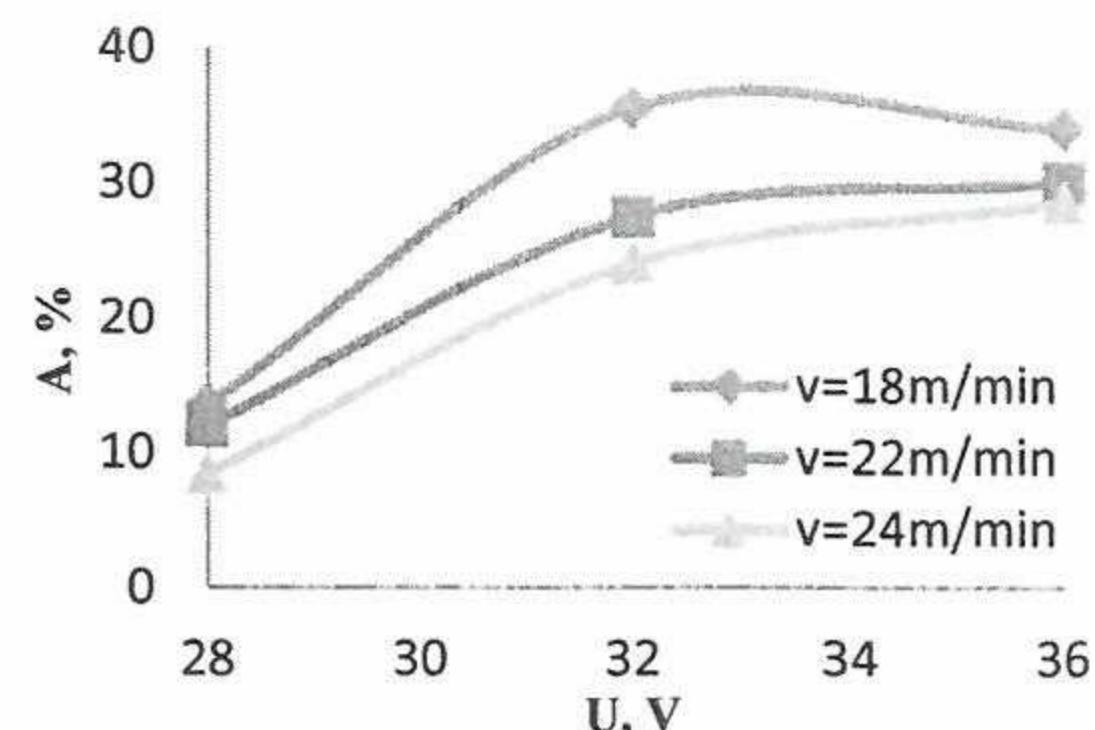
На сликама 15 и 16 приказане су промене затезне чврстоће и издужења узорака легуре PdNi5, жица различитог пречника добијених након извлачења, у зависности од напона и брзине електроотпорног жарења.





в)

Слика 15. Зависност затезне чврстоће, R_m , $PdNi5$ легуре од напона и брзине жарења за жицу пречника:
а) $\varnothing 0,15$, б) $\varnothing 0,111$, в) $\varnothing 0,08mm$



в)

Слика 16. Зависност релативног издужења, A , $PdNi5$ легуре од напона и брзине жарења за жицу пречника:
а) $\varnothing 0,15$, б) $\varnothing 0,111$, в) $\varnothing 0,08mm$

Са приказаних резултата на сликама 15.а) и 16.а), за узорке пречника 0,15mm може се закључити да са порастом напона и брзине електроотпорног жарења вредности затезне чврстоће благо опадају, док вредности релативног издужења истовремено лагано расту. Максимална вредност издужења (46,5%) уз задовољавајућу вредност затезне чврстоће (321,45MPa) за узорак поменутог пречника постигнута је жарењем при напону од 24V и брзини од 24m/min. За узорак пречника 0,11 mm (слике 15.б) и 16.б)) вредности затезне чврстоће и издужења показују сличну законитост као и код узорка пречника 0,15mm. Максимална вредност издужења (36,5%) уз задовољавајућу вредност затезне чврстоће (313,5MPa) постигнута је жарењем при напону од 28V и брзини од 18m/min . За узорке пречника 0,08mm са порастом напона и брзине електроотпорног жарења вредности затезне чврстоће такође благо опадају док вредности релативног издужења нагло расту (слике 15.в) и 16.в)). Максимална вредност издужења (35,5%) уз задовољавајућу вредност затезне чврстоће (286MPa) постигнута је жарењем при напону од 32V и брзини од 18m/min. Овакав карактер промене механичких карактеристика узрокован је укрупњавањем рекристалисане структуре. За вредности напона ниже од 20V, за узорке пречника $\varnothing 0,15mm$, односно 28V за пречнике $\varnothing 0,11$ и $0,08mm$, као и за вредности напона више од 24V односно 36V, затезна чврстоћа и издужење узорака представљају неодговарајуће вредности које су потребне за даље коришћење жица за израду катализаторских мрежа поступком ткања. У тим случајевима, наиме, долази до неоджарености жице, односно до прежарености исте, што за последицу има ниске вредности затезне чврстоће и издужења.

Резултати испитивања утицаја параметара електроотпорног жарења, на узорцима легуре завршних димензија, на вредности затезне чврстоће и релативног издужења неопходних за даљу израду катализатора-хватача, показали су следеће:

- за узорке пречника 0,15 mm електроотпорно жарење изводити при напону од 24V и при брзини жарења од 24m/min($A = 46,5\%$, $R_m = 321,45 \text{ MPa}$)

- за узорке пречника $0,111\text{ mm}$ електроотпорно жарење изводити при $28V$ и при брзини жарења од 18 m/min ($A = 36,5\%$, $R_m = 313,5 \text{ MPa}$)
- за узорке пречника $0,08 \text{ mm}$ електроотпорно жарење изводити при $32V$ и при брзини жарења од 18 m/min ($A = 35,5\%$, $R_m = 286 \text{ MPa}$)

На основу расположивих података може се закључити да је предложено техничко решење оригинално како у погледу објашњења термомеханичког режима прераде PdNi5 легуре, тако и кроз унапређење процеса каталитичке оксидације амонијака у ХИП Азотари Панчево, односно у решавању проблема губитака платинских метала.

Резултати добијени након обимног експерименталног рада на оптимизацији термомеханичког режима прераде легуре PdNi5, показали су да ова легура при дефинисаним условима термомеханичког режима прераде овим техничким решењем, има максималну вредност релативног издужења уз задовољавајуће вредности осталих механичких и структурних карактеристика. Наша истраживања ће омогућити израду катализатора-хватача од ове легуре са применом у индустријским условима, односно у процесу каталитичке оксидације амонијака у ХИП Азотари Панчево, у циљу решавања проблема губитака платинских метала, пре свега платине. Очекује се да се уградњом катализатора-хватача од легуре PdNi5 смање губици платине за око 30 kg годишње, при чему би финансијска добит у ХИП Азотари Панчево износила око $1\ 500\ 000,00$ ЕУР-а.

4. Закључак

Карактеризација термомеханички обрађених узорака легуре PdNi5 топљене и ливене у заштитној атмосфери ћумура и у вакууму, показала је да примена атмосфере вакуума за топљење и ливење доводи до изразите пластичности узорака легуре PdNi5 за даљу прераду ваљањем и извлачењем, док пластична прерада легуре PdNi5 добијене топљењем и ливењем у атмосфери ћумура, није могућа. Применом дефинисаних услова термомеханичког режима прераде (Табела 3), постиже се максимална вредност релативног издужења ($A = 46,5\%$; $36,5\%$ и $35,5\%$, респективно) уз задовољавајуће вредности затезне чврстоће ($R_m = 321 \text{ MPa}$; $313,5 \text{ MPa}$ и 286 MPa , респективно), за

Табела 3. Оптимални услови термомеханичког режима прераде легуре PdNi5

Хомогенизационо жарење	$T = 800^\circ\text{C}$	$\tau = 30$ минута
Степен деформације ваљањем		$\varepsilon = 97\%$
Рекристализационо жарење	$T = 900^\circ\text{C}$	$\tau = 30$ минута
Укупни степен деформације извлачењем		$\varepsilon = 99\%$
Електроотпорно жарење	$\varnothing = 0,15 \text{ mm}$	$U = 24V, v = 24\text{m/min}$
	$\varnothing = 0,111 \text{ mm}$	$U = 28V, v = 18\text{m/min}$
	$\varnothing = 0,08 \text{ mm}$	$U = 32V, v = 18 \text{ m/min}$

жице различитих завршних димензија: $\varnothing = 0,15$ mm, $\varnothing = 0,111$ mm, $\varnothing = 0,08$ mm.

Приказани резултати омогућавају израду PdNi5 легуре у облику жице оптималних физичко-механичких и структурних карактеристика како би се од ње, поступком ткања, добиле мреже захтеване ширине за катализаторе-хватаче.

5. Подршка техничком решењу

1. Aleksandra T. Ivanovic, Biserka T. Trumic, Nikola S. Vukovic, Sasa R. Marjanovic, Bata R. Marjanovic, The influence of melting atmosphere and casting on the mechanical and structural characteristics of palladium-nickel alloy, Journals of optoelectronics and advanced materials, 16 (7-8) (2014) 925 – 932., (ISSN 1454-4164, IF(2013)=0.504, Materials Science, Multidisciplinary 209/251, M23).
2. Aleksandra Ivanović, Biserka Trumić, Svetlana Ivanov, Saša Marjanović, Modelovanje uticaja temperature i vremena homogenizacionog žarenja na tvrdoću PdNi5 legure , Hem. ind. 68 (5) 597–603 (2014).
3. Aleksandra Ivanovic, Biserka Trumic, Sasa Marjanovic, Bata Marjanovic, Nikola Vukovic, Structural and mechanical properties of Pd-Ni5 alloy, *44th International October Conference on Mining and Metallurgy*, Bor, Serbia, 1-3 October 2012, Proceedings, pp.477-480.
4. Aleksandra T. Ivanovic, Biserka T .Trumic, Svetlana Lj. Ivanov, Sasa R. Marjanovic, Prediction of hardness after homogenization annealing of PdNi5 alloy by using statistical analysis, *17th International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology" TMT 2013*, Istanbul, Turkey, 10-11 September 2013, Proceedings, pp.125-128.
5. Biserka T. Trumić, Aleksandra T.Ivanović, Vesna Krstić, Lidija Gomidželović, Silvana B. Dimitrijević, Examining the surfaces in used platinum catalysts, *17th International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology" TMT 2013*, Istanbul, Turkey, 10-11 September 2013, Proceedings, 161-164.
6. Aleksandra Ivanović, Biserka Trumić, Milorad Zrilić, Saša Marjanović, Vesna Marjanović, Jelena Petrović, Optimization of mechanical properties of PdNi5 alloy, *45th International October Conference on Mining and Metallurgy*, Bor, Serbia, 16-19 October 2013, Proceedings, pp. 487-490.
7. Aleksandra T. Ivanovic, Biserka T. Trumic, Sladjana R. Vušovic, Sasa R. Marjanovic, Drasko S. Stankovic, Mechanical properties of cold drawn pdni5 wires after electrical resistance annealing, *46th International October Conference on Mining and Metallurgy*, Bor, Serbia, 1-4 October 2014, Proceedings, pp. 487-490.
8. Aleksandra T. Ivanovic, Biserka T .Trumic, Svetlana Lj. Ivanov, Sasa R. Marjanovic, Prediction of mechanical characteristics after recrystallization annealing of PdNi5 alloy by using statistical analysis, *18th International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology"*, Budapest, Hungary, 10-12 September 2014, Proceedings, pp.125-128.
9. Aleksandra T. Ivanovic, Biserka T. Trumic, Svetlana Lj. Ivanov, Sasa R. Marjanovic, Prediction of hardness after homogenization annealing of PdNi5 alloy by using

statistical analysis, *Journal of Trends in the Development of Machinery and Associated Technology*, 17(1)(2013) 61-64, ISSN 2303-4009.

10. Biserka T. Trumić, Aleksandra T.Ivanović, Vesna Krstić, Lidiya Gomidželović, Silvana B. Dimitrijević, Examining the surfaces in used platinum catalysts, *Journal of Trends in the Development of Machinery and Associated Technology*, 17(1)(2013) p.p. 69-72, ISSN 2303-4009.

Научном већу

Института за рударство и металургију Бор

Предмет: Извештај рецензента о техничком решењу

Одлуком Научног већа Института за рударство и металургију Бор бр. ХХIII/6.5. од 02.12.2014. године, именован сам за рецензента техничког решења „**Побољшање механичких својстава легуре састава PdNi5 оптимизацијом термомеханичког режима прераде**”, аутора:

Др Александра Ивановић, дипл.инж.металург. (ИРМ Бор)

Др Бисерка Трумић, дипл.инж.металург. (ИРМ Бор)

Др Весна Крстић, дипл.физ.хем. (ИРМ Бор)

Проф. др Светлана Иванов, дипл.инж.металург. (Технички факултет у Бору)

Доц. др Саша Марјановић, дипл.инж.металург. (Технички факултет у Бору)

Др Силvana Димитријевић, дипл.инж.металург. (ИРМ Бор)

Весна Марјановић, дипл.инж.руд. (ИРМ Бор)

На основу предлога овог техничког решења подносим следећи

ИЗВЕШТАЈ

Техничко решење „**Побољшање механичких својстава легуре састава PdNi5 оптимизацијом термомеханичког режима прераде**” аутора: Др Александре Ивановић, Др Бисерке Трумић, Др Весне Крстић, Проф. др Светлане Иванов, Доц. др Саше Марјановића. Др Силване Димитријевић и Весне Марјановић, приказано је на 22 странице куцаног текста формата А4, садржи 3 табеле и 16 слика. Садржај приказаног техничког решења у потпуности одговара Правилнику о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научно истраживачких резултата (Службени гласник РС број 38/2008). Приказ техничког решења садржи следеће делове:

- Увод**, кроз који је дат кратак осврт на проблем губитака платинских метала у процесу производње азотне киселине, као и на улогу катализатора-хватача у његовом решавању.
- Проблематика и стање у области Pd легура за примену у високо температурним процесима катализе**, садржи кратак опис карактеристика паладијума и његових легура, са посебним освртом на легуре система Pd-Ni.
- Суштина, опис и карактеристике техничког решења**, у којем је приказан сажет опис предложеног техничког решења, у коме аутори наводе поступак добијања новог материјала из система Pd-Ni, као и његове структурне и механичке карактеристике. Аутори су најпре дефинисали неопходне услове топљења и ливења легуре PdNi5, а затим су добијени материјал термомеханички обрађивали ради добијања адекватног материјала у облику жице, захтеваних пречника, за израду катализатора-хватача у процесу каталитичке оксидације амонијака. Резултати су

поткрепљени мерењем тврдоће, микротврдоће, електропроводности, затезне чврстоће, издужења и анализом микроструктуре у свим фазама процеса термомеханичке обраде. Кроз техничко решење приказано је да се топљење и ливење легуре PdNi5, која би се користила за израду катализатора-хватача, мора изводити у заштитној атмосфери у вакууму. Одливци добијени у вакууму поседују изражену пластичност потребну за даљу пластичну прераду PdNi5 легуре. Карактеризацијом добијене легуре PdNi5 утврђени су оптимални параметри процеса термомеханичке обраде (хомогенизационо жарење, ваљање, рекристализационо жарење, извлачење, електроотпорно жарење).

4. Закључак
5. Подршка техничком решењу

Предложено техничко решење „Побољшање механичких својстава легуре састава PdNi5 оптимизацијом термомеханичког режима прераде” омогућава добијање легуре PdNi5, затим њену термомеханичку обраду ради добијања адекватног материјала у облику жице оптималних физичко-механичких и структурних карактеристика како би се од ње, поступком ткања, добиле мреже захтеване ширине за катализаторе-хватаче.

Предложено техничко решење припада области Материјали и хемијске технологије, а реализовано је у оквиру рада на пројекту ТР 34029 под називом „Освајање технологије производње Pd катализатора-хватача за смањење губитака платине у високо температурним процесима катализе”, Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије за период од 2011-2015. године, а под руководством др Бисерке Трумић, дипл. инж. металургије-виши научни сарадник.

МИШЉЕЊЕ

Аутори техничког решења су јасно и концизно изложили опсежна истраживања термомеханичког режима прераде легуре PdNi5. На основу свега наведеног оцењујем да техничко решење под називом „Побољшање механичких својстава легуре састава PdNi5 оптимизацијом термомеханичког режима прераде” представља резултат који поред стручне компетентности пружа и оригинални научно-истраживачки допринос. Са задовољством педлажем да се описано техничко решење **прихвати као техничко решење у категорији М82-нови материјал**, у складу са одредбама Правилника о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научно истраживачких резултата (Службени гласник РС број 38/2008).

У Зрењанину, децембра 2014. године



Рецензент

Др Слободан Стојадиновић, ред. проф.
Технички факултет „Михајло Пупин“ Зрењанин

Научном већу ИРМ-а Бор

Предмет: Рецензија техничког решења:

ПОБОЉШАЊЕ МЕХАНИЧКИХ СВОЈСТАВА ЛЕГУРЕ САСТАВА PdNi5 ОПТИМИЗАЦИЈОМ ТЕРМОМЕХАНИЧКОГ РЕЖИМА ПРЕРАДЕ

Др Александра Ивановић, дипл.инж.металург. (ИРМ Бор)

Др Бисерка Трумић, дипл.инж.металург. (ИРМ Бор)

Др Весна Крстић, дипл.физ.хем. (ИРМ Бор)

Проф. др Светлана Иванов, дипл.инж.металург. (Технички факултет у Бору)

Доц. др Саша Марјановић, дипл.инж.металург. (Технички факултет у Бору)

Др Силvana Димитријевић, дипл.инж.металург. (ИРМ Бор)

Весна Марјановић, дипл.инж.руд. (ИРМ Бор)

Одлуком Научног Већа ИРМ-а Бор, бр. XXIII/6.5 од 02.12.2014. год, именован сам за рецензента техничког решења под називом: "**Освајање технологије производње Pd катализатора-хватача за смањење губитака платине у високо температурним процесима катализе ,TP 34029**

".

Ово техничко решење представља резултат рада на пројекту ТР 34029: "**Освајање технологије производње Pd катализатора-хватача за смањење губитака платине у високо температурним процесима катализе**"

који је финансиран од стране Министарства за просвету и науку Србије (период 2011-2014), чији је руководилац. др Бисерка Трумић, виши научни сарадник (ИРМ Бор).

На основу добијеног писаног материјала који се састоји од следећих целина:

1. Увод
2. Проблематика и стање у области Pd легура за примену у високо температурним процесима катализе
3. Суштина, опис и карактеристике техничког решења
4. Закључак
5. Подршка техничком решењу

износим своје мишљење:

Приказано техничко решење је урађено у складу са захтевима дефинисаним Правилником о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научно-истраживачких резултата – Сл. Гласник РС 38/2008.

Закључак

Техничко решење под називом :

"ПОБОЉШАЊЕ МЕХАНИЧКИХ СВОЈСТАВА ЛЕГУРЕ САСТАВА PdNi5 ОПТИМИЗАЦИЈОМ ТЕРМОМЕХАНИЧКОГ РЕЖИМА ПРЕРАДЕ "

припремљено је у складу са важећим Правилником о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научно-истраживачких резултата Сл. Гласник, РС 38/2008.

На основу изложених аргумента препоручујем да се Техничко решење прихвати и сврста у категорију М82.

Датум: 12.2014.

Рецензент



др Душко Минић, редовни професор
Факултет Техничких наука, Косовска Митровица

**МИШЉЕЊЕ КОРИСНИКА РЕЗУЛТАТА**

На основу постојеће техничке документације урађене од стране аутора техничког решења под називом:

„Побољшање механичких својстава легуре састава PdNi5 оптимизацијом термомеханичког режима прераде”,

Др Александра Ивановић, дипл.инж.металург. (ИРМ Бор)

Др Бисерка Трумић, дипл.инж.металург. (ИРМ Бор)

Др Весна Крстић, дипл.физ.хем. (ИРМ Бор)

Проф. др Светлана Иванов, дипл.инж.металург.(Технички факултет у Бору)

Доц. др Саша Марјановић, дипл.инж.металург.(Технички факултет у Бору)

Др Силvana Димитријевић, дипл.инж.металург. (ИРМ Бор)

Весна Марјановић, дипл.инж.руд. (ИРМ Бор)

може се закључити да су овим техничким решењем дефинисани оптимални параметри процеса производње и термомеханичке обраде легуре PdNi5 која би се користила за израду катализатора-хватача при каталитичкој оксидацији амонијака у процесу производње азотне киселине. На основу извршене карактеризације добијене легуре PdNi5 у облику жице утврђено је да ова поседује оптималне структурне карактеристике, као и максималну вредност релативног издужења уз задовољавајуће вредности затезне чврстоће и електропроводности, како би се од ње поступком ткања могле добити мреже захтеване ширине за катализаторе-хватаче. Приказани резултати у овом техничком решењу примењиваће се при производњи жица за израду катализатора-хватача у оквиру производног програма Профитног центра – Прерада племенитих метала у Институту за рударство и металургију Бор.

ДИРЕКТОР ИРМ-а

Др Властимир Трујић, дипл.инж.металург.-научни саветник



ИНСТИТУТ ЗА РУДАРСТВО

И МЕТАЛУРГИЈУ БОР

НАУЧНО ВЕЋЕ

Број: XXIV/2.5.

Од 26.12.2014. године

На основу Правилника о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научноистраживачких резултата истраживача, прилог 2 (Сл.гласник РС бр.38/2008), Научно веће је на XXIV-ој седници одржаној дана 26.12.2014. године донело:

***ОДЛУКУ
о прихватању техничког решења***

I

На основу покренутог поступка за валидацијом и верификацијом техничког решења под називом „*Побољшање маханичких својстава легуре састава PdNi5 оптимизацијом термомеханичког режима прераде*“: *др Александра Ивановић, др Бисерка Трумић, др Весна Крстић, др Светлана Иванов, др Саша Марјановић, др Силvana Димитријевић и Весна Марјановић* и мишљења рецензената и корисника о наведеном техничком решењу, Научно веће је донело Одлуку о прихватању наведеног техничког решења.

ПРЕДСЕДНИК НАУЧНОГ ВЕЋА

**Др Миленко Љубојев, дипл.инж.руд.
Научни саветник**