

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНИЧКИ ФАКУЛТЕТ У БОРУ

Александра Т. Ивановић

**МОДЕЛОВАЊЕ ПРОЦЕСА
ПРОИЗВОДЊЕ ПАЛАДИЈУМСКИХ
КАТАЛИЗАТОРА У ЦИЉУ
ДЕФИНИСАЊА ОПТИМАЛНИХ
МЕХАНИЧКИХ КАРАКТЕРИСТИКА**

Докторска дисертација

Бор, 2014.

UNIVERSITY OF BELGRADE
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Aleksandra T. Ivanovic

**MODELING OF THE PRODUCTION
PROCESS OF PALLADIUM CATALYSTS
IN ORDER TO DEFINE THE OPTIMUM
MECHANICAL CHARACTERISTICS**

Doctoral Dissertation

Bor, 2014

Комисија за преглед и одбрану

Ментор: *др Бисерка Трумић, виши научни сарадник*
Институт за рударство и металургију у Бору

Чланови комисије: *др Иван Михајловић, ванредни професор*
Универзитет у Београду, Технички факултет у Бору

др Борђе Николић, доцент
Универзитет у Београду, Технички факултет у Бору

Датум одбране:

Захвалница

Ова докторска дисертација настала је као резултат сарадње неколицине људи којима желим да изразим своју захвалност.

Дисертација је урађена под руководством др Бисерке Трумић, којој се срдечно захваљујем на великој посвећености, подршци, непроцењивој и несебичној помоћи у свим фазама израде ове дисертације. Осим истина из ове науке, уверила ме је да се ауторитет и поштовање стичу једино знањем и коректним односом према кандидату. Посебно се захваљујем за указано поверење, моралну подршку и неограничену слободу.

Велику захвалност дугујем професору др Светлани Иванов, за изражену добру вољу да својим знањем и искуством помогне у свим фазама израде овог рада. Захваљујући њеној несебичној научно-стручној помоћи и драгоценим сугестијама, уз пријатељски однос, подстрек, оптимизам и разумевање, ова докторска дисертација је добила свој коначни облик.

Захваљујем се члановима комисије, др Ивану Михајловићу и др Ђорђу Николићу на корисним сугестијама у току завршне фазе израде овог рада.

За разумевање проблематике истраживања у оквиру ове докторске дисертације, као и на материјалној помоћи при изради овог рада, захваљујем се директору Института за рударство и металургију Бор, др Милету Бугарину.

Посебну захвалност дугујем др Саши Марјановићу за ангажовање и велику помоћ приликом израде дела експерименталних истраживања као и заједничких радова насталих као резултат ове дисертације.

Др Милораду Зрилићу и др Татјани Волков-Хусовић се срдечно захваљујем на залагању и стручној помоћи приликом дела механичких и структурних испитивања легуре PdNi5. Својом љубазношћу и гостопримством допринели су, да ми део израде тезе који се одвијао на Технолошко-металуришком факултету, Универзитета у Београду, остане у прелепом сећању.

Колега Никола Вуковић са Рударско-геолошког факултета, Универзитета у Београду, је стручно и брижљиво урадио СЕМ анализе узорака PdNi5, на чему сам му врло захвална. Мр Бати Марјановићу са Техничког факултета у Бору се

захваљујем на помоћи приликом микроструктурне анализе узорака.

Посебну захвалност дугујем колегеници Слађани Вушовић из компаније Слобода у Чачку, за пожртвовање, ангажовање и неизмерну помоћ у завршној фази експерименталних истраживања.

Абази Ћериму, диплинж. ел., се захваљујем на софтверској реализацији програмског пакета за статистичку обраду резултата у оквиру Симплекс методе.

Огромну захвалност дугујем и запосленима у Профитном центру – Прерада племенитих метала у ИРМ-у Бор, на великом залагању и непроцењивој помоћи при изради узорака за сва испитивања.

Захвална сам својим родитељима што су ми усадили љубав према књизи и сазнавању. У сваком мом оствареном успеху, велики удео има мој отац, професор математике Томислав Р. Митић.

За разумевање, стрпљење, толеранцију и пуну подршку током свих ових година рада на изради ове дисертације, захваљујем се члановима своје породице, Бранку и Тамари.

Моделовање процеса производње паладијумских катализатора у циљу дефинисања оптималних механичких карактеристика

Извод

Процена механичких својстава и експлоатационих карактеристика материјала је незаобилазна компонента у подручју инжењерства материјала, а легура паладијума са 5% никла, као врло значајни материјал за израду катализатора-хватача у процесу каталитичке оксидације амонијака, заузима посебно место у подручју инжењерства материјала. Циљ ове докторске дисертације је проширење досадашњих сазнања о легури PdNi5 као и дефинисање математичких модела којима ће се предвидети својства PdNi5 катализатора-хватача у зависности од улазних (технолошких) параметара. Дефинисани математички модели зависности механичких карактеристика од улазних процесних параметара допринеће успешној изради Pd катализатора-хватача који би се даље користили за „хватање“ платине и платинских метала у високо-температурним процесима катализе.

Докторска дисертација је подељена у седам поглавља. У уводном делу дат је кратак осврт на проблем губитака платинских метала у процесу производње азотне киселине као и на улогу катализатора-хватача у његовом решавању. Постављене су и хипотезе истраживања.

У другом поглављу представљени су постојећи публиковани резултати карактеризације легура система Pd-Ni.

Основне напомене о паладијуму и легурама на његовој основи уз кратак осврт на применљивост ових легура у индустрији, затим технолошки процес производње паладијумских катализатора-хватача, као и кратак опис утицаја поступака прераде на структуру и механичке карактеристике паладијума и његових легура приказан је у трећем поглављу. У овом поглављу описане су и

основне теоријске поставке у приступу експерименталном истраживању, као и методологија одзивне површине као један од основних алата у планирању и анализи експеримената. Дат је преглед планова експеримента за одређивање одзивне површине са детаљнијим описом коришћених планова експеримента у оквиру ове докторске дисертације (факторски ортогонални план типа 3^n , Симплекс решеткасти план).

Циљеви истраживања приказани су у четвртом поглављу.

У петом поглављу описан је начин извођења експеримената и дат је увид у методе којима је могуће извршити потребна мерења и карактеризацију добијених узорака као и у начине статистичке обраде података.

Експериментални резултати свих извршених испитивања систематизовани су и изнети у шестом поглављу овог рада, уз одговарајућу анализу и дискусију. За карактеризацију PdNi5 легуре коришћено је више савремених, стандардизованих метода и аналитичких техника. Испитивања механичких карактеристика обухватила су мерења тврдоће и микротврдоће по Викерсу, затим издужења, затезне чврстоће и границе $R_{p0.2}$ применом стандардизованих метода мерења. Електрична својства су праћена мерењем електричне проводности. Микроструктурна анализа је урађена применом оптичке микроскопије (LOM) и скенирајуће електронске микроскопије са енергетско-дисперзивном спектрометријом (SEM-EDS). Сprovedена је статистичка обрада резултата мерења и математичко моделовање методом одзивних површина. Израђени су оригинални математички модели зависности испитиваних величина од улазних (технолошких) параметара процеса производње PdNi5 катализатора-хватача на основу резултата мерења механичких карактеристика као и структурне анализе узорака.

Добијени резултати показују да се топљење и ливење легуре PdNi5 која би се користила за израду катализатора-хватача, мора изводити у атмосфери вакуума. Упоредном анализом узорака легуре PdNi5 топљене и ливене у атмосфери ђумура и у атмосфери вакуума, запажено је да услед примене заштитне атмосфере ђумура долази до апсорбције угљеника и стварања карбида, што се негативно одражава на пластичност легуре PdNi5. Одливци добијени у вакууму поседују изражену пластичност за даљу прераду PdNi5 легуре. Испитивањем микроструктуре

узорака установљено је да је код свих узорака присутна кристална сегрегација независно од примењене атмосфере топљења и ливења, што је последица неравнотежних услова очвршћавања растопа у графитним кокилама. Самим тим, топљењем и ливењем у атмосфери ђумура добијена је легура PdNi5 са типичном дендритном структуром карактеристичном за неравнотежне услове кристализације у графитним кокилама, са издвојеним карбидом у α -чврстом раствору на бази Pd и Ni. Насупрот томе, топљењем и ливењем у вакууму, микроструктура одливака легуре PdNi5 се састоји само од α -чврстог раствора никла и паладијума, при чему се уочавају две јасно одвојене фазе (светла на бази паладијума и тамна на бази никла). Таква микроструктура је условила и веће вредности тврдоће узорака легуре PdNi5 топљене и ливене у атмосфери ђумура у односу на тврдоћу легуре PdNi5 топљене и ливене у атмосфери вакуума. Статистичком обрадом резултата добијених мерењем тврдоће легуре PdNi5 топљене и ливене у вакууму дефинисан је математички модел у облику полиномске једначине другог реда за описивање утицаја параметара хомогенизационог жарења на тврдоћу. Сагледавајући економске и технолошке разлоге, као оптимални параметри за даљу пластичну прераду одређене су вредности утицајних фактора на процес хомогенизационог жарења: температура 800°C и време 30 минута.

Утицај параметара рекристализационог жарења на механичке и структурне карактеристике легуре PdNi5 истраживан је кроз мерење тврдоће, издужења и затезне чврстоће легуре PdNi5 након рекристализационог жарења у температурном опсегу 200 – 1000°C у трајању од 20, 30 и 40 минута за три степена деформације при ваљању (60, 85 и 97%). Анализом експерименталних резултата утврђено је да се максималне вредности релативног издужења, уз задовољавајуће вредности тврдоће и затезне чврстоће, постижу приликом жарења хладно деформисаних узорака на 900°C у трајању од 30 минута, те су ове вредности утицајних фактора на процес рекристализационог жарења и оптималне, независно од степена хладне пластичне деформације при ваљању.

Симплекс методом дефинисане су оптималне вредности температуре и времена рекристализационог жарења легуре PdNi5 за највећи степен деформације од 97%. Резултати математичке обраде потврђују да постоји строга зависност промене

механичких особина (HV, Rm, A, Rp_{0,2}) легуре PdNi₅ при константном степену деформације од 97%, од температуре и времена жарења, дефинисана регресионим полиномом четвртог степена. Анализа резултата истраживања показала је да легура жарена на 900°C током 30 минута има задовољавајуће вредности тврдоће (HV=89,94), затезне чврстоће (Rm=308 МПа), границе развлачења (Rp_{0,2}=134 МПа) при максималном релативном издужењу (A=49%), што је кључни фактор у примени паладијумских катализатора у „хватању“ платинских метала у процесу катализе на високим температурама.

Утицај параметара електроотпорног жарења на механичке и структурне карактеристике легуре PdNi₅ истраживан је кроз мерење затезне чврстоће и издужења легуре PdNi₅ након жарења, при промени напона жарења у опсегу 18 – 36V, као и брзине жарења у опсегу 16 – 24m/min, за три димензије узорака (Ø0,15mm; Ø0,111mm; Ø0,08mm). Избор завршних димензија жице условљен је радним условима катализатора-хватача у процесу каталитичке оксидације амонијака. На основу експериментално добијених максималних вредности релативног издужења и задовољавајућих вредности затезне чврстоће, оптимални параметри електроотпорног жарења узорака легуре састава PdNi₅ за израду катализатора-хватача су:

Ø0,15mm	$U = 24V$	$v = 24m/min$
Ø0,111mm	$U = 28V$	$v = 18m/min$
Ø0,08mm	$U = 32V$	$v = 18m/min$

У циљу оптимизације и управљања процесом термомеханичке обраде легуре PdNi₅ за израду катализатора-хватача примењена је метода одзивне површине (RSM), а коришћен је планирани експеримент типа 3⁶. Статистичком обрадом резултата утврђено је да финални пречник жице и температура рекристализационог жарења имају пресудан утицај на издужење и затезну чврстоћу, док температура хомогенизационог и температура рекристализационог жарења имају највећи утицај на електропроводност PdNi₅ легуре. Статистичком обрадом резултата мерења дефинисани су математички модели којим се описује утицај параметара процеса производње PdNi₅ жица на издужење, затезну чврстоћу и електропроводност. Вредности коефицијента детерминације коначних

модела $R^2 \cong 0,90$ индикују добро слагање експерименталних и моделом предвиђених вредности испитиваних механичких карактеристика. На основу постављених математичких модела је могуће поуздано прогнозировати вредности механичких карактеристика, као што су тврдоћа, затезна чврстоћа и издужење, који представљају кључни фактор приликом примене PdNi5 катализатора у „хватању“ платинских метала. Ова истраживања су резултовала дефинисањем оптимизационог модела трансформационог процеса производње паладијумских катализатора-хватача.

На крају, у седмом поглављу, на основу разматрања и анализе свих добијених резултата уобличени су закључци о утицају улазних (технолошких) параметара на механичке и структурне карактеристике PdNi5 легуре за израду катализатора-хватача. Наглашена је међусобна зависност микроструктуре и механичких својстава легуре PdNi5 од примењеног термомеханичког режима прераде. Дефинисани су математички модели на основу којих је могуће поуздано прогнозировати вредности механичких карактеристика PdNi5 легуре. Изведени закључци садрже концизно изражене резултате истраживања, који одговарају постављеним циљевима истраживања.

Кључне речи: *оптимизација, катализатори-хватачи, паладијум, никел, Pd-Ni легуре, хладна пластична деформација, термомеханичка обрада.*

Научна област: *Техничко-технолошке науке*

Ужа научна област: *Инжењерски менаџмент*

UDK broj: 66.011+66.097:669.234.5'24(043.3)

Modeling of the production process of palladium catalysts in order to define the optimum mechanical characteristics

Abstract

Evaluation of mechanical properties and operational characteristics of materials is an indispensable component in the area of engineering of material, and a palladium alloy with 5% nickel, as a very important material for producing the catalysts-catchers in the process of the catalytic oxidation of ammonia, has a special place in the field of materials engineering. The goal of this dissertation is to expand the current knowledge of the alloy PdNi5 and defining mathematical models that will predict the properties of PdNi5 catalysts-catchers depending on the input (technological) parameters. Defined mathematical models of dependence of mechanical characteristics on the input process parameters will contribute to the successful development of Pd catalysts-catchers, which would be further used for the capture of platinum and platinum group metals in high-temperature catalytic processes.

The doctoral dissertation is divided into seven chapters. The introduction gives a brief overview of the problem of losses of platinum group metals in the manufacture of nitric acid and the role of catalysts-catchers in its solution. Research hypotheses were set up, too.

The second chapter presents the existing published results of the characterization of the Pd-Ni system alloys.

Basic information about palladium and alloys on its basis with a brief review of the applicability of these alloys in the industry, technological production process Pd catalysts-catchers, as well as a brief description of the impact of methods of processing on the structure and mechanical properties of palladium and its alloys, is presented in chapter three. This chapter also describes the basic theoretical assumptions in the approach to experimental research, and response surface methodology as one of the

main tools in the design and analysis of experiments. It has provided an overview of the plans for the experiment to determine the response surface with more detailed descriptions of the plans of the experiment as part of a doctoral dissertation (orthogonal factorial plan type 3^n , Simplex lattice plan).

The objectives of the research are presented in chapter four.

The fifth chapter describes the way of experimenting and gives an insight into the methods by which it is possible to perform the necessary measurements and characterization of the obtained samples as well as insight into methods of statistical data processing.

The experimental results of all completed tests were systematized and presented in the sixth chapter, with appropriate analysis and discussion of results. Many modern, standardized methods and analytical techniques were used for characterization of PdNi5 alloy. Tests for mechanical characteristics included the measurement of Vickers hardness and microhardness, then elongation, tensile strength and yield strength $R_{p0,2}$ by using the standardized measurement methods. Electrical properties were monitored by measuring the electrical conductivity. Microstructural analysis was performed using optical microscopy (LOM) and scanning electron microscopy with energy-dispersive spectrometry (SEM-EDS). A statistical analysis of the results of measurements and mathematical modeling by method of response surfaces was carried out. The genuine mathematical models of dependence of the tested quantities on the input (technological) parameters of the production process of PdNi5 catalysts-catchers on the basis of the measurement results of mechanical characteristics and structural analysis of the samples were made.

The obtained results show that the melting and casting of the PdNi5 alloy which would be used for the production of catalysts-catchers must be carried out in a vacuum atmosphere. By the comparative analysis of samples of the alloy PdNi5 melted and cast into the charcoal atmosphere and vacuum atmosphere, it has been observed that due to the application of protective charcoal atmosphere comes to absorption of carbon and creation of carbides, which has a negative effect on the plasticity of the alloy PdNi5. The castings obtained in a vacuum have pronounced plasticity for further processing of the alloy, composition PdNi5. By examining the microstructure of the samples it was

found a crystalline segregation to be present in all the samples, independent of applied atmosphere of melting and casting, as a consequence of non-equilibrium conditions of solidification of melt in graphite molds. Therefore, by melting and casting in an atmosphere of charcoal it was obtained a PdNi5 alloy with typical dendritic structure characteristic for non-equilibrium conditions of crystallization in graphite molds with segregated carbide in the α -solid solution based on Pd and Ni. In contrast, by melting and casting in a vacuum, the microstructure of the casts of alloy PdNi5 consists only of the α -solid solution of nickel and palladium, and two distinct stages are distinguished (bright palladium-based and nickel-based dark). Such microstructure caused higher hardness values of PdNi5 alloy samples melted and cast in a charcoal atmosphere compared to the hardness of the alloy PdNi5 melted and cast in a vacuum atmosphere. By statistical analysis of the results obtained by measuring the hardness of the alloy PdNi5 melted and cast in a vacuum, it was defined a mathematical model in the form of a polynomial equation of the second order to describe the influence of homogenization annealing parameters on hardness. Considering the economical and technological reasons, as the optimum parameters for further plastic processing were determined the values of influential factors on the homogenization annealing process: the temperature of 800 °C and time 30 minutes.

The influence of parameters of recrystallization annealing on mechanical and structural characteristics of the alloy PdNi5 was investigated by measuring the hardness, elongation and tensile strength of alloy PdNi5 after recrystallization annealing in the temperature range of 200-1000 °C for periods of 20,30 and 40 minutes for three degrees of deformation during rolling (60, 85 and 97%). The analysis of the experimental results showed that the maximum values of the relative elongation, with satisfactory values of hardness and tensile strength, are achieved when annealing cold-worked samples at 900 °C for 30 min, so these values of influential factors in the process of recrystallization annealing are optimal irrespective of the degree of cold plastic deformation during rolling.

Simplex method defines the optimal values of temperature and time of recrystallization annealing of alloy PdNi5 for the highest degree of deformation of 97%. Results of mathematical modeling confirmed that there is a strong dependence of the changes in mechanical properties (HV, Rm, A, Rp_{0,2}) of alloy PdNi5 at a constant level of

deformation of 97%, of the temperature and annealing time, defined by the regression polynomial of the fourth degree. Analysis of the investigations results showed that the alloy annealed at 900 °C for 30 minutes has satisfactory values for hardness (HV = 89.94), tensile strength ($R_m = 308$ MPa), yield strength ($R_{p0.2} = 134$ MPa) at the maximum relative elongation ($A = 49\%$), which is a key factor in the application of the palladium catalysts in "catching" the platinum metals in the catalysis process at high temperatures.

Influence of parameters of electro resistive annealing on mechanical and structural characteristics of the alloy PdNi5 was investigated by measuring the tensile strength and elongation of the alloy PdNi5 after annealing at changing the annealing voltage in the range of 18-36V and annealing speed in the range 16-24 m/min for three dimensions of the samples ($\varnothing 0,15\text{mm}$; $\varnothing 0,111\text{mm}$; $\varnothing 0,08\text{mm}$). Selection of the final dimensions of the wire is caused by the working conditions of the catalyst-catcher in the process of catalytic oxidation of ammonia. Based on the experimentally obtained maximum values of relative elongation and satisfactory values of tensile strength, optimal electro resistive annealing parameters of PdNi5 alloy samples for making catalysts-catchers are:

$\varnothing 0,15\text{mm}$	$U = 24V$	$v = 24\text{m/min}$
$\varnothing 0,111\text{mm}$	$U = 28V$	$v = 18\text{m/min}$
$\varnothing 0,08\text{mm}$	$U = 32V$	$v = 18\text{m/min}$

In order to optimize and manage the process of thermomechanical processing of the alloy PdNi5 for making catalysts-catchers it was applied the response surface method (RSM) and used the planned experiment type 3^6 . Statistical analysis of the results showed that the final wire diameter and the recrystallization annealing temperature have a crucial influence on the elongation and tensile strength, while the temperatures of homogenization and recrystallization annealing have the greatest impact on the electroconductivity of PdNi5 alloy. By statistical analysis of the results of measurements, mathematical models are defined used to describe the influence of parameters of the production process of PdNi5 wire on: elongation, tensile strength and electrical conductivity. Values of determination coefficient of the final models $R^2 \cong 0,90$ indicate a good agreement between experimental and model predicted values of the investigated mechanical properties. Based on the set mathematical models it is possible to reliably predict the values of mechanical properties, such as hardness, tensile

strength and elongation, which are a key factor in the application of PdNi5 catalysts in the capture of platinum metals in high temperature processes of catalysis. This research has resulted in the definition of an optimal model of transformational manufacturing process of palladium catalyst-catcher.

At the end, in seventh chapter, based on the review and analysis of all the obtained results, conclusions about the impact of input (technological) parameters on the mechanical and structural properties of PdNi5 alloy for making catalysts-catchers, are shaped. It has been emphasized the interdependence of microstructure and mechanical properties of the alloy PdNi5 of the applied thermomechanical processing regime. The mathematical models have been defined on which it is possible to reliably predict values of the mechanical characteristics of PdNi5 alloy. Derived conclusions include concisely expressed investigations results, which correspond to the appointed research objectives.

Keywords: *optimization, catalysts-catchers, palladium, nickel, Pd-Ni alloys, cold plastic deformation, thermomechanical processing.*

Scientific field: *Technical-Technological Sciences*

Scientific subfield: *Engineering Management*

UDC number: 66.011+66.097:669.234.5'24(043.3)

1. УВОД.....	1
1.1. Дефинисање проблема	1
1.2. Хипотезе рада.....	4
2. ПРЕГЛЕД ДОСАДАШЊИХ ИСТРАЖИВАЊА.....	6
2.1 Преглед досадашњих истраживања система Pd-Ni	6
3. ТЕОРИЈСКИ ДЕО.....	10
3.1. Паладијум и његове легуре.....	10
3.1.1. Основне особине паладијума	10
3.1.2. Примена паладијума и легура на бази паладијума	15
3.1.2.1. Технолошки процес производње катализатора-хватача	17
3.2. Промене структуре и својстава легура при жарењу	22
3.2.1. Структура и понашање ливених легура при жарењу	23
3.2.2. Структура и понашање хладно деформисаних легура при жарењу.....	23
3.3. Основе планирања експеримента	26
3.3.1. Основни концепти у истраживању појава и процеса	26
3.3.2. Метода одзивне површине-RSM.....	29
3.3.2.1. Концепт методологије одзивне површине.....	30
3.3.2.2. Планови експеримента за одређивање одзивне површине.....	37
3.3.2.2.1. Факторски ортогонални план типа $3n, r$	39
3.3.2.2.1.1. Обрада резултата експеримента	40
3.3.2.2.1.2. Регресиона анализа резултата експеримента.....	41
3.3.2.2.1.3. Регресиона анализа резултата експеримента SPSS-ом	44
3.3.2.2.2. Симплекс метода	47
4. ЦИЉ ИСТРАЖИВАЊА	55
5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО.....	57
5.1 Припрема узорака и ток експеримента	58
5.1.1. План експеримента	58
I. Припрема шарже за топљење	58
II. Топљење и ливење.....	58
III. Хладна пластична прерада.....	59
5.2. Методе испитивања	62
5.2.1. Метода мерења тврдоће и микротврдоће.....	63
5.2.2. Метода мерења микротврдоће.....	63
5.2.3. Метода мерења електропроводности	64
5.2.4. Метода испитивања затезањем	66
5.2.5. Методе за структурну карактеризацију.....	67
5.2.6. Методе за хемијску карактеризацију узорака	69
5.3. Статистичка обрада резултата истраживања	71
6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	72

6.1. Испитивање утицаја атмосфере топљења и ливења на механичке и структурне карактеристике легуре састава PdNi5	72
6.1.1. Резултати испитивања садржаја угљеника, водоника и сумпора у ливеним узорцима	73
6.1.2. Резултати испитивања структурних промена	74
6.1.4. Резултати испитивања промене тврдоће ливених узорака	79
6.2. Резултати испитивања механичких и структурних карактеристика легуре PdNi5 након процеса хомогенизационог жарења	80
6.2.1. Резултати испитивања структурних промена након хомогенизационог жарења	80
6.2.2. Резултати испитивања промене тврдоће након хомогенизационог жарења	82
6.2.3. Резултати испитивања промене микротврдоће	84
6.2.4. Резултати испитивања промене електропроводности	87
6.2.5. Резултати испитивања утицаја атмосфере топљења и ливења на подобност за пластичну прераду	89
6.3. Израда математичког модела за описивање утицаја параметара хомогенизационог жарења на тврдоћу PdNi5 легуре топљене и ливене у вакууму	91
6.3.1. Приказ резултата добијених мерењем тврдоће	91
6.3.2. Статистичка обрада резултата добијених мерењем тврдоће и израда математичког модела за описивање утицаја параметара хомогенизационог жарења на тврдоћу PdNi5 легуре топљене и ливене у вакууму	92
6.4. Резултати испитивања механичких и структурних карактеристика легуре PdNi5 након процеса рекристализационог жарења	101
6.4.1. Резултати испитивања структурних промена након процеса рекристализационог жарења	102
6.4.2. Резултати испитивања промене тврдоће након рекристализационог жарења	105
6.4.3. Резултати испитивања промене затезне чврстоће након рекристализационог жарења	107
6.4.4. Резултати испитивања промене релативног издужења након рекристализационог жарења	109
6.5. Израда математичког модела за описивање утицаја параметара рекристализационог жарења на тврдоћу PdNi5 легуре топљене и ливене у вакууму	112
6.5.1. Приказ резултата добијених мерењем механичких карактеристика	112
6.5.2. Статистичка обрада резултата утицаја параметара рекристализационог жарења на механичке карактеристике легуре PdNi5	113
6.6. Резултати испитивања механичких карактеристика легуре PdNi5 након процеса електроотпорног жарења	120
6.6.1. Резултати испитивања промене затезне чврстоће и издужења легуре PdNi5 након процеса електроотпорног жарења	120
6.7. Оптимизација процеса производње PdNi5 легуре	123
6.7.1. Утицај процесних параметара на затезну чврстоћу (Y_{Rm}), издужење (Y_A) и електропроводност ($Y\sigma$) PdNi5 жица	127
6.7.1.1. Приказ резултата добијених мерењем издужења и затезне чврстоће	127
6.7.1.1.1. Статистичка обрада резултата добијених мерењем издужења и израда математичког модела за описивање утицаја параметара процеса производње на издужење	128
6.7.1.1.2. Статистичка обрада резултата добијених мерењем затезне чврстоће и израда математичког модела за описивање утицаја параметара процеса производње на затезну чврстоћу	134
6.7.2. Приказ резултата добијених мерењем електричне проводности	140

6.7.2.1. Статистичка обрада резултата добијених мерењем електричне проводности и израда математичког модела за описивање утицаја параметара процеса производње на електропроводност	141
6.7.3. Оптимизациони модел трансформационог процеса производње паладијумских катализатора-хватача	148
6.7.3.1. Технолошке карактеристике оптимизованог процеса производње паладијумских катализатора-хватача	153
7. ЗАКЉУЧАК.....	155
7.1. Утицај појединих процесних параметара на механичке и структурне карактеристике PdNi ₅ легуре	155
7.2. Примена статистичких алата за моделовање процеса производње паладијумских катализатора захтеваних механичких карактеристика	159
8. ЛИТЕРАТУРА.....	163
9. БИОГРАФИЈА	170
10. ОБЈАВЉЕНИ РАДОВИ ПРОИСТЕКЛИ ИЗ ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ	172
ПРИЛОГ а. СОФТВЕРСКИ ПРОГРАМ SimplekST.	175

1. УВОД

1.1. Дефинисање проблема

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 (Б.Трумић, Д.Станковић, 2009.). 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 настајања испарљивих оксида метала (PtO_2 , PdO и RhO_2) који бивају однешени гасном струјом (М.А. Barakat, М.Н.Н. Mahmoud, 2004.; Yuantao Ninget al., 1996.). Искуствено, ови губици се крећу у границама 0,035-0,065 g/t HNO_3 за реакторе који раде под атмосферским притиском, односно 0,32-0,39 g/t HNO_3 за реакторе који раде на високом притиску (Z.M. Rdzawskiet al., 2007.). 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. У нашој земљи, ХИП Азотара Панчево, при катализи 237t NH_3 дневно, остварује губитке од 0.39 грама по тони произведене киселине, што на годишњем нивоу износи и до 40 кг платине, односно око 3-3,5 милиона еура (Б.Трумић, Д.Станковић, 2009.; Г. Славковић и др., 2011.). У земљама у окружењу, губици платине на годишњем нивоу у ГИКИ Луковац, БиХ, износе око 10 килограма, док у Петрохемији Кутина, Хрватска, се крећу око 25-30 килограма.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 задржавањем металне платине на површини паладијумског

катализатора-хватача. Изучавања механизма хватања платинских метала су показала да најбоље резултате у погледу степена ухваћене платине показују мреже, катализатори-хватачи, израђени од чистог паладијума (Б.Трумић, Д.Станковић, 2009.). Услед недостатка механичких карактеристика жица од чистог паладијума 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 атрактивну алтернативу до сада коришћеним легурама за израду катализатора-хватача. Механичке особине паладијума се могу знатно побољшати легирањем никлом и неким видовима 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.

Избор одговарајуће технологије, одређивање технолошких операција и одређивање режима прераде представља најсложенији и најодговорнији задатак при обезбеђивању захтеваног квалитета било ког производа, па самим тим и легуре PdNi5. Процес производње легуре PdNi5 за израду катализатора-хватача одвија се кроз следеће технолошке операције:

- Припрема материјала за топљење,
- Топљење,
- Ливење,
- Ваљање,
- Извлачење,
- Термичка обрада.

Сви ови процеси су неопходни за добијање 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. На механичке и структурне особине легуре PdNi5, од које се могу израђивати катализатори-хватачи, утиче велики број фактора. Структура и особине легура Pd-

Ni зависе од услова термо-механичке прераде. Наиме, један од предуслова за обезбеђивање добре пластичности, захтеваног пречника жице и задовољавајућих механичких карактеристика, је оптимизација услова термо-механичког режима прераде. С тога, успостављање зависности између улазних и излазних променљивих при процесу производње PdNi5 катализатора, има велики значај за управљање не само процесом производње ових катализатора-хватача, већ и за ефикасност и ефективност процеса каталитичке оксидације амонијака, кроз смањење производних трошкова. У многим радовима који се баве проблематиком оптимизације услова термо-механичке прераде описиване су разне научне методе с циљем утврђивања зависности излазних од улазних параметара процеса (D JU, X HU, 2006.; Weimin Mao et al., 2006.; T. Rzycho, A. Kielbus, 2007.; B. Minov et al., 2008.; Ивановић и др., 2013.). У литератури нису пронађени радови у којима су легуре система Pd-Ni проучаване са аспекта оптимизације термомеханичког режима прераде, осим радова аутора ове дисертације (Ивановић и др., 2013; Ивановић и др., 2014). Примена статистичких метода односно методологије одзивних површина у току планирања и обраде резултата омогућава математичко дефинисање утицаја појединих фактора на процес термомеханичке обраде легуре PdNi5. Услед комплексности процеса, оптимизација параметара технолошког процеса производње PdNi5 жица за израду катализатора-хватача, се мора извести најпре за сваку технолошку операцију производног процеса посебно, а затим се процес може посматрати као јединствена целина, при чему се резултати оптимизације појединих технолошких операција морају узети у обзир уколико се утврди њихов негативан утицај на даљу пластичну прераду ове легуре.

Први циљ ове дисертације је остварен кроз рад на текућем пројекту TP34029 у оквиру којег је истраживан ефекат параметара термомеханичке обраде легуре PdNi5 на механичке особине (тврдоћа, затезна чврстоћа и издужење) и електричну проводност, као и на структурне промене које се дешавају у овој легури током термомеханичке обраде. Други циљ ове докторске дисертације је дефинисање математичких модела којима ће се предвидети механичке особине PdNi5 катализатора-хватача у зависности од улазних (технолошких) параметара процеса производње легуре. Утврђена је веза у облику математичких модела између механичких особина, електричне проводности и параметара термомеханичке

обrade легуре PdNi5 у циљу оптимизације технолошког процеса производње жица пречника 0,15; 0,111 и 0,08 mm.

Добијени резултати указују на могућност примене легуре PdNi5 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 ових катализатора-хватача смање губици платине за око 30 kg годишње, при чему би финансијска добит у ХИП Азотаре Панчево износила око 1500000,00 ЕУР-а.

1.2. Хипотезе рада

Полазне хипотезе на основу којих је дефинисан предмет истраживања, произишле су из анализе литературе и утврђених реалних потреба за проналажењем начина за смањење губитака платинских метала у постројењима за производњу азотне киселине. Интересовање за испитивање различитих механизма хватања платинских метала, последњих година значајно се повећало, при чему су хватачи од легуре састава PdNi5 атрактивна алтернатива, због механичких и каталитичких својстава блиских конвекционалним Pt-Rh-Pd катализаторима.

Постављене су следеће хипотезе:

H_0 : Моделовањем зависности излазних од улазних величина процеса методама линеарне и нелинеарне регресије може се дефинисати адекватан модел за управљање исходима процеса термо-механичке обраде легуре у оквиру технолошког процеса производње PdNi5 легуре.

H_1 : Температура хомогенизационог жарења има већи утицај на промену тврдоће жарене легуре PdNi5 у односу на утицај времена трајања процеса жарења.

H_2 : Могуће је дефинисање математичке зависности између параметара термо-механичког режима прераде (температуре и времена жарења, напона и брзине жарења) и механичких карактеристика легуре PdNi5 (тврдоћа, затезна чврстоћа и издужење) са задовољавајућом статистичком значајношћу, што ће

омогућити боље управљање процесом пластичне прераде у оквиру технолошког процеса производње PdNi5 легуре.

H_3 : Могуће је применом статистичких метода израдити математичке моделе којима би се предвиделе механичке карактеристике ове легуре у зависности од улазних технолошких параметара.

Основна хипотеза ове докторске дисертације базира се на претпоставци да је, на основу утврђених структурних, механичких и електричних испитивања легуре PdNi5, могућа њена комерцијална примена у високо температурним процесима катализе за хватање платине.

2. ПРЕГЛЕД ДОСАДАШЊИХ ИСТРАЖИВАЊА

Како је истраживање ефеката процесних параметара производње на механичке и структурне карактеристике обављено на ливеној легури из система Pd-Ni, у овом делу докторске дисертације представљени су постојећи публиковани резултати карактеризације легура система Pd-Ni.

2.1 Преглед досадашњих истраживања система Pd-Ni

Висока цена паладијума је лимитирајући фактор приликом проучавања легура система Pd-Ni, тако да је број научних радова који обухватају њихову карактеризацију релативно мали. Досадашња истраживања система Pd-Ni обухватају истраживања дијаграма стања (P. V. Petrenko et al., 2009; S. Helfensteyn et al., 2003.; A. I. Thomson, J. M. Winterbottom, 1987.), електричних (A. Tari, B. R. Coles, 1971.), магнетних (H. Takahashi, 1992.) као и термодинамичких својстава (L. R. Bidwell, R. Speiser, 1965.) легура овог система.

Фазни дијаграм стања бинарног система Pd-Ni представља дијаграм стања са потпуном растворљивошћу компонената у чврстом стању, са минимумом на кривој ликвидус и солидус при 1237⁰С са садржајем од 45 at%Pd (слика 2.1.). При овом саставу легура система Pd-Ni, не очвршћава у температурном интервалу излучујући мешовите кристале, него на једној одређеној температури (1237⁰С).

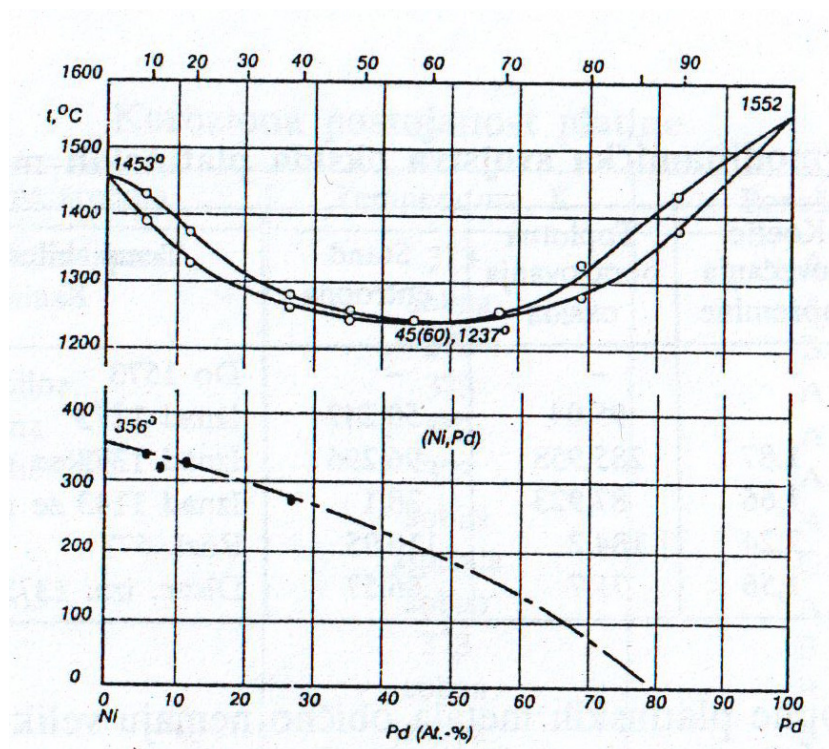
Сређеност великог домета у легурама система Pd-Ni није пронађена, док је сређеност кратког домета присутна на собној температури током изохроног жарења (P. V. Petrenko et al., 2009).

Чист паладијум није магнетичан док легирање никлом условљава појаву магнетизма (M.G. Shelyapina et al., 2003.). Магнетна трансформација почиње на страни Ni па све до стране Pd при константном смањењу температуре. Електрично и магнетно понашање легура система Pd-Ni проучаване су у радовима (H. Takahashi et al., 1992; A. Tari, B. R. Coles, 1971.). Магнетна трансформација се код легура система Pd-Ni јавља на 350⁰С, да би скоро линеарно опадала до

концентрације од 20%Ni у легури, при собној температури (слика 2.1.).

Структура и стање површине Pd-Ni легура проучавани су различитим техникама. У легурама овог система изражена је тенденција ка сегрегацији паладијума на нижим температурама и при нижим садржајима паладијума (S. Helfensteyn et al., 2003).

Ентропија мешања је позитивна за све саставе у температурном опсегу 700-1200⁰С што је последица феромагнетних особина легура овог система (L. R Bidwell, R Speiser, 1965.). Током дифузионог жарења микроструктура се трансформише у потпуности уз формирање сферних зрна за разлику од постојеће са издуженим зрнима (M. Kasprzak et al., 2011.) а формирање површински центриране кубне решетке је могуће само при спором хлађењу (S. Ozdemir Kart et al., 2006.).



Слика 2.1. Фазни дијаграм стања Pd-Ni (П. Гертик, 1997.)

Код паладијума и његових легура изражена је добра топлотна стабилност и мали контактни отпор те се могу примењивати и као контактни материјали у електроници и телекомуникацијама (M. Antler, 1982; H. W. Jang et al., 2003.).

Промена електричне отпорности са температуром изнад Currie-јеве тачке не зависи од концентрације паладијума у легури (K. Ikeda, 1987).

Топлотна проводљивост Ni уз додатак елемената са којима гради непрекидан низ чврстих раствора испитивана је од стране аутора (Y. Terada et al., 1997.). Смањење топлотне проводљивости легирањем је аналогно хоризонталној удаљености легирног елемента од никла у периодном систему. При средњим концентрацијама легирног елемента (Pd) нарушава се линеарна зависност топлотног капацитета од температуре што се може приписати нарушавању срећености кратког домета (J. Tomiska et al., 1993.).

Каталитичка активност паладијума се знатно побољшава легирањем са никлом. Liu је са сарадницима синтетизовао Pd-Ni наночестице редукијом са мрављом киселином (Z.L. Liu, X.H. Zhang, 2009). Каталитичка активност Pd-Ni легура без обзира на начин на који је добијена, је већа него чистог паладијума добијеног истим поступцима (C.C. Qiu, R. et al., 2010; C.Y. Du et al., 2010). Легуре система Pd-Ni се могу добити и из тернарних система (Z. Qi et al. 2011). Поједине легуре добијене на овај начин се могу користити као катодни катализатори у горивим ћелијама (Z. Qi et al. 2011; J. Zhao, 2010). Присуство фосфора (≥ 1 wt%) у легурама система Pd-Ni доводи до агрегације честица никла и повећања укупне киселости катализатора те овакав катализатор има добре перформансе и стабилност узроковану присуством фино диспергованих честица никла на површини катализатора услед јаке интеракције између носача и самог катализатора (S. Damyanova et al., 2011.).

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 (US 2074996). Легуре система паладијум-никал имају већу тврдоћу, мање заостале напоне и бољу пластичност од чистог паладијума.

Легирање паладијума никлом, за потребе израде катализатора-хватача, врши се са циљем подизања механичких 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.

Топљење и ливење паладијумских легура је велики изазов, због великог афинитета паладијума према гасовима, пре свих кисеоника и угљеника (W.P.Griffith, 2009.;J.Gegneret al., 2009; А. Ивановић и др.,2014.).

Структура и особине легура Pd-Ni зависе од услова термо-механичке прераде. Пошто се легура овог система, PdNi5, за израду катализатора-хватача, прерађује поступцима пластичне прераде, један од предуслова за обезбеђивање добре пластичности, захтеваног пречника жице и задовољавајућих механичких карактеристика, је оптимизација услова термо-механичког режима прераде. У многим радовима који се баве проблематиком оптимизације услова термо-механичке прераде описиване су разне научне методе с циљем утврђивања зависности излазних од улазних параметара процеса (D JU, X HU, 2006.; W. Maoet al.,2006.; T. Rzycho, A. Kielbus, 2007.; B. Minov et al.,2008.; А. Ивановић и др., 2013.).

3. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

У овом делу докторске дисертације дате су основне напомене о паладијуму и легурама на бази паладијума уз кратак осврт на применљивост ових легура у индустрији, а детаљно је приказан технолошки процес производње паладијумских катализатора-хватача. Такође је дат кратак опис утицаја поступака прераде на структуру и механичке карактеристике паладијума и његових легура, као и кратак опис промена својстава при њиховом загревању. Приказане су и основне теоријске поставке у приступу експерименталном истраживању, као и методологија одзивне површине као један од основних алата у планирању и анализи експеримената. Изложена теоријска подлога у овом поглављу, олакшаће праћење следећих поглавља у којима ће бити приказана примена планираног експеримента у моделовању процеса производње паладијумских катализатора у циљу дефинисања оптималних механичких карактеристика.

3.1. Паладијум и његове легуре

3.1.1. Основне особине паладијума

Паладијум је метал VIIB групе у периодном систему елемената (Housecroft C. E., Sharpe A. G., 2008) Заједно са рутенијумом, родијумом, осмијумом, индијумом и платином чини групу платинских метала. У земљиној кори паладијум је заступљен у количини од 6×10^{-4} ppm (енг. parts per million), углавном као пратилац руда бакра и цинка, и представља један од десет најређих елемената који се налазе у Земљиној кори. Откривен је заједно са родијумом 1803. године од стране Енглеског хемичара William Hyde Wollaston (1766-1828). Име елемента потиче од планетоида Pallas који је откривен отприлике у исто време. У наредних десетак година, Percival Norton Johnson, заједно са Johnson Matthey, оснива компанију за прераду злата, у оквиру које се врше истраживања употребе паладијума у хемијским реакцијама, за израду хирушких елемената...

Физичко-хемијска својстава. Паладијум кристалише у површински центрираној кубној решетци, а његова електронска конфигурација је $4d^{10}$. У поређењу са металима платинске групе паладијум има највећу хемијску активност, раствара се у царској води и концентрованој азотној киселини.

У чистом облику паладијум је сјајан, сребрно-бели метал, кован и растегљив. Не реагује са водом и ваздухом, већином јаким киселина и база, лако апсорбује гасовити водоник, а једињења гради углавном у оксидационом стању (+2) и (+4). На ваздуху оксидише у температурном интервалу $400 - 800^{\circ}\text{C}$. Поседује 25 изотопа чије се атомске масе налазе између 96-116. Постојани изотопи су: 102, 104-106, 108 и 110. (G.D.Parkes, D. Phil, 1973.). Паладијум, заједно са свим осталим металима платинске групе, спада у групу прелазних метала, чија је карактеристика велика јачина међуатомске везе (П.Гертик, 1997.). Због ове особине изражене су високе вредности топлотних својстава, попут високе температуре топљења и испаравања свих метала платинске групе, од којих паладијум има најнижу температуру топљења а највиши коефицијент линеарног ширења, што се објашњава обрнуто пропорционалном везом ширења и температуре топљења. Физичко-хемијска и механичка својства паладијума приказана су у табели 3.1.

Паладијум и његове легуре, које садрже друге платинске метале, сребро, железо, никал, кобалт и др., имају ниске ливне особине, склоне су апсорпцији гасова што доводи до снижења и нестабилности физичко-механичких особина и појаве површинских грешака ливења као што су поре, шупљине и др. С тим у вези, топљење и ливење паладијума и његових легура је доста компликовано, а поготово услед великог афинитета паладијума према гасовима и потребе за строго контролисаним температурним параметрима. Увођењем поступка индукционог топљења метала и применом лонаца од оксида метала омогућено је топљење легура на бази паладијума док се применом електролучног топљења могу топити било које легуре састављене од елемената платинске групе (Иванић, 2000.). Паладијум, а и остали метали платинске групе, пре топљења су скоро увек у виду праха, тако да се пре топљења обавезно пресују у брикете и као такви улажу у пећ за топљење.

Табела 3.1. Физичко-хемијска и механичка својства паладијума (В.С.Бесков и др., 1980.; Б. Трумић, Д.Станковић, 2009.)

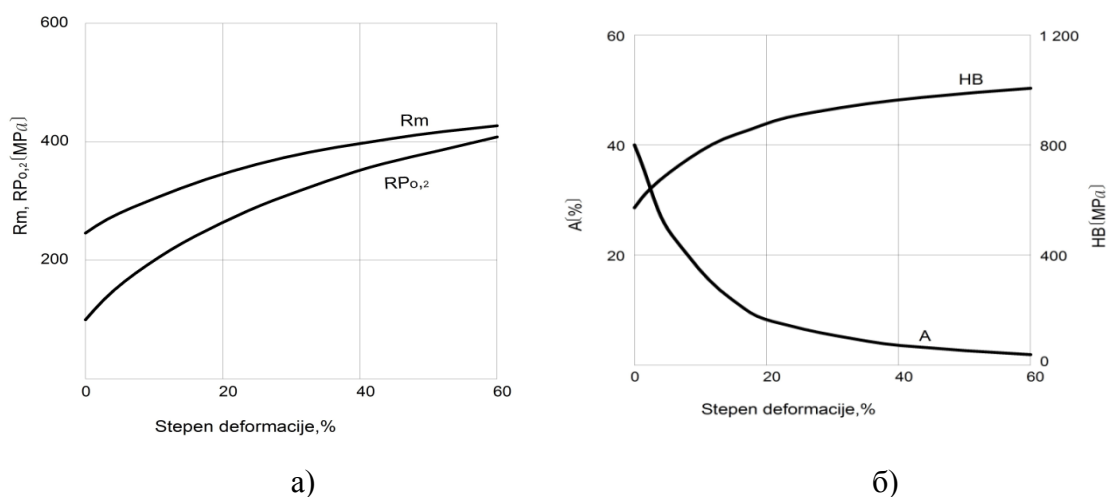
Својства

Атомска маса	106,4
Густина на 20°C, $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	12,02
Температура топљења, К	1825
Температура испаравања, К	4253
Тврдоћа по Бринелу, 10^{-3}MPa	0,49
Коефицијент линеарног ширења од 0 – 100°C	$1,167 \cdot 10^{-5}$
Специфични топлотни капацитет на 0°C, kJ/kgK	244,5
Специфични електрични отпор на 0°C, $(\Omega\text{m}) \times 10^4$	10
Модул еластичности, 10^3MPa	123,6
Магнетна осетљивост	на 18°C $5,8 \cdot 10^6$
	на 1000°C $2,1 \cdot 10^6$
Граница чврстоће при растезању, МПа	181,4
Релативно издужење, %	24-30
Топлота топљења, $\frac{\text{J}}{\text{g}}$	161,6
Топлота испаравања, $\frac{\text{kJ}}{\text{g}}$	3,502

Механичка својства. Чист паладијум има релативно малу тврдоћу и чврстоћу а доста велико истезање и контракцију (П. Гертик, 1997.). Хладна деформација утиче на отврдњавање паладијума повећавајући при томе тврдоћу и чврстоћу, а смањујући пластична својства. Услед чињенице да хладна пластична деформација утиче на сва својства метала и легура која зависе од структуре решетке, нису само механичка својства – као што је затезна чврстоћа, граница

еластичности, елонгација, тврдоћа итд.- зависни од степена деформације него су такође зависна и физичка и хемијска својства (L.F. Mondolfo, O. Zmeskal, 1967.). Промена механичких својстава паладијума у функцији степена хладне деформације приказана је на слици 3.1.

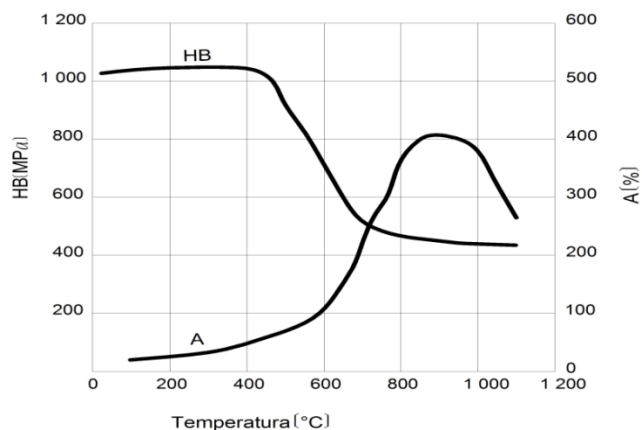
Дијаграми на слици 3.1. показују да са порастом степена деформације расте затезна чврстоћа и граница развлачења паладијума, док се издужење смањује. Граница развлачења, при томе, расте већим интензитетом у односу на затезну чврстоћу. То, у исто време, значи да се са повећањем степена деформације смањује разлика у вредностима у односу на затезну чврстоћу и границу развлачења. Самим тим као последица хладне деформације настаје ојачавање паладијума (М.Пешић и др., 1989.).



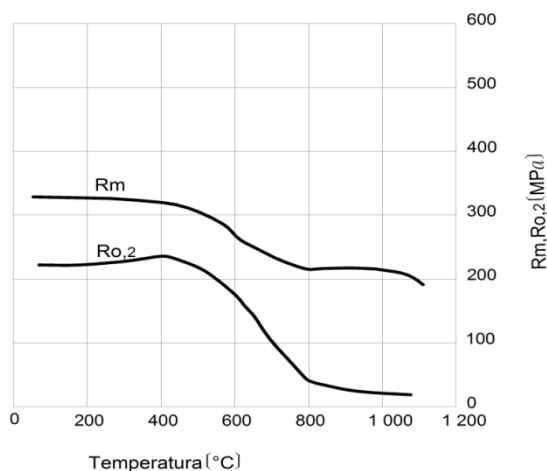
Слика 3.1. Утицај степена хладне деформације на промене механичких особина паладијума; а) Промена затезне чврстоће (R_m) и границе развлачења ($R_{p0,2}$); б) Промена тврдоће (HB) и издужења (A)

Повећање својстава која изражавају отпорност 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. У циљу поправљања обрадивости, уклањања заосталих напона и поправљања микроструктуре врши се термичка обрада метала и легура. Утицај температуре

жарења на промену механичких особина паладијума може се сагледати са дијаграма приказаних на сликама 3.2. и 3.3.



Слика 3.2. Зависност тврдоће HB и издужења A од температуре жарења



Слика 3.3. Зависност затезне чврстоће R_m и границе развлачења $R_{p0,2}$ од температуре жарења

Паладијум, а и остали платински метали, углавном се примењују у облику легура. Легирањем се постиже искоришћење добрих својстава платинских метала (висока корозиона постојаност, топлотна проводљивост, електропроводљивост, добра еластичност и ковност и др.) уз умањење лоших механичких особина (мала

тврдоћа и чврстоћа). Као легирни елементи користе се племенити метали, као и Cu, Zn, Ni и Sn. Посебан значај имају легуре на основу Pt и Pd, док се легуре на основу других платинских метала ређе користе.

Паладијум може да се легира различитим елементима у циљу постизања бољих механичких особина, без значајног смањења пластичности и обрадивости. α -чврсти раствор на бази паладијума је ојачан атомима легирајућег елемента, услед растварајућег ојачавања које је пропорционално параметру непоклапања η_s , који се дефинише разликом у атомским пречницима атома легирајућег елемента r_s и паладијума r_{Pd} (W. Martienssen, H. Warlimont, 2005.):

$$\eta_s = \frac{2 \cdot (r_s - r_{Pd})}{(r_s + r_{Pd})} \quad 3.1.$$

3.1.2. Примена паладијума и легура на бази паладијума

Од краја XIX века паладијум и његове легуре су почели да се употребљавају у стоматологији за израду стоматолошких круница и мостова (Wataha JC, Hanks CT., 1996; Wataha JC., 2000; Kielhorn J. и др., 2002.). Велика примена паладијумових легура у стоматологији је заснована на чињеници да су оне прилагодљиве, лаке за рад, имају добре механичке особине и на ваздуху не тамне (З. Петровић и др., 2010.). Најчешће коришћене легуре у стоматологији, за метал-керамику, на бази паладијума су: Au-Pt-Pd, Au-Pd-Ag, Au-Pd.

Коришћење паладијума у изради накита било је ограничено због тешкоћа приликом ливења овог метала, но, од 1939. године када је и забележена прва употреба паладијума у изради накита, па све до данас, коришћење паладијума у јувелирству је у сталном порасту. Највише коришћена легура за ове намене је 95%Pd и 5%Ru (W.P. Griffith, 2009; J. Gegner и др., 2009). Густина паладијума ($12g/cm^3$) је скоро упола мања од платине ($21g/cm^3$) те се паладијум у златарству користи знатно више него платина, и то углавном у облику легура, најчешће за израду минђуша или наруквица, код којих велика маса накита није пожељна.

Електронска индустрија је велики корисник паладијума. Хемијска стабилност и електрична проводљивост паладијума доприносе да се он може користити као ефикасна и трајна замена за злато у процесима позлаћивања електронских компоненти. Готово сви електронски уређаји, од основних потрошачких апарата па све до уређаја за војну опрему садрже паладијум. Иако је у њима садржан само делић грама овог племенитог метала, потрошња паладијума за ове намене је значајна. Највећа употреба паладијума у електроници је у области вишеслојних керамичких (чип) кондензатора (MLCC). Мање количине паладијума се користе као проводне траке у хибридном интегралним колима (HIC) као и за галванизацију конектора (G.Russ, 1983; F.Nobel, 1985.).

Једна од интересантних употреба паладијума јесте у криминалистици. Наиме, за откривање трагова папиларних линија (отисака прстију) на месту где је кривично дело извршено користе се паре јода, а обзиром да услед сублимације јода ова слика траје кратко, употребљава се паладијум-хлорид за стабилизацију (И. Гутман, Б.Р. Симоновић, 2002.).

Последњих деценија XX откривено је да се каталитички конвертори на бази паладијума, платине и родијума могу користити у аутомобилској индустрији, тако да се данас 50% произведеног паладијума и усмерава у ауто-индустрију за израду аутокатализатора, у циљу елиминисања штетних гасова које производе мотори са унутрашњим сагоревањем, обзиром да је паладијум мекши од платине, дуктилан и отпоран на корозију на високим температурама. Аутокатализатор на бази паладијума конвертује више од 90% угљоводоника, угљен-моноксида и азотних оксида, који настају у издувним цевима бензинских мотора, у угљен-диоксид, азот и водену пару.

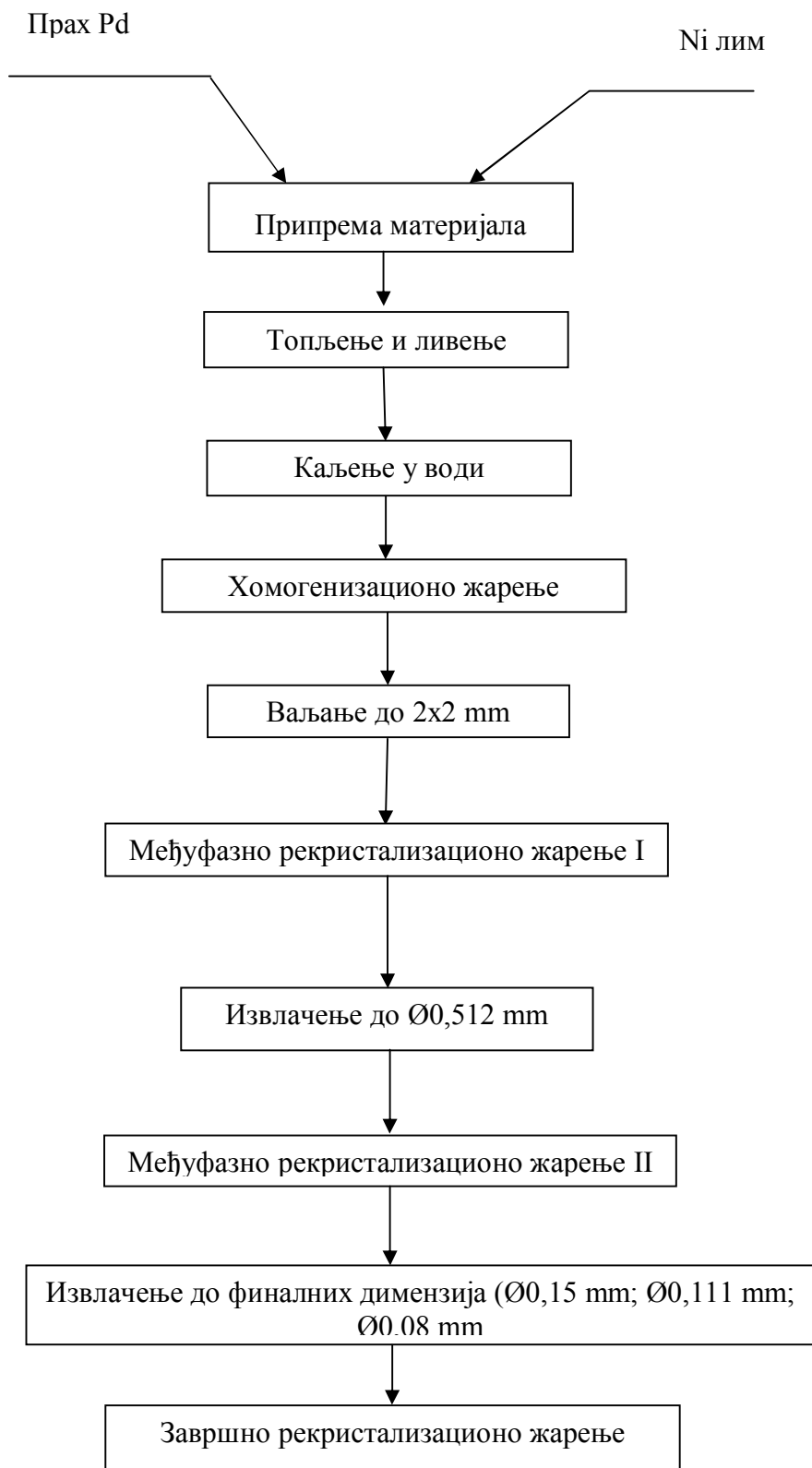
Паладијум је јединствен по томе што једна запремина овог метала може да апсорбује до 935 запремина водоника (на $-210\text{ }^{\circ}\text{C}$). Још увек није познато да ли је апсорпција последица хемијске реакције, јер за сада још увек није потпуно јасно о каквој се вези ради. Највероватније је да при мањим садржајима водоника доминира процес хемисорпције молекула H_2 , док при већим садржајима водоника долази до дисоцијације молекула H_2 , а настали атоми водоника се уграђују у

шупљине између атома паладијума (З. Петровић и др., 2010.). Водоник је иначе једини гас који дифундује кроз паладијум. Данас већ постоје индустријска постројења у којимасе H_2 потпуно одваја од свих осталих гасова селективном дифузијом кроз Pd-мембране. Такође, паладијум би могао да послужи за складиштење водоника у некој будућој употреби овог гаса као погонског горива (Řyvind Hatleviket al., 2010.).

Примена паладијума и његових једињења у хемији у великој мери себазира на њиховим каталитичким особинама. У процесу производње азотне киселине, за оксидацију амонијака, користе се као катализатори металне мреже, најчешће од легура система Pt – Rh односно Pt – Rh – Pd (Javier Pérez-Ramírez et al., 2009.). У реакторима за оксидацију амонијака ови катализатори су изложени веома ригорозним условима рада: високој температури, високом притиску, турбуленцији гасова, утицају кисеоника, па самим тим долази до врло брзог разарања катализатора и скраћивања њиховог радног века. У зависности од радних услова у реактору (температуре, притиска, односа $O_2:NH_3$) у процесу оксидације настају губици платинских метала из катализаторских мрежица услед настајања испарљивих оксида метала (PtO_2 , PdO и RhO_2) који бивају однешени гасном струјом (М.А. Barakat, М.Н.Н. Mahmoud, 2004.; Y. Ninget al., 1996.). Ови губици су неповратни јер се свега 35-40% изгубљеног метала регенерацијом може повратити. Један од ефикаснијих начина за смањење губитака платинских метала је уградња у сет катализаторских мрежица од легуре $PtRh_{10}Pd_5$, мреже од легуре паладијума са 5% никла. Ова мрежа, поред каталитичког својства, има задатак да „хвата“ истрошене делове катализатора $PtRh_{10}Pd_5$, па отуда и назив катализатор-хватач.

3.1.2.1. Технолошки процес производње катализатора-хватача

Општа шема технолошког процеса производње паладијумских катализатора приказана је на слици 3.4.



Слика 3.4. Шема технолошког процеса производње PdNi5 легуре

- Припрема материјала

Полазне сировине, паладијум прах и никал у облику лима, не захтевају посебну припрему. Због немогућности топљења паладијума у облику праха врши се пресовање праха паладијума заједно са никлом, чиме се постиже компактност материјала и омогућава топљење.

- Топљење и ливење

Операција топљења је прва фаза у преради легуре PdNi5. Најповољнији агрегат за топљење легуре Pd-Ni је индукциона вакуум пећ. Топљење се врши у лонцу од MgO (димензија $h_1 \times h_2 = 85 \times 80 \text{ mm}$; $d_1 \times d_2 = 65 \times 55 \text{ mm}$). Температура топљења легуре PdNi5 је 1520°C. Истопљена шаржа се пре ливења предгрева за 150 – 170°C. Ливење се врши у графитним кокилама претходно загрејаним на температуру од 350 – 400°C. Облик и димензије одливака се бирају према опреми за пластичну прераду, пре свега према уређају за ваљање.

- Хомогенизационо жарење

Припремљени одливци се пре пластичне прераде подвргавају хомогенизационом жарењу са циљем уклањања унутрашњих напрезања у одливцима. Хомогенизационо жарење се изводи у коморној-електроотпорној пећи.

- Пластична прерада

• Ваљање

Легура паладијума са 5% никла је пластична и може се успешно прерађивати на хладно и то: ваљањем и извлачењем. Хладно ваљање у калибрима је често прва фаза пластичне деформације након ливења. Ваљање легуре PdNi5 се врши на дуо-ваљачком стану са калибрисаним ваљцима система квадрат-квадрат. За сваки наредни провлак врши се кантовање за 90°. План провлака ваљања гредица 12x12 mm дат је у табели 3.2. Постигнут је укупни степен деформације од $\varepsilon = 97\%$.

Табела 3.2. План провлака ваљања гредица

Број калибра	Улазна димензија (mm)	Излазна димензија (mm)	Степен деформације (%)
1	12x12	10,5x10,5	23,4
2	10,5x10,5	9,5x9,5	18,1
3	9,5x9,5	8,5x8,5	19,9
4	8,5x8,5	7,5x7,5	22,1
5	7,5x7,5	6,5x6,5	24,8
6	6,5x6,5	5,8x5,8	20,3
7	5,8x5,8	5x5	25,6
8	5x5	4,4x4,4	22,5
9	4,4x4,4	3,8x3,8	25,4
10	3,8x3,8	3,4x3,4	19,9
11	3,4x3,4	3x3	22,1
12	3x3	2,6x2,6	24,8
13	2,6x2,6	2,3x2,3	21,7
14	2,3x2,3	2x2	24,3

Након ваљања, шипка пресека 2x2 mm подвргава се рекристализационом жарењу пре извлачења.

- *Извлачење*

У технолошкој шеми процеса производње PdNi5 легуре за израду катализатора-хватача следећа операција хладне пластичне прераде је извлачење предвлаке Ø0,512 mm. Извлачење се обавља на једностепеној машини за извлачење_тролеју. План провлака извлачења предвлаке Ø0,512 mm од шипке пресека 2x2 mm приказан је у табели 3.3.

Код извлачења предвлаке Ø0,512 mm остварен је укупни степен деформације од $\varepsilon = 94,8\%$. Жица Ø0,512 mm се рекристализационо жари а затим се извлачи до завршних димензија (Ø0,15 mm; Ø0,111 mm и Ø0,08 mm). Ови пречници су диктирани условима експлоатације катализатора у процесу производње азотне киселине. План провлака извлачења жице Ø0,15 mm од предвлаке Ø0,512 mm на вишестепеној машини за извлачење приказан је у табели 3.4.

Табела 3.3. План провлака извлачења предвлаке Ø0,512 mm

Број провлака	Улазна димензија (mm)	Излазна димензија (mm)	Степен деформације (%)
1	2x2	1,91	28,4
2	1,91	1,76	15,09
3	1,76	1,625	14,75
4	1,625	1,49	15,92
5	1,49	1,37	15,46
6	1,37	1,26	15,41
7	1,26	1,18	12,29
8	1,18	1,08	16,23
9	1,08	1,01	14,26
10	1,01	0,922	16,66
11	0,922	0,85	15,00
12	0,85	0,78	15,36
13	0,78	0,72	15,23
14	0,72	0,66	15,97
15	0,66	0,605	15,97
16	0,605	0,557	15,24
17	0,557	0,512	15,50

Табела 3.4. План провлака извлачења жице Ø0,15mm

Број провлака	Улазна димензија (mm)	Излазна димензија (mm)	Степен деформације (%)
1	0,512	0,485	10,26
2	0,485	0,448	14,67
3	0,448	0,415	14,18
4	0,415	0,383	14,82
5	0,383	0,354	14,57
6	0,354	0,328	14,14
7	0,328	0,303	14,66
8	0,303	0,280	14,60
9	0,280	0,259	14,43
10	0,259	0,239	14,84
11	0,239	0,221	14,49
12	0,221	0,205	13,95
13	0,205	0,189	15,00
14	0,189	0,175	14,26
15	0,175	0,162	14,30
16	0,162	0,150	14,26

У овој фази извлачења постигнут је укупни степен деформације од $\varepsilon = 91,4\%$.

- Рекристализационо жарење

Тврдо вучена жица Ø0,15 mm подвргава се међуфазном рекристализационом жарењу тј. преводи се у меко стање које омогућава даљи третман жице (извлачење жице димензије Ø0,08 mm). Рекристализационо жарење које се као вид термичке обраде примењује у технолошком процесу производње PdNi5 легуре може бити међуфазно и завршно.

Међуфазно рекристализационо жарење примењује се након ваљања и након извлачења предвлаке, док се жице финалних димензија упућују на завршно жарење. Обзиром да се легура PdNi5 прерађује на хладно са веома високим степеном деформације који иде и до 97%, након пластичне прераде врши се рекристализационо међуфазно жарење како би се материјалу вратиле првобитне особине односно способност пластичне прераде. Завршно жарење жице Ø0,15 mm је неопходно и једино могуће извести континуирано. Овим поступком се постиже меко стање жица завршних димензија потребно за израду катализаторских мрежа поступком ткања.

На основу представљене технолошке шеме производног процеса PdNi5 легуре (слика 3.4.), у даљем тексту рада су обрађени поједини сегменти који су одабрани као објекат оптимизације.

3.2. Промене структуре и својстава легура при жарењу

Под жарењем се подразумева термичка обрада, тј. термички третман метала или легуре у циљу постизања жељених механичких својстава. Остварује се загревањем метала или легура одређеном брзином до одређене температуре и задржавањем неко време на тој температури и хлађењем. Различитим поступцима жарења могуће је повећање жилавости материјала, смањење величине кристалних зрна, одстрањивање заосталих унутрашњих напона, као и изједначавање хемијског састава и кристалне структуре метала или легура. Даље, жарењем хладно деформисаних метала или легура могу се делимично или у потпуности елиминисати ефекти деформације на хладно, чиме се претходно хладно деформисани метал или легура враћа у меко, пластично стање.

3.2.1. Структура и понашање ливених легура при жарењу

Познато је да дијаграми стања легура представљају равнотежне дијаграме, тј. они приказују структурно стање легура које су бесконачно споро охлађене од течног стања до собне температуре. При реалним условима хлађења практично никад не настају хомогени чврсти раствори. Очвршћавање се одвија тако брзо да атоми немају на располагању довољно времена за дифузију, која је потребна за изједначавање концентрације легирног елемента, те се равнотежа не може успоставити. Ово доводи до појаве сегрегације у легурама, односно долази до неједнаке концентрације легирног елемента у ивичном и централном делу кристала што за последицу има промену својстава легуре. Степен сегрегације зависи од: брзине хлађења, брзине дифузије конститутивних елемената легуре и од величине интервала очвршћавања. Сегрегација у чврстом раствору је утолико већа уколико је већа брзина хлађења, мања брзина дифузије и већи интервал очвршћавања (Х.Шуман, 1989.). Код скоро свих техничких легура је пожељна што је могуће хомогенија структура те се тежи да се ове сегрегације уклоне. Ово се постиже хомогенизационом жарењем. Хомогенизационо жарење је дифузионо контролисани процес, тако да брзина којом се успоставља изједначавање концентрације легирног елемента у централном и ивичном делу кристала зависи од комбинације температуре и времена хомогенизационог жарења.

3.2.2. Структура и понашање хладно деформисаних легура при жарењу

Паладијум и легуре на бази паладијума се претежно користе у облицима који се производе од полупроизвода произведених деформацијом у пластичном стању. Приликом прераде метала и легура у хладном стању, различитим процесима обраде (ковање, ваљање, извлачење..), настаје деформација у кристалној решетки и промена механичких особина. Својства која изражавају отпорност деформацији (затезна чврстоћа, граница еластичности, тврдоћа) расту, док се она која су мера пластичности (издужење и контракција) смањују услед значајног повећања густине дислокација. Енергија која се акумулира при

деформацији, чини хладно деформисани метал термодинамички нестабилним. Због тога постоји тежња да се хладно деформисани метал врати у стање са нижом Гибсовом енергијом, које је ближе равнотежном-недеформисаном стању. Овај прелаз је условљен низом механизма који су повезани са термичком покретљивошћу атома кристалне решетке, са процесима дифузије, препузавања дислокација, попречног клизања дислокација... (Б. Перовић, 1997.). Ови процеси се приликом загревања легура постепено активирају, што доводи до смањења деформисаности структуре и враћања особина у стање слично оном пре деформације. Повратак у равнотежно стање загревањем хладно деформисаног метала/легура се остварује кроз процесе **опорављања и рекристализације**. Под опорављањем се подразумевају све промене које се дешавају у деформисаном металу на нижим температурама, прерасподелом и смањивањем концентрације празнина поништавањем на понорима, као и прерасподелом дислокација. У температрном интервалу опорављања кристала, услед повећане брзине дифузије атома, долази до одстрањивања мањих грешака, али само када до тог одстрањивања може да дође променом места појединих атома у положаје стабилне равнотеже (Х. Шуман, 1989.). Самим тим долази до смањења нагомилане енергије услед деформације, односно долази до смањења заосталих напона у металу/легури уз задржавање деформисаности структуре. Наиме, током процеса опорављања долази до промене у дислокационој субструктури, док је смањење густине дислокација занемарљиво. Дислокације се премештају из унутрашњости зрна, образованих при деформацији, у границе зрна. Осим наведеног, може доћи и до ротације појединих субзрна у једно веће субзрно, током опорављања, док у завршној фази може доћи и до директног раста субзрна (Ђ.Дробњак, 1981.). Замена деформисане структуре недеформисаном одвија се путем стварања и раста нових зрна у процесу рекристализације. За објашњење механизма стварања нових зрна постоје многе теорије од којих ни једна не објашњава све појаве, па зато не постоји јединствена теорија. Углавном се клице нових недеформисаних зрна стварају у областима у којима је акумулација енергије највећа и у којима је решетка јако закривљена, а то су места са највећим локалним степеном деформације – границе зрна, међуфазне границе, границе

двојниковања и слободне површине кристала (А. Митић, 1997.)

У основи свих теорија је чињеница да је рекристализација дифузионо контролисани процес и да се одвија у две фазе:

- а) појава рекристализационих клица или центара нуклеације
- б) раст новонасталих недеформисаних зрна.

Оба процеса су дифузионог карактера и брзина којом се одигравају зависи од комбинације температуре и времена загревања. Ако је брзина стварања клица већа од брзине раста зрна ствара се велики број зрна која споро расту, те је образована структура ситнозрна. Са друге стране, ако је брзина стварања клица мања од брзине раста зрна, ствара се мањи број зрна која брзо расту, те је образована структура крупнозрна. Однос ових брзина се одређује за сваку легуру посебно а зависи од:

- *степен деформације који претходи рекристализацији*
- *температуре загревања*
- *времена загревања.*

Једна од битних карактеристика рекристалисане легуре је и величина зрна која представља један од најважнијих структурних параметара код легура које су намењене обликовању. У зависности од намене полупроизвода, захтевана величина зрна може бити веома различита. На пример, ситнозрна структура је повољнија у случају кад се захтева повећање чврстоће, а крупнозрна структура је повољнија са аспекта способности обликовања. Финална величина зрна у легурама је последица претходне термомеханичке прераде и у пракси се тежи обично што ситнијем зрну. Ситније зрно, углавном даје бољу жилавост, већу чврстоћу и бољи изглед површине метала, тако да се раст зрна обично спречава и избегава у пракси (Б.Божич, 1972.). Рекристалисано зрно биће ситније уколико је и полазно зрно ситније (Б.Перовић, 1997.). Веза између величине рекристалисаног зрна, степен деформације и температуре је доста сложена и приказује се просторним дијаграмом рекристализације. У процесу рекристализације долази до промене свих особина метала и легура карактеристичних за деформисано стање и

то тако да се вредности за показатеље отпора деформацији (затезна чврстоћа, граница еластичности, тврдоћа) смањују, а расту вредности показатеља пластичности (елонгација и контракција) метала и легура.

Рекристализационо жарење као једна од операција термичке обраде, која се изводи после прераде на хладно, има велики практични значај. После рекристализације метали и легуре добијају особине какве су имали пре хладне пластичне деформације, пре свега мању тврдоћу и повећано издужење, што омогућава даљу пластичну прераду.

Према томе, избор оптималног термомеханичког режима је трајни истраживачки циљ, јер је тако могуће једнозначно контролисати величину зрна и величину честице и њихов утицај на експлоатациона својства. На основу прегледа литературе може се закључити да су подаци о легури PdNi5 врло оскудни док подаци о оптимизацији процеса производње ове легуре скоро и не постоје. Из тог разлога је као предмет истраживања овог рада изабрана легура PdNi5 код које су применом различитих параметара термомеханичке обраде постигнуте различите вредности механичких карактеристика, као што су тврдоћа, затезна чврстоћа и издужење, на основу којих је могла да се изврши оптимизација процесних параметара прераде ове легуре како би се иста могла користити за израду катализатора-хватача у процесу каталитичке оксидације амонијака. У циљу дефинисања оптималних механичких карактеристика PdNi5 легуре у оквиру ове докторске дисертације примењен је планирани експеримент.

3.3. Основе планирања експеримента

3.3.1. Основни концепти у истраживању појава и процеса

У инжењерству експериментисање има велику улогу при развоју нових производа и легура, као и у развоју и побољшању постојећих производних процеса. Приступ експериментисању се може одвијати применом: класичног начина експериментисања и употребом планираног експеримента.

а) Класични експеримент

Класичан приступ методологији процеса експерименталног истраживања подразумева ослањање претежно на интуицију, искуство и властито знање истраживача. То је широко распрострањен концепт у експерименталном истраживању којим се омогућава изучавање ефеката једног фактора на одзив система, док се сви остали фактори одржавају на константном нивоу. Упоредивањем резултата једног експеримента са резултатима другог, добија се слика о истраживаном процесу/појави. Применом оваквог приступа експерименталном истраживању не могу се открити интеракције између фактора, величина експерименталне грешке се такође не може одредити, а немогуће је и предвиђање одзива система. Ова методологија захтева велики број опита, а самим тим и значајна материјална средства.

Недостаци класичног приступа методологији експерименталног истраживања ефикасно се могу отклонити применом статистичких математичких метода или дизајнирањем експеримента. Експериментални дизајн се може дефинисати као планирани приступ неком научном проблему, са циљем да се одреди узрочно-последична веза између зависних и независних параметара неког процеса (Д. Чоловић, 2014.).

б) Планирани експеримент

Сложеност истраживаних проблема, брзи развој експерименталне технике, економски и технички захтеви за смањење броја и трајања некада веома скупих експеримената и потреба за поузданијим резултатима испитивања, условили су настанак математичке теорије експеримента као посебне научне дисциплине, односно области примењене математике. Планирање експеримента је моћан инструмент експериментално-статистичких истраживања сложених система (И. Пантелић, 1976.; Ж. Лазић, 2004.). Велики број радова из ове области говори о актуелности оваквог приступа истраживању (И. Михајловић и др., 2011.; N. V. Patel et al, 2010.; Б. Баришић, 2008.; Е. Пожега, С. Иванов, 2008.; С. Иванов и др., 2012., М.М. Parionaet et al., 2008.; А. Golodnikovet et al, 2005.). Методологија која

се заснива на коришћењу планираног експеримента обезбеђује практичан и ефикасан начин варирања утицајних односно, улазних фактора на различитим нивоима симултано, у свакој наредној серији опита, доприносећи објективном разумевању истраживаног проблема уз помоћ статистике. Прва примена статистике у истраживањима забележена је у Даблину почетком XX века, када је W. S. Gosset решио одређене технолошке проблеме у контроли квалитета производње пива и тако постао један од првих и најзначајних „индустријских“ статистичара. Он је аутор методе за посматрање малих узорака (t-test). Ову методу публиковао је под псеудонимом „Студент“ под којим је и данас позната. Даљи развој ове методе везује се за радове R. Fisher-a. Овај аутор је уједно поставио и темељне концепте и принципе планирања експеримента (R. Fisher, 1925.; R. Fisher, 1935.) Највећи допринос развоју теорије планирања експеримента дали су Vox и Wilson (G. Vox et al, 1978.; G.E.P. Vox, K.B. Wilson, 1951.). Суштинска разлика у односу на концепцију једнофакторног експеримента огледа се у томе што теорија планирања експеримента омогућава варирање утицајних фактора на различитим нивоима симултано, односно омогућава да се одједном одреди међусобни утицај фактора и смањи укупан број експеримената. Редослед комбинација нивоа фактора бира се на случајан начин (рандомизирано) уз понављање експерименталних јединица за исту комбинацију нивоа фактора (М. Петровић-Алас, 1998.). Симултано варирање утицајних фактора се остварује кроз избор такве шеме спровођења експеримента, која има нека оптимална својства за истраживање одређене појаве, нпр., највећу сигурност резултата при најмањем броју експерименталних јединица. Такође, избор нивоа фактора као и њиховог броја, као ни обрада резултата, нису независни од плана експеримента. Планови експеримента захтевају одређени број нивоа за сваки фактор, може се поставити услов и једнаких интервала између нивоа, а и начин обраде резултата (регресиона или дисперзиона анализа) може детерминисати изглед плана експеримента. Резултат планираног експеримента је максимум информација по опиту и објективно разумевање истраживаног проблема.

Стога, теорија планирања експеримента представља квалитативно нов приступ у теоријско-експерименталној анализи и оптимизацији сложених процеса

(система, објекта), са универзалном применом и низом предности у односу на класичан приступ експерименталном истраживању (S. Đurić и др., 2008.; B. Barišić и др., 2008.; E. Požega, S. Ivanov, 2008.; N. V. Patel et al., 2010.; E. Požega и др., 2009.; S. Ivanov и др., 2012.). Применом планираног експеримента остварује се следеће:

- Минимални број потребних (серија) опита,
- Максимална количина информација из датог броја опита,
- Сукцесивно извођење експеримента (корак по корак), идући од једноставних ка сложенијим плановима,
- Једноставна статистичка (регресиона и дисперзиона) анализа експерименталних резултата,
- Могућност квалитативне и квантитативне оцене дејства сваког утицајног фактора (и евентуално, њихових интеракција) на функцију циља,
- Лака оптимизација процеса (система) који је предмет истраживања, на основу добијеног емпиријског (регресионог) модела функције циља, која обухвата цео експериментални простор,
- Минимизација трошкова за реализацију експеримента
- Елиминисање субјективног утицаја експериментатора, итд.

3.3.2. Метода одзивне површине-RSM

Метода одзивне површине (Responce Surface Methodology–RSM) представља скуп математичких и статистичких поступака који се користе за формирање емпиријских модела и анализу утицаја неколико фактора на посматрани одзив. Циљ је да се на основу пажљиво одабраног плана експеримента оптимизују одзиви система (y) који зависе од више независно променљивих фактора ($x_1, x_2, \dots, x_k$) (Bas D., Boyaci I.H., 2007.; Bezzera A. et al, 2008.). Овај поступак се може дефинисати као емпиријска, статистичка техника примењена за регресиону

анализу података добијених из адекватно планираних експеримената симултаним решавањем система једначина. Основна предност коришћења RSM је у смањивању броја некада врло скупих експеримената, као приликом истраживања легура из система Pd-Ni, уз обезбеђивање довољног броја информација за одређивање статистичких, валидних резултата. Током XX века RSM се углавном примењивао за истраживања процеса у хемијској индустрији, док се данас примењује у скоро свим областима, посебно у подручју развоја нових материјала и поступака. Стога се може закључити да је метода одзивне површине један од основних алата у планирању и анализи експеримената.

Примена планираног експеримента данас је назамислива без употребе савремених софтверских пакета који у себи садрже интегрисане модуле за планирање и оптимизацију. За статистичку обраду резултата истраживања у оквиру ове докторске дисертације коришћен је софтверски пакет SPSS v17 и MLAB.

3.3.2.1. Концепт методологије одзивне површине

Основна идеја методологије одзивне површине јесте да се дефинише корелациона зависност улазних (независних) фактора/величина на зависну варијаблу (одзив) система кроз математичку функцију. Обично је одзивна функција непозната те општи облик корелационе зависности излазне од улазних величина, гласи:

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_k) + \varepsilon \quad 3.2.$$

где су:

$x_1, x_2, \dots, x_k$ независно променљиве/улазни фактори, Y – зависно променљива/одзив система, а ε представља укупну грешку експеримента која садржи случајне грешке мерења и ефекте рандомизираних спољних утицаја који нису обухваћени функцијом f , односно тзв. „шум експеримента“.

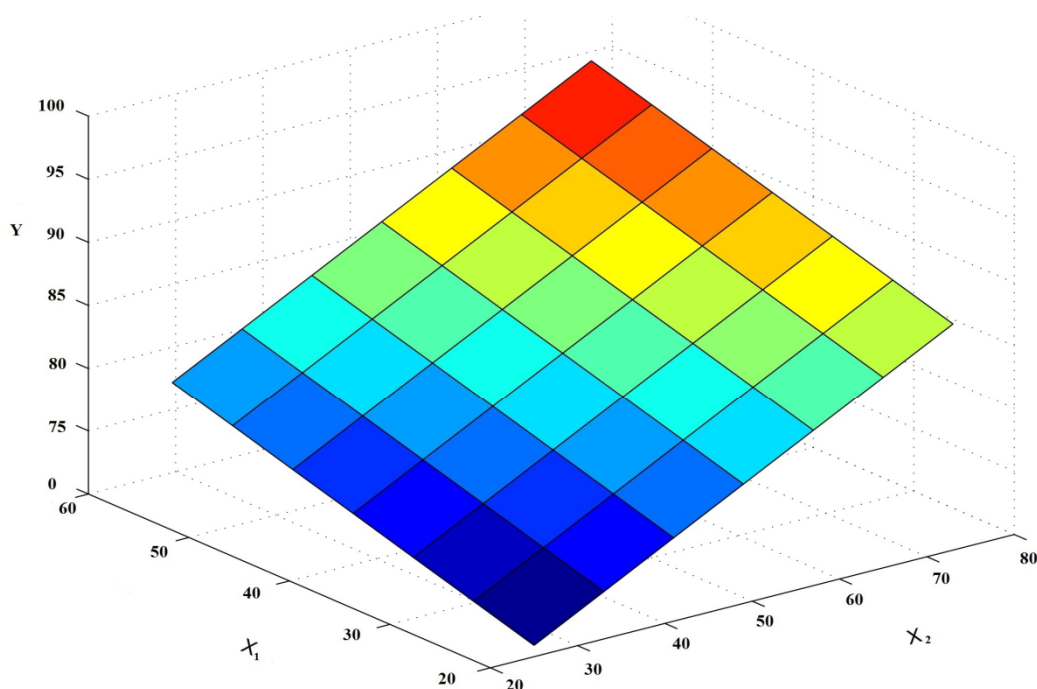
Математички модел (3.2.) којом је описана зависност одзива система/зависно променљиве од улазних фактора процеса/независно променљивих, састоји се из детерминистичког дела, који представља математичку функцију којом се изражава зависност зависне варијабле од независних варијабли, и стохастичког дела који представља одступање од функционалне зависности и он садржи случајне грешке мерења и ефекте рандомизираних спољних утицаја који нису обухваћени функцијом f . Ова грешка заправо, представља разлику између стварне (измерене) и функционалном зависношћу (моделом) израчунате вредности за исте нивое улазних фактора. Апроксимација ће бити утолико боља, уколико је грешка мања. Обе компоненте грешке експеримента су случајне величине са нормалном расподелом око тачне (истините) вредности $\mu_e = 0$, са дисперзијом σ_e^2 . Дакле, за сваки ниво улазних фактора потребно је обавити више поновљених мерења како би се добио податак о грешци. Колики ће бити број поновљених мерења за исти ниво фактора зависи од услова експеримента, његове цене и тражене сигурности резултата.

Основна сврха примене методологије одзивне површине у истраживању је предвиђање одговора зависно променљивих/одзива система на контролисане вредности улазних фактора (независно променљивих). Примарни циљ примене RSM поступка као математичког модела за оптимизацију технолошких процеса и система је утврђивање односа између независних и зависних променљивих преко одзивне функције. Могуће је сагледати главне и интеракцијске ефекте независних улазних променљивих. Очекивана вредност одзива може се приказати следећим изразом:

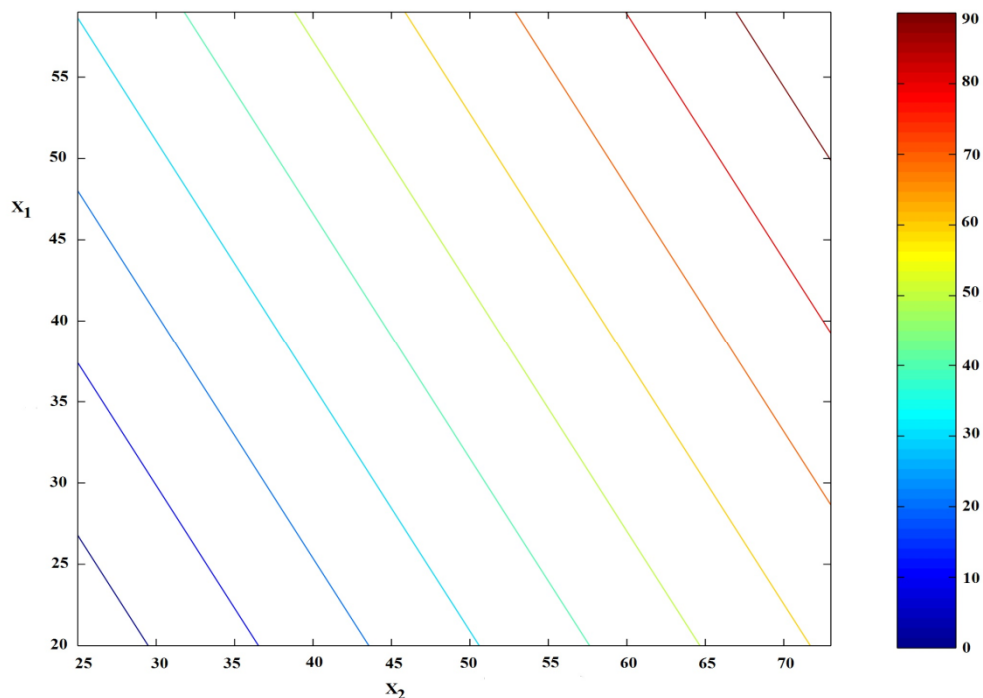
$$E(Y) = f(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad 3.3.$$

Геометријски приказ функционалне зависности (3.3.) назива се одзивна/реакциона површина. Сам облик одзивне површине углавном није унапред познат, па се стога изводе истраживања све до тренутка док се не добије најбоља функција апроксимације. Одзиви система се представљају графички

путем тродимензионалних површи или преко дводимензионалних контурних графика ради лакше визуелизације одзивне површине приказне на слици 3.5. У суштини, контурни дијаграм даје контуре одзивне површине као што је то приказано на слици 3.6.



Слика 3.5. Пример одзивне површине (случај са два фактора)



Слика 3.6. *Контурни дијаграм одзивне површине*

Облик одзивне функције приказује се у облику полинома обзиром да се њима могу описати интеракције великог броја фактора, а степен фитовања експерименталних података може се побољшати повећањем степена полинома. Основни недостатак примене полиномских модела је немогућност предвиђања вредности одзива изван испитиваног опсега варирања утицајних фактора. Полиноми првог реда који узимају у обзир само линеарне утицаје појединачних фактора се најчешће користе за фитовање експерименталних података у облику:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k \quad 3.4.$$

Ако је крајњи циљ поступка оптимизација процеса, тада сваки од улазних фактора мора имати три или пет нивоа вредности у зависности од примењеног експерименталног плана и неопходно је користити полиноме другог и вишег реда:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad 3.5.$$

где је:

Y - одзивна функција,

β_0 – одсечак,

β_i – линеарни коефицијент,

β_{ii} – квадратни коефицијент,

β_{ij} – коефицијент интеракције,

x_i и x_j – кодиране вредности независно променљивих (Wang L. et all, 2008.)

Коефицијенти регресије $\beta_0, \beta_i, \beta_k, \beta_{ii}$ и β_{ij} се одређују применом методе најмањих квадрата, односно минимизирањем суме квадрата вертикалних одступања емпиријских података од линије регресије (Г.Грдићи др., 1974.). Успешност поступка фитовања експерименталних података одређује се на основу показатеља репрезентативности модела, а најзначајнији су:

- Варијанса или просечно квадратно одступање које се добија тако што се сума квадрата резидуалних одступања* подели бројем података умањеним за један $\sigma_y^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - y_i')^2$. Делилац $n - 1$ (број степени слободе) користимо како би се избегло потцењивање вредности варијансе σ^2 , основног скупа (В.Ђорђевић, 2006.), где је n укупан број резултата, y_i - вредност i -те зависне променљиве, y_i' - просечна вредност i -те зависно променљиве за дату вредност x_i . Уколико има поновљених читавања за сваку комбинацију нивоа фактора, може се израчунати дисперзија сваког резултата. У том случају постоји могућност да се провери значајност сваког коефицијента регресије.

* резидуална одступања – одступања измерених вредности зависне варијабле, тј. експерименталних података, од регресијских вредности $e_i = (y - y_r)$, y – измерене/експерименталне вредности, y_r – регресионим полиномом израчунате вредности зависне варијабле

- Стандардна девијација или стандардна грешка регресије представља квадратни корен резидуалне варијансе $S = \sqrt{\sigma} = \sqrt{\frac{(y_i - y_r)^2}{n - k}}$, $n - k$ – број степени слободе, k – број параметара регресионог модела који се оцењују
- Коефицијент варијације добијамо тако што однос стандардне девијације и аритметичке средине основног скупа или узорка множимо са 100, (В.Ђорђевић, 2006.). Очигледно, што је коефицијент варијације мањи, хомогеност статистичког скупа је већа, и обратно, што је коефицијент варијације већи, веће је и растурање око аритметичке средине (С. Вукадиновић, 1973.).
- Коефицијент детерминације представља релативну меру прилагођености линије регресије емпиријским подацима, кога добијамо стављањем у однос суме квадрата објашњеног и укупног варијабилитета, односно

$$R^2 = \frac{\sum (y_r - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad 3.6.$$

где је:

$(y_r - \bar{y})$ – објашњени варијабилитет зависно променљиве условљен варијацијама независно променљивих,

$(y_i - \bar{y})$ – укупни варијабилитет сума објашњеног и необјашњеног варијабилитета;

$(y_i - y_r)$ – необјашњени варијабилитет је варијабилитет зависно променљиве који настаје као последица деловања случајних фактора и евентуално фактора који нису укључени у модел, односно случајне грешке.

Коефицијент R^2 се може сматрати мером ефикасности регресије и показује учешће објашњеног у укупном варијабилитету, а сигнификаност коефицијента детерминације тестира се Фишеровим тестом. Вредност R^2 варира од 0 до 1, односно најчешће се изражава у процентима, од 0 до 100%. Када је укупни варијабилитет у потпуности објашњен варијабилитетом независно променљиве коефицијент детерминације је једнак јединици и веза између посматраних појава

је функционална. (В. Ђорђевић, 2006.).

Основни циљ примене RSM је одређивање оптималних параметара процеса. Овај циљ се остварује кроз три корака у примени ове методе. Први корак у примени RSM методе у циљу оптимизације јесте избор плана експеримента којим ће се дефинисати параметри модела и извршити њихова оцена, као и идентификација фактора који значајно утичу на испитивани одговор система. Идентификација ових фактора, тзв. *screening design* заснива се на стеченом искуству током истраживања дате области и на основу литературних података. Како би се извршило моделовање процеса, реалне вредности испитиваних параметара се преводе у кодиране вредности које се даље користе у моделовању. Општа једначина која се користи за кодирање реалних вредности параметара има облик (Bas D., Boyaci I.H., 2007.):

$$X = \frac{x - [x_{max} + x_{min}]/2}{[x_{max} - x_{min}]/2} \quad 3.7.$$

где је:

x – права вредност променљиве,

X – кодирана вредност променљиве,

x_{max}, x_{min} – максимална и минимална вредност променљивих.

Други корак је развој математичког модела у облику полиномске функције применом регресионе анализе, а затим и провера адекватности изабраног математичког модела применом статистичког теста (e.g., Lack-of-fit, F-test) (R.L. Mason et al, 2003.; Z.R. Lazic, 2004.; D.C. Montgomery, 1997.). Модел који се обично користи у методи одзивне површине је квадратна једначина као (3.5.) Након одређивања коефицијената, прорачун одзива се добија помоћу једначине модела. Адекватност изабраног математичког модела, односно провера да ли модел одговара експерименталним условима, се процењује коришћењем различитих критеријума, а најчешће се користи вредност коефицијента детерминације и вредност „lack of fit“ која представља степен прилагодљивости или неприлагодљивости модела експерименталним подацима. Вредност

коэффициента детерминације (R^2), као мере одступања одзивне функције од експериментално добијених резултата, показује допринос модела у тумачењу промена у вредностима зависно променљивих, односно показује који проценат варијације у вредностима зависно променљивих је објашњен моделом. „Lack of fit“ је величина која говори о варијацији вредности мерене величине код понављања истоветних стања плана експеримента око њихових просечних вредности. Ако је ова вредност значајна, то значи да је варијација поновљених стања експеримента већа од варијације вредности за поједино стање експеримента предвиђено моделом. Анализа варијансе (ANOVA) се спроводи да би се утврдило уклапање модела (lack of fit) са експерименталним подацима. Елементи анализе варијансе се најчешће приказују табеларно путем ANOVA табеле која се може добити коришћењем софтверског пакета SPSS v. 17. Трећи, финални корак јесте одређивање оних вредности улазних фактора при којима се постижу оптимални одзиви система. У ту сврху примењује се графички приказ модела у две или три димензије. Тродимензионални дијаграм се назива одзивна површина и он показује повезаност одзива и независно променљивих. Дводимензионални дијаграм је у облику контура и даје слику облика одзивне површине. Уколико дијаграм покаже елипсу или кружницу, у њиховом центру се налази максимум или минимум одзива система. Уколико дијаграм покаже хиперболу или параболу, фиксна тачка се назива превојна тачка, и она није ни минимум ни максимум. Фиксна тачка (минимум или максимум) је тачка у којој је први извод дате функције једнак нули, односно:

$$\frac{\partial Y}{\partial x_i} = 0 \quad 3.8.$$

Израчунате вредности x_i означавају кодиране вредности независних променљивих које дају највећи или најмањи одзив.

3.3.2.2. Планови експеримента за одређивање одзивне површине

За одређивање одзивне површине могу се применити планови првог и вишег реда. У већини случајева који се срећу у подручју металургије и технике, су

случајеви где је присутна примена модела и планова другог реда. Избор одговарајућег плана експеримента је кључни корак у примени методологије одзивне површине. Уважавајући већ споменуте чињенице око методологије одзивне површине, могуће је навести неколико најчешће коришћених облика планова експеримента:

Планови првог реда

- *2ⁿ факторски дизајн*
- *Plackett – Burman дизајн*
- *Симплекс дизајн*

Планови вишег реда

- *3ⁿ факторски дизајн*
- *Централни композитни дизајн (енгл. Central composite design, CCD)*
- *Бок-Бехнкен дизајн (BBD)*

Где је: n- број утицајних фактора

Који ће од поменутих планова бити примењен у планирању експеримента зависи од циља истраживања. Планови првог реда се примењују у почетним фазама истраживања и испитивању утицаја само једног фактора на одзив система. Када је крајњи циљ истраживања оптимизација неког технолошког процеса, онда је за описивање узрочно-последичних веза између улазних фактора процеса (независне променљиве) и одзива система (зависне променљиве) неопходно применити планове вишег реда. Математички модели којима се описује одзивна функција су полиномског типа вишег реда. Референце (Box, Draper (1975); Anderson-Cook (2005); Christine M. Anderson-Cooka, Connie M. Borrer, Douglas C. Montgomery, (2009)) садрже детаљнији приказ карактеристика дизајна експеримента у оквиру методологије одзивне површине. Као једну од посебних категорија, али све присутнију у савременом приступу експерименталном истраживању, треба поменути и рачунаром генерисане планове експеримента.

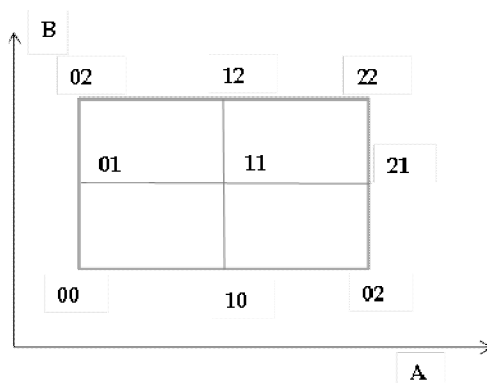
У оквиру ове докторске дисертације за оптимизацију процесних параметара

по технолошким целинама процеса термомеханичке обраде коришћен је Симплекс план експеримента као и план типа 3^n , те ће ова два плана и бити подробније описана у наредним поглављима. Оптимизација процеса термомеханичке обраде, као целине, за добијање жица од легуре PdNi5, захтеваног пречника за израду катализатора-хватача, остварена је на бази плана експеримента генерисаног помоћу SPSS софтвера.

3.3.2.2.1. Факторски ортогонални план типа $3^n, r$

Факторски ортогонални план експеримента типа $3^n, r$ је дизајн експеримента са репликацијама, односно сваки опит се понавља r пута (М. Ukrainczyk, 2010., S.Ivanov, B.Stanojevic, 2003.). Факторски планови експеримента овог типа су врло слични потпуним факторским плановима у којима се фактори варирају на два нивоа, али овакви факторски дизајни узимају у модел и чланове другог реда.

У експерименталном дизајну $3^n, r$ за сваки од n фактора постоје по три нивоа, кодираних са -1, 0 и +1. Број експерименталних јединица за овај тип плана може да буде врло велики при великом броју улазних фактора. За два фактора означавање комбинација нивоа фактора приказано је на слици 3.7. где прва цифра означава ниво првог, а друга ниво другог фактора.



Слика 3.7. Означавање комбинације нивоа фактора

3.3.2.2.1.1. Обрада резултата експеримента

Обрада резултата експеримента је завршни део експерименталног истраживања у којем се проверавају подаци, одређује грешка експеримента, проверавају се хипотезе и сређују резултати у облику погодном за анализу. При овоме се увек тежи да се из резултата добије што више информација и да су оне што веродостојније (И. Пантелић, 1976.). Постоје две методе обраде резултата:

- *Нумеричке методе,*
- *Графичке методе.*

Графичке методе подразумевају приказ функционалне зависности одзива система и улазних фактора графички, док се нумеричким методама ова зависност исказује аналитички. Основна подела нумеричких метода је на статистичке и математичке методе. Приликом обраде резултата експеримента нумеричким методама разликују се два случаја:

- Облик функционалне зависности одзива система и улазних фактора је познат,
- Облик функционалне зависности одзива система и улазних фактора је непознат.

У првом случају се обрада резултата састоји у одређивању коефицијената регресије из парова резултата експеримента неком од познатих математичких метода (нпр. Метода најмањих квадрата). У другом случају, након серије експеримената у којима се вредности испитиваних фактора мењају и у складу са тим облик функционалне зависности одзива система од улазних фактора се бира методом математичке статистике (регресиона анализа), али тако да се унапред зна дозвољено одступање, односно расипање резултата услед грешака мерења или дејства спољних фактора.

3.3.2.2.1.2. Регресиона анализа резултата експеримента

Регресиона анализа експерименталних резултата се најчешће обавља код сложених експеримената са више улазних варијабли, односно утицајних фактора на процес. Основни задатак регресионе анализе је да открије функционални облик – регресиони модел, коме се највише приближава квантитативно слагање варијација посматраних појава, да покаже како се одзиви система/зависно променљиве мењају у односу на улазне факторе/независно променљиве и да на основу степена слагања њихових варијација омогући оцену и предвиђање понашања одзива система. За случај к-факторног експеримента линеарни регресиони математички модел одзивне површине дефинисан је једначином (3.4.). У случају два улазна фактора, графички приказ овако дефинисане функционалне зависности представља раван. Од регресионе функције се захтева да, са најмањом грешком ε апроксимира реакциону површину. Апроксимација експерименталних података полиномом је утолико боља уколико је грешка ε мања. Минимална грешка настаје уколико су тачније одређени коефицијенти регресије β_i . Постоје различите методе процењивања коефицијената регресије, а најчешће се користе: метода најмањих квадрата, метода момента и метода највеће веродостојности. Најпознатија и најчешће коришћена метода за процену коефицијената регресије је метода најмањих квадрата. Основни циљ је да се минимизира одступање између података добијених експерименталним путем и података који се добијају на основу регресионе функције, односно да се минимизира квадрат грешке:

$$J = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^N [(y - \beta_0 - \beta_1 x_{i1} - \beta_2 x_{i2} - \dots - \beta_k x_{ik})]^2 \rightarrow \min \quad 3.7.$$

Минимум дате суме се лако налази изједначавањем парцијалних извода по сваком коефицијенту $\beta_i, i = 0..k$ са нулом.

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^N [(y - \beta_0 - \beta_1 x_{i1} - \beta_2 x_{i2} - \dots - \beta_k x_{ik})]^2 \cdot (x_{ij}) = 0, \quad j = 1, 2, \dots, k \quad 3.8.$$

Односно добијају се следеће једначине:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial(\sum \varepsilon^2)}{\partial \beta_0} &= -2 \sum (y - \beta_0 - \beta_1 x_1 - \beta_2 x_2 - \dots - \beta_k x_k) x_0 = 0 \\
\frac{\partial(\sum \varepsilon^2)}{\partial \beta_1} &= -2 \sum (y - \beta_0 - \beta_1 x_1 - \beta_2 x_2 - \dots - \beta_k x_k) x_1 = 0 \\
&\dots\dots\dots \\
\frac{\partial(\sum \varepsilon^2)}{\partial \beta_k} &= -2 \sum (y - \beta_0 - \beta_1 x_1 - \beta_2 x_2 - \dots - \beta_k x_k) x_k = 0
\end{aligned}
\tag{3.9}$$

Одавде се добијају нормалне једначине:

$$\begin{aligned}
\sum y &= \beta_0 \sum 1 + \beta_1 \sum x_1 + \beta_2 \sum x_2 + \dots + \beta_k \sum x_k \\
\sum x_1 y &= \beta_0 \sum x_1 + \beta_1 \sum x_1^2 + \beta_2 \sum x_1 x_2 + \dots + \beta_k \sum x_1 x_k \\
\sum x_2 y &= \beta_0 \sum x_2 + \beta_1 \sum x_1 x_2 + \beta_2 \sum x_2^2 + \dots + \beta_k \sum x_2 x_k \\
&\dots\dots\dots \\
\sum x_k y &= \beta_0 \sum x_k + \beta_1 \sum x_1 x_k + \beta_2 \sum x_2 x_k + \dots + \beta_k \sum x_k^2
\end{aligned}
\tag{3.10}$$

Величине x_k имају ортогоналне коефицијенте, па је:

$$\sum x_1 = \sum x_2 = \dots = \sum x_k = \dots = \sum_i^k x_{i-1} x_i = 0
\tag{3.11}$$

Те сада систем нормалних једначина (3.10.) гласи:

$$\begin{aligned}
\sum y &= \beta_0 n \\
\sum x_1 y &= \beta_1 \sum x_1^2 \\
&\dots\dots\dots \\
\sum x_2 y &= \beta_2 \sum x_2^2 \\
\sum x_k y &= \beta_k \sum x_k^2
\end{aligned}
\tag{3.12}$$

Када се реши тако добијени систем од $k + 1$ једначина добијају се оцене

коэффицијената $\beta_i, i = 0..k$. Рачунске операције у регресионој анализи могу се једноставно изводити помоћу матрица. Обележимо са Y n -димензиони вектор експерименталних резултата, са β k -димензиони вектор непознатих коэффицијената, а са X матрицу мерења улазних експерименталних података димензије $(n \times k)$, односно:

$$X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1k} \\ 1 & x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2k} \\ & & \cdot & & \\ & & \cdot & & \\ & & \cdot & & \\ 1 & x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nk} \end{bmatrix} \quad Y = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ Y_n \end{bmatrix} \quad \beta = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \beta_n \end{bmatrix} \quad 3.13.$$

Сада једначина (3.7.) добија облик:

$$J = (Y - X\beta)^T (Y - X\beta) \quad 3.14.$$

Применом правила диференцирања за матрице и векторе добија се:

$$\frac{\partial J}{\partial \beta} = 2X^T (Y - X\beta) = 0 \quad 3.15.$$

Одакле се добија:

$$X^T X \beta = X^T Y \quad 3.16.$$

Односно

$$\beta = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad 3.17.$$

је релација из које се могу одредити коэффицијенти $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$ а самим тим се може дефинисати и једначина регресионе равни у облику $y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_k x_k$. Регресиони коэффицијенти у вишедимензионим регресионим моделима имају велики аналитички значај. Они показују просечну промену зависно променљиве када се одговарајуће независне променљиве промене за јединицу и омогућују истраживање њиховог утицаја на варијабилитет зависно променљиве. Након што се спроведе статистичка обрада добијених вредности излазне величине формира се математички модел одзивне површине према једначини (3.4.). Ако анализа покаже неадекватност апроксимације, а обзиром да

је примарни циљ примене методологије одзивне површине за оптимизацију технолошких процеса и система, утврђивање оптималне комбинације улазних фактора која ће резултовати у максималној или минималној вредности функције одзива, прелази се на моделовање одзива система полиномом вишег реда. У већини случајева који се срећу у подручју металургије и технике, су случајеви где је присутна примена модела одзива другог реда, која за случај двофакторног процеса, а према једначини (3.5.), је облика:

$$y = \beta_0 x_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad 3.18.$$

За чланове x_1, x_2 и $x_1 x_2$ план је ортогоналан јер важи

$$\frac{\sum x_1}{n} = \frac{\sum x_2}{n} = \frac{\sum x_1 x_2}{n} = 0 \quad 3.19.$$

А за квадратне чланове се предузимањем посебних мера, тј. увођењем замене (3.20.) се обезбеђује ортогоналност.

$$x'_i = x_i^2 - \frac{2}{3} \quad 3.20.$$

Регресиона функција за два фактора ће сада гласити:

$$y = \beta_0' x_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} (x'_1 + \frac{2}{3}) + \beta_{22} (x'_2 + \frac{2}{3}) + \beta_{12} x_1 x_2 \quad 3.21.$$

Слободни члан, тј. кориговани слободни члан услед обављене замене према (3.20.), у једначини (3.18.) сада се одређује из формуле:

$$\beta_0 = \beta_0' x_0 + \frac{2}{3} \beta_{11} + \frac{2}{3} \beta_{22} \quad 3.22.$$

3.3.2.2.1.3. Регресиона анализа резултата експеримента SPSS-ом

За налажење коефицијената у функционалној зависности излазне од улазних величина, може се користити и софтверски пакет SPSS v. 17. Ефекти фактора на

зависну варијаблу се процењују на основу значајности коефицијената у полиномској једначини. Чланови са незначајним коефицијентима ($p < 0,05$) у полиномској једначини се уклањају, тако да ће испитивани систем бити описан комбинациојом променљивих варијабли који имају заједнички допринос при оптимизацији посматраног система/процеса. Одређивањем значајности коефицијената регресије добијамо слику о утицају разматраних фактора на процес, о њиховом узајамном дејству и о правцу кретања ка оптималној области. Знак коефицијента даје увид о типу утицаја фактора на процес. У циљу утврђивања прилагођености регресионе равни емпиријским подацима софтверски пакет SPSS v. 18. израчунава стандардну грешку регресије као апсолутну меру и коефицијент вишеструке детерминације као релативну меру прилагођености. Код сложених експеримената са више улазних варијабли, односно утицајних фактора на процес, најчешће коришћене технике уноса варијабли у регресијски модел су:

- **Стандардна или истовремена (симултана)** – све независне променљиве се истовремено уносе у једначину. Оцењује се предиктивна моћ сваке независне променљиве, тј. мери се колико би она побољшала модел који се састоји од других независних променљивих (J. Pallant, 2011.). Недостатак стандардног модела регресије је да је могуће да независна варијабла буде јако повезана са зависном варијаблом а ипак да се сматра за неважног предиктора ако је њен јединствен допринос при објашњавању зависних варијабли мали (Д. Манасијевић, 2011.).
- **Хијерархијска или секвенцијална** – независне променљиве се уносе у једначину редоследом који на основу теоријских разлога задаје истраживач. Променљиве или скупови променљивих уносе се у корацима (или блоковима), при чему се оцењује допринос сваке независне променљиве предикцији зависне променљиве, али тако да се уклони утицај свих претходних променљивих (J. Pallant, 2011.).
- **Постепена** – редослед уноса независних променљивих у једначину, са листе независних променљивих коју задаје истраживач, а софтверски пакет SPSS само на основу статистичких критеријума изабира променљиве које ће унети у једначину модела, као и редослед по којем ће

их уносити. Варијабле које имају највећу корелацију са зависном варијаблом ће имати приоритет при убацивању без теоретских разматрања. Недостатак овог типа регресије је да статистички критеријум који се користи за утврђивање приоритета убацивања може бити специфичан за узорак који се тренутно разматра. За други узорак, израчунати статистички критеријум може бити другачији, што би резултирало другачијим редоследом уноса истих варијабли. Модел статистичке регресије се примарно користи у сврху објашњавања, при чему истраживач није сигуран у релативну моћ предвиђања независних варијабли у студији (Д. Манасијевић, 2011.). Постоје три верзије овог приступа: **избор унапред** (*engl. forward selection*), **брисање уназад** (*engl. backward deletion*) и **постепена регресија по корацима** (*engl. stepwise regression*). Код селекције која се врши унапред, варијабле се оцењују према сету статистичких критеријума и ако испуњавају ове критеријуме даје им се приоритет да се убацују на основу њихове релативне корелације са зависном варијаблом. Варијабла која има највећу корелацију са зависном варијаблом убацује се прва у једначину и када је убачена остаје у њој. Код брисања уназад, једначина почиње са убацивањем свих независних варијабли. Свака варијабла се оцењује посебно, према доприносу који даје једначини регресије. Оне варијабле које немају значајан допринос се бришу. Код регресије по корацима, унос варијабли се оцењује и по једном и другом критеријуму. Варијабле се уносе једна по једна ако испуњавају статистичке критеријуме, али такође могу и да се бришу на било ком кораку ако више не доприносе значајно моделу регресије.

Код SPSS-а, могуће је захтевати приказивање "Tollerance" и "VIF" вредности за сваку независну променљиву, што би служило као провера мултиколинеарности. Мултиколинеарност се односи на ситуацију у којој су независне варијабле у великој међусобној корелацији. Када су независне варијабле мултиколинеарне, постоји преклапање или подела њихове предвиђачке моћи. Тако, вредност Tollerance је показатељ колики део варијансе дате независне

променљиве није објашњен варијансама других независних променљивих у моделу (J. Pallant, 2011.). Отуда веома мале вредности указују на преклапање или дељење предвиђачке моћи независних варијабли. Вредности које су мање од 0.10 могу захтевати поновну анализу модела. VIF, што значи фактор повећања варијације, се израчунава као $1/\text{tolerance}$. Независне варијабле чије су вредности VIF веће од 10 су неприхватљиве и морају бити подвргнуте даљој анализи.

3.3.2.2.2. Симплекс метода

Симплекс метода (Dantzig-ова метода) (G.B.Dantzig 1963.) је једна од најпознатијих метода за решавање проблема оптимизације кроз дефинисану алгебарску процедуру, но њени темељни концепти су геометријски. Она представља начин ефикасног претраживања врхова подручја изводљивости (симплекса) како би се пронашло у којем се појављује оптимална вредност функције циља.

Симплекс је геометријска фигура у чијим су рогљевима размештене експерименталне тачке. У k -димензионалном факторном простору симплекс је дефинисан са $k+1$ тачака у простору. У тродимензионалном факторном простору, експерименталне тачке су распоређене у рогљевима и у врху тетраедра, док је у дводимензионалном простору, симплекс-троугао, а у једнодимензионалном је линија. Експерименти у факторном простору већем од три, немају геометријски приказ. Тада се говори о „супер-телу“ у чијим су рогљевима размештене експерименталне тачке и увек се са додатком једне нове тачке добија нови симплекс (И.Пантелић, 1976.). Линије које повезују тачке служе искључиво за визуелизацију симплекса.

За претраживање експерименталног простора развијени су симплекс планови којима се омогућава добијање сложених модела истраживаних зависности (И. Пантелић, 1976.; Е.Пожега, С.Иванов, 2008.). Ови планови су представљени у облику једнакоугаоног троугла(или тетраедра) који садржи све експерименталне тачке, односно све могуће комбинације нивоа фактора и означава се са $\{q, n\}$ где је q – број компоненти (променљивих-улазних фактора) а

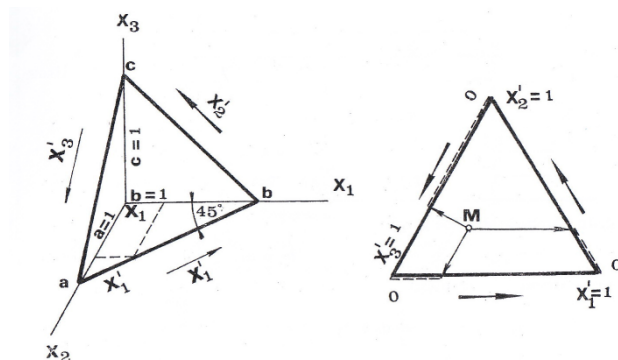
n – степен регресионог полинома. Број комбинација нивоа фактора дефинисан је једначином

$$k = \frac{(q + n - 1)!}{n! (q - 1)!} \quad 3.23.$$

Математички услов

$$x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad 3.24.$$

представља правилан симплекс у $(q - 1)$ -димензионом факторном простору. Веза између обичних координата и координата симплекса је приказана на слици 3.8.



Слика 3.8. Веза између обичних и координата симплекса

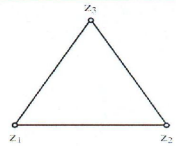
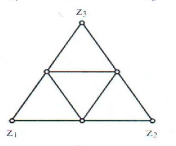
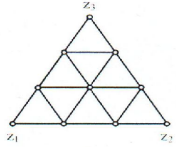
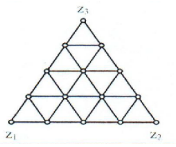
На слици 3.9. приказано је неколико најчешће коришћених симплекс-решетки по Scheffe-овом приступу за три улазна фактора колико се користи у овом раду, као и математичких модела којима се описује међусобна зависност улазних и излазних параметара (S. Ivanov et al, 2012.).

Овако дефинисани положаји експерименталних тачака представљају комбинације услова извођења експеримента при којима се читав експериментални простор покрива, односно претражује се онај део експерименталног простора који је на бази претходних сазнања о испитиваном проблему дефинисан. Извођењем експеримента при свим могућим комбинацијама услова експеримента добија се континуирана површина која спаја висине измерених својстава у свим тачкама унутар модела симплекс-решетке и назива се одзивном површином. Одзивна

функција је функција која описује одзивну површину. Свакој функцији могуће је придружити одговарајући полином и прорачунати коефицијенте у једначини. Сада се могу нацртати криве које унутар симплекс-решетке повезују тачке једнаке висине измерене карактеристике, а оне се називају изо-линије. Ове криве графички приказују у којим подручјима симплекса, тј. при којим вредностима улазних фактора, одзивна функција достиже максимум односно минимум вредности.

Коришћење симплекс-планова своди решење задатка избора оптималног термомеханичког режима прераде жице за израду Pd-катализатора-хватача кроз следеће фазе (S. Ivanov et al, 2012.):

- Избор области испитивања, у случају када је дат интервал варирања за температуру и време, изабрана област добија облик симплекса, чији се врхови означавају са $z_i (i = 1 \div 3)$.
- Избор плана експеримента и извођење експеримента.
- Формирање математичког модела облика $Y = f(z_1, z_2, z_3)$ где је Y -испитивана механичка особина легуре, а z_i -координате експерименталних тачака у симплекс троуглу. Могу се изабрати линеарни или модели вишег реда.
- Одређивање коефицијената регресије коришћењем регресионе анализе. Провера адекватности модела.
- Конструсање изо-линија у троуглу z_1, z_2, z_3 , уколико је утврђена адекватност одабраног модела.
- Анализа законитости промене особина које проистичу из линија истог нивоа и бирање оптималног режима термомеханичке прераде легуре PdNi5 у циљу обезбеђивања потезних карактеристика ове легуре како би се иста могла користити за израду Pd-катализатора-хватача.

Степен плана	Шема распореда тачака	Назив и општи облик модела
Први		Линеарни модел $y = \sum_{1 \leq i \leq 3} \beta_i z_i$
Други		Квадратни модел $y = \sum_{1 \leq i \leq 3} \beta_i z_i + \sum_{1 \leq i < j \leq 3} \beta_{ij} z_i z_j$
Трећи		Кубни модел $y = \sum_{1 \leq i \leq 3} \beta_i z_i + \sum_{1 \leq i < j \leq 3} \beta_{ij} z_i z_j + \sum_{1 \leq i < j \leq 3} \gamma z_i z_j (z_i - z_j) + \beta_{123} z_1 z_2 z_3$
четврти		Модел четвртог степена $y = \sum_{1 \leq i \leq 3} \beta_i z_i + \sum_{1 \leq i < j \leq 3} \beta_{ij} z_i z_j + \sum_{1 \leq i < j \leq 3} \gamma z_i z_j (z_i - z_j) + \sum_{1 \leq i < j \leq 3} \delta_{ij} z_i z_j (z_i - z_j)^2 + \beta_{1123} z_1^2 z_2 z_3 + \beta_{1223} z_1 z_2^2 z_3 + \beta_{1233} z_1 z_2 z_3^2$

Слика 3.9. Дизајн експеримента по Scheffe-овом приступу (S. Ivanov et al, 2012.).

Приказаним регресионим полиномима (слика 3.9.) процењује се одзив система односно реакциона површина у свакој тачки експерименталног простора (симплекса). Расипање резултата (дисперзија) може се проценити за сваки од изнетих модела, имајући у виду да је за све рогљеве симплекса, коефицијент регресије линеарна функција резултата.

Да би се проценила ова дисперзија, неопходно је понављање очитавања за исту комбинацију фактора: r_i за коефицијенте b_i и r_{ij} за коефицијенте b_{ij} . Уз

претпоставку да је дисперзија експеримента σ_y^2 једнака у свим тачкама, као и да је број поновљених читавања једнак за све нивое, може се написати израз за процену дисперзије резултата математичког модела:

$$\sigma_{\hat{y}}^2 = \frac{A}{r} \sigma_y^2 \quad 3.25.$$

$$A = \sum_i a_i^2 + \sum_{i,j} a_{ij}^2 \quad 3.26.$$

$$\sigma_y^2 = \frac{1}{n} \sum_i (y_i - \bar{y}_i)^2 \quad 3.27.$$

где је :

y_i – очитана вредност

$\bar{y}_i$ – средња вредност укупних вредности читавања

r – број поновљених читавања

Из једначина 3.25.-3.27. се види да дисперзија процене резултата зависи од σ_y^2 и r , као и од експерименталних услова, дефинисаних положајем експерименталне тачке у симплексу, што је дефинисано изразом A . Пошто A зависи само од координата контролне тачке, могуће је нацртати графикон линија истих вредности за A , тзв. изо-линије у оквиру симплекса. Повећање броја поновљених читавања даје све бољу процену дисперзије σ_y^2 . Чињеница је да дисперзија није иста за све тачке симплекса па ни ефикасност поновљених читавања. Поставља се питање у којим тачкама симплекса понављање има највећи ефекат, те да се само у тим тачкама обави понављање. Одговор на ово питање даје тражење минимума функције

$$\sigma_{\hat{y}}^2 = \frac{A}{r} \sigma_y^2 \quad 3.28.$$

Минимум настаје под условом:

$$r_i : r_{ij} = \max a_i^2 : \max a_{ij}^2 \quad 3.29.$$

Адекватност модела се процењује у контролним тачкама, Студентовим критеријумом

$$t_k = \frac{d_k \sqrt{r}}{\sigma_y \sqrt{1+A}} \leq t_{kr} \frac{\alpha}{k, f} \quad 3.30.$$

где је:

d_k – максимална разлика између израчунате и измерене вредности механичке карактеристике у тачкама у којима се проверава адекватност; r – број понављања експеримента у тачкама плана; σ_y – дисперзија експеримента; A – коефицијент који зависи од координата тачке у симплексу и одређује се за сваки план експеримента посебно (И.Пантелић, 1976.; Ж.Р.Лазих, 2004.; Н. Scheffe, 1963.; S. Ivanov et al, 2012.); α – коефицијент веродостојности (обично је $\alpha = 0,05$); k – контролна тачка у којој се врши провера адекватности модела; f – број степени слободе за оцену дисперзије резултата експеримента; t_{kr} – вредност Студентовог критеријума из таблице Студентове расподеле за одређени коефицијент веродостојности и број степени слободе.

Ако је $t_k > t_{kr}$ прихвата се хипотеза о неадекватности коришћеног модела.

Једначине за процену дисперзије резултата најчешће коришћених математичких модела су:

Квадратни модел:

$$\sigma_y^2 = \left[\sum_i \frac{a_i^2}{r_i} + \sum_{i,j} \frac{a_{ij}^2}{r_{ij}} \right] \sigma_y^2$$

$$a_i = x_i(2x_i - 1) \quad 3.31.$$

$$a_{ij} = 4x_i x_j$$

Непотпуни кубни модел:

$$\begin{aligned}\sigma_{\hat{y}}^2 &= \left[\sum_i \frac{b_i^2}{r_i} + \sum_{i,j} \frac{b_{ij}^2}{r_{ij}} + \sum_{i,j,k} \frac{b_{ijk}^2}{r_{ijk}} \right] \sigma_y^2 \\ b_i &= \frac{1}{2} x_i (6x_i^2 - 2x_i + 1) - 3 \sum_j x_j^2 \\ b_{ij} &= 4x_i x_j (3x_i + 3x_j - 2) \\ b_{ijk} &= 27x_i x_j x_k\end{aligned}\tag{3.32}$$

Кубни модел:

$$\begin{aligned}\sigma_{\hat{y}}^2 &= \left[\sum_i \frac{c_i^2}{r_i} + \sum_{i,j} \frac{c_{iij}^2}{r_{iij}} + \sum_{i,j} \frac{c_{ijj}^2}{r_{ijj}} + \sum_{i,j,k} \frac{c_{ijk}^2}{r_{ijk}} \right] \sigma_y^2 \\ c_i &= \frac{1}{2} x_i (3x_i - 1)(3x_i - 2) \\ c_{iij} &= \frac{9}{2} x_i x_j (3x_i - 1) \\ c_{ijj} &= \frac{9}{2} x_i x_j (3x_j - 1) \\ c_{ijk} &= 27x_i x_j x_k\end{aligned}\tag{3.33}$$

Модел четвртог реда:

$$\begin{aligned}\sigma_{\hat{y}}^2 &= \left[\sum_{1 \leq i < j \leq q} \frac{d_i^2}{r_i} + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \frac{d_{ij}^2}{r_{ij}} + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \frac{d_{iii}^2}{r_{iij}} + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \frac{d_{ijj}^2}{r_{ijj}} + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \frac{d_{iijk}^2}{r_{iijk}} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \frac{d_{ijjk}^2}{r_{ijjk}} + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \frac{d_{ijkk}^2}{r_{ijkk}} \right] \sigma_y^2\end{aligned}$$

$$d_i = \frac{1}{6}x_i(4x_i - 1)(4x_i - 2)(4x_i - 3)$$

$$d_{ij} = 4x_i x_j (4x_i - 1)(4x_j - 1)$$

$$d_{ijjj} = \frac{8}{3}x_i x_j (4x_j - 1)(4x_j - 2)$$

$$d_{ijjj} = \frac{8}{3}x_i x_j (4x_i - 1)(4x_i - 2) \quad 3.34.$$

$$d_{iijk} = 32x_i x_j x_k (4x_i - 1)$$

$$d_{ijjk} = 32x_i x_j x_k (4x_j - 1)$$

$$d_{ijkk} = 32x_i x_j x_k (4x_k - 1)$$

4. ЦИЉ ИСТРАЖИВАЊА

Имајући у виду изнета уводна и теоријска разматрања, као и преглед досадашњих истраживања, основни циљ истраживања ове докторске дисертације је дефинисање математичких модела којима ће се предвидети својства PdNi5 катализатора-хватача у зависности од улазних (технолошких) параметара. Истраживање се састоји из четири дела која имају за циљ:

1. Одређивање утицаја атмосфере топљења и ливења на квалитет одливка легуре састава PdNi5 и упоредну анализу структурних и механичких карактеристика добијених одливака
2. Одређивање тврдоће, затезне чврстоће и издужења одабране легуре PdNi5 у функцији температуре и времена жарења, напона и јачине струје, као и брзине жарења, применом експерименталних метода испитивања метала према стандарду ISO 6892-1:2009(E)
3. Каракетризацију испитиване легуре одређивањем њених структурних и електричних особина по технолошким целинама у оквиру процеса производње Pd катализатора-хватача
4. Оптимизацију механичких карактеристика PdNi5 легуре за израду катализатора-хватача, применом савремених статистичких алата. За моделовање процеса примењен је поступак одзивне површине, а потом су утврђени оптимални параметри процеса, при којима би се добиле жељене карактеристике производа.

Познавање зависности утицаја улазних параметара термомеханичке обраде PdNi5 легуре на тврдоћу, затзenu чврстоћу и издужење жица од ове легуре ће поспешити управљање процесом каталитичке оксидације амонијака у ХИП Азотари Панчево, односно решавање проблема губитака платинских метала, пре

свега платине. Очекује се да се уградњом ових катализатора-хватача у ХИП Азотари Панчево смање губици платине за око 30 kg годишње, при чему би финансијска добит била огромна.

5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

У овом поглављу описан је начин извођења експеримената и дат је увид у методе којима је могуће извршити потребна мерења и карактеризацију добијених узорака. Експериментални део ове докторске дисертације урађен је у Институту за рударство и металургију у Бору, у одељењу за прераду платинских метала, а структурне и механичке карактеристике легуре PdNi5 испитиване су на Техничком факултету у Бору, затим на Технолошко-металуршком факултету и Рударско-геолошком факултету у Београду и у Компанији „Слобода“ у Чачку.

У циљу дефинисања оптималних параметара процеса производње легуре PdNi5 експериментално су симулирани процеси топљења и ливења, пластичне прераде и термичког третмана, сходно технолошком процесу производње жица од легуре PdNi5 (слика 3.4.). Стога је експериментално истраживање подељено у четири дела:

1. *Испитивање утицаја оксидационе и инертне атмосфере на квалитет добијеног одливка састава PdNi5*
2. *Испитивање утицаја параметара хомогенизационог жарења на тврдоћу и структурне карактеристике одливака састава PdNi5*
3. *Испитивање утицаја параметара рекристализационог жарења на механичке и структурне карактеристике PdNi5 легуре*
4. *Испитивање утицаја параметара електроотпорног жарења на механичке карактеристике PdNi5 легуре*

Карактеризација легуре PdNi5 обухватила је испитивања тврдоће, испитивања затезањем, оптичку микроскопију као и SEM и EDS анализе. Статистичка обрада експерименталних резултата остварена је применом методе одзивне површине (Response Surface Methodology - RSM) у циљу:

- I. *Формирања математичких модела који најбоље описују промене које настају у процесу производње паладијумских катализатора-хватача*
- II. *Праћења утицаја варираних процесних параметара на одзиве система*

За графички приказ одабран је начин интерпретације путем контурних графика и 3D површином.

5.1 Припрема узорака и ток експеримента

5.1.1. План експеримента

- I. *Припрема шарже за топљење*
- II. *Топљење и ливење*
- III. *Хладна пластична прерада*
- IV. *Испитивања механичких и структурних карактеристика узорака*

I. Припрема шарже за топљење

Шаржа за топење и припрему легуре PdNi5 састојала се од:

- Паладијума у облику праха, чистоће 99,99%
- Никла у облику танких лимова, чистоће 99,95%. Садржај никла у узорцима износио је 5% мас.

Паладијум за израду свих узорака је пореклом из производње електролитичког бакра РТБ-а Бор, добијен као споредни производ. Додатном рафинацијом у Институту за рударство и металургију постигнута је неопходна чистоћа за израду узорака. Примесе у испитиваним узорцима су: Ag, Cu, Fe, As, Sb и Bi. Ради постизања боље компактности материјала пресовање узорака вршено је на хидрауличној преси снаге 270 kP/cm^2 .

II. Топљење и ливење

Топљење и ливење легуре вршено је у средње фреквентној индукционој пећи, у лонцу од MgO, димензија $h_1 \times h_2 = 85 \times 80 \text{ mm}$, $d_1 \times d_2 = 65 \times 55 \text{ mm}$, у атмосфери ђумура, у једном, а у атмосфери вакуума, у другом случају. У оба случаја, узорци су након ливења каљени у води. Температура топљења легуре PdNi5 је 1520°C . Истопљена шаржа је пре ливења прегревана за $150 - 170^\circ\text{C}$. Ливење је вршено у графитним кокилама димензије $\varnothing 20 \text{ mm}$ односно $\varnothing 15 \text{ mm}$, претходно загрејаним на $350 - 400^\circ\text{C}$.

Хомогенизационо жарење узорака вршено је у коморној електроотпорној пећи типа LP08 у циљу отклањања кристалне сегрегације настале као последица очвршћавања узорака у неравнотежним условима. Након хомогенизационог жарења сви узорци су каљени у води.

На слици 5.1. дат је приказ коришћених уређаја за добијање ливених узорака и за термичку обраду.



а)



б)

Слика 5.1. Приказ опреме за добијање ливених узорака и за термичку обраду узорака, а) средње фреквентна индукциона пећ, б) коморна електроотпорна пећ типа LP08

III. Хладна пластична прерада

Хладна пластична прерада обухватила је прераду ваљањем и извлачењем. Пластична прерада узорака ваљањем, након хомогенизационог жарења, вршена је на дуо-ваљачком стану са калибрисаним ваљцима система квадрат-квадрат. Да би избегао утицај висине узорака на особине (Y.H. Zhao et all. 2008; L. Yang, L. Lu, 2013.) завршним ваљањем је било предвиђено да сви узорци имају исту висину, те су узорци ваљани до димензије 1,7x1,7 mm применом пет различитих степена деформације 43%, 60%, 70%, 85% и 97%. На основу димензија графитних кокила, завршних димензија и завршних степена деформације прорачунате су предзавршне висине од 10,03mm; 11,2mm; 6,5mm; 6,8mm и 2,3mm за степене

деформације при ваљању од 43%, 60%, 70%, 85% и 97%. Међуфазно жарењетоком ваљања извршено је при следећим условима: температура жарења 900°C и време жарења 15 минута. На узорцима са степеном деформације 60%, 85% и 97% извршено је испитивање утицаја параметара рекристализационог жарења на механичке карактеристике, док је на узорцима са степеном деформације 43%, 70%, и 97% извршено испитивање утицаја параметара целокупног процеса производње паладијумских катализатора-хватача на механичке карактеристике у циљу оптимизације самог процеса. Предзавршно ваљани узорци су жарени у коморној електроотпорној пећи типа LP08 у циљу отклањања напона деформације. Након рекристализационог жарења сви узорци су каљени у води. Након каљења, извршено је завршно ваљање узорака на дуо ваљачком стану са калибрисаним ваљцима система квадрат-квадрат. Завршним ваљањем сви узорци су сведени на исту димензију $1,7 \times 1,7 \text{ mm}$. Од узорака димензије $1,7 \times 1,7 \text{ mm}$ извлачена је предвлака $\varnothing 0,512 \text{ mm}$. Извлачење је обављено на једностепеној машини за извлачење – тролеју са укупним степеном деформације од $\varepsilon = 92,9\%$. Жица $\varnothing 0,512 \text{ mm}$ је жарена при 900°C у трајању од 15 минута након чега је извлачена до планираних димензија $\varnothing 0,15 \text{ mm}$ и $\varnothing 0,111 \text{ mm}$ на вишестепеној машини за извлачење. У овој фази извлачења остварен је укупни степен деформације од преко 99% односно $\varepsilon^{0,15} = 99,39\%$; $\varepsilon^{0,111} = 99,67\%$. Тврдо вучена жица $\varnothing 0,15 \text{ mm}$ се подвргава жарењу, тј преводи се у меко стање које омогућава даљи третман жице, односно извлачење до димензија $\varnothing 0,08 \text{ mm}$ ($\varepsilon^{0,08} = 99,82\%$) на вишестепеној машини за фино извлачење жица. Термичку обрада жица PdNi5 легуре димензија $\varnothing 0,15 \text{ mm}$; $\varnothing 0,111 \text{ mm}$; $\varnothing 0,08 \text{ mm}$ је једино могуће извести континуирано. Жарење је вршено на жарном уређају за континуално жарње у ИРМ Бор у циљу утврђивања параметара завршног жарења: напона $U(V)$ и брзине $v(m/min)$ којима се постиже меко стање потребно за израду катализаторских мрежа.

На слици 5.2. дат је приказ коришћених уређаја за хладну пластичну прераду.



а)



б)



в)



г)



д)



ђ)

Слика 5.2. Приказ опреме за термомеханичку обраду узорака
а) дуо-ваљачки стан са калибрисаним ваљцима, б) тролеј, в) Билер, г)
вишестепена машина за грубо извлачење жица, д) вишестепена машина за фино
извлачење жица, ђ) уређај за континуално жарење

IV. Испитивања механичких и структурних карактеристика узорака

5.2. Методе испитивања

Након сваке фазе експеримента одређене су механичке и структурне карактеристике путем карактеризације испитиваних узорака, а са циљем проучавања утицаја термомеханичке обраде на механичке и структурне промене у легури PdNi5. На основу добијених резултата дефинисани су најутицајнији фактори на процес производње легуре PdNi5, те на основу њих предложени математички модели којима ће се омогућити предвиђање својстава PdNi5 легуре за израду катализатора-хватача у зависности од улазних (технолошких) параметара. За карактеризацију легуре PdNi5 у току спроведене термомеханичке обраде коришћено је више савремених, стандардизованих метода и аналитичких техника.

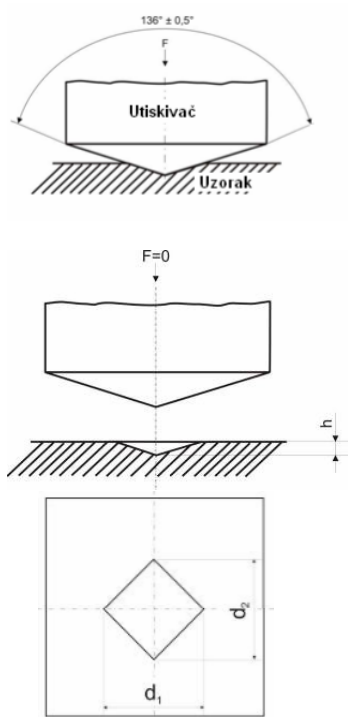
Испитивања механичких карактеристика обухватила су испитивања тврдоће, микротврдоће, затезне чврстоће и издужења као и мерења електропроводности, а урађена су на Техничком факултету у Бору, на Технолошко-металуршком факултету у Београду и у Компанији „Слобода“ у Чачку.

Микроструктурна анализа обављена је на Техничком факултету у Бору и на Рударско-геолошком факултету Универзитета у Београду а обухватила је оптичку и скенирајућу електронску микроскопију.

Хемијска карактеризација узорака након топљења и ливења у циљу утврђивања утицаја примењене атмосфере топљења и ливења на квалитет изливене легуре, вршена је на апарату CHNOS Elemental Analyzer, модел VARIO Macro cube, произвођача Elementar Analysensysteme GmbH. За контролу састава изливене легуре у вакууму коришћен је рендгенскофлуоресцентни анализатор NITON XL3t-950. Хемијска испитивања урађена су у лабораторији за хемијска испитивања Института за рударство и металургију у Бору.

5.2.1. Метода мерења тврдоће и микротврдоће

Како је основна механичка особина материјала тврдоћа (Н. Suzuki, 1952.), испитивања механичких карактеристика обухватила су мерења тврдоће и микротврдоће применом стандардизованих метода мерења по ASTM E384 стандарду (ASTM E384-10, 2010.). Тврдоћа је мерена применом Викерсове методе (слика 5.3.) на комбинованом апарату за мерење тврдоће по Вickersу и Бринелу произвођача WPM (Werkstoffprüfmaschinen), Немачка, са опсегом мерења тврдоће од 5 до 250 daN (слика 5.4.) при оптерећењу од 5 kgf (49,05 N) и времену трајања оптерећења од 15 секунди.



Слика 5.3. Вickers метода



Слика 5.4. Апарат за мерење тврдоће

5.2.2. Метода мерења микротврдоће

На Викерсовој методи засновано је и мерење микротврдоће са веома малим оптерећењем реда величине од неколико стотина грама. За мерење микротврдоће узорци се најпре припремају према стандардној процедури за металграфска

испитивања а затим постављају на ротационо постоље апарата. Микротврдоћа је мерена на уређају „ПМТ 3“ при оптерећењу од 100 gf (0,98N) и трајању оптерећења од 15s. Уређај коришћен за мерење микротврдоће приказан је на слици 5.5.



Слика 5.5. ПМТ 3

5.2.3. Метода мерења електропроводности

Електрична проводност материјала је мера способности материјала да проводи струју и окарактерисана је специфичном електричном проводљивошћу $\sigma((\Omega\text{m})^{-1})$ или специфичном отпорношћу $\rho(\Omega\text{m})$. Мерење електричне проводности вршено је на два начина:

- на уређају за мерење електричне проводности „Institut dr. Förster SIGMATEST 2.063“, за вредности веће од 5 MS/m (слика 5.6.)
- уз помоћ Вистоновог моста за вредности мање од 5 MS/m (слика 5.7.)

Уређај за мерење електричне проводности приказан на слици 5.6. мери електричну проводност немагнетних материјала преко промене комплексне импедансе мерне сонде. Пре сваког мерења инструмент је калибрисан помоћу две мерне плочице познатих електричних проводности од 8,4 MSm⁻¹ и 58,0 MSm⁻¹.

Вистонов мост приказан на слици 5.7. служи за мерење ниских вредности које не можемо очитати на претходно описаном уређају. Принцип рада уређаја за мерење отпорности Вистоновим мостом састоји се у тражењу равнотеже моста

када је једна грана моста непознате отпорности, а остале гране су познатих променљивих отпорности. Мери се напон, а јачина струје се одржава константном. Отпорност односно специфична електрична проводност израчунава се према следећим изразима:

$$R = \frac{U}{I} [\Omega] \quad 5.1.$$

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S} [MS/m] \quad 5.2.$$

где је:

I – јачина струје спољашњег извора [A]

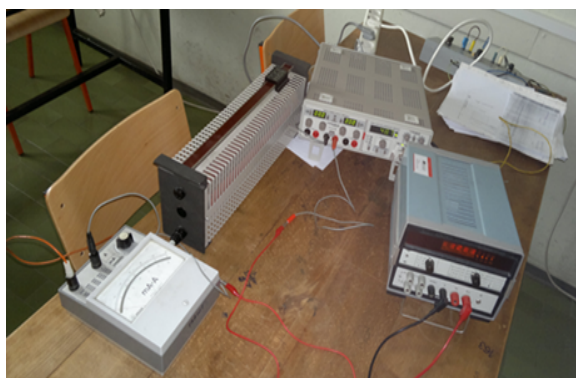
l – растојање између електрода [m]

S – попречни пресек [m^2]

U - напон [V]



Слика 5.6. Апарат за мерење електропроводности



Слика 5.7. Вистонов мост

Резултати мерења тврдоће, микротврдоће и електропроводности приказане су као средње вредности 8-10 мерења. Услед техничке ограничености мерење тврдоће и микротврдоће на узорцима завршне серије експеримената није урађено.

5.2.4. Метода испитивања затезањем

Испитивање затезањем изводи се на машини за испитивање затезањем (кидалица) којом се обезбеђује равномерно преношење силе на жицу стегнуте у чељустима машине. Жица се у подужном правцу излаже затезном дејству силе до прекида, при чему се на уређају за регистровање оптерећења прати ток силе. Испитивање затезањем, у поређењу са осталим статичким поступцима испитивања чврстоће, пружа најпотпунију слику о механичким својствима метала, па се стога најчешће и примењује. Испитивања затезањем у овом раду вршена су у складу са стандардом ISO 6892-1:2009(E), односно SRPS EN ISO 6892-1:2012.

У оквиру ове дисертације одређене су:

- **Затезна чврстоћа, R_m , (МПа)** – максимални напон који материјал може поднети пре него што дође до лома при затезању:

$$R_m = \frac{F_m}{S_0} \quad 5.3.$$

где је:

F_m - максимална сила којом је материјал оптерећен пре лома[N]

S_0 – почетна површина попречног пресека[mm²]

- **Граница 0,2%, $R_{p0,2}$, (МПа)**– напон при којем трајно издужење износи 0,2% од првобитне дужине

$$R_{p0,2} = \frac{F_{0,2}}{S_0} \quad 5.4.$$

- **Издужење $A(\%)$** - Узорак мерне дужине L_0 , подвргнут дејству затезне силе, издужиће се на неку нову дужину, L , па ће разлика између растојања мерних тачака у било ком тренутку испитивања и првобитне мерне дужине, $\Delta L = L - L_0$; представљати прираштај дужине или тренутно издужење. Тренутно

издужење, сведено на првобитну мерну дужину, представља јединично издужење, ε :

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad 5.5.$$

Од нарочитог практичног значаја је одређивање издужења при прекиду. Издужење при прекиду је разлика између мерне дужине прекинуте епрувете L_1 и првобитне мерне дужине L_0 сведено на првобитну мерну дужину, и изражено у процентима:

$$A = \frac{L_1 - L_0}{L_0} 100\% \quad 5.6.$$

У овој докторској дисертацији испитивања затезањем урађена су на универзалној машини за испитивање затезањем, притискивањем и савијањем, типа „Mohr + Federhaf + Losenhansen“ – Mannheim на Техничком факултету у Бору, као и на универзалној машини за испитивање материјала Instron 1332 од 100 kN на Технолошко-металуршком факултету у Београду. Испитивања затезањем жица финалног пречника за израду паладијумских катализатора-хватача урађена су на кидалици Otto Wolpert до 100kg, на опсегу од 5kg, у Компанији „Слобода“ у Чачку.

5.2.5. Методе за структурну карактеризацију

Микроструктурна анализа је обављена применом оптичке (LOM) и скенирајуће електронске микроскопије са енергетско-дисперзивним спектрометром (SEM-EDS).

а) Оптичка микроскопија

Са великом прецизношћу је могуће одредити морфологију честица помоћу

оптичке микроскопије и на тај начин се врши карактеризација материјала. Метода је заснована на примени закона геометријске оптике и користи се за одређивање величине зрна. Оптички микроскоп се састоји од две конвексне леће (објектив и окулар). Објекат који се посматра (узорак) се поставља непосредно испред жиже објектива. Пресликавање објективом формира реалан и изврнути лик објекта који посматрамо кроз окулар као кроз лупу. Дефинитивни лик објекта посматрања, формиран окуларом, је виртуелан и изврнут у односу на објекат.

За оптичку микроскопију коришћен је металографски микроскоп „EPITYP 2“ за увећања до 500 пута (слика 5.6.).



Слика 5.6. Оптички микроскоп

б) Скенирајућа електронска микроскопија

Скенирајућа електронска микроскопија (eng. Scanning Electron Microscopy, SEM) користи добро фокусирани сноп брзих електрона који клизи по површини узорка, „скенирајући“ је и дајући тродимензионалну слику топографије површине. Ова метода је од највише коришћених метода у карактеризацији површине материјала и користи се за посматрање и анализу ситних и врло финих детаља у структури материјала, што је од посебног значаја за откривање присутних фаза, њихове оријентације, нехомогености и дефеката у структури материјала. SEM уређаји раде на увећањима и до преко 500 000 пута, а осим морфологије испитиваног материјала пружају и прецизне информације о елементарном хемијском саставу материјала (EDS анализа).

У овој докторској дисертацији сва испитивања морфологије легуре PdNi5 урађена су на електронском микроскопу JOEL JSM-6610LV произвођача JOEL USA (слика 5.7.). Овај скенирајући електронски микроскоп постиже високу резолуцију слике са увећањима до 100 000 пута, а може да ради у условима ниског и високог вакуума, а као извор електрона (катода) користи волфрамово влакно или кристал LaB6. Поред детектора за секундарне електроне (SE) и повратно-расуте електроне (BSE), којим су опремљени углавном сви електронски микроскопи, овај микроскоп је опремљен и савременим енергетско-дисперзивним спектрометром (EDS), као и детектором за катодолуминесценцију (CL).



Слика 5.7. SEM модел: JOEL JSM-6610LV

Испитивање микроструктуре вршено је на узорцима пречника 20 mm и висине 5 mm, као и на узорцима жица различитог пречника. Узорци за микроструктурну анализу су сечени и затапани у хладно полимеризујућу акрилну смолу трговачког назива „Симгал“. Након тога су сви узорци припремани по стандардној процедури – брушење, полирање (полир-машина ROWA E KG), са 0,05 μm Al_2O_3 прахом и нагризани неколико секунди свежим растворима HNO_3 (узорци топљени и ливени у атмосфери ђумура) и $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 1,5:1$ (узорци топљени и ливени у атмосфери вакуума), док су узорци након термичке обраде нагризани неколико секунди раствором 1g $\text{CrO}_3 + 20 \text{ ml HCl}$.

5.2.6. Методе за хемијску карактеризацију узорака

Хемијска карактеризација узорака након топљења и ливења вршена је са циљем утврђивања утицаја примењене атмосфере топљења и ливења на квалитет изливене легуре, на апарату CHNOS Elemental Analyzer, модел VARIO Macro

cube, произвођача Elementar Analysensysteme GmbH (слика 5.8.). Овај уређај симултано одређује садржај угљеника, водоника, азота, кисеоника и сумпора из једног узорка. Тежина узорка може бити и неколико милиграма.



Слика 5.8. CHNOS Elemental Analyzer, модел VARIO Macro cube

За контролу састава легуре топљене и ливене у вакууму коришћен је рендгенскофлуоресцентни анализатор NITON XL3t-950 (слика 5.9.)



Слика 5.9. XRF анализатор NITON XL 3t-950

Рендгенско-флуоресцентна анализа (XRFA) је техника недеструктивне квалитативне и квантитативне анализе. Она спада у групу компаративних или релативних аналитичких метода где се врши упоређивање добијених резултата снимања са резултатима сертифицираних референтних материјала. Референтни или стандардни узорци треба да су што сличнијег састава као и анализирани узорак, тј. основа треба да им је што сличнија.

5.3. Статистичка обрада резултата истраживања

Статистичка обрада резултата испитивања урађена је применом специјално развијеног софтвера у окружењу Delphi (Прилог 1) као и применом пограмског пакета SPSS Statistics (SPSS v. 17).

Применом специјално развијеног софтвера у окружењу Delphi израђени су математички модели за описивање утицаја параметара рекристализационог жарења на механичке карактеристике PdNi5 жица. За проверу адекватности изабраних модела користе се две контролне тачке где су обављена додатна испитивања. Адекватност изабраног модела одређена је по Студентовом t-критеријуму. Овим софтвером конструисане су и изо-линија (линије истих вредности одговора система) у симплекс троуглу.

Применом пограмског пакета SPSS Statistics (SPSS v. 17). израђени су математички модели за описивање утицаја улазних фактора процеса термичке обраде на одзиве система. Значајност утицаја појединачних фактора као и њихових интеракција, за сваки од одзива, утврђена је анализом варијансе. Прикладност модела одређена је помоћу вредности F-статистике у ANOVA тесту, као и вредности коефицијента детерминације R^2 .

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

6.1. Испитивање утицаја атмосфере топљења и ливења на механичке и структурне карактеристике легуре састава PdNi5

У оквиру ове серије експеримената испитиван је утицај атмосфере топљења и ливења на механичке и структурне карактеристике легуре састава PdNi5 кроз мерење вредности тврдоће ливених узорака, садржаја угљеника у њима, као и тврдоће узорака након хомогенизационог жарења на 800⁰, 900⁰ и 1000⁰С у трајању од 90 минута. Сва испитивања пратила је структурна карактеризација узорака.

У циљу дефинисања оптималне технологије производње PdNi5 катализатора-хватача, вршена је упоредна анализа механичких и структурних карактеристика легуре PdNi5 у зависности од примењене атмосфере топљења и ливења. Сва експериментална истраживања вршена су на узорцима следећих ознака: PdNi5_(I, II, IV, V). Основне карактеристике топљења и ливења узорака дате су у табели 6.1.

Табела 6.1. Основне карактеристике топљења и ливења

Топљење и ливење под слојем ђумура				Топљење и ливење у вакууму	
PdNi5-I		PdNi5-II		PdNi5-IV,V	
Маса узорка, g	Време ливења, s	Маса узорка, g	Време ливења, s	Маса узорка, g	Време ливења, s
255,1	4,73	250,1	5,2	260,5	3,4

Ради утврђивања утицаја различитих температура жарења на одстрањивање кристалне сегрегације у узорцима извршена је металографска анализа свих узорака након хомогенизационог жарења. У експерименталном делу урађена је скенирајућа електронска микроскопија са енергетско-дисперзивном спектрометријом за легуре добијене топљењем и ливењем у заштитној атмосфери угљеника и у вакууму.

У циљу утврђивања оптималних услова термо-механичког режима прераде испитан је утицај температуре и времена хомогенизационог жарења на тврдоћу легуре PdNi5, применом пуног факторског дизајна, типа 3^2 , при чему су истраживања описана у поглављима 6.1. и 6.2. омогућила селекцију фактора и њихових нивоа. Ова испитивања рађена су на узорцима топљеним и ливеним у атмосфери вакуума. Метода одзивне површине је одабрана за моделовање утицаја процесних параметара на промену посматраног одзива система. Као независне променљиве (улазни фактори) посматране су температура и време жарења, а као одзив система тврдоћа легуре PdNi5 након хомогенизационог жарења. Резултати одзива система су приказани као средње вредности три мерења. Анализом добијених експерименталних података помоћу програмског пакета SPSS Statistics, дефинисан је математички модел функције одзива система који веродостојно описује експериментално добијене вредности ($R^2 > 0,95$). Израчунати су ефекти главних варијабила а регресиона анализа је коришћена за фитовање одговора система. Прикладност модела одређена је помоћу вредности F-статистике у ANOVA тесту, као и вредности коефицијента детерминације R^2 .

6.1.1. Резултати испитивања садржаја угљеника, водоника и сумпора у ливеним узорцима

У циљу упоредне анализе механичких и структурних карактеристика легуре PdNi5 зависно од примењене атмосфере топљења и ливења одређен је садржај угљеника, водоника и сумпора у ливеним узорцима. У табели 6.2. приказани су резултати ових испитивања.

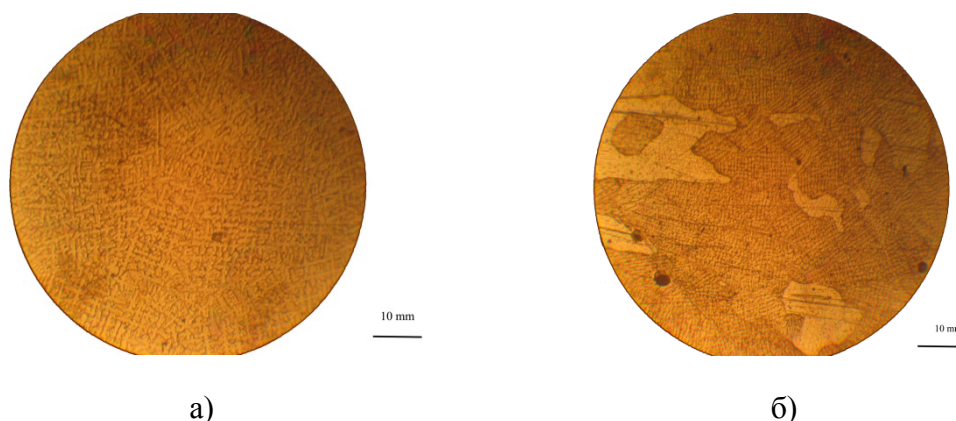
Табела 6.2. Садржај С, Н и S у ливеним узорцима

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

На основу резултата презентованих у табели 6.2., може се закључити да је у узорцима топљеним и ливеним под заштитним слојем ћумура (PdNi5-(I-II)) дошло до апсорбције угљеника из ћумура, док у узорцима топљеним и ливеним у вакууму ((PdNi5-(IV-V)) није утврђено присуство угљеника. Ови резултати потврђени су и SEM и EDS анализама.

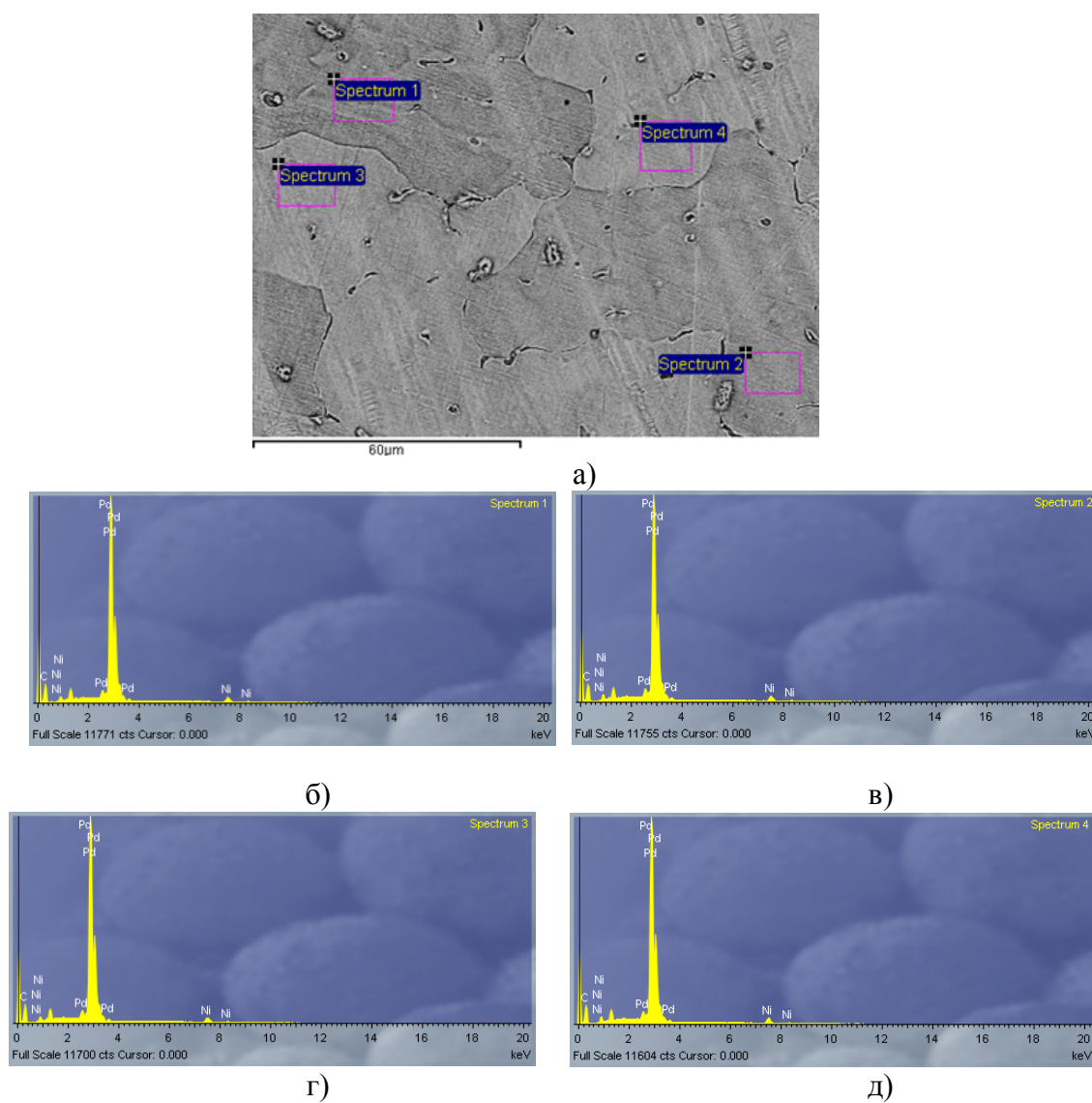
6.1.2. Резултати испитивања структурних промена

Како су механичке особине и електрична проводност материјала директно контролисане микроструктуром (C. Xia et al., 2012.) најпре ће бити приказане промене у микроструктури услед примене заштитне атмосфере ћумура и заштитне атмосфере вакуума. На слици 6.1. приказане су оптичке микрофотографије узорка топљеног и ливеног у заштитној атмосфери ћумура, као и узорка топљеног и ливеног у заштитној атмосфери вакуума, док су на сликама 6.2. и 6.3. приказане SEM микрофотографије, тј. EDS снимак са спектрима EDS анализа легуре PdNi5 топљене и ливене у заштитној атмосфери ћумура и вакуума (респективно).

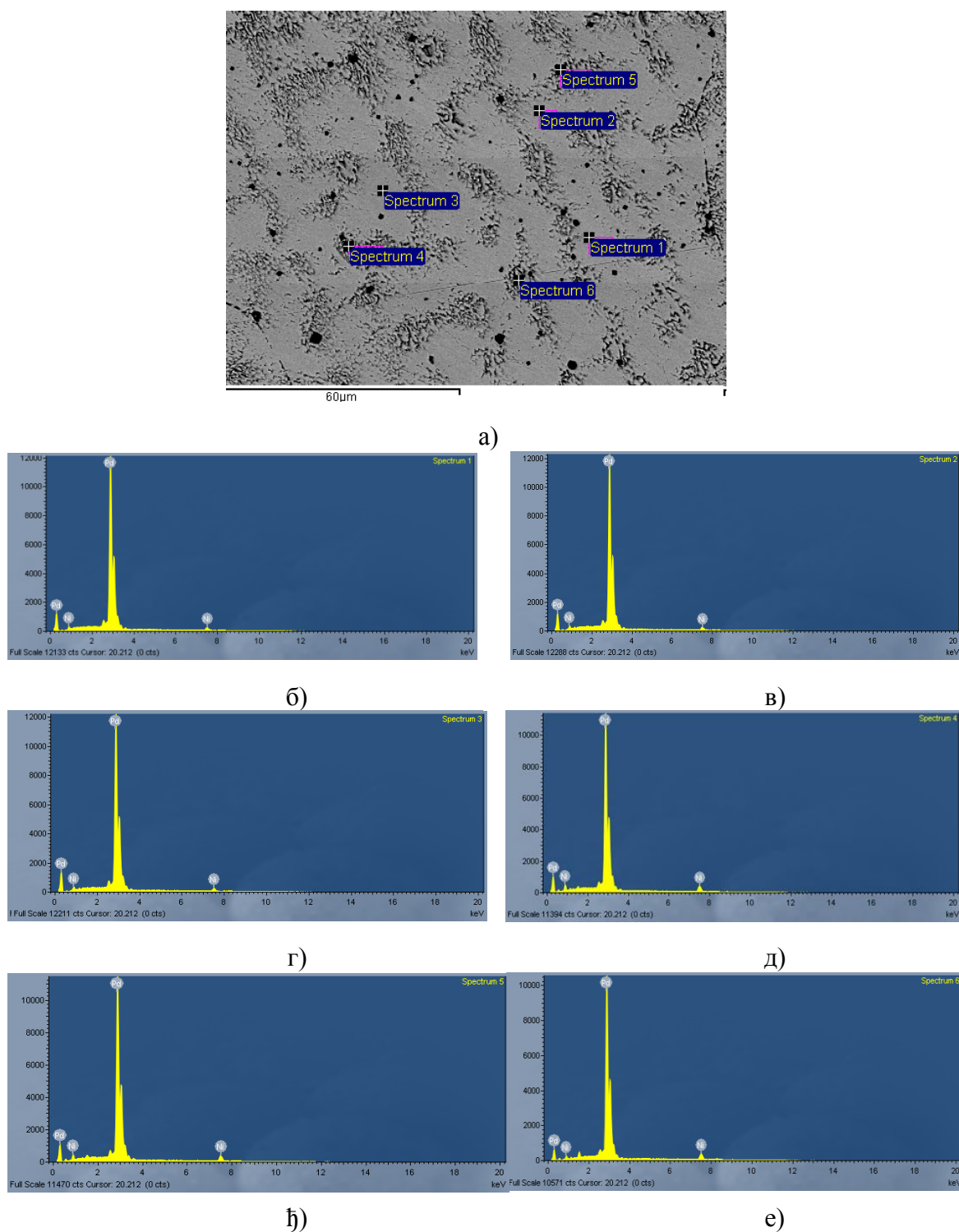


Слика 6.1. *PdNi5* легура ливено стање. Нехомогени α -чврсти раствор. Кристална сегрегација. а) Топљење и ливење под заштитним слојем ђумура *PdNi5-II*, б) Топљење и ливење у вакууму *PdNi5-IV*

Металографским прегледом узорака утврђено је да је у свим узорцима присутна кристална сегрегација независно од примењене атмосфере при топљењу и ливењу. Овакав карактер структуре је последица неравнотежних услова очвршћавања растопа у графитним кокилама. Микроструктура узорка топљеног и ливеног под заштитним слојем ђумура (слика 6.1.а)) је типична дендритска структура ливених узорака у неравнотежним условима кристализације, док се код узорка топљених и ливених у вакууму (слика 6.1.б)) уочавају две јасно одвојене фазе са различитим концентрацијама паладијума и никла (светла, богатија паладијумом, и тамна, богатија никлом) (табела 6.3.). Наиме, полиедарска површински центрирана кубна зрна α -чврстог раствора, сходно равнотежном дијаграму стања (слика 2.6.) појављују се само онда када очвршћавање легуре тече споро како би се дифузијом могле изједначити концентрационе разлике настале при кристализацији. У противном, због брзог очвршћавања растопа у графитним кокилама долази до кристалне сегрегације која се у металографском пресеку може препознати по слојевито грађеним нехомогеним дендритима. Обзиром да је код легура пожељнија што је могуће хомогенија структура тежи се да се сегрегације уклоне (Шуман, 1975.).



Слика 6.2. EDS снимак(а) са спектрима EDS анализа (б,в,г,д) легуре PdNi₅ II топљене и ливене у заштитној атмосфери ђурура. Легура каљена на 1550°C у води.



Слика 6.3. EDS снимак (а) са спектрима EDS анализа (б, в, г, д, ђ, е) легуре PdNi5_IV топљене и ливене у атмосфери вакуума. Легура каљена на 1550°C у води

У табели 6.3. приказан је хемијски састав добијен EDS анализом узорака легуре PdNi5 топљене и ливене у заштитној атмосфери ћумура и вакуума (респективно).

Табела 6.3. Упоредни EDS састав легуре PdNi5 зависно од примењене атмосфере топљења и ливења

	Спектар	Ni	Pd	C
атмосфера ћумура	1	4,05	88,95	7,00
	2	4,26	89,03	6,71
	3	3,91	88,41	7,68
	4	4,36	88,54	7,10
атмосфера вакуума	1	2,90	97,10	
	2	3,04	96,96	
	3	3,09	96,91	
	4	6,08	93,92	
	5	5,48	94,52	
	6	5,91	94,09	

Уколико се упореде резултати испитивања на узорцима топљеним и ливеним у атмосфери ћумура и у атмосфери вакуума, запажа се да је топљењем и ливењем легуре PdNi5 у заштитној атмосфери ћумура дошло до апсорбције угљеника из ћумура и графитних кокила што је довело до стварања кристала карбида како на границама, тако и у унутрашњости зрна. При топљењу и ливењу легуре PdNi5 у атмосфери вакуума према EDS анализи идентификовани су једино паладијум и никал (А. Ивановић и др., 2014.).

6.1.4. Резултати испитивања промене тврдоће ливених узорака

У табели 6.4. приказане су вредности тврдоће узорака топљених и ливених у атмосфери угљеника као и топљених и ливених у вакууму. Мерење је извршено у 10 тачака и резултати мерења тврдоће ливених узорака приказани су као њихова средња вредност.

Табела 6.4. Тврдоћа ливених узорака

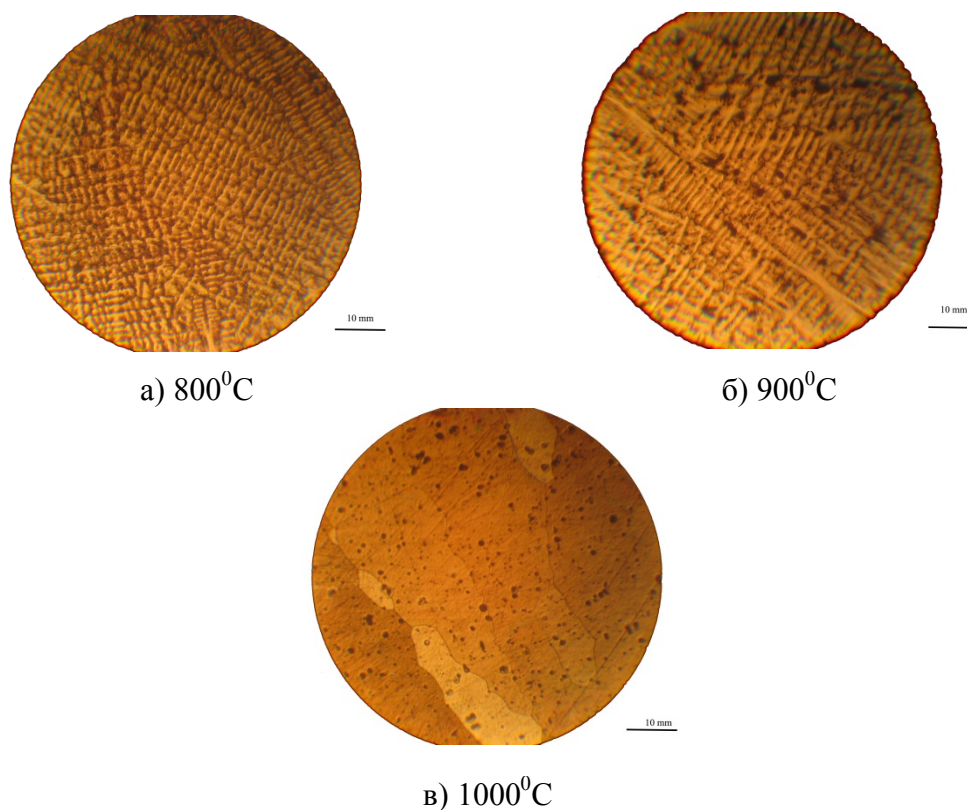
Узорак	Тврдоћа, HV/20 daN	Тврдоћа, HV/10 daN
PdNi5-I	105,2	
PdNi5-II	105,1	
PdNi5-IV		98,2
PdNi5-V		97,5

Запажа се да су вредности тврдоће узорака топљених и ливених у атмосфери ђумура нешто веће него узорака топљених и ливених у атмосфери вакуума. Наиме, топљењем и ливењем легуре PdNi5 у заштитној атмосфери ђумура дошло је до растварања угљеника (табела 6.3.) и стварања кристала карбида, што резултује у већим вредностима тврдоће у односу на узорке топљене и ливене у атмосфери вакуума.

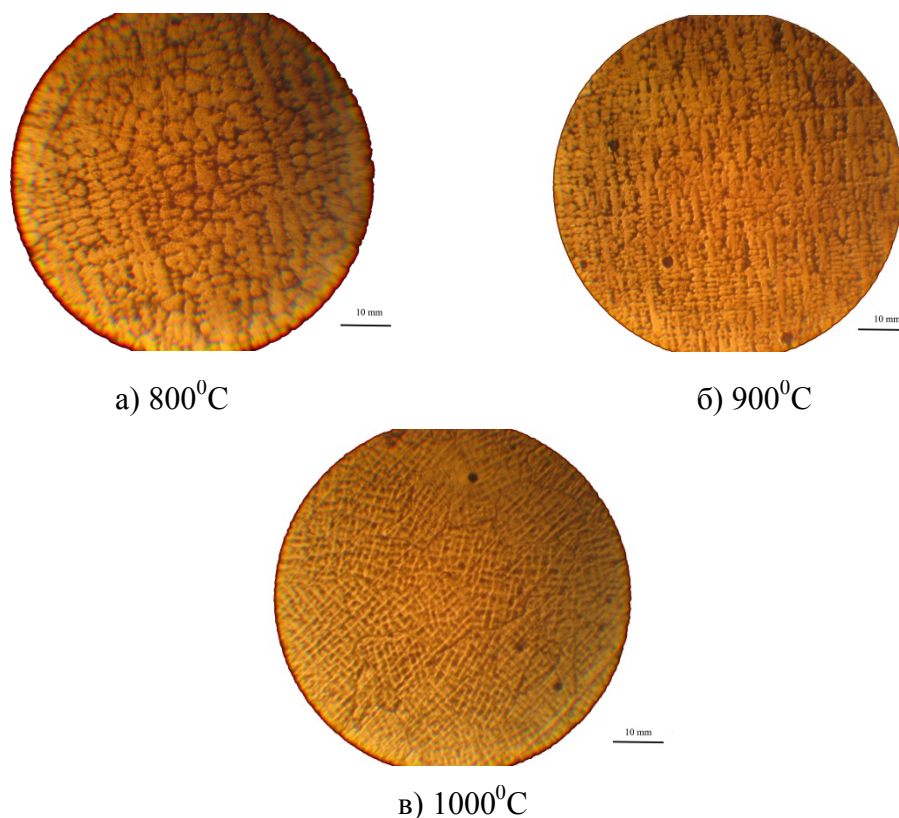
6.2. Резултати испитивања механичких и структурних карактеристика легуре PdNi5 након процеса хомогенизационог жарења

6.2.1. Резултати испитивања структурних промена након хомогенизационог жарења

Микроструктура узорка PdNi5 топљених и ливених у атмосфери ђумура и у вакууму, а затим термички обрађених приказана је на сликама 6.4. и 6.5.



Слика 6.4. Микроструктура узорка PdNi5-II након хомогенизационог жарења на различитим температурама у трајању од 90 минута



Слика 6.5. Микроструктура узорка *PdNi5-IV* након хомогенизационог жарења на различитим температурама у трајању од 90 минута

На основу резултата металографске анализе приказаних на слици 6.4. може се закључити да се приликом жарења на 800⁰С легуре топљене и ливене у заштитној атмосфери ћумура, јављају многобројни ситни кристали карбида распоређени у α -чврстом раствору (слика 6.4.а)). Може се уочити хомогена дендритна структура α -чврстог раствора по целом узорку. Повећање температуре жарења на 900⁰С, изазива огрубљивање карбидног талога. Јасно се види да је положај карбидних штапића оријентационо завистан у односу на α -чврсти раствор дендритне структуре као и приликом жарења на 800⁰С (слика 6.4.б)). На температури жарења од 1000⁰С долази до коагулације карбидних честица услед дејства површинског напона. Талог карбида се издваја како по границама зрна, тако и у унутрашњости самих зрна која се у виду дугуљастих зона простиру дуж једног правца (слика 6.4.в)).

Дакле, ако се пресићени чврсти раствор жари на вишим температурама, долази до стварања талога чим се пређе нека критична температура. Количина и величина талога при томе зависе од температуре и времена жарења. Што је виша температура и што је дуже време жарења то се легура више приближава равнотежном стању и утолико су крупнији кристали талога.

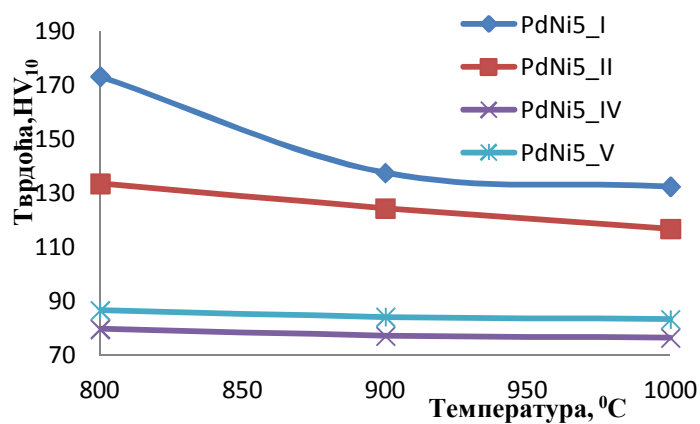
На основу резултата металографске анализе приказаних на слици 6.5. може се закључити да деведесетоминутно жарење на 800°C легуре топљене и ливене у вакууму, доводи већ до извесног изједначавања концентрације (слика 6.5.а). Облик дендрита и њихове границе према областима које су последње очврсле, још су присутни, али су се контрасти умањили. Након жарења на 900°C дендрити се још само наслућују (слика 6.5.б). Даље повећање температуре жарења на 1000°C (слика 6.5.в) доводи до тога да границе зрна чврстог раствора већ јасно долазе до изражаја. Такође се види да је оријентација дендрита унутар једног зрна увек иста, док се од зрна до зрна знатно разликује.

Дакле, код чврстих раствора, чија је растворљивост зависна од температуре, стање структуре зависи од брзине хлађења и накнадног жарења. Што је већа брзина хлађења, то се мање талога издваја и утолико је веће пресићење чврстог раствора (Х. Шуман, 1989.; Е. Savitsky et al., 1975.). Насупрот томе, што је виша температура и што је дуже време жарења, то се потпуније успоставља равнотежа, што је и потврђено приказаним резултатима.

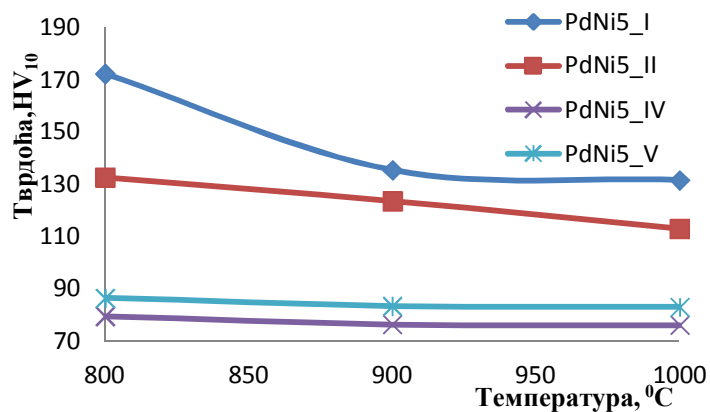
6.2.2. Резултати испитивања промене тврдоће након хомогенизационог жарења

У циљу утврђивања понашања ливене недеформисане PdNi5 легуре након хомогенизационог жарења у зависности од примењене атмосфере топљења и ливења, као и од услова накнадне термичке обраде жарењем, извршено је испитивање тврдоће узорака. Испитивање тврдоће вршено је на узорцима пречника 20 mm и висине 5 mm припремљених по стандардној процедури као за металографска испитивања. Резултати испитивања зависности промене тврдоће испитиваних узорака од температуре хомогенизационог жарења, приказани су на

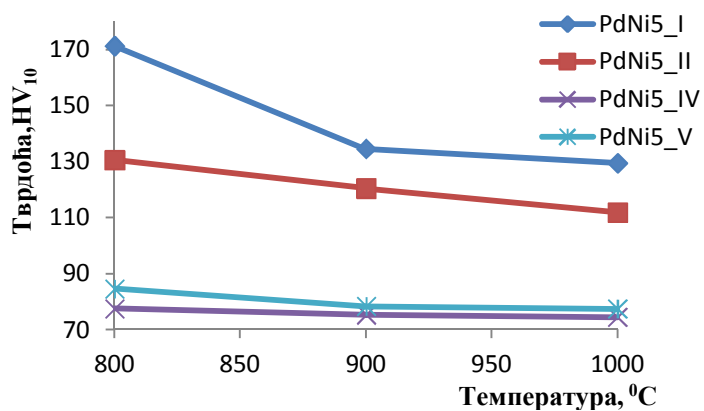
слици 6.6.а)-в).



а)



б)



в)

Слика 6.6. Зависност тврдоће легуре PdNi5 од температуре жарења при а) 30, б) 60, в) 90 минута

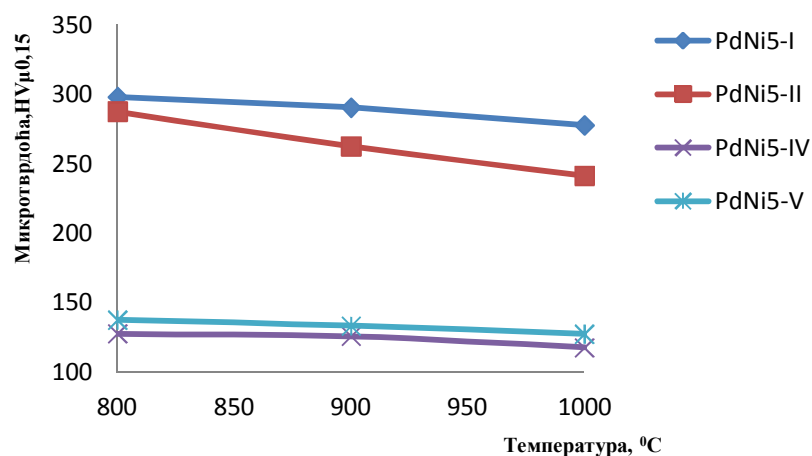
Код узорака топљених и ливених у заштитној атмосфери ђумура, у оној мери у којој се повећава количина издвојених карбида, повећава се и тврдоћа легуре. Најмању тврдоћу има α -чврсти раствор ($HV=105,1 - 105,2 \text{ N/mm}^2$) док жарење узорака PdNi5-(I-II) доводи до пораста тврдоће у односу на α -чврсти раствор. Код свих узорака топљених и ливених у атмосфери ђумура, са порастом температуре жарења долази до константног пада вредности тврдоће, те тако нпр. узорак PdNi5-II жарен на 800°C а затим каљен у води, има тврдоћу $130,5 \text{ N/mm}^2$, док жарен на 900°C има тврдоћу $120,4 \text{ N/mm}^2$, а жарен на 1000°C има тврдоћу $111,8 \text{ N/mm}^2$.

Код узорака топљених и ливених у атмосфери вакуума, тврдоћа α -чврстог раствора износила је $98,3 \text{ N/mm}^2$ (просечна вредност за узорке PdNi5-(IV-V)). Код свих узорака са порастом температуре хомогенизационог жарења не долази до битније промене у вредностима тврдоће, али је примећен тренд благог пада тврдоће као последице уклањања нехомогености у структури насталих услед неравнотежних услова очвршћавања растопа у графитним кокилама. Нпр., узорак PdNi5-IV жарен на 800°C , а затим каљен у води, има тврдоћу $77,5 \text{ N/mm}^2$, док жарен на 900°C има тврдоћу $75,3 \text{ N/mm}^2$, док жарен на 1000°C има тврдоћу $74,5 \text{ N/mm}^2$.

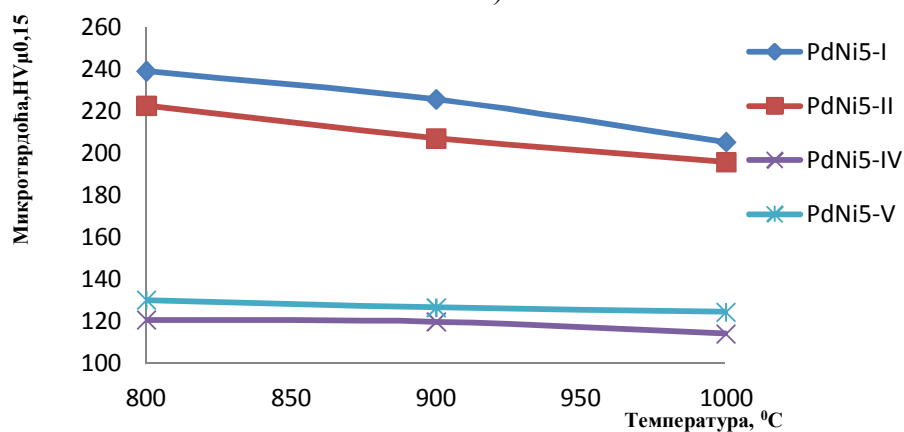
6.2.3. Резултати испитивања промене микротврдоће

Резултати промене микротврдоће узорака PdNi5 легуре са температуром хомогенизационог жарења приказани су на слици 6.7., а резултати промене микротврдоће са временом хомогенизационог жарења приказани су на слици 6.8.

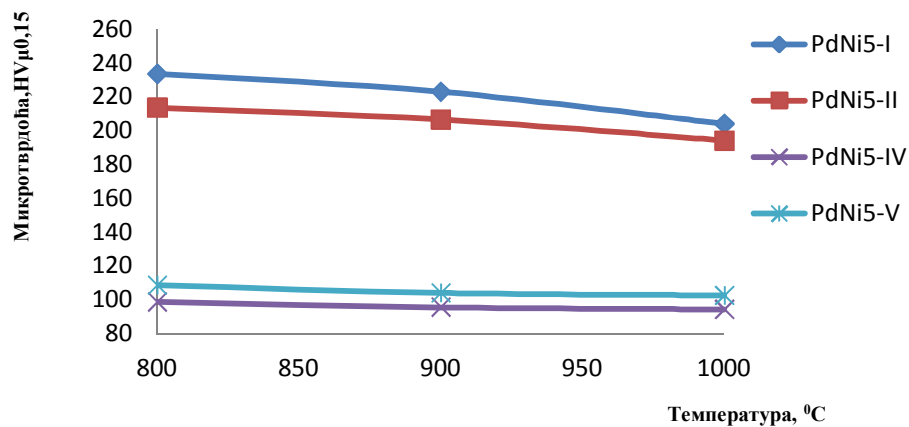
Са крива приказаних на слици 6.7. и 6.8. запажа се да сви узорци остварују пад микротврдоће у току жарења на температурама из интервала $800 - 1000^\circ\text{C}$ односно из интервала 30-90 минута као последица уклањања нехомогености у структури насталих приликом ливења.



а)

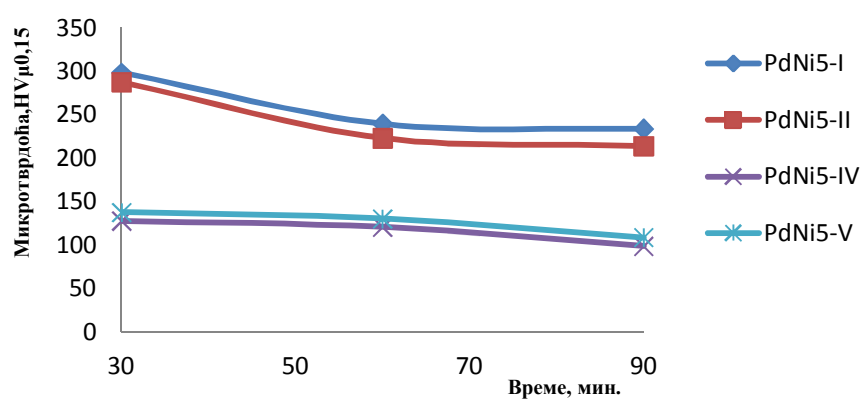


б)

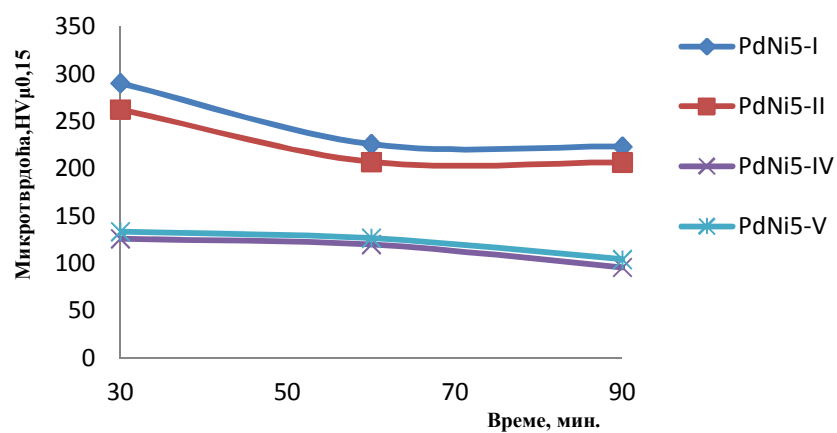


в)

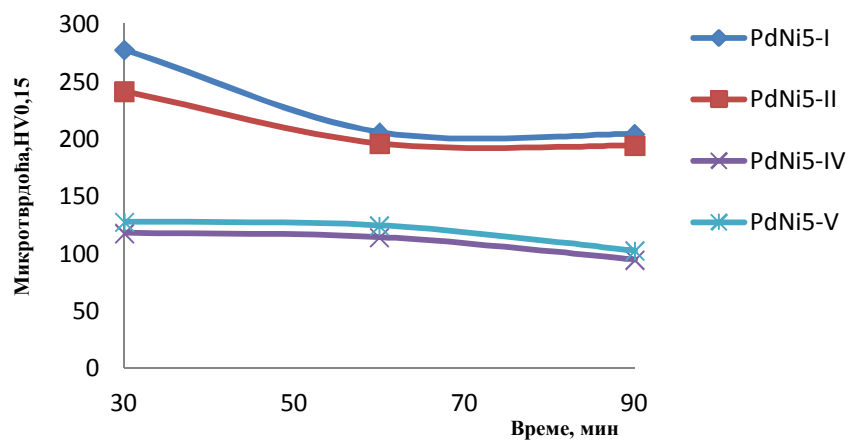
Слика 6.7. Зависност микротврдоће узорака PdNi5 легуре од температуре жарења при а) 30 минута; б) 60 минута; в) 90 минута



а)



б)

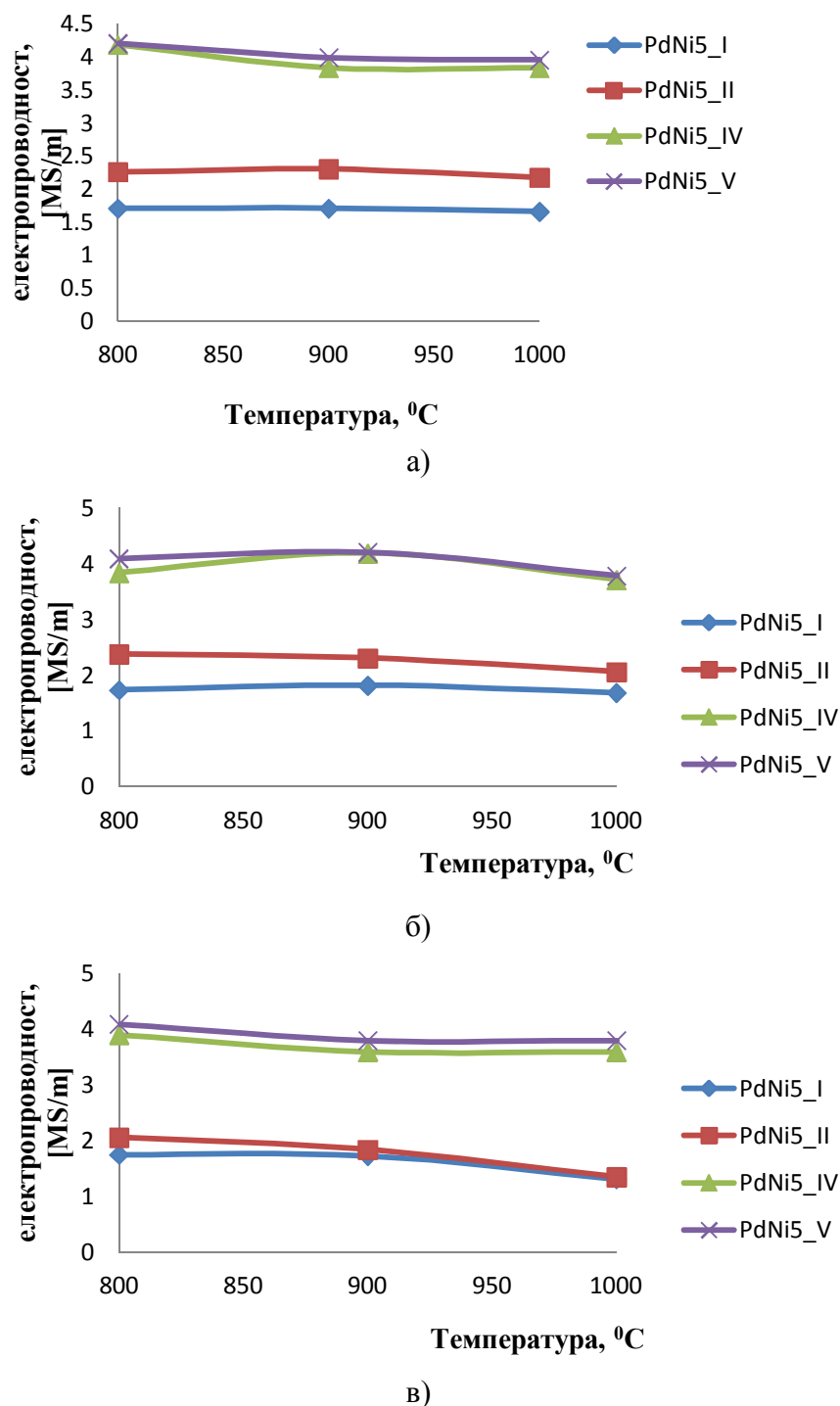


в)

Слика 6.8. Зависност микротврдоће узорака PdNi5 легуре од времена жарења на а) 800°C; б) 900°C; в) 1000°C

6.2.4. Резултати испитивања промене електропроводности

Резултати промене електропроводности узорака PdNi5 легуре са температуром хомогенизационог жарења приказани су на слици 6.9.



Слика 6.9. Зависност електропроводности узорака PdNi5 легуре од температуре жарења при а) 30 минута; б) 60 минута; в) 90 минута

Са слике 6.9. се уочава да се, као и у случају кривих за тврдоћу (слика 6.6.) и микротврдоћу (слика 6.7.), јавља пад електричне проводности у температурном интервалу 800 – 1000°C односно у интервалу 30-90 минута који настаје као резултат легирања паладијума никлом и температурне зависности покретљивости електрона. Чисти метали, те и паладијум, имају правилну кристалну решетку и стога имају мали електрични отпор (табела 3.1). Легирањем се атоми никла уграђују у решетку паладијума деформишући је, те долази до смањења покретљивости проводних електрона и пада електричне проводности. Са порастом температуре долази до интензивнијих термалних вибрација атома у кристалној решетки, али је покретљивост електрона мања услед судара проводних електрона са атомима кристалне решетки (М.Бабић, Н.Милошевић, 2011.). При нижим температурама покретљивост електрона у металима и легурама услед судара са кристалном решетком је $\mu_{at} = \frac{1}{T^5}$; док је при вишим температурама $\mu_{at} = \frac{1}{T}$; односно електрична отпорност на вишим температурама је $\rho_{at} = A * T$; А – константа материјала (Б.Белин, 1978.).

6.2.5. Резултати испитивања утицаја атмосфере топљења и ливења на подобност за пластичну прераду

У циљу даље, упоредне анализе утицаја атмосфере топљења и ливења на механичке и структурне карактеристике легуре PdNi5 приказане су макро фотографије узорка легуре PdNi5 након пластичне прераде, зависно од примењене атмосфере топљења и ливења, приказане су на сликама 6.10. и 6.11.



а)



б)

Слика 6.10. Изглед узорка легуре PdNi5 након ваљања, топљења и ливења у атмосфери хумура



Слика 6.11. Изглед узорка легуре PdNi5 након ваљања, топљења и ливења у атмосфери вакуума

На основу резултата приказаних на сликама 6.10. и 6.11. утврђено је да је пластична прерада узорака PdNi5-(I-II) немогућа, док се узорци PdNi5-(IV-V) могу пластично прерађивати ваљањем. Наиме, услед апсорбције угљеника узорци PdNi5-(I-II) након ваљања показују јаку порозност што условљава пуцање узорака по дужини ваљане жице. Присутни угљеник у растопљеном металу се при очвршћавању издваја по границама зрна те онемогућава прераду легура (G.L.Selman at all, 1970.). Узорци PdNi5-(IV-V) су показали изражену пластичност.

Општи је закључак да се топљење и ливење легуре PdNi5 која би се користила за израду катализатора-хватача, мора изводити у атмосфери вакуума.

6.3. Израда математичког модела за описивање утицаја параметара хомогенизационог жарења на тврдоћу PdNi5 легуре топљене и ливене у вакууму

6.3.1. Приказ резултата добијених мерењем тврдоће

У табели 6.6. приказани су улазни фактори X_i , њихови нивои, као и одзив система Y _(Тврдоћа (HV)) при различитој комбинацији улазних фактора.

Табела 6.6. Потпуни план експеримента за РСМ методу и одзив система

Број експ.	Кодиране вредности		Улазне величине		Одзив система Тврдоћа (HV)	
	x_1	x_2	t (min)	T($^{\circ}$ C)	PdNi5_IV	PdNi5_V
1	-1	1	30	1000	76,30	83,3
2	-1	0	30	900	77,10	84,1
3	-1	-1	30	800	79,60	86,6
4	0	1	60	1000	75,90	82,9
5	0	0	60	900	76,20	83,2
6	0	-1	60	800	79,30	86,3
7	1	1	90	1000	74,50	81,50
8	1	0	90	900	75,30	82,30
9	1	-1	90	800	77,50	84,50

Због лакшег формирања матрице плана експеримента физички фактори X_i , преводе се у бездимензионе величине на основу следећих једначина:

$$\frac{X_1}{30} - 2 = x_1 \quad 6.1.$$

$$\frac{X_2}{100} - 9 = x_2 \quad 6.2.$$

где су:

x_1, x_2 — кодиране вредности времена и температуре, респективно

X_1, X_2 — праве вредности времена и температуре, респективно

6.3.2. Статистичка обрада резултата добијених мерењем тврдоће и израда математичког модела за описивање утицаја параметара хомогенизационог жарења на тврдоћу PdNi5 легуре топљене и ливене у вакууму

Статистичком обрадом резултата добијених мерењем тврдоће приступило се изради математичког модела за описивање утицаја параметара хомогенизационог жарења (улазни фактори) на тврдоћу PdNi5 легуре након хомогенизационог жарења (одзив система). Од расположивих техника у оквиру програмског пакета SPSS Statistics за истраживање везе одзива система ($Y_{\text{тврдоћа PdNi5}}$) и више независних улазних променљивих (улазни фактори x_i) коришћена је *стандардна вишеструка регресија*. Метода одзивне површине (енг. Response surface methodology) омогућила је оптимизацију процеса жарења легуре PdNi5 (D. C. Montgomery, 2005.). Применом линеарне регресионе анализе коефицијент детерминације на полазним подацима износио је $R^2 = 0,894$. Добијена вредност коефицијента детерминације је процењена као недовољно висока за предвиђање оптималних вредности разматране излазне величине ($Y_{\text{тврдоћа PdNi5}}$), стога су у циљу добијања оптималних карактеристика за процес даље пластичне прераде, експериментални подаци фитовани полиномом другог реда сагласно једначини (3.5.). За случај два улазна фактора овај полином је облика:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad 6.3.$$

Вредности коефицијената регресије модела према једначини 6.3. су дате у табели 6.7. (колона В у одељку Нестандардизовани коефицијенти).

Коришћењем програмског пакета SPSS Statistics, као део процедуре вишеструке регресије, урађена је „дијагностика колинеарности“ улазних фактора у циљу елиминисања мултиколинеарности. Мултиколинеарност постоји када улазни фактори јако корелирају ($r \geq 0,9$) (Г.Грдић и др., 1974.). Резултати те

дијагностике приказани су у табели 6.7. у колонама Tolerance и VIF.

Табела 6.7. Вредности коефицијената регресије, користећи *Enter method*

Model	Нестандардизовани коефицијенти		Стандардизовани коефицијенти	t	Sig.	Дијагностика колинеарности	
	B	Станд. грешка	Beta			Tolerance	VIF
PdNi5_IV	Const.	76,478	0,193		431,670	0,000	
	x1	-0,950	0,106	- 0,479	-8,969	0,003	1,000
	x2	-1,617	0,106	- 0,815	-15,263	0,001	1,000
	x1 x2	-0,417	0,183	- 0,121	-2,271	0,108	1,000
	x1 x1	0,983	0,183	0,286	5,360	0,013	1,000
	x2 x2	0,075	0,130	0,031	0,578	0,604	1,000
PdNi5_V	Const.	83,478	0,193		395,472	0,000	1,000
	x1	-0,950	0,106	- 0,479	-8,969	0,003	1,000
	x2	-1,617	0,106	- 0,815	-15,263	0,001	1,000
	x1 x2	0,075	0,130	0,031	0,578	0,604	1,000
	x1x1	-0,417	0,183	- 0,121	-2,271	0,108	1,000
	x2 x2	0,983	0,183	0,286	5,360	0,013	1,000

Вредност Tolerance је показатељ процента варијације у независно променљивој који се не јавља код осталих независних променљивих. Отуда веома мале вредности указују на преклапање или дељење предвиђачке моћи независних

варијабли (Д.Манасијевић, 2011.).

За сваку независну променљиву, тј. за сваки улазни фактор, вредност Tolerance у табели 6.7. износи 1,0 што није мање од 0,1 те претпоставка о непостојању мултиколинеарности није нарушена. Тај закључак поткрепљен је и вредностима VIF (фактор повећања варијансе) који износи 1,0 што је много мање од 10. На основу резултата из табеле 6.7., може се приказати допринос свих улазних фактора у моделу што је приказано у табели 6.8.

Табела 6.8. Поређење доприноса свих независних променљивих у моделу:

	Променљива	Beta	Sig.
PdNi5_IV	x2	-0.815	0.001
	x1	-0.479	0.003
	x2x2	0.286	0.013
	x1x1	-0,121	0.108
	x1x2	0,031	0.604
PdNi5_V	x2	-0.815	0.001
	x1	-0.479	0.003
	x2x2	0.286	0.013
	x1x1	-0.121	0.108
	x1x2	0.031	0.604

Највећи коефицијент Beta (по апсолутној вредности) износи 0,815 што је вредност за променљиву x2_temp. Ова променљива појединачно највише доприноси објашњавању одзива система, када се одузме варијанса коју објашњавају све остале независне променљиве у моделу. Нешто је мањи коефицијент Beta за променљиву x1_време, дакле њен допринос је мањи. Најмању вредност коефицијента Beta има променљива x1x2 те је и њен допринос најмањи.

На основу вредности у колони Sig. за узорке PdNi5_IV и PdNi5_V може се закључити да за сваку од независних променљивих у моделу променљиве x_2 (температура), x_1 (време) и x_2^2 дају значајан јединствен допринос једначини модела, док је за променљиве x_1x_1 и x_1x_2 вредност Sig. већа од 0,05 те оне не дају јединствен значајан допринос предикцији одзива система.

На основу приказаних резултата испитивања утицаја температуре и времена хомогенизационог жарења на тврдоћу легуре PdNi5 може се закључити да оба линеарна члана имају статистички значајан утицај на формирање модела одзива Y на нивоу $p < 0,05$ приликом хомогенизационог жарења легуре PdNi5 за оба узорка. Температура има већи утицај на промену Y у односу на утицај времена трајања процеса, чиме је и потвђена хипотеза H_1 . На формирање модела одзива статистички значајан утицај (на нивоу $p < 0,05$) има и квадратни члан температуре. Квадратни члан времена трајања процеса, као и члан интеракције улазних фактора, немају статистички значајан допринос предикцији зависне променљиве. Узимајући у обзир само статистички значајне параметре, добија се математички модел којим се описује утицај улазних фактора (температуре и времена хомогенизационог жарења) на одзив система (тврдоћа легуре PdNi5 након хомогенизационог жарења):

$$\text{PdNi5_IV} \quad Y = 76,478 - 0,95x_1 - 1,617x_2 + 0,983x_2^2 \quad 6.4. a)$$

$$\text{PdNi5_V} \quad Y = 83,478 - 0,95x_1 - 1,617x_2 + 0,983x_2^2 \quad 6.4. б)$$

На основу овако дефинисаних математичких зависности одзива система од улазних променљивих, могуће је предвидети вредност одзива уколико су познате вредности улазних величина. Вредности VIF (фактора повећања варијансе) при $p < 0,05$ (Табела 6.7.), указују на задовољавајућу статистичку поузданост резултата (И. Ђурић и др., 2010.). Адекватност модела тестирана је помоћу ANOVA теста. У табели 6.9. приказани су резултати анализе варијансе (ANOVA) модела одзива_Тврдоћа(HV).

Анализа варијансе регресионе једначине, потврђује да се на нивоу значајности од 95% ($\alpha = 0,05$), применом одабране регресионе једначине може предвидети понашање тврдоће легуре PdNi5, при хомогенизационом жарењу, при промени времена и температуре жарења (Израчунато $F(69,525) >$ таблично $F(0,05; 5; 3) = 5,41$). Висока вредност F статистике (табела 6.9.) указује на то да је модел адекватан за предвиђање вредности тврдоће након процеса хомогенизационог жарења PdNi5 топљене и ливене у атмосфери вакуума.

Табела 6.9. Резултати ANOVA теста коначног модела другог реда

	Извор варијабилитета	Сума квадрата одступања	Број степени слободе	Средњи квадрат одступања	F-Тест	p-вредност/Sig./
PdNi5_IV PdNi5_V	Регресија	23.400	5	4.680	69.525	0.003 ^a
	Остатак	0.202	3	0.067		
	Укупно	23.602	8			
a. Predictors: (Constant), x2x2, x1x1, x1x2, x2_temp, x1_vreme						
b. Dependent Variable: Y_HV						

Коефицијент детерминације R^2 , који представља процену укупне варијације података објашњених према моделу, приказан је у Табели 6.10. и износи 0,991. Ово показује да је 99% варијансе у резултатима тврдоће објашњено моделом (6.4.a)-б)).

Табела 6.10. Вредновање модела

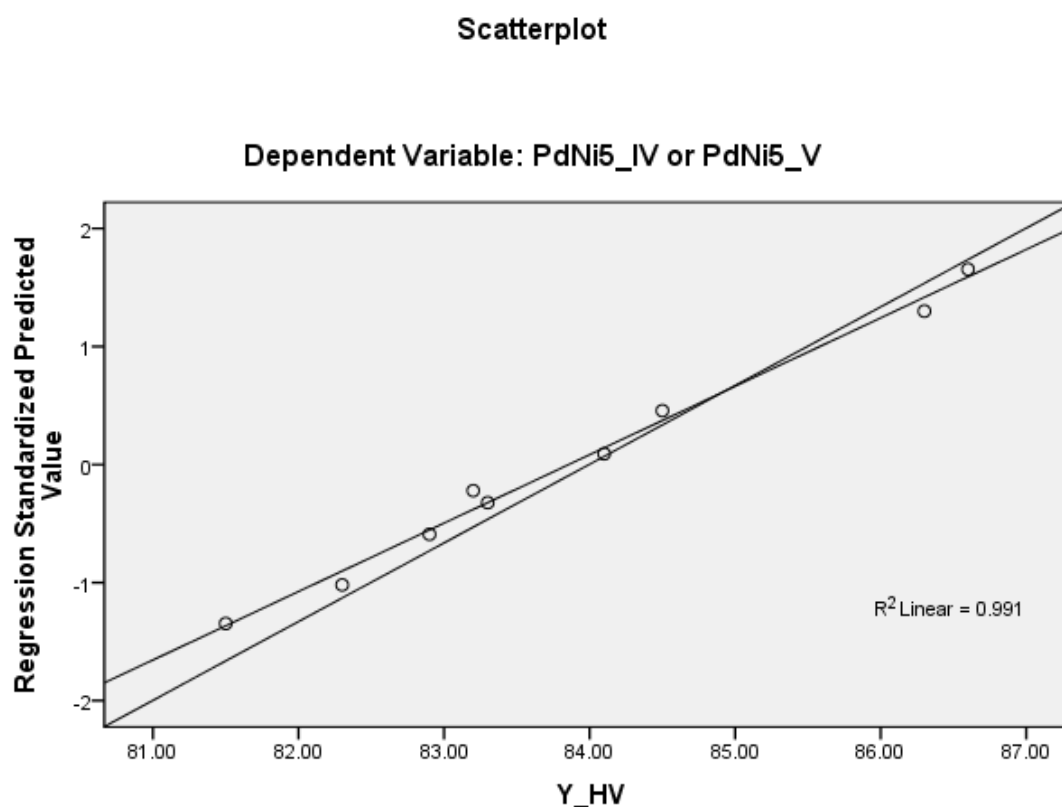
	Модел	R	R^2	Кориговано R^2	Стандардна грешка процене
PdNi5_IV PdNi5_V	1	0,996 ^a	0,991	0,977	0,25945

a. Predictors: (Constant), X1X2, X2X2, X1X1, X2_temp, X1_vreme

b. Dependent Variable: Y_HV

Коефицијент вишеструке корелације (R) представља линеарну корелацију између података добијених експерименталним путем и вредности независних променљивих предвиђених моделом. Његова висока вредност (0,996) указује на одлично поклапање изабраног полиномског модела са експерименталним подацима. Према референтној литератури (И.Михајловић и др., 2009.), полиномски модели са $R^2 > 95\%$ могу се узети као задовољавајући резултат нелинеарне вишеструке регресије. Коефицијент детерминације коначног модела са вредношћу $R^2 = 0,991$ индикује одлично слагање експерименталних и моделом предвиђених вредности.

На слици 6.12. приказан је график зависности експерименталних и моделом предвиђених вредности тврдоће, са коефицијентом детерминације $R^2=0,991$.



Слика 6.12. Зависност између вредности тврдоће израчунатих применом једначине (6.4.а,б)) и експериментално добијених вредности

Математички модел са кодираним вредностима фактора дефинисан једначином (6.4.а,б)) се преводи у модел са стварним вредностима фактора према изразима (6.1.) и (6.2.). Математички модел са стварним вредностима фактора гласи:

$$\text{PdNi5_IV} \quad Y^* = 172,473 - 0,032X_1 - 0,193X_2 + 0,983 * 10^{-4}X_2^2 \quad 6.5. \text{ а)}$$

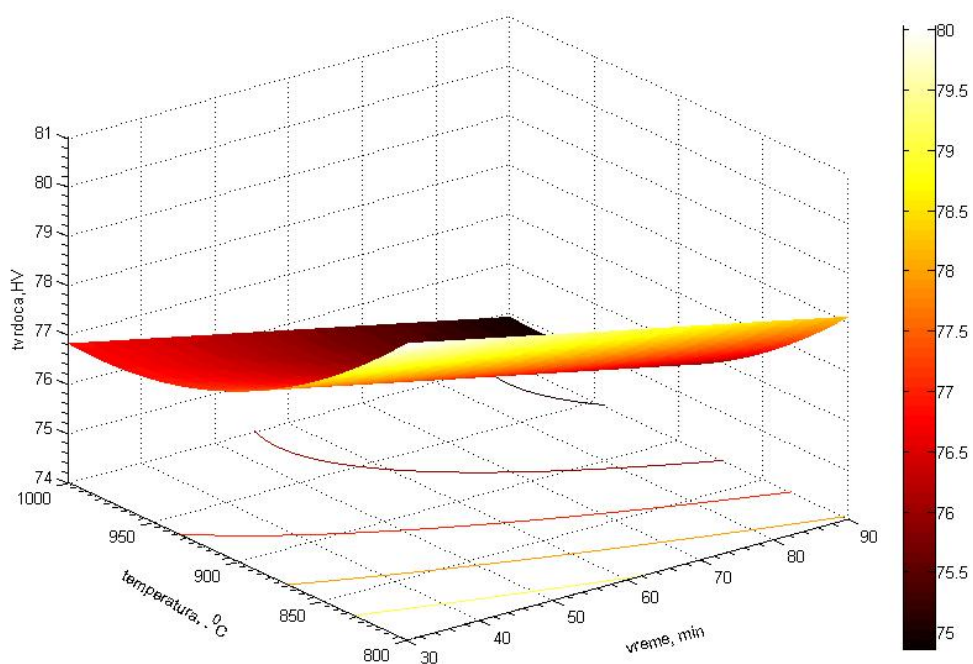
$$\text{PdNi5_V} \quad Y^* = 179,473 - 0,032X_1 - 0,193X_2 + 0,983 * 10^{-4}X_2^2 \quad 6.5. \text{ б)}$$

Избор оптималних параметара процеса хомогенизационог жарења остварена је коришћењем методе одзивне површине. Резултати оптимизације су приказани на сликама 6.13. и 6.14. Одзивна површина на слици 6.13. је дефинисана моделом (једначина 6.5.а,б) и описује утицај улазних фактора (температуре и времена хомогенизационог жарења) на одзив система (тврдоћа узорака PdNi5_IV и PdNi5_V).

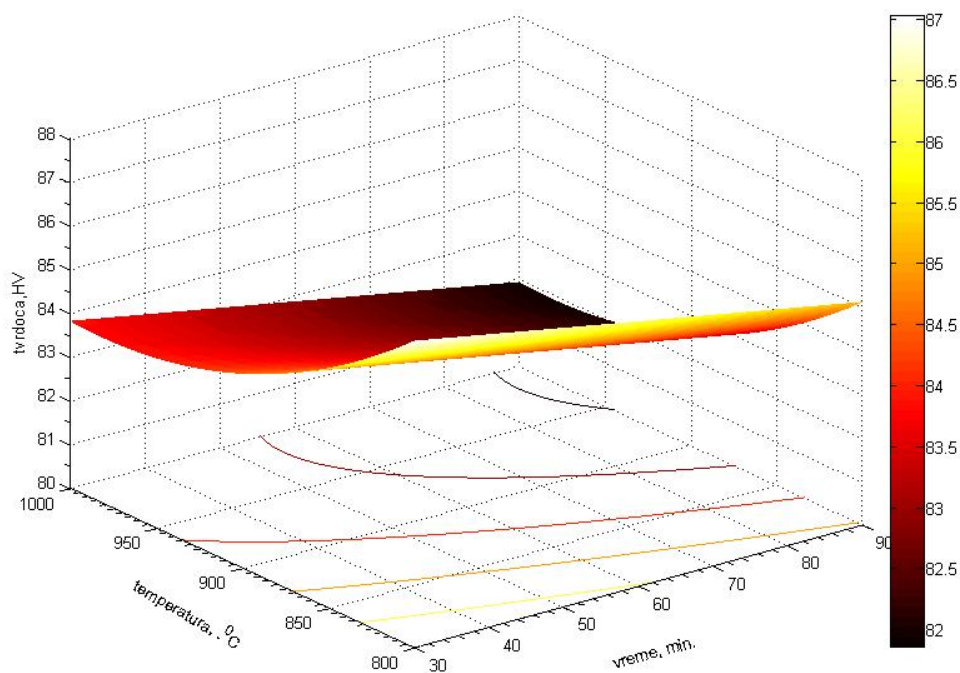
Закривљене линије на слици 6.14.а,б) представљају линије константне тврдоће у функцији температуре и времена жарења. Тренд смањивања вредности тврдоће уочен је при порасту времена одвијања процеса и температуре на којој се процес жарења одвија. На промену вредности тврдоће већи утицај има температура хомогенизационог жарења јер промене у вредностима тврдоће које су настале променом температуре хомогенизационог жарења значајније су у односу на промене настале променом времена трајања процеса хомогенизационог жарења што се види из нагиба одзивне површине.

Према спроведеним испитивањима, на бази дефинисаног модела, као оптимални параметри за даљу пластичну прераду одређене су следеће вредности утицајних фактора на процес хомогенизационог жарења:

- *температура жарења 800⁰С*
- *време жарења 30 минута.*

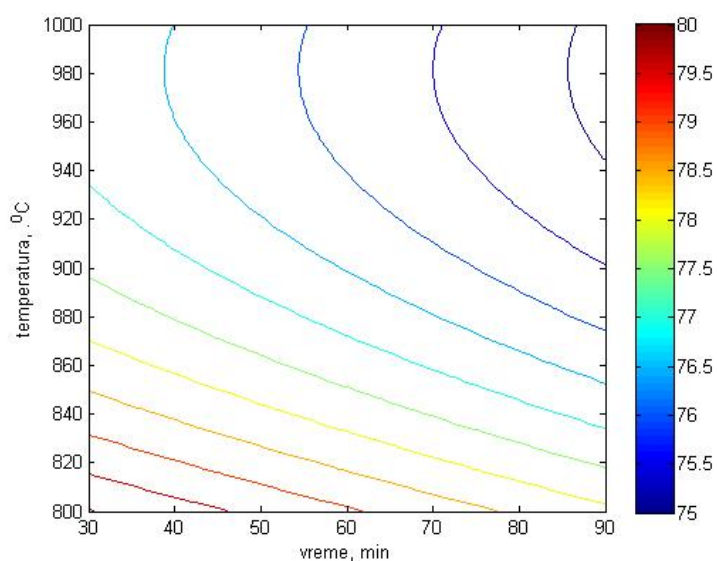


а)

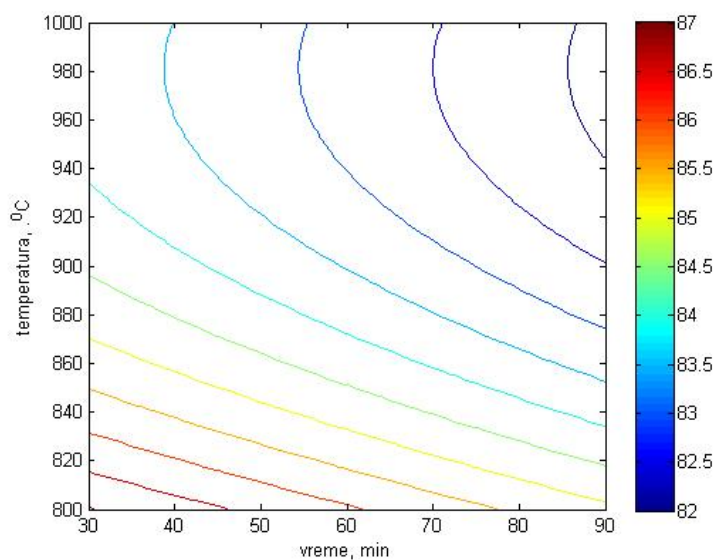


б)

Слика 6.13. Зависност тврдоће PdNi5 легуре након хомогенизационог жарења у систему температура_ време хомогенизационог жарења
а) PdNi5_IV, б) PdNi5_V



а)



б)

Слика 6.14. Контурни дијаграм утицаја температуре и времена жарења на тврдоћу PdNi5 легуре након хомогенизационог жарења а)PdNi5_IV, б)PdNi5_V

6.4. Резултати испитивања механичких и структурних карактеристика легуре PdNi5 након процеса рекристализационог жарења

У овом делу докторске дисертације испитан је утицај параметара рекристализационог жарења на механичке и структурне карактеристике легуре PdNi5 кроз мерење тврдоће, издужења и затезне чврстоће легуре PdNi5 након рекристализационог жарења у температурном опсегу 200 – 1000°C у трајању од 20, 30 и 40 минута при три степена деформације при ваљању (60,85 и 97%). Међуфазно жарење током ваљања извршено је при следећим условима: температура жарења 900°C и време жарења 15 минута. Мерење тврдоће извршено је на узорцима у облику лима дебљине 0,4 mm. Одређивање затезне чврстоће и релативног издужења (одзиви система) извршено је на универзалној машини за испитивање затезањем, притискањем и савијањем, типа „Mohr + Federhaf + Losenhansen“ – Mannheim на Техничком факултету у Бору. Пре испитивања све епрувете су исечене на дужину од 120 mm. Сва испитивања пратила је структурна карактеризација узорака оптичком микроскопијом.

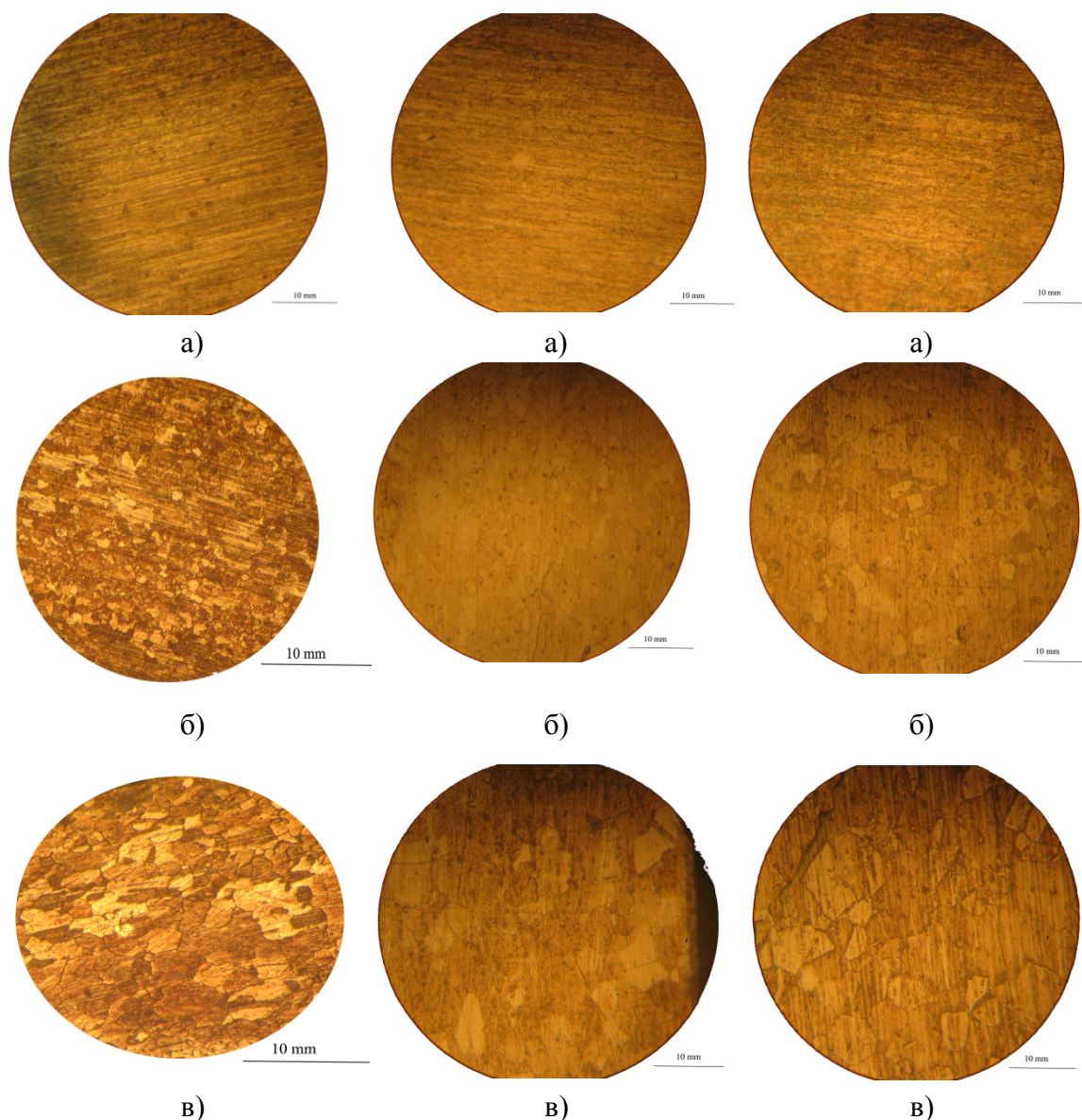
Ради утврђивања оптималних услова термо-механичког режима прераде узорака легуре PdNi5 деформисане највећим степеном деформације од 97%, за моделовање зависности посматраних одзива (тврдоћа, релативно издужење, затезна чврстоћа, граница развлачења) од улазних фактора (температура и време рекристализационог жарења) примењена је метода одзивне површине (RSM). За претраживање експерименталног простора коришћени су специјални планови названи симплекс-планови по Scheffe-у (H. Scheffe, 1963.; Ж.П.Лазих, 2004.; S. Ivanov, E. Požega, 2008.), којима се омогућава добијање сложених модела истраживаних зависности (S.O.Obam, 2006.; C. O. Nwajagu, 1995.; С. Иванов, Е.Пожега, 2008.; I.G. Zedginidze, 1971.; F. S. Novik, 1971.; D. Živković и др., 2011.; Г. Антић, 2008.). Примењен је симплекс-решеткасти план експеримента са петнаест експерименталних тачака, а за математички модел полином четвртог степена, при чему су истраживања описана у поглављу 6.4.1. омогућила селекцију улазних фактора и њихових нивоа. За сваку комбинацију нивоа фактора обављена

су по три поновљена читавања у насумичном поретку а резултати одзива система су приказани као средње вредности. Математичка обрада података добијених коришћењем симплекс методе урађена је уз помоћ специјално развијеног софтвера у програмском окружењу Delphi (Прилог А). Помоћу наведеног софтвера развијени су математички модели за описивање утицаја параметара жарења на тврдоћу легуре PdNi5. Адекватност модела одређена је на бази Студентовог критеријума у контролним тачкама.

6.4.1. Резултати испитивања структурних промена након процеса рекристализационог жарења

На сликама 6.16.-6.18. 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), док су на сликама 6.19.-6.21. приказани детаљи микроструктуре хладно деформисаних узорака различитим степенима деформације при ваљању (60,85 и 97%).

На основу резултата металографске анализе приказаних на сликама 6.16.-6.18. може се закључити да се до температуре жарења од 500°C задржава усмерена структура деформације код свих узорака (слике 6.16.а)-6.18.а)). У односу на структуру хладно деформисаних узорака PdNi5 легуре (слике 6.19.-6.21.) не може да се уочи никаква промена у структури. Облик и величина зрна одговарају стању после окончања пластичне деформације а такође оријентација решетки појединачних зрна остаје у основи задржана (М. Јовановић и др., 2003.). Повећањем температуре жарења на 700°C издужена зрна су ишчезла и образовала су се нова полигонална зрна (слика 6.16.б)-6.18.б)). Ово је карактеристичан знак рекристализације. Повећање температуре жарења на 900°C условљава даљи раст зрна (слика 6.16. в)-6.18.в)).



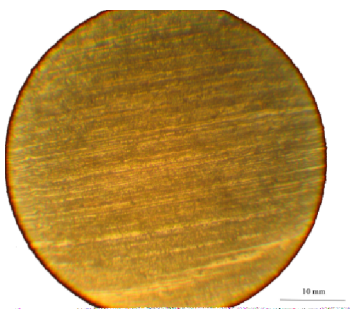
в)
Слика 6.16.
*Микроструктура узорка
97% хладно ваљане
PdNi5 легуре, жарене 30
минута на:
а) 500⁰С, б) 700⁰С, в)
900⁰С*

в)
Слика 6.17.
*Микроструктура
узорка 85% хладно
ваљане PdNi5 легуре,
жарене 30 минута
на:
а) 500⁰С, б) 700⁰С, в)
900⁰С*

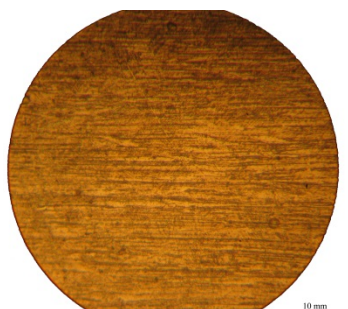
в)
Слика 6.18.
*Микроструктура
узорка 60% хладно
ваљане PdNi5 легуре,
жарене 30 минута
на:
а) 500⁰С, б) 700⁰С, в)
900⁰С*

При свим степенима деформације, са повећањем температуре, долази до пораста зрна. Овај пораст зрна је резултат повећане покретљивости атома. Наиме, на вишим температурама долази до лакшег сједињавања суседних зрна, што доводи до повећања димензија рекристалисаних зрна.

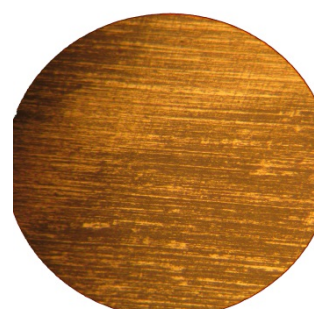
Степен хладне пластичне деформације утиче на величину зрна након жарења. Зрно које настаје при рекристализацији је утолико ситније уколико је био већи степен деформације (слика 6.16.б)- 6.18.б)) јер ће деформисани метал, тј. метал у чијој кристалној структури има поремећаја, тежити то више рекристализованом стању, тј. таквом у коме нема поремећаја (Шуман, 1989.) што је више поремећаја било. При малом степену деформације у легури настаје само мали број јако деформисаних зрна која при жарењу неометано расту и услед тога достижу знатну величину. Овако настало крупно зрно доводи до појаве кртости легура. У јако деформисаној легури, напротив, број деформисаних области решетке је далеко већи и услед тога се ствара велики број клица из којих расту зрна. Она се узајамно ометају при порасту пошто су близу једна другима. Услед тога настаје ситнозрна структура рекристализације. Настали кристали имају исти састав и исти тип кристалне решетке као основна деформисана структура из које су се појавили.



Слика 6.19.
*Микроструктура узорка
97% хладно ваљане PdNi5
легуре*



Слика 6.20.
*Микроструктура
узорка 85% хладно
ваљане PdNi5 легуре*



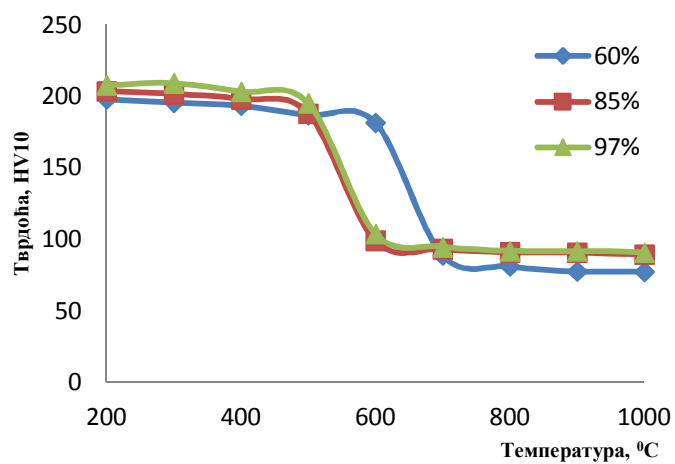
Слика 6.21.
*Микроструктура узорка
60% хладно ваљане
PdNi5 легуре*

6.4.2. Резултати испитивања промене тврдоће након рекристализационог жарења

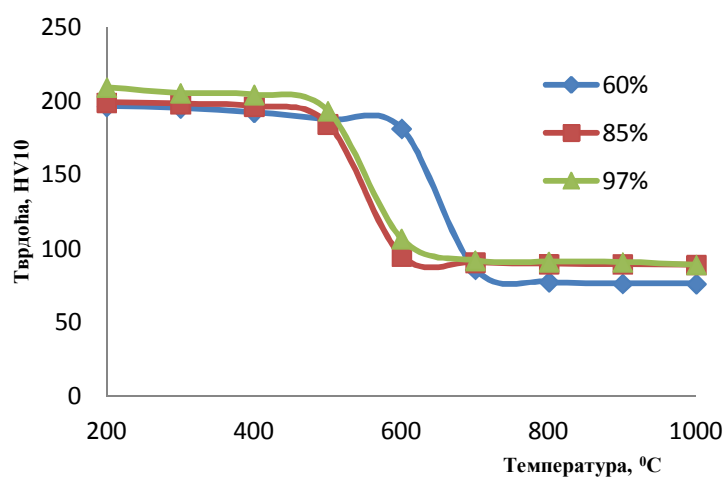
На слици 6.22. приказана је промена тврдоће PdNi5 легуре после хладног ваљања различитим степенима деформације у зависности од температуре и времена жарења.

Са приказаних резултата на слици 6.22., уочава се да до температуре од 400°C тврдоћа се практично не мења, али долази до уклањања унутрашњих напона. Структурних промена нема, што је регистровано металографским испитивањима (слике 6.16.а), 6.17.а) и 6.18.а)). У температурном интервалу од 400 – 500°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°C. У овом температурном интервалу, поред уклањања унутрашњих напона, долази и до опоравка кристалне структуре путем одстрањивања мањих грешака у кристалној решетци услед повећане брзине дифузије атома.

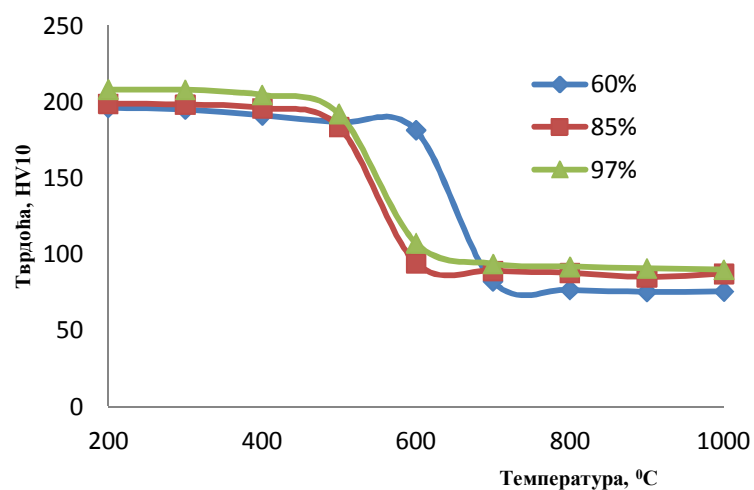
На 500°C ($\varepsilon = (85; 97)\%$) односно на 600°C ($\varepsilon = 60\%$) тврдоћа скоковито опада, што говори да је настала текстурна промена, тј. настала је нова структура. Новонастала структура, у процесу примарне рекристализације, је полигонална и са ненапрегнутим зрнима. Карактер промене механичких особина у овом температурном интервалу узрокован је смањивањем густине дислокација и уклањањем граница субзрна. Даље повећање температуре жарења изнад температуре рекристализације доводи до постепеног, али сасвим малог, опадања тврдоће, услед пораста величине зрна, што је знак секундарне рекристализације (слика 6.16.в), 6.17.в), 6.18.в)). Вредности тврдоће након рекристализационог жарења расту са порастом степена претходне хладне пластичне деформације.



а)



б)

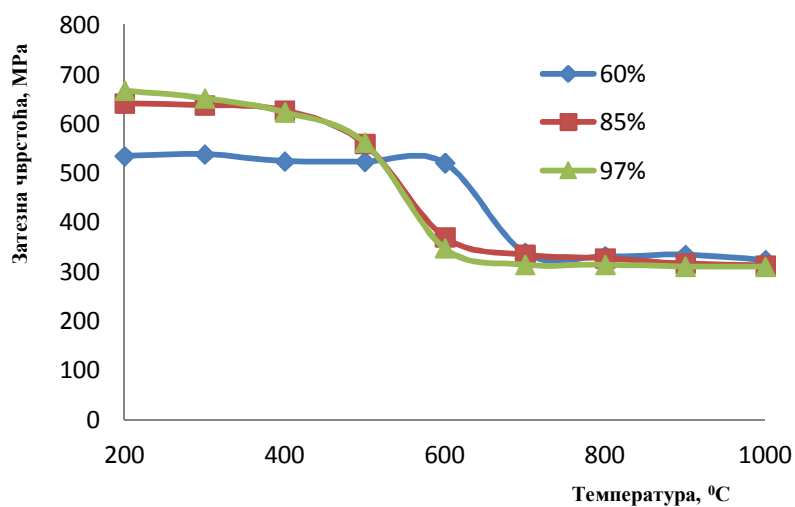


в)

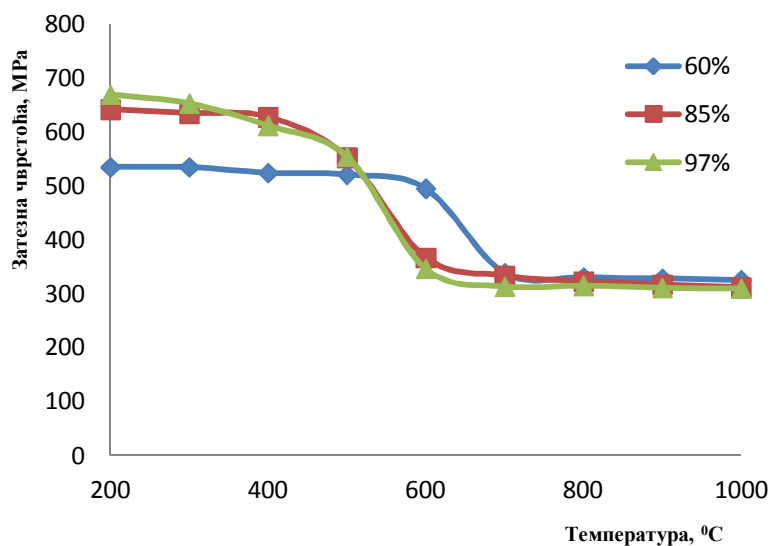
Слика 6.22. Зависност тврдоће PdNi5 легуре од степена деформације, температуре и времена жарања:
а) 20 минута; б) 30 минута; в) 40 минута

6.4.3. Резултати испитивања промене затезне чврстоће након рекристализационог жарења

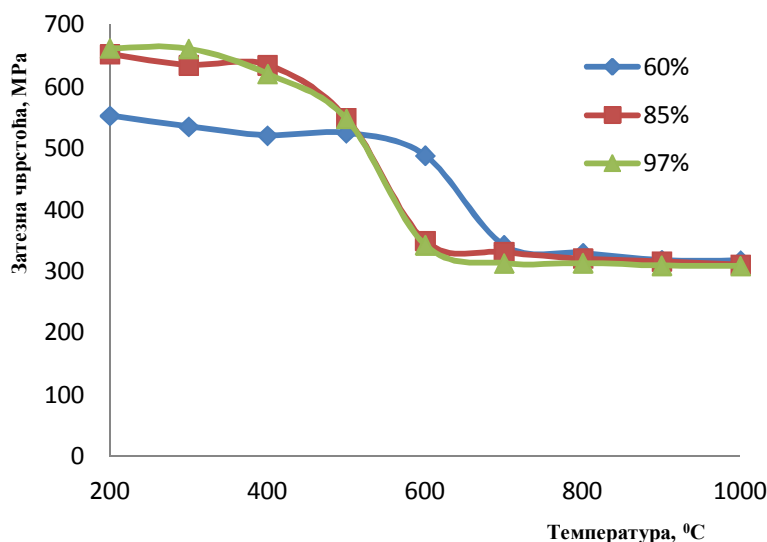
На слици 6.23. приказана је промена затезне чврстоће PdNi5 легуре, респективно, после хладног ваљања различитим степенима деформације у зависности од температуре и времена жарења.



а)



б)



в)

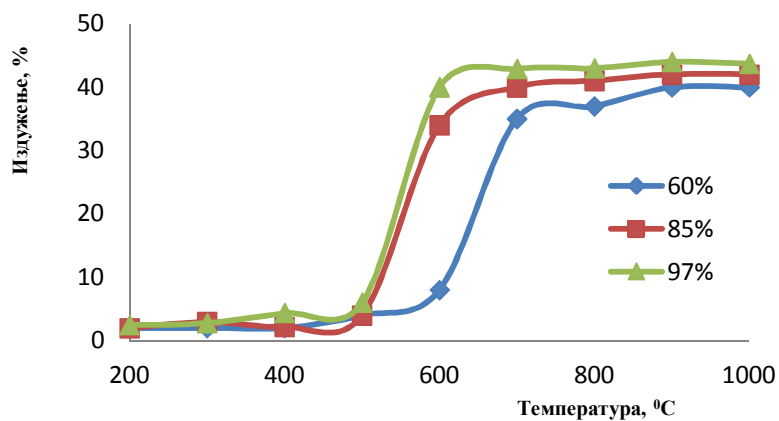
Слика 6.23. Зависност затезне чврстоће PdNi5 легуре од степена деформације, температуре и времена жарења: а) 20 минута; б) 30 минута; в) 40 минута

Са приказаних резултата испитивања уочава се да се 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 се практично не мења, док у температурном интервалу 400 – 500°C долази до благог опадања у вредностима R_m . 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°C) односно (600 – 700°C) и последица је напредовања процеса рекристализације и формирања нове, недеформисане структуре, што је и регистровано металографским испитивањем (слике 6.16.-6.18.). 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.

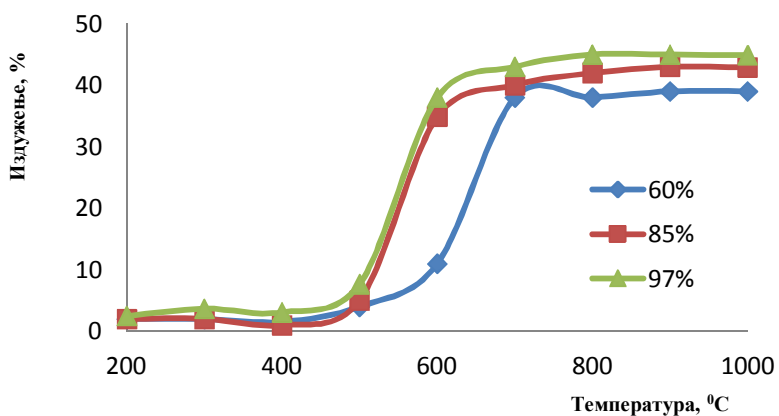
6.4.4. Резултати испитивања промене релативног издужења након рекристализационог жарења

На слици 6.24. приказана је промена релативног издужења PdNi5 легуре после хладног ваљања различитим степенима деформације у зависности од температуре и времена жарења. 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°C долази до благог пораста у вредностима релативног издужења. На 500°C долази до наглог пораста вредности релативног издужења код узорка 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 понашања затезне чврстоће важе и за опис промена релативног издужења.

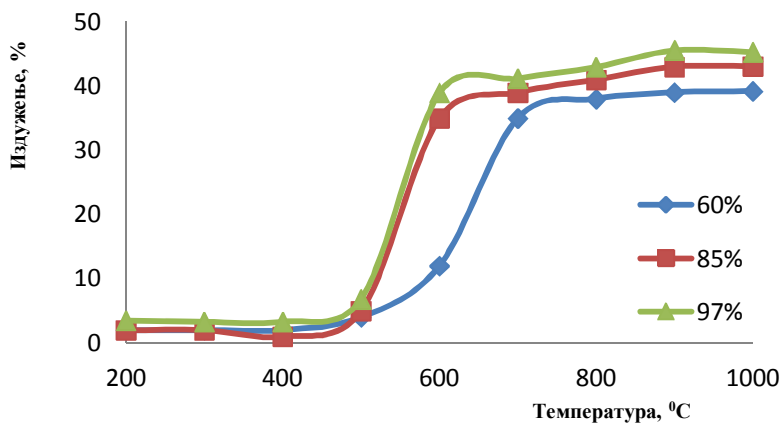
Температура почетка рекристализације са повећањем степена претходне хладне деформације, се помера ка нижим вредностима. Наиме, повећање степена деформације доводи до повећања укупне густине дислокација у деформисаном узорку те се тиме повећава покретачка сила и повећава број места на којима нуклеирају рекристалисана зрна, што генерално води ка снижењу температуре рекристализације.



а)



б)



в)

Слика 6.24. Зависност релативног издужења PdNi5 легуре од степена деформације, температуре и времена жарења:

а) 20 минута; б) 30 минута; в) 40 минута

Са приказаних резултата испитивања може се закључити да напредовање процеса рекристализације условљава пад тврдоће, затезне чврстоће и пораст вредности релативног издужења код свих узорака, што је у складу са очекиваним (С.С. Горелик, 1978; Б. Трумић и др., 2010.). Ово је последица смањивања концентрације и прерасподеле грешака у кристалној решетци.

6.5. Израда математичког модела за описивање утицаја параметара рекристализационог жарења на тврдоћу PdNi5 легуре топљене и ливене у вакууму

6.5.1. Приказ резултата добијених мерењем механичких карактеристика

У табели 6.11. приказана је матрица симплекс плана експеримента са 15 експерименталних тачака, режими термичке обраде и резултати експеримента.

Табела 6.11. Матрица плана експеримента, режими термичке обраде и резултати експеримента

Редни број експеримента	Кодиране вредности фактора			Режими рекристализационог жарења		Средње вредности механичких особина			
	x ₁	x ₂	x ₃	t (°C)	τ (min)	HV	Rm (MPa)	Rp _{0.2} (MPa)	A, %
1	1	0	0	750	20	120.33	306	120	34
2	0	1	0	750	40	113	304	134	48
3	0	0	1	950	30	87.33	296	132	45
4	0.5	0.5	0	750	30	89.57	306	130	47
5	0.5	0	0.5	850	25	118.33	296	137	45
6	0	0.5	0.5	850	35	99.6	298	130	46
7	0.75	0.25	0	750	25	119	314	142	45
8	0.25	0.75	0	750	35	113	314	145	39
9	0.75	0	0.25	800	22.5	120.67	308	149	42
10	0.25	0	0.75	900	27.5	113.67	303	128	38
11	0	0.75	0.25	800	37.5	106	303	145	39
12	0	0.25	0.75	900	32.5	87.3	314	142	45
13	0.5	0.25	0.25	800	27.5	117.33	314	142	45
14	0.25	0.5	0.25	800	32.5	108.37	305	145	43
15	0.25	0.25	0.5	850	30	100.33	314	132	47
K ₁	0.16	0.15	0.69	887.5	30	97	298	131	47
K ₂	0.459	0.166	0.375	825	27.5	117	304	134	48

6.5.2. Статистичка обрада резултата утицаја параметара рекристализационог жарења на механичке карактеристике легуре PdNi5

Статистичком обрадом резултата добијених мерењем тврдоће, затезне чврстоће, издужења и границе развлачења $Rp_{0,2}$, приступило се изради математичких модела за описивање утицаја параметара рекристализационог жарења (улазни фактори) на механичке карактеристике PdNi5 легуре након рекристализационог жарења (одзиви система). Анализом експерименталних резултата коришћењем специјално развијеног софтвера у програмском окружењу Delphi, зависност одзива система ($HV, Rm, Rp_{0,2}, A$) од улазних фактора (температура и време жарења) се може приказати у облику (6.6.-6.9.):

$$\begin{aligned}
 Y_{HV} = & 120,33x_1 + 113x_2 + 87,33x_3 - 14,66x_1x_2 + 58x_1x_3 - 2,26x_2x_3 + \\
 & 12,453x_1x_2(x_1 - x_2) - 50,667x_1x_3(x_1 - x_3) + 31,28x_2x_3(x_2 - x_3) + \\
 & 44,453x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + 52,587x_1x_3(x_1 - x_3)^2 - 65,947x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + \\
 & 541,52x_1^2x_2x_3 + 1,653x_1x_2^2x_3 - 797,68x_1x_2x_3^2
 \end{aligned} \tag{6.6.}$$

$$\begin{aligned}
 Y_{Rm} = & 306x_1 + 304x_2 + 296x_3 + 4x_1x_2 - 20x_1x_3 - 8x_2x_3 - 5,33x_1x_2(x_1 - x_2) - \\
 & 80x_2x_3(x_2 - x_3) + 176x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + 176x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + 213,33x_2x_3 \\
 & (x_2 - x_3)^2 + 576x_1^2x_2x_3 - 368x_1x_2^2x_3 + 613,33x_1x_2x_3^2
 \end{aligned} \tag{6.7.}$$

$$\begin{aligned}
 Y_A = & 34x_1 + 48x_2 + 45x_3 + 24x_1x_2 + 22x_1x_3 - 2x_2x_3 + 69,33x_1x_2(x_1 - x_2) + \\
 & 50,667x_2x_3(x_2 - x_3) - 40x_1x_3(x_1 - x_3) - 74,667x_1x_2(x_1 - x_2)^2 - 77,33x_1x_3 \\
 & (x_1 - x_3)^2 - 88x_2x_3(x_2 - x_3)^2 - 376x_1^2x_2x_3 + 40x_1x_2^2x_3 + 272x_1x_2x_3^2
 \end{aligned} \tag{6.8.}$$

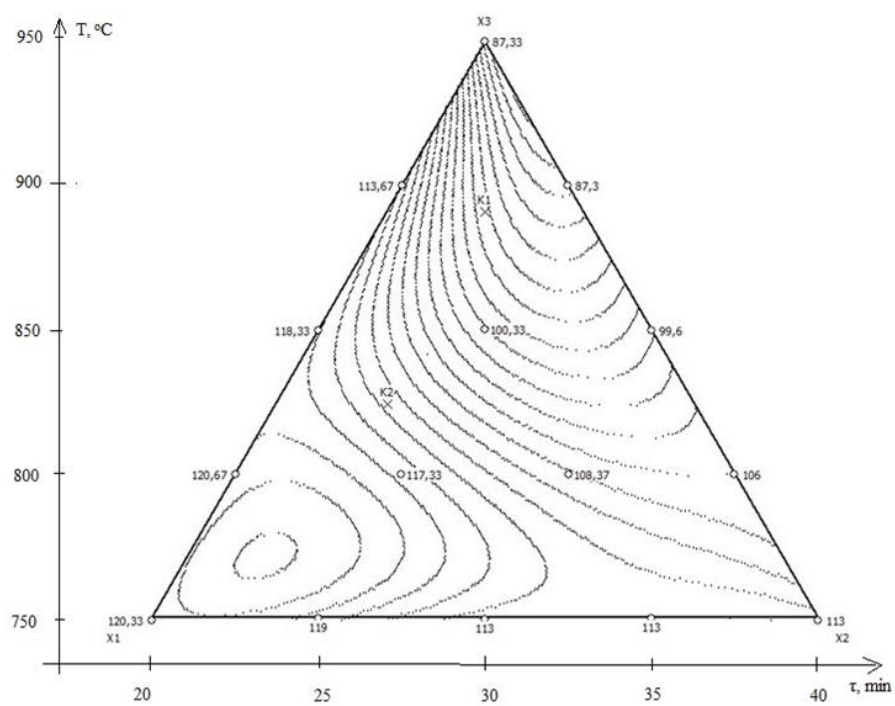
$$\begin{aligned}
Y_{Rp0,2} = & 120x_1 + 134x_2 + 132x_3 + 12x_1x_2 + 44x_1x_3 - 12x_2x_3 + 18,7x_1x_2 \\
& (x_1 - x_2) + 10,67x_2x_3(x_2 - x_3) + 144x_1x_3(x_1 - x_3) + 298,67x_1x_2(x_1 - x_2)^2 \\
& + 90,67x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + 272x_2x_3(x_2 - x_3)^2 - 141,33x_1^2x_2x_3 + 744x_1x_2^2x_3 \\
& - 317,33x_1x_2x_3^2
\end{aligned} \tag{6.9}$$

За проверу адекватности изабраних модела користе се контролне тачке K_1 (0,15; 0,15; 0,7) и K_2 (0,459; 0,166; 0,375) где су обављена додатна испитивања при следећим експерименталним условима $T_1 = 887,5^0\text{C}$, $\tau_1 = 30$ и $T_2 = 825^0\text{C}$, $\tau_2 = 27,5$ мин. Анализа је показала адекватност модела четвртог степена за све праћене механичке карактеристике по Студентовом t-критеријуму за коефицијент веродостојности 0,995 и 14 степени слободе у контролним тачкама

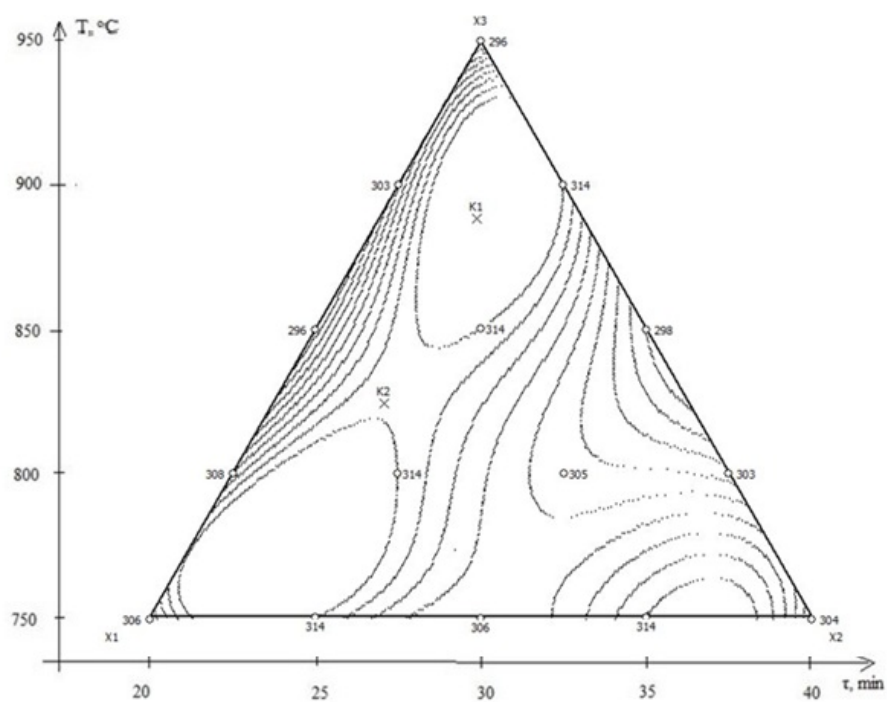
$$\begin{aligned}
(t_k(\text{за } K_{1_1,33}; \text{за } K_{2_2,491}) &< t_{kr}(0,995; 14)_{2,98})_{HV} \\
(t_k(\text{за } K_{1_1,38}; \text{за } K_{2_2,483}) &< t_{kr}(0,995; 14)_{2,98})_{Rm} \\
(t_k(\text{за } K_{1_1,56}; \text{за } K_{2_2,391}) &< t_{kr}(0,995; 14)_{2,98})_A \\
(t_k(\text{за } K_{1_0,369}; \text{за } K_{2_0,449}) &< t_{kr}(0,995; 14)_{2,98})_{Rp0,2}
\end{aligned}$$

На основу ових провера може се са вероватноћом од 99,5% тврдити да су усвојени математички модели адекватани и да су параметри модела значајни за изабрани режим термичке обраде.

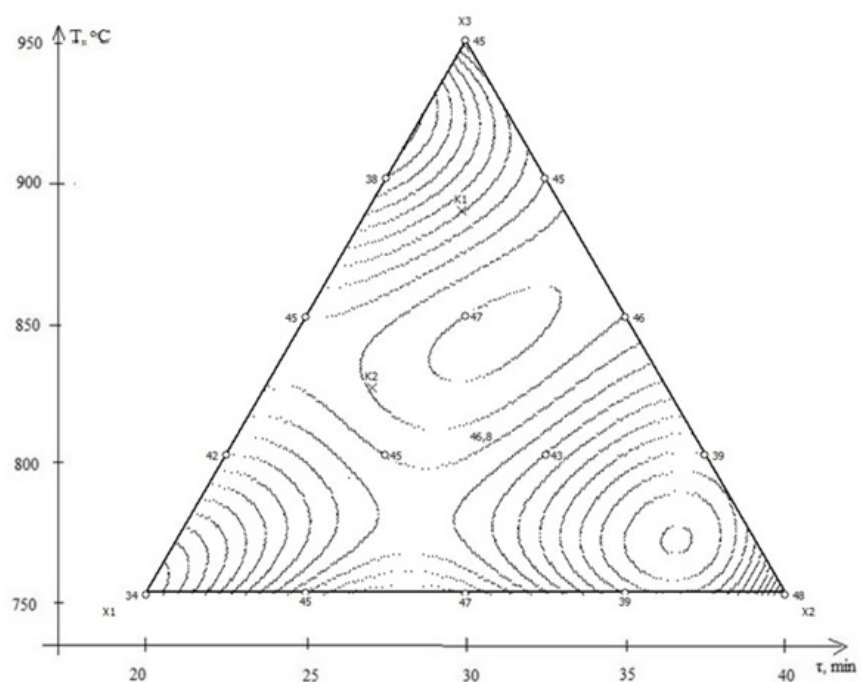
Коришћењем једначина (6.6.-6.9.) и специјално развијеног софтвера у окружењу Delphi, конструисани су дијаграми изо-линија нивоа $Y_i = f(x_1, x_2, x_3)$, $i = HV, Rm, Rp_{0,2}, A$. Изо-линије представљају скуп тачака температуре и времена које дају исте вредности параметара оптимизације. У координатном систему температура-време жарења системи линија истог нивоа одражавају законитост промене механичких особина испитиване легуре у зависности од услова термичке обраде након ваљања (6.20.а)-г)).



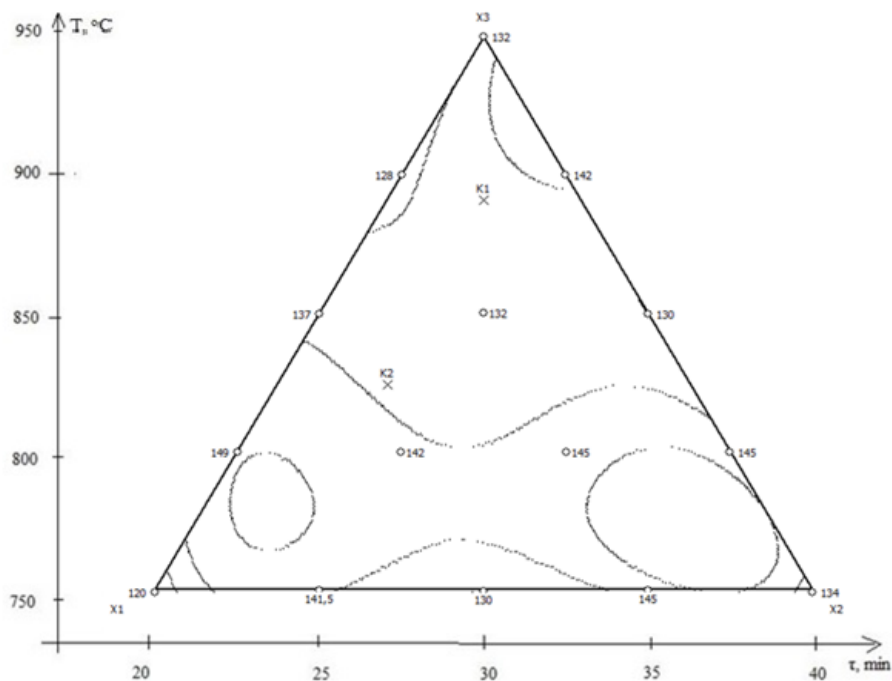
а)



б)



в)



г)

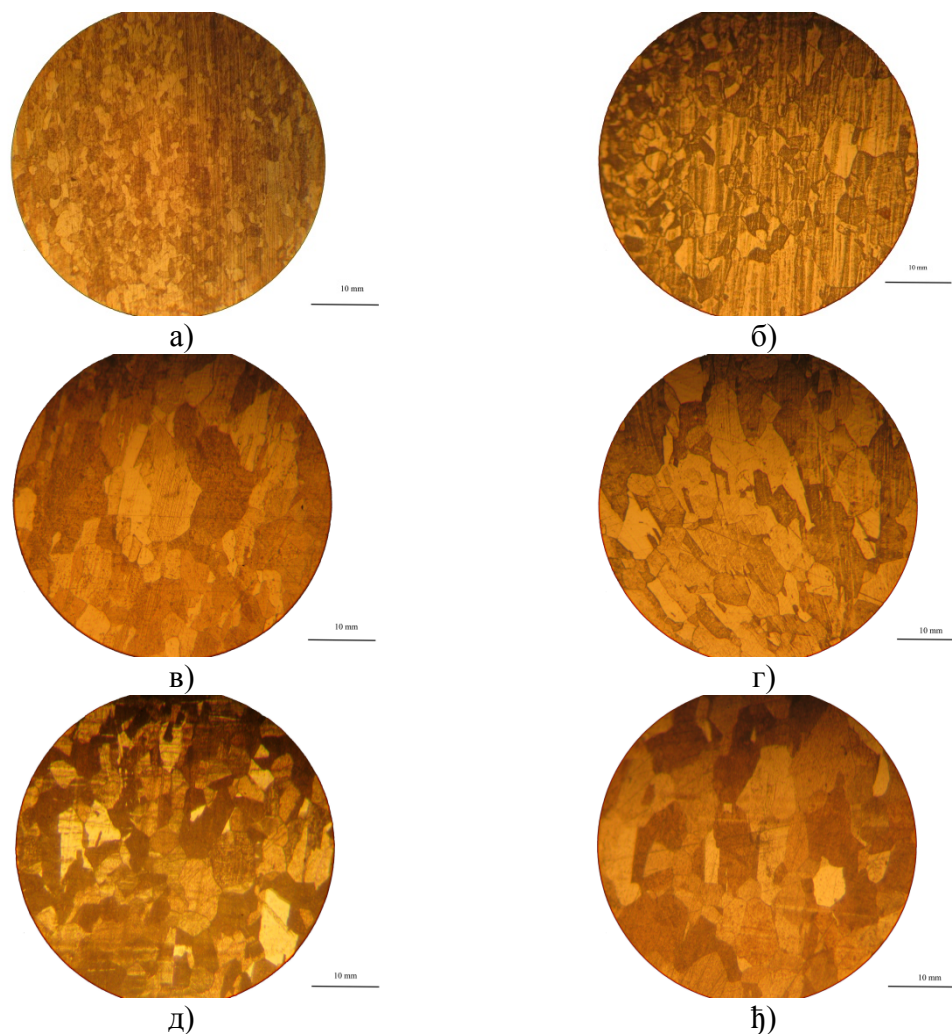
Слика 6.20. Зависност механичких особина термички третиране легуре PdNi5, при константном степењу деформације од 97%, у функцији времена и температуре жарења (x – експериментална тачка; o – рачунска тачка; K – контролна тачка):

- а) симплекс троугао промене тврдоће (HV); б) симплекс троугао промене затезне чврстоће (R_m); в) симплекс троугао промене издужења (A); г) симплекс троугао промене границе развлачења ($R_{p0.2}$).

Резултати математичке обраде потврђују да постоји строга зависност промене механичких особина (HV , R_m , A , $R_{p0,2}$) легуре $PdNi5$ при константном степену деформације од 97%, од температуре и времена жарења, дефинисана регресионим полиномом четвртог степена према једначинама (6.6.-6.9.). Анализа резултата истраживања показала је да легура жарена на $900^{\circ}C$ током 30 минута има задовољавајуће вредности тврдоће ($HV = 89,94$), затезне чврстоће ($R_m = 308 MPa$), границе развлачења ($R_{p0,2} = 134 MPa$) при максималном релативном издужењу ($A = 49\%$), што је кључни фактор у примени паладијумских катализатора у „хватању“ платинских метала у процесу катализе на високим температурама.

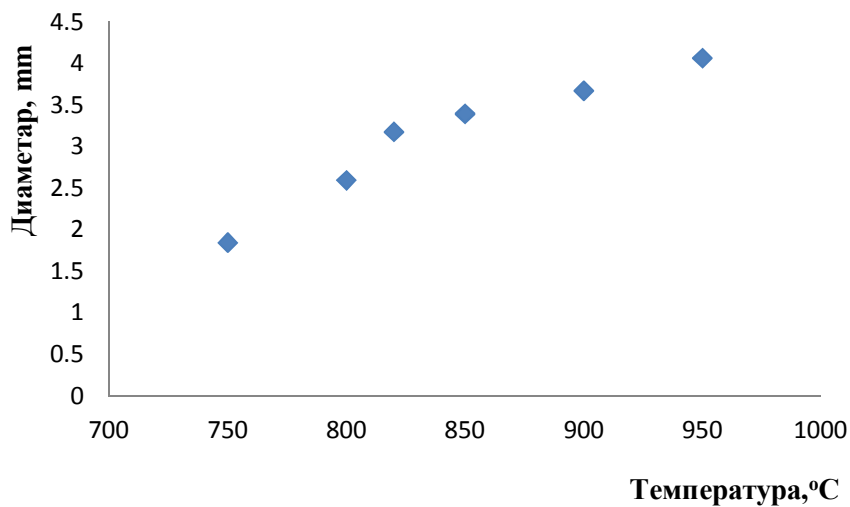
На слици 6.21. приказани су детаљи микроструктурних промена до којих долази при загревању легуре $PdNi5$ хладно ваљане степеном деформације од 97% у зависности од температуре жарења при константном времену од 30 минута.

Металографским прегледом установљено је да узорци жице показују рекристалисану структуру карактеристичну за пластично деформисану, а затим жарену легуру. На основу резултата приказаних на слици 6.21.а) запажа се потпуно рекристалисана структура са полиедарским зрнима. Повећање температуре жарења доводи до раста зрна, слике 6.21.б)-ђ).



Слика 6.21. Структурне промене при одгревању 97%-но хладно ваљане легуре PdNi5 при константном времену жарења (30 минута)
а) 750°C ; б) 800°C ; в) 820°C ; г) 850°C ; ж) 900°C

Величина рекристализационог зрна зависи од температуре жарења, и по правилу, што је виша температура жарења то је и крупније рекристалисано зрно, при истом степену деформације (Б.Перовић, 1997.), што је и потврђено приказаним резултатима (слика 6.22.).



Слика 6.22. Промена величине рекристалисаног зрна са температуром за $\tau = \text{const.}$

На основу анализе добијених резултата утврђено је да се метода Симплекс решетке може успешно применити код избора оптималног режима термичке обраде. Према спроведеним испитивањима, на бази дефинисаног модела, а и сагледавајући и економске уз технолошке разлоге, као оптимални параметри за процес рекристализационог жарења одређене су следеће вредности утицајних фактора на процес:

- температура жарења 900°C
- време жарења 30 минута.

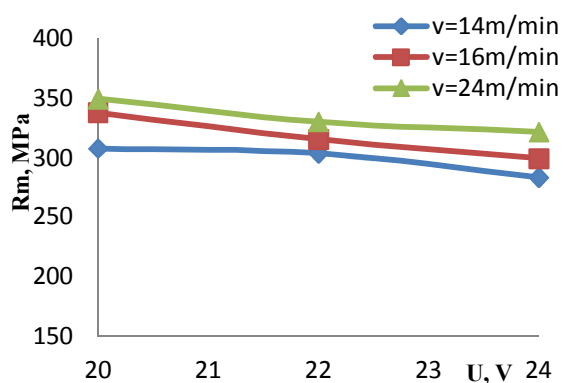
6.6. Резултати испитивања механичких карактеристика легуре PdNi5 након процеса електроотпорног жарења

У овом делу докторске дисертације представљени су резултати испитивања утицаја параметара електроотпорног жарења, напона (опсег 18 – 36V) и брзине жарења (опсег 16 – 24m/min) на механичке карактеристике легуре PdNi5. Након жарења одређена је затезна чврстоћа и релативно издужење за три различите димензије узорака легуре PdNi5 ($\varnothing 0,15mm$; $\varnothing 0,111mm$; $\varnothing 0,08mm$).

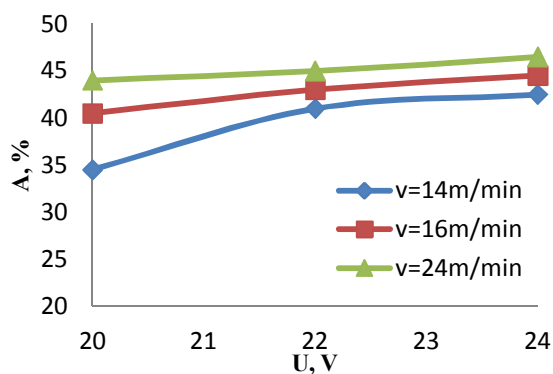
Избор параметара електроотпорног жарења базиран је на дугогодишњем искуству у преради платине и њених легура електроотпорним жарењем. Испитивања механичких карактеристика обухватила су мерење затезне чврстоће и релативног издужења на кидалици Otto Wolpert до 100kg, на опсегу од 5kg, у Компанији „Слобода“ у Чачку.

6.6.1. Резултати испитивања промене затезне чврстоће и издужења легуре PdNi5 након процеса електроотпорног жарења

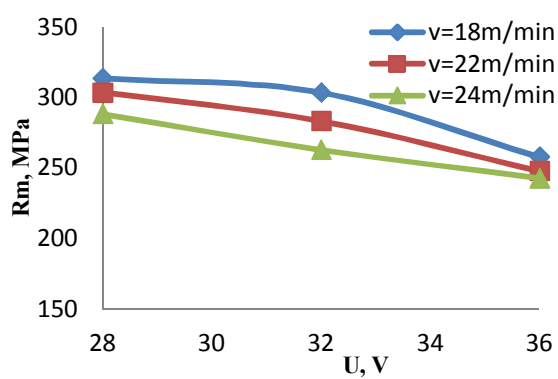
На сликама 6.23. и 6.24. приказана је промена затезне чврстоће и издужења узорака легуре PdNi5 жица различитог пречника након извлачења, у зависности од напона и брзине електроотпорног жарења.



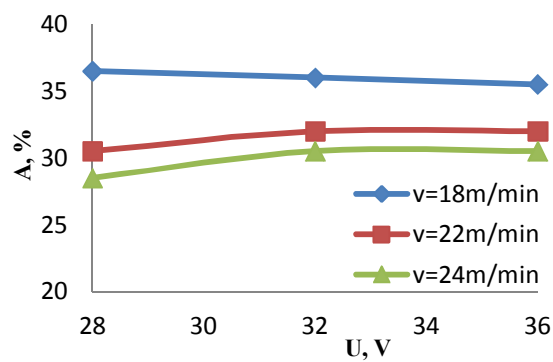
а)



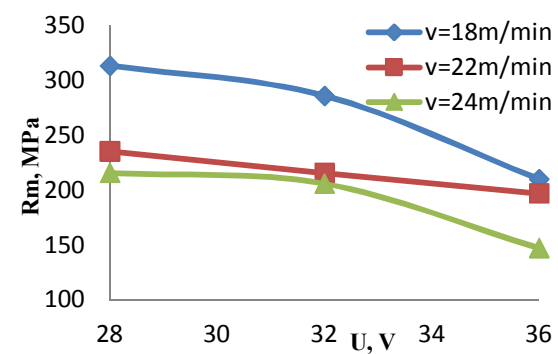
а)



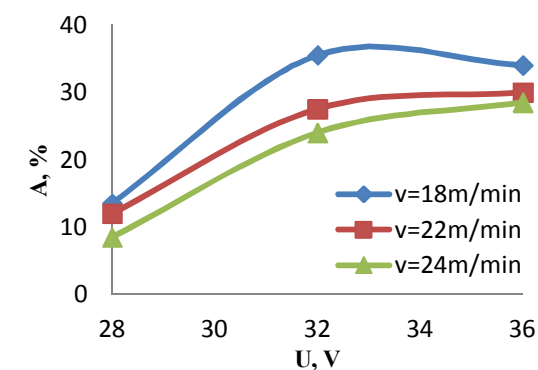
б)



б)



в)



в)

Слика 6.23. Зависност затезне чврстоће, R_m , PdNi5 легуре од напона и брзине жарења за жицу пречника:

а) $\varnothing 0,15$, б) $\varnothing 0,111$, в) $\varnothing 0,08$ mm

Слика 6.24. Зависност релативног издужења, A , PdNi5 легуре од напона и брзине жарења за жицу пречника:

а) $\varnothing 0,15$, б) $\varnothing 0,111$, в) $\varnothing 0,08$ mm

Са приказаних резултата на сликама 6.23.а) и 6.24.а), за узорке пречника $0,15\text{mm}$ 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 ($321,45\text{MPa}$) за узорак поменутог пречника постигнута је жарењем при напону од 24V и брзином од 24m/min . За узорак пречника $0,11\text{mm}$ (слике 6.23.б) и 6.24.б)) вредности затезне чврстоће и издужења показују сличну законитост као и код узорка пречника $0,15\text{mm}$. Максимална вредност издужења (36,5%) уз задовољавајућу вредност затезне чврстоће ($313,5\text{MPa}$) постигнута је жарењем при напону од 28V и брзине од 18m/min . За узорке пречника $0,08\text{mm}$ са порастом напона и брзине електроотпорног жарења вредности затезне чврстоће такође благо опадају док вредности релативног издужења нагло расту (слике 6.23.в) и 6.24.в)). Максимална вредност издужења (35,5%) уз задовољавајућу вредност затезне чврстоће (286MPa) постигнута је жарењем при напону од 32V и брзином од 18m/min . Овакав карактер промене механичких карактеристика узрокован је укрупњавањем рекристалисане структуре.

За вредности напона ниже од 20V , за узорке пречника $\emptyset 0,15\text{mm}$, односно 28V за пречнике $\emptyset 0,11$ и $0,08\text{mm}$, као и за вредности напона више од 24V односно 36V , затезна чврстоћа и издужење, показују вредности неподобне за даље коришћење жица за израду паладијумских катализатора-хватача. У том случају, наиме, долази до неоджарености жице, односно до прежарености исте, што за последицу има ниске вредности затезне чврстоће и издужења.

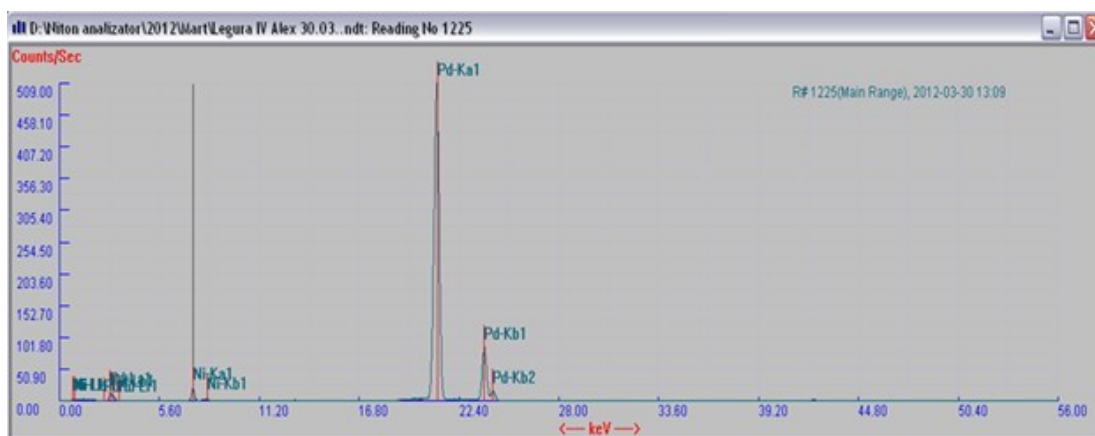
На основу представљених експерименталних резултата параметри електроотпорног жарења узорака легуре састава PdNi5 за израду катализатора-хватача су следећи:

$\emptyset 0,15\text{mm}$	$U = 24\text{V}$	$v = 24\text{m/min}$
$\emptyset 0,11\text{mm}$	$U = 28\text{V}$	$v = 18\text{m/min}$
$\emptyset 0,08\text{mm}$	$U = 32\text{V}$	$v = 18\text{m/min}$

6.7. Оптимизација процеса производње PdNi5 легуре

У овом делу докторске дисертације, применом поступка одзивних површина, оптимизован је процес производње PdNi5 легуре. Истраживање је спроведено на темељу експерименталних истраживања утицаја параметара процеса производње на механичке и електричне карактеристике легуре PdNi5, применом планираног експеримента типа 3⁶, у којем ће се одредити утицајност 6 основних фактора као и њихове интеракције на затезну чврстоћу, издужење и електропроводност жица пречника $\varnothing 0,15\text{mm}$; $\varnothing 0,111\text{mm}$; $\varnothing 0,08\text{mm}$ израђених од PdNi5 легуре. Избор основних фактора базиран је на истраживањима описаним у претходним поглављима ове дисертације. Циљ оптимизације је производња легуре PdNi5 са задовољавајућим механичким и електричним карактеристикама како би се од ње могли израђивати катализатори-хватачи.

Рендгенски спектар одливака легуре PdNi5 коришћен за израду узорака приказан је на слици 6.25, а резултати анализе су дати у табели 6.12.



Слика 6.25. Рендгенограм узорка легуре PdNi5 топљене и ливене у вакууму

Табела 6.12. Резултати рендгенске анализе легуре PdNi5

ЕЛЕМЕНТИ	легура PdNi5
% Pd	95,00
% Ni	5,00

На основу приказаних резултата и анализом спектра може се закључити да је изливена легура са 95% Pd и 5% Ni, те да самим тим при ливењу није дошло до губитака и запрљања легуре.

За оптимизацију процеса производње легуре PdNi5 одабрани су следећи одзиви:

- *Затезна чврстоћа* Y_{Rm}
- *Релативно издужење* Y_A
- *Електрична проводност* Y_σ

Испитивања механичких карактеристика обављена су на кидалици Otto Wolpert до 100kg, на опсегу од 5kg, у Компанији „Слобода“ у Чачку, док су испитивања електричних карактеристика обављена на Техничком факултету у Бору.

У табели 6.13. приказан је распон вредности свих изабраних улазних фактора X_i термомеханичког режима прераде легуре PdNi5.

Табела 6.13. Улазни фактори и њихови нивои

Фактори	Ниво		
	Висок (+)	Средњи (0)	Низак (-)
<i>Температура хомогенизационог жарења, °C (X₁)</i>	1000	900	800
<i>Време хомогенизационог жарења, мин. (X₂)</i>	90	60	30
<i>Степен деформације при ваљању, % (X₃)</i>	97	70	43
<i>Температура рекристализационог жарења, °C (X₄)</i>	1000	900	800
<i>Време рекристализационог жарења, мин. (X₅)</i>	40	30	20
<i>Пречник жице након извлачења, mm (X₆)</i>	0.15	0.11	0.08

Због лакшег формирања матрице плана експеримента физички фактори X_i , преводе се у бездимензионе величине на основу следећих једначина:

$$\begin{aligned}
 x_1 &= \frac{X_1}{100} - 9; \\
 x_2 &= \frac{X_2}{30} - 2; \\
 x_3 &= \frac{X_3}{27} - 2,59 \\
 x_4 &= \frac{X_4}{100} - 9; \\
 x_5 &= \frac{X_5}{10} - 3; \\
 x_6 &= \frac{X_6}{0,03} - 3,7;
 \end{aligned}
 \tag{6.10}$$

Где је:

x_1, x_2 – кодиране вредности температуре и времена хомогенизационог жарења, респективно

X_1, X_2 – праве вредности температуре и времена хомогенизационог жарења, респективно

x_3 – кодирана вредност степена деформације при ваљању

X_3 – права вредност степена деформације при ваљању

x_4, x_5 – кодиране вредности температуре и времена рекристализационог

жарења, респективно

X_4, X_5 – праве вредности температуре и времена рекристализационог жарења, респективно

x_6 – кодиране вредности финалног пречника жице

X_6 – права вредност финалног пречника жице

Број могућих комбинација за шест улазних фактора, кодирана на три нивоа, у пуном факторском дизајну износи $3^6 = 729$. У циљу смањивања броја потребних експеримената, коришћењем SPSS software (SPSS v. 18), дефинисан је план експеримента за 6 улазних фактора, на три нивоа (Табела 6.14.). Експерименти су извођени у случајном редоследу како би се избегла системска грешка.

Табела 6.14. Експериментални дизајн

Бр. екс.	Улазни фактори						Бр. екс.	Улазни фактори					
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6		x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6
1	+	-	+	0	+	0	18	-	-	+	-	0	0
2	+	0	-	-	0	0	19	-	0	0	-	0	+
3	+	0	0	-	-	-	20	-	0	0	+	+	-
4	0	0	0	0	0	-	21	+	-	-	0	0	-
5	0	+	0	-	0	0	22	+	0	+	-	+	+
6	-	+	-	0	-	+	23	0	0	0	+	-	-
7	-	+	0	0	+	0	24	0	-	-	-	+	+
8	-	-	-	-	-	-	25	0	-	+	+	-	0
9	-	+	-	-	-	-	26	+	+	+	+	+	-
10	-	+	+	0	0	-	27	0	-	0	+	0	+
11	0	+	+	-	-	-	28	-	-	0	-	+	+
12	+	+	0	+	-	0	29	+	-	0	0	-	+
13	-	0	-	+	-	0	30	0	0	+	0	-	+
14	-	+	-	-	0	+	31	-	0	+	+	0	+
15	0	+	-	0	+	-	32	0	0	-	0	+	0
16	+	+	-	+	0	+	33	+	0	0	+	-	+
17	0	-	-	+	+	-							

6.7.1. Утицај процесних параметара на затезну чврстоћу (Y_{R_m}), издужење (Y_A) и електропроводност (Y_σ) PdNi5 жица

6.7.1.1. Приказ резултата добијених мерењем издужења и затезне чврстоће

У табели 6.15. приказани су одзиви система Y_A релативно издужење и Y_{R_m} затезна чврстоћа при различитој комбинацији улазних фактора.

Табела 6.15. Експериментални дизајн и одзиви система $Y(R_m, \frac{N}{mm^2}; A, \%)$ при различитој комбинацији улазних фактора

Бр. екс.	Улазни фактори						Одзив система, Затезна чврстоћа, $(R_m, \frac{N}{mm^2})$	Одзив система, Издужење (A, %)	Бр. екс.	Улазни фактори						Одзив система, Затезна чврстоћа, $(R_m, \frac{N}{mm^2})$	Одзив система, Издужење (A, %)
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6				x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6		
1	+	-	+	0	+	0	303.40	38	18	-	-	+	-	0	0	283.18	39
2	+	0	-	-	0	0	323.63	39.5	19	-	0	0	-	0	+	332.54	52
3	+	0	0	-	-	-	245.25	38	20	-	0	0	+	+	-	245.25	43.5
4	0	0	0	0	0	-	255.06	35	21	+	-	-	0	0	-	215.82	39.5
5	0	+	0	-	0	0	298.35	36	22	+	0	+	-	+	+	332.54	42
6	-	+	-	0	-	+	329.77	52	23	0	0	0	+	-	-	255.06	45
7	-	+	0	0	+	0	303.40	47	24	0	-	-	-	+	+	332.54	57
8	-	-	-	-	-	-	235.44	42.5	25	0	-	+	+	-	0	318.58	40.5
9	-	+	-	-	-	-	245.25	38	26	+	+	+	+	+	-	235.44	44
10	-	+	+	0	0	-	255.05	39	27	0	-	0	+	0	+	338.09	45
11	0	+	+	-	-	-	284.49	38	28	-	-	0	-	+	+	304.83	47
12	+	+	0	+	-	0	333.75	39	29	+	-	0	0	-	+	357.48	51
13	-	0	-	+	-	0	303.40	43	30	0	0	+	0	-	+	318.69	41
14	-	+	-	-	0	+	324.23	51	31	-	0	+	+	0	+	338.08	52
15	0	+	-	0	+	-	235.44	40.5	32	0	0	-	0	+	0	303.40	41
16	+	+	-	+	0	+	324.23	54	33	+	0	0	+	-	+	349.17	50
17	0	-	-	+	+	-	274.68	43.5									

6.7.1.1.1. Статистичка обрада резултата добијених мерењем издужења и израда математичког модела за описивање утицаја параметара процеса производње на издужење

За оптимизацију процеса производње паладијумских катализатора хватача од легуре PdNi5 експериментални подаци фитовани су полиномом другог реда сагласно једначини 3.5.(поглавље 3.3.2.). Коришћењем програмског пакета SPSS Statistics вредности коефицијената регресије су дате у табели 6.15. (колона b у одељку Unstandardised Coefficients). Применом Backward методе као технике уноса варијабли у регресијски модел, након петнаест итерација, су дефинисани утицајни параметри производног процеса на зависност одзива A. На основу познатих коефицијената могуће је предвидети вредност одзива уколико су познате вредности улазних фактора.

Резултати из табеле 6.16., показују да статистички значајан утицај на формирање модела одзива A имају линеарни чланови полинома за улазне променљиве x_1, x_3, x_4, x_5 и x_6 , као и квадратни чланови полинома за улазне променљиве x_3, x_4, x_5 и x_6 , као и чланови међузависности променљивих $x_1x_2, x_1x_3, x_1x_5, x_2x_4, x_2x_5, x_2x_6, x_3x_5, x_3x_6$ и x_4x_5 . Вредности VIF (фактора повећања варијансе) при $p < 0,05$ (Табела 6.16.), указују на задовољавајућу статистичку поузданост резултата (И.Ђурић, 2010.). У овој анализи вредност Tolerance, као и вредност VIF нису изнад граничних вредности, па претпоставка о непостојању мултиколинearности није нарушена. Појединачно, променљива x_6 _финални пречник жице највише доприноси објашњавању одзива система_A јер је вредност Beta једнака 0,650 уз $p < 0,0005$.

На основу приказаних резултата у табели 6.16. добија се следећи математички модел којим се описује утицај параметара процеса производње PdNi5 жица, у кодираном облику, на издужење:

$$\begin{aligned}
 Y_A = & 35.309 - 1.135x_1 - 1.814x_3 + 1.466x_4 + 0.879x_5 + 4.374x_6 - 5.711x_4^2 \\
 & + 1.659x_5^2 + 4.295x_6^2 - 4.693x_1x_2 + 4.010x_2x_4 + 1.904x_2x_5 \\
 & - 1.825x_3x_5 - 1.974x_3x_6 \dots\dots\dots 6.11.
 \end{aligned}$$

Упоређењем значајности свих коефицијената регресионе једначине за издужење при процесу производње PdNi5 жица за израду катализатора-хватача уочава се да је највећу значајност показао линеарни утицај финалног пречника жице ($Sig. = 0.000$), а потом следе линеарни утицаји температуре рекристализационог жарења ($Sig. = 0.008$) и степена деформације при ваљању ($Sig. = 0.002$). Најмању значајност у регресионој једначини је показао утицај времена рекристализационг жарења: квадратни утицај ($Sig. = 0.073$) односно линеарни утицај ($Sig. = 0.099$).

Табела 6.16. Вредности коефицијената регресије модела одзива А

Coefficients^a

Model	Не стандардизовани коефицијенти		Стандардизовани коефицијенти	t	Sig.	95,0% интервали поверења за непознате коефицијенте (В)		Дијагностика колинеарности	
	В	Стандард. грешка коэф. регресије	Beta			Доња граница	Горња граница	Tolerance	VIF
(Constant)	35.309	1.461		24.173	0.000	32.252	38.366		
X1	-1.135	0.507	-0.161	-2.240	0.037	-2.195	-0.075	0.936	1.068
X3	-1.814	0.512	-0.251	-3.541	0.002	-2.886	0-.742	0.967	1.034
X4	1.466	0.496	0.213	2.958	0.008	0.429	2.503	0.932	1.073
X5	0.879	0.507	0.125	1.736	0.099	-0.181	1.940	0.937	1.068
X6	4.374	0.482	0.650	9.073	0.000	3.365	5.382	0.943	1.061
X4X4	5.711	1.593	0.458	3.586	0.002	2.377	9.044	0.297	3.362
X5X5	1.659	0.875	0.136	1.897	0.073	-0.171	3.490	0.937	1.067
X6X6	4.295	0.905	0.333	4.744	0.000	2.400	6.190	0.980	1.020
X1X2	-4.693	1.435	-0.531	-3.270	0.004	-7.696	-1.689	0.184	5.434
X2X4	4.010	1.256	0.453	3.193	0.005	1.381	6.639	0.240	4.164
X2X5	1.904	0.630	0.216	3.021	0.007	0.585	3.223	0.946	1.057
X3X5	-1.825	0.881	-0.207	-2.072	0.052	-3.669	0.018	0.484	2.066
X3X6	-1.974	0.608	-0.232	-3.249	0.004	-3.246	-0.702	0.951	1.051

a. Dependent Variable: A

Адекватност модела тестирана је помоћу ANOVA теста. Резултати ANOVA теста развијеног модела су приказани у табели 6.17.

Табела 6.17. Резултати ANOVA теста коначног модела другог реда

ANOVA^p

Извор варијабилитета	Сума квадрата одступања	Број степени слободе	Средњи квадрат одступања	F-Тест	p-вредност
Модел	985.729	13	75.825	14.420	0.000 ^o
15 Остатак	99.907	19	5.258		
Укупно	1085.636	32			

o. Predictors: (Constant), X3X6, X6X6, X5, X1, X1X2, X6, X2X5, X3, X4, X5X5, X4X4, X3X5, X2X4

p. Dependent Variable: A

Анализа варијансе регресионе једначине, потврђује да се на нивоу значајности од 95% ($\alpha=0,05$), применом одабране регресионе једначине може предвидети понашање издужења легуре PdNi5 у облику жица, током процеса термомеханичке обраде, при промени параметара процеса (Израчунато $F >$ таблично $F(0,05; 13;19)=2,46$).

У табели 6.18. приказана је вредност коефицијента детерминације (R^2), на основу које се утврђује да ли одабрани математички модел добро фитује експерименталне податке.

Табела 6.18. Вредновање модела

Model Summary^k

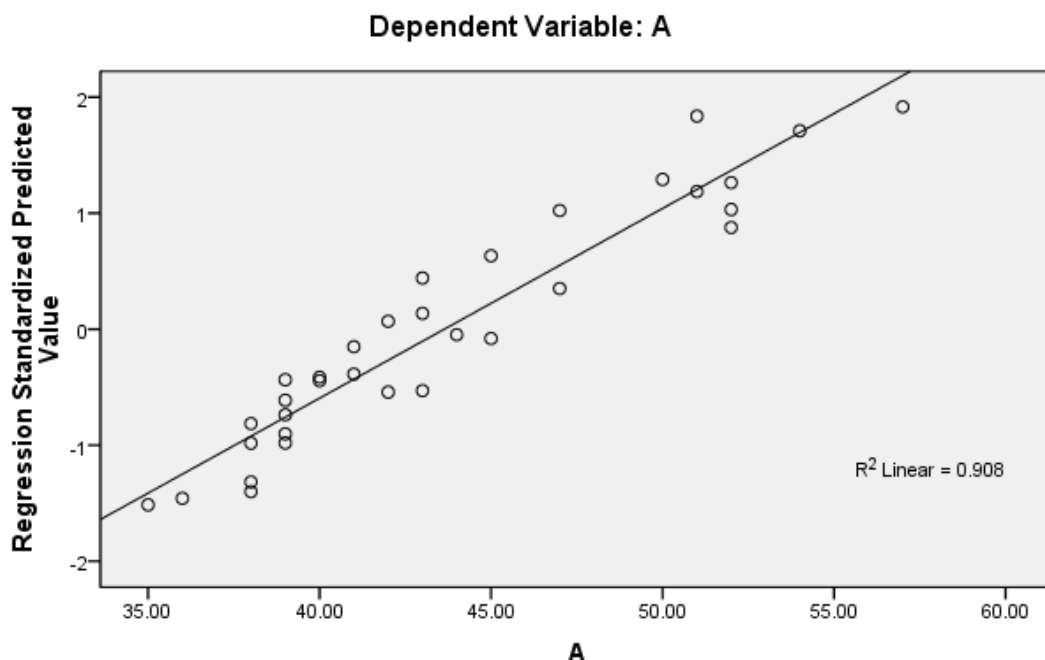
Модел	R	R^2	Кориговано R^2	Стандардна грешка процене
15	0.953 ^o	0.908	0.845	2.29309

o. Predictors: (Constant), X3X6, X6X6, X5, X1, X1X2, X6, X2X5, X3, X4, X5X5, X4X4, X3X5, X2X4

p. Dependent Variable: A

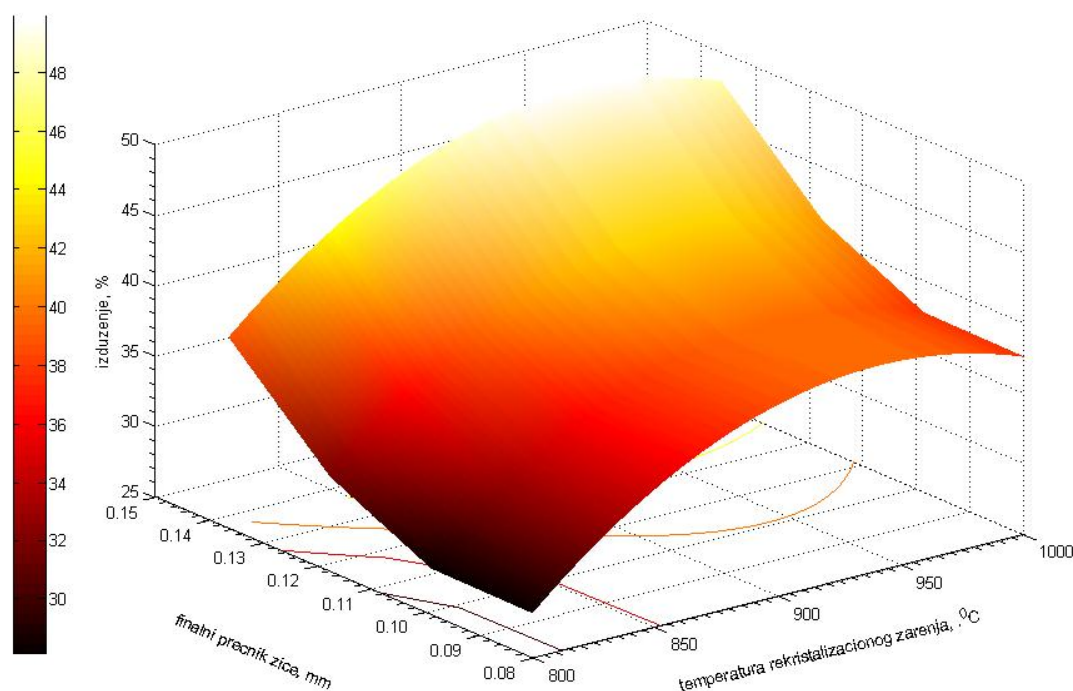
Коефицијент детерминације коначног модела са вредношћу $R^2 = 0.908$

индикује добро слагање експерименталних и моделом предвиђених вредности (слика 6.26.).



Слика 6.26. Зависност између експериментално добијених вредности издужења и израчунатих применом једначине (6.11.)

Максимална вредност издужења постигнута је при условима дефинисаним у експерименту 24. Коришћењем једначина 6.10. и 6.11. добија се математичка зависност излазне од две најзначајније улазне променљиве, при оптималним вредностима осталих улазних фактора као у експерименту број 24. Одзивна површина приказана на слици 6.27. приказује зависност одзива система, A , у координатном систему финални пречник жице и температура рекристализационог жарења при константним вредностима осталих улазних фактора (експеримент 24). Повећањем финалног пречника жице и температуре рекристализационог жарења расту и вредности издужења жица PdNi5.



Слика 6.27. Зависност издужења PdNi5 жица у систему финални пречник жице и температура рекристализационог жарења при оптималним вредностима осталих улазних фактора (експеримент бр. 24)

Кад се посматра промена издужења са повећањем финалног пречника жице при константној температури рекристализационог жарења, примећује се да се са повећањем финалног пречника повећавају вредности издужења. Ово се објашњава чињеницом да са порастом пречника жице долази до смањења напона при кидању и пораста издужења при испитивању затезањем. Са слике 6.27. јасно се види да издужење расте са порастом температуре рекристализационог жарења. Разлог за овакво понашање лежи у променама у структури које настају у току жарења.

6.7.1.1.2. Статистичка обрада резултата добијених мерењем затезне чврстоће и израда математичког модела за описивање утицаја параметара процеса производње на затезну чврстоћу

За оптимизацију процеса производње паладијумских катализатора хватача од легуре PdNi5 експериментални подаци фитовани су полиномом другог реда сагласно једначини 3.5. (поглавље 3.3.2.). Коришћењем програмског пакета SPSS Statistics вредности коефицијената регресије су дате у табели 6.18. (колона b у одељку Unstandardised Coefficients). Применом Backward методе као технике уноса варијабли у регресијски модел, након двадесет две итерације дефинисани су утицајни параметри на посматрану зависност одзива R_m . На основу познатих коефицијената могуће је предвидети вредност одзива уколико су познате вредности улазних фактора.

Резултати из табеле 6.19., показују да статистички значајан утицај на формирање модела одзива R_m има линеарни члан полинома за улазну променљиву x_6 , као и квадратни чланови полинома за улазне променљиве x_4 и x_6 , као и чланови међузависности променљивих x_1x_2 , x_1x_6 и x_3x_5 . Вредности VIF (фактора повећања варијансе) при $p < 0,05$ указују на задовољавајућу статистичку поузданост резултата (И.Ђурић, 2010.). У овој анализи вредност Tolerance, као и вредност VIF нису изнад граничних вредности, па претпоставка о непостојању мултиколинеарности није нарушена. Појединачно, променљива x_6 – финални пречник жице највише доприноси објашњавању одзива система, када се одузме варијанса коју објашњавају све остале променљиве у моделу (колона Beta у одељку Standardized Coefficients).

На основу приказаних резултата у табели 6.19. добија се следећи математички модел којим се описује утицај параметара процеса производње PdNi5 жица, у кодираном облику, на издужење:

$$Y_{Rm} = 298,929 + 41,672x_6 + 12,773x_4^2 - 18,875x_6^2 - 8,274x_1x_2 + 6,950x_1x_6 - 7,857x_3x_5 \dots \dots \dots 6.12.$$

Упоређењем значајности свих коефицијената регресионе једначине за затезну чврстоћу при процесу производње PdNi5 жица за израду катализатора-хватача уочава се да је највећу значајност показао линеарни ($Sig. = 0.000$), а потом следи квадратни утицај финалног пречника жице ($Sig. = 0.003$). Најмању значајност у регресионој једначини је показао утицај интеракције температуре и времена хомогенизационог жарења ($Sig. = 0.093$).

Табела 6.19. Вредности коефицијената регресије модела одзива R_m

Coefficients

Model	Не стандардизовани коефицијенти		Стандардизовани коефицијенти	t	Sig.	95,0% интервали поверења за непознате коефицијенте (B)		Дијагностика колинеарности	
	B	Стандард. грешка коэф. регресије	Beta			Доња граница	Горња граница	Tolerance	VIF
(Constant)	298.929	6.597		45.312	0.000	285.369	312.490		
X6	41.672	2.992	0.902	13.929	0.000	35.522	47.822	0.981	1.019
X4X4	12.773	6.727	0.149	1.899	0.069	-1.054	26.600	0.668	1.497
X6X6	-18.875	5.705	-0.213	-3.308	0.003	-30.602	-7.147	0.989	1.011
X1X2	-8.274	4.744	-0.136	-1.744	0.093	-18.026	1.478	0.675	1.483
X1X6	6.950	3.656	0.123	1.901	0.068	-0.566	14.466	0.985	1.015
X3X5	-7.857	3.956	-0.130	-1.986	0.058	-15.989	0.275	0.962	1.040

a. Dependent Variable: Rm

Адекватност модела тестирана је помоћу ANOVA теста. Резултати ANOVA теста развијеног модела су приказани у табели 6.20.

Табела 6.20. Резултати ANOVA теста коначног модела другог реда

ANOVA^w

Извор варијабилитета	Сума квадрата одступања	Број степени слободе	Средњи квадрат одступања	F-Тест	р-вредност
Модел	45757.555	6	7626.259	36.194	0.000 ^v
22 Остатак	5478.324	26	210.705		
Укупно	51235.879	32			

v. Predictors: (Constant), X6X6, X1X2, X6, X1X6, X4X4, X3X5

w. Dependent Variable: Rm

Анализа варијансе регресионе једначине, потврђује да се на нивоу значајности од 95% ($\alpha=0,05$), применом одабране регресионе једначине може предвидети понашање затезне чврстоће легуре PdNi5 у облику жица, током процеса термомеханичке обраде, при промени параметара процеса (Израчунато $F >$ таблично $F(0,05; 6;26)=3,81$). У табели 6.21. приказана је вредност коефицијента детерминације (R^2), на основу које се утврђује да ли одабрани математички модел добро фитује експерименталне податке.

Табела 6.21. Вредновање модела

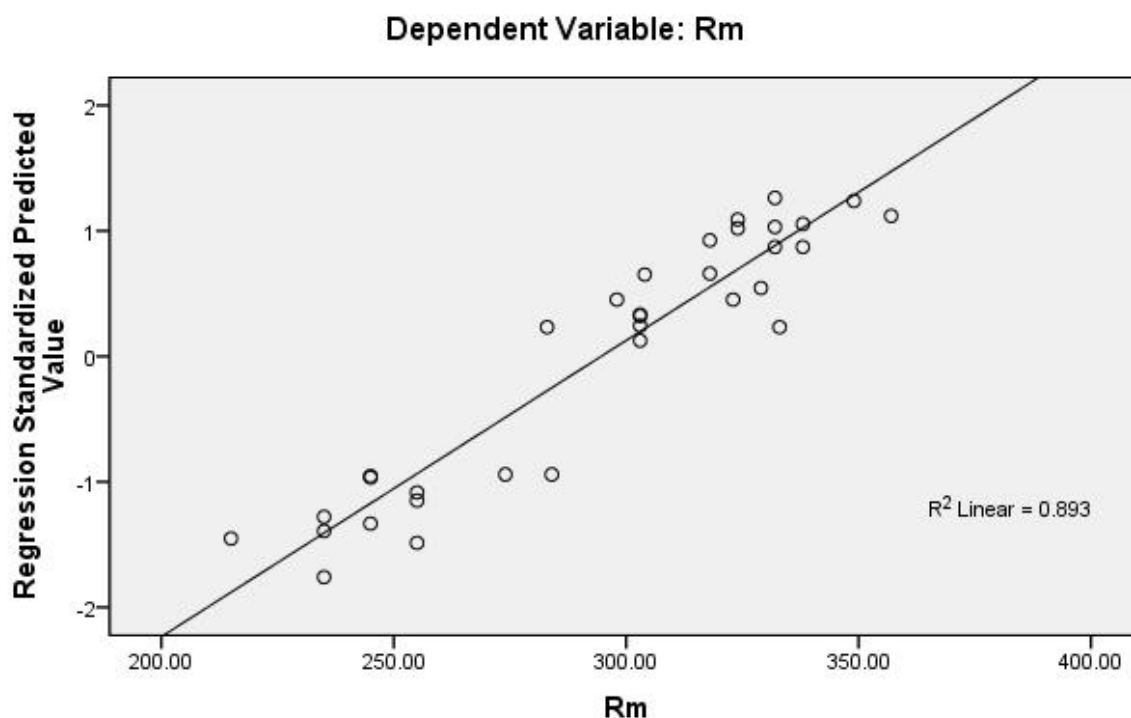
Model Summary^w

Модел	R	R^2	Кориговано R^2	Стандардна грешка процене
22	0.945 ^v	0.893	0.868	14.51567

v. Predictors: (Constant), X6X6, X1X2, X6, X1X6, X4X4, X3X5

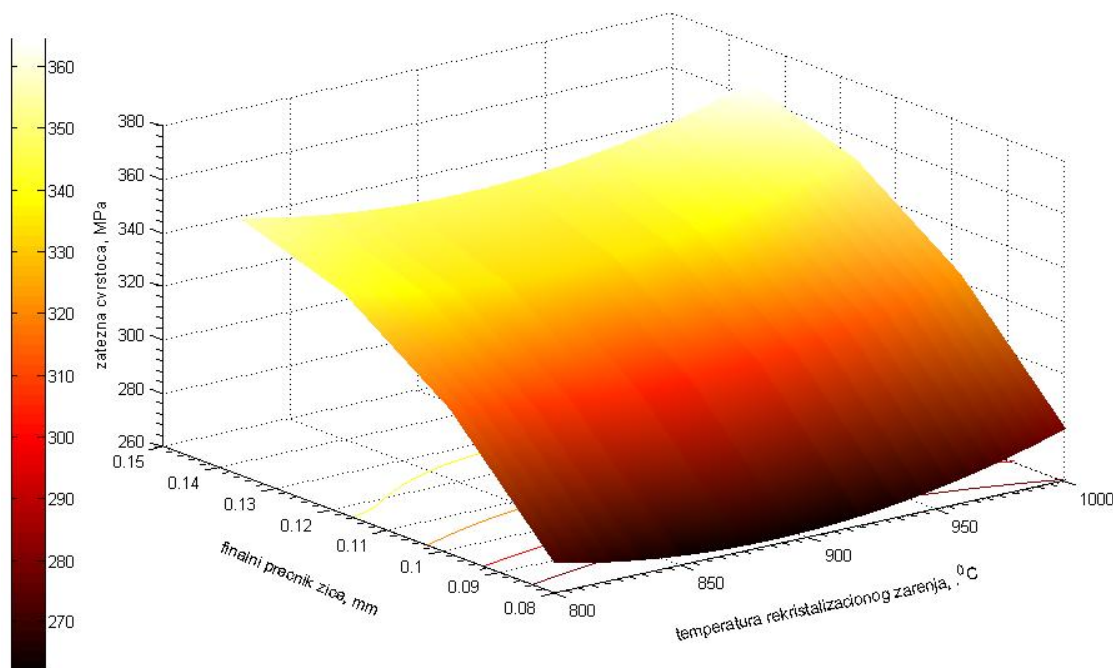
w. Dependent Variable: Rm

Коефицијент детерминације коначног модела са вредношћу $R^2 = 0.893$ индикује добро слагање експерименталних и моделом предвиђених вредности (слика 6.28.).



Слика 6.28. Зависност између експериментално добијених вредности затезне чврстоће и израчунатих применом једначине (6.12.)

Задовољавајућа вредност затезне чврстоће, при максималној вредности издужења, постигнута је за експерименталне услове дефинисане у експерименту број 24. Коришћењем једначина 6.10. и 6.12. добија се математичка зависност излазне од две најутицајније улазне променљиве, при оптималним вредностима осталих улазних фактора као у експерименту 24. Одзивна површина приказана на слици 6.29. приказује зависност одзива система, R_m , у координатном систему финални пречник жице и температура рекристализационог жарења при оптималним вредностима осталих улазних фактора (експеримент 24).



Слика 6.29. Зависност затезне чврстоће PdNi5 жица у систему финални пречник жице и температура рекристализационог жарења при оптималним вредностима осталих улазних фактора (експеримент бр. 24)

Кад се посматра промена затезне чврстоће са повећањем финалног пречника жице при константној температури рекристализационог жарења, примећује се да се са повећањем финалног пречника повећавају вредности затезне чврстоће. Са слике 6.29. јасно се види да затезна чврстоћа расте са порастом температуре рекристализационог жарења. Разматрања везана за узроке понашања релативног издужења важе и за опис промена затезне чврстоће.

6.7.2. Приказ резултата добијених мерењем електричне проводности

У табели 6.22. приказан је одзив система Y_{σ} електропроводност при различитој комбинацији улазних фактора.

Табела 6.22. Експериментални дизајн и одзив система $Y_{\sigma}(\sigma, \frac{MS}{m})$ при различитој комбинацији улазних фактора

Бр. екс.	Улазни фактори						Одзив система, ел.проводност, $(\sigma * 10^6, \frac{MS}{m})$	Бр. екс.	Улазни фактори						Одзив система, ел.проводност, $(\sigma * 10^6, \frac{MS}{m})$
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6			x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	
1	+	-	+	0	+	0	5.74	18	-	-	+	-	0	0	5.69
2	+	0	-	-	0	0	6.37	19	-	0	0	-	0	+	5.64
3	+	0	0	-	-	-	9.03	20	-	0	0	+	+	-	5.28
4	0	0	0	0	0	-	5.16	21	+	-	-	0	0	-	5.22
5	0	+	0	-	0	0	6.36	22	+	0	+	-	+	+	5.86
6	-	+	-	0	-	+	5.77	23	0	0	0	+	-	-	5.31
7	-	+	0	0	+	0	6.21	24	0	-	-	-	+	+	5.77
8	-	-	-	-	-	-	1.53	25	0	-	+	+	-	0	6.11
9	-	+	-	-	-	-	4.60	26	+	+	+	+	+	-	5.42
10	-	+	+	0	0	-	1.47	27	0	-	0	+	0	+	5.97
11	0	+	+	-	-	-	5.29	28	-	-	0	-	+	+	5.68
12	+	+	0	+	-	0	6.03	29	+	-	0	0	-	+	5.79
13	-	0	-	+	-	0	5.92	30	0	0	+	0	-	+	5.38
14	-	+	-	-	0	+	6.98	31	-	0	+	+	0	+	5.90
15	0	+	-	0	+	-	5.22	32	0	0	-	0	+	0	6.04
16	+	+	-	+	0	+	5.80	33	+	0	0	+	-	+	5.89
17	0	-	-	+	+	-	5.21								

6.7.2.1. Статистичка обрада резултата добијених мерењем електричне проводности и израда математичког модела за описивање утицаја параметара процеса производње на електропроводност

За оптимизацију процеса производње паладијумских катализатора хватача од легуре PdNi5 експериментални подаци фитовани су полиномом другог реда сагласно једначини 3.5.(поглавље 3.3.2.). Коришћењем програмског пакета SPSS Statistics вредности коефицијената регресије су дате у табели 6.23. (колона b у одељку Unstandardised Coefficients). Применом Forward методе као технике уноса варијабли у регресијски модел, након осам итерација, су дефинисани утицајни параметри производног процеса на зависност одзива σ . На основу познатих коефицијената могуће је предвидети вредност одзива уколико су познате вредности улазних фактора.

Табела 6.23. Вредности коефицијената регресије модела одзива σ **Coefficients^a**

Model	Не стандардизовани коефицијенти		Стандардизовани коефицијенти	t	Sig.	95,0% интервали поверења за непознате коефицијенте (В)		Дијагностика колинеарности	
	B	Стандард. грешка коэф. регресије	Beta			Доња граница	Горња граница	Tolerance	VIF
8 (Constant)	5.108	0.166		30.827	0.000	4.766	5.450		
X1X6	-0.985	0.134	-0.546	-7.348	0.000	-1.261	-0.708	0.949	1.054
X1	0.603	0.114	0.391	5.275	0.000	0.367	0.839	0.954	1.049
X2X3	-0.921	0.139	-0.490	-6.622	0.000	-1.208	-0.634	0.958	1.044
X1X5	-0.851	0.162	-0.441	-5.244	0.000	-1.186	-0.516	0.739	1.353
X1X4	-0.570	0.136	-0.311	-4.186	0.000	-0.851	-0.289	0.947	1.056
X4X4	0.676	0.200	0.247	3.383	0.002	0.264	1.089	0.979	1.021
X1X3	0.501	0.165	0.259	3.030	0.006	0.160	0.843	0.718	1.393
X3X4	-0.376	0.147	-0.194	-2.563	0.017	-0.678	-0.073	0.915	1.093

a. Dependent Variable: el.provodnost

Резултати из табеле 6.23., показују да статистички значајан утицај на формирање модела одзива σ има линеарни члан полинома за улазну променљиву x_1 , затим квадратни члан променљиве x_4 као и чланови међузависности променљивих $x_1x_3, x_1x_4, x_1x_5, x_1x_6, x_2x_3$ и x_3x_4 . И у овој анализи вредности Tolerance и VIF нису изнад граничних вредности, па претпоставка о непостојању мултиколинеарности није нарушена. Појединачно, променљива x_1 температура хомогенизационог жарења највише доприноси објашњавању одзива система σ јер је вредност Beta једнака 0,391 уз $p < 0,0005$.

На основу приказаних резултата у табели 6.23. добија се следећи математички модел којим се описује утицај параметара процеса производње PdNi5 жица, у кодираном облику, на електропроводност:

$$\begin{aligned}
 Y_{\sigma} = & 5,108 - 0,985x_1x_6 + 0,603x_1 - 0,921x_2x_3 - 0,851x_1x_5 \\
 & - 0,57x_1x_4 + 0,676x_4^2 + 0,501x_1x_3 \\
 & - 0,376x_3x_4
 \end{aligned}
 \tag{6.13}$$

Упоређењем значајности свих коефицијената регресионе једначине за електропроводност при процесу производње PdNi5 жица за израду катализатора-хватача уочава се да најмању значајност у регресионој једначини је показао утицај интеракције степена деформације ваљањем и температуре рекристализационог жарења ($Sig. = 0.017$). Нешто већу значајност је показао утицај интеракције температуре хомогенизационог жарења и степена деформације ваљањем ($Sig. = 0.006$) док је квадратни утицај температуре рекристализационог жарења нешто мало већи ($Sig. = 0.002$). Значајност осталих коефицијената регресионе једначине је на нивоу ($Sig. = 0.000$).

Адекватност модела тестирана је помоћу ANOVA теста. Резултати ANOVA теста развијеног модела су приказани у табели 6.24.

Табела 6.24. Резултати ANOVA теста коначног модела другог реда

ANOVA^w

Извор варијабилитета	Сума квадрата одступања	Број степени слободе	Средњи квадрат одступања	F-Тест	p-вредност
Модел	45.537	8	5.692	20.879	0.000 ^h
8 Остатак	6.543	24	0.273		
Укупно	52.080	32			

h. Predictors: (Constant), X1X6, X1, X2X3, X1X5, X1X4, X4X4, X1X3, X3X4

i. Dependent Variable: el.provodnost

Анализа варијансе регресионе једначине, потврђује да се на нивоу значајности од 95% ($\alpha=0,05$), применом одабране регресионе једначине може предвидети понашање електропроводности легуре PdNi5 у облику жица, током процеса термомеханичке обраде, при промени параметара процеса (Израчунато $F >$ таблично $F(0,05; 8;24)=3,15$).

У табели 6.25. приказана је вредност коефицијента детерминације (R^2), на основу које се утврђује да ли одабрани математички модел добро фитује експерименталне податке.

Табела 6.25. Вредновање модела

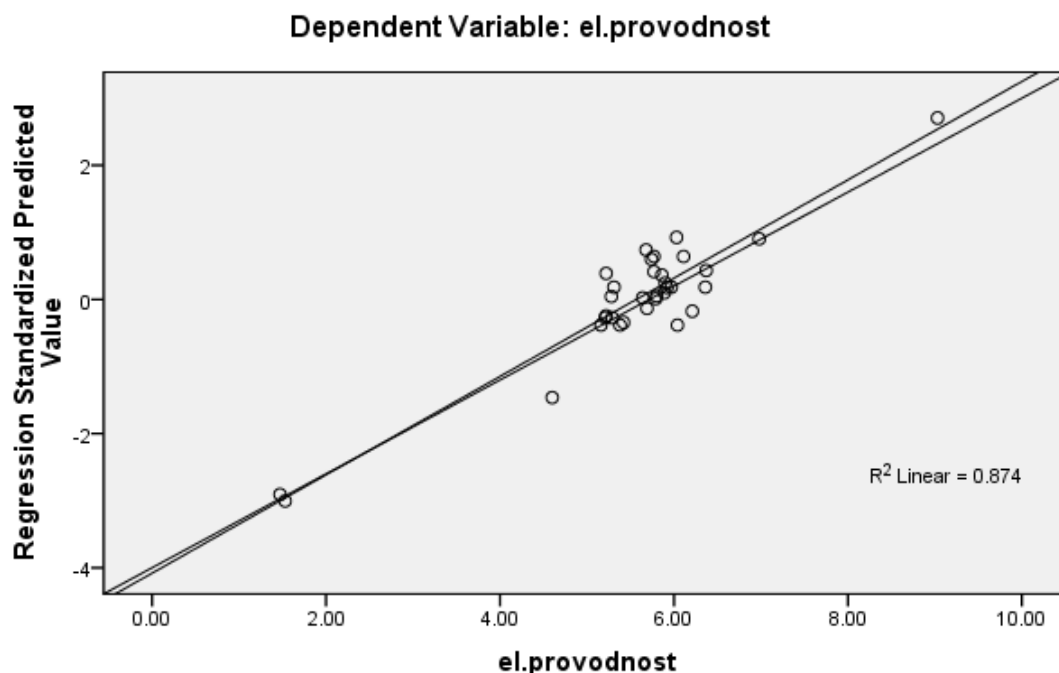
Model Summary^w

Модел	R	R^2	Кориговано R^2	Стандардна грешка процене
8	0.935 ^h	0.874	0.832	0.52213

h. Predictors: (Constant), X1X6, X1, X2X3, X1X5, X1X4, X4X4, X1X3, X3X4

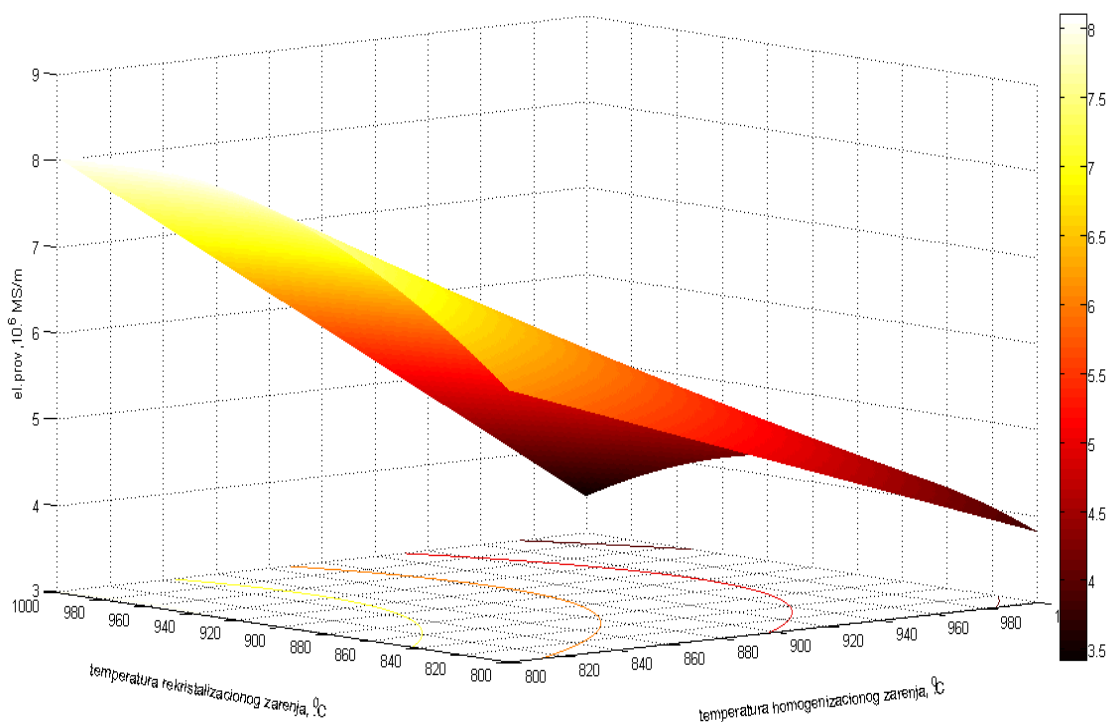
i. Dependent Variable: el.provodnost

Вредност коефицијента детерминације $R^2 = 0,874$ индикује добро слагање експерименталних и моделом предвиђених вредности (слика 6.30.).



Слика 6.30. Зависност између експериментално добијених вредности електропроводности и израчунатих применом једначине (6.13.)

Задовољавајућа вредност електропроводности, при максималној вредности издужења, постигнута је за експерименталне услове дефинисане у експерименту број 24. Коришћењем једначина 6.10. и 6.13. добија се математичка зависност излазне од две најутицајније улазне променљиве, при оптималним вредностима осталих улазних фактора као у експерименту 24. Одзивна површина приказана на слици 6.31. приказује зависност одзива система, σ , у координатном систему температура хомогенизационог и температура рекристализационог жарења при оптималним вредностима осталих улазних фактора (експеримент 24).



Слика 6.31. Зависност електричне проводности PdNi5 жица у систему температура хомогенизационог и температура рекристализационог жарења при оптималним вредностима осталих улазних фактора (експеримент бр. 24)

Кад се посматра промена електричне проводности са повећањем температуре рекристализационог жарења при константној температури хомогенизационог жарења, примећује се да се са повећањем температуре рекристализације повећавају вредности електричне проводности. Са слике 6.31. јасно се види да она опада са порастом температуре хомогенизационог жарења.

Резултати оптимизације указују на то да је производњу жице од легуре PdNi5, за каснију израду катализатора-хватача, потребно изводити при следећим условима:

- | | | |
|---|-------------------------------------|-----------|
| ❖ | Температура хомогенизационог жарења | 900°C |
| ❖ | Време хомогенизационог жарења | 30 минута |
| ❖ | Степен деформације ваљањем | 43% |

❖	<i>Температура рекристализационог жарења</i>	800°C
❖	<i>Време рекристализационог жарења</i>	40 минута
❖	<i>Финални пречник жице</i>	Ø0,15 mm

Овако добијена жица показала је максималну вредност релативног издужења уз задовољавајуће вредности затезне чврстоће и електропроводности.

6.7.3. Оптимизациони модел трансформационог процеса производње паладијумских катализатора-хватача

Освајање производње паладијумских катализатора-хватача подразумева процес инжењерског креирања новог производа који у одређеној мери представља оригинално решење у коме се материјална добра, сировине Pd-прах и Ni-лим, помоћу различитих видова енергије, трансформишу у одређену врсту производа са одговарајућим квалитетом уз минимум живог рада. У случају производње паладијумских катализатора-хватача, основни услов који производ на крају технолошког циклуса мора испунити јесте да произведена PdNi5 жица поседује задовољавајуће механичке и електричне карактеристике како би се од ње могли израђивати катализатори-хватачи. Реализација овог основног циља производње паладијумских катализатора-хватача, остварује се кроз реализацију више парцијалних циљева нижих нивоа на ефикасан и ефективан начин.

Процес производње паладијумских катализатора-хватача се може представити моделом трансформационог процеса као на слици 6.32.

Оптимизација овако сложеног процеса производње који се састоји од већег броја технолошких целина различитих по сложености и величини је врло комплексна. Стога се оптимизација овог производног процеса, темељи на оптималним технолошким режимима рада који су дефинисани за сваку техничко-технолошку операцију посебно, у претходним поглављима ове докторске дисертације. С тим у вези, утврђено је да се процес топљења и ливења мора изводити у атмосфери вакуума као и да су вредности напона и брзине електроотпорног жарења условљене димензијом жице. Стога ови параметри процеса (атмосфера топљења и ливења, као и напон и брзина електроотпорног жарења) приликом оптимизације целокупног процеса су посматрани као непроменљиви и строго дефинисани.

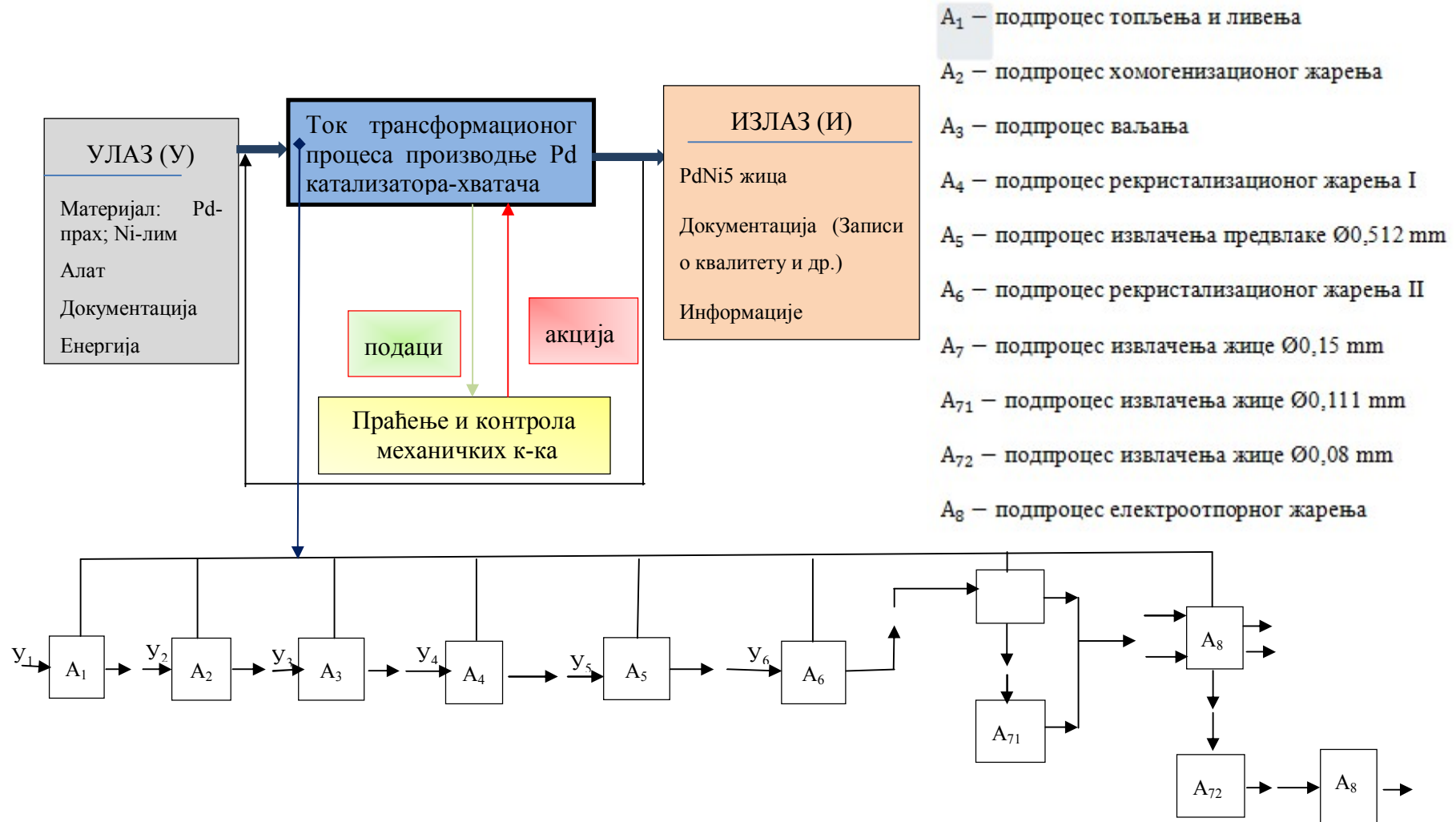
У циљу оптимизације производног процеса са аспекта квалитета производа, као улазне величине у процесу производње паладијумских катализатора-хватача посматрани су следећи параметри:

- *Температура хомогенизационог жарења,*
- *Време хомогенизационог жарења,*
- *Степен деформације ваљањем,*
- *Температура међуфазног рекристализационог жарења,*
- *Време међуфазног рекристализационог жарења,*
- *Пречник жице након извлачења,*

док су као излазне величине посматране механичке и електричне карактеристике производа, односно жица пречника Ø0,15mm, 0,111 mm и 0,08 mm:

- *Затезна чврстоћа,*
- *Релативно издужење,*
- *Електропроводност.*

Од низа технолошких процеса, којим се може извршити неки комплексни процес, најважније је изабрати оптималан технолошки процес, тј. онај процес чијом применом ће се остварити минимални утрошак ресурса (материјала, радне снаге и енергије). Анализом технолошког процеса производње паладијумских катализатора-хватача дефинисан је оптимизациони модел овог процеса (слика 6.33).



Слика 6.32. Шематски приказ технолошког процеса производње паладијумских катализатора-хватача

где је:

Y_1 – Pd-прах, Ni-лим

I_1, Y_2 —одливак

I_2, Y_3 — хомогенизовани одливак

I_3, Y_4 —жица димензија 1,7x1,7 mm

I_4, Y_5 —рекристалисана жица димензија 1,7x1,7 mm

I_5, Y_6 — жица димензије $\varnothing 0,512\text{ mm}$

I_6, Y_7 — рекристалисана жица димензије $\varnothing 0,512\text{ mm}$

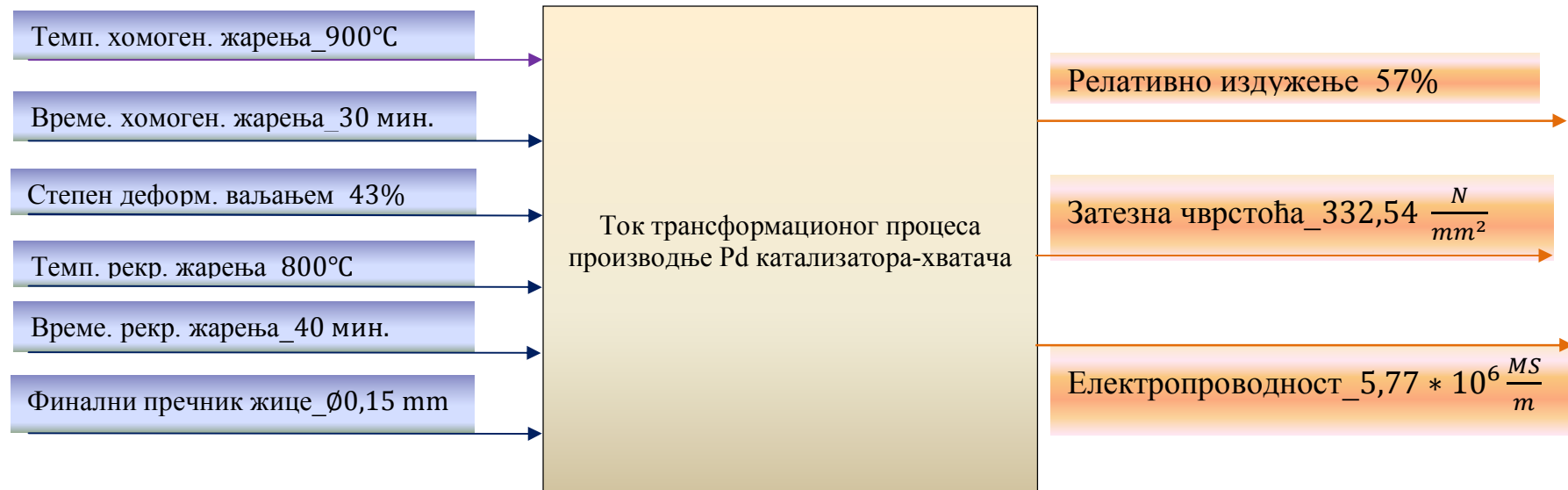
I_7, Y_8, Y_{71} — жица димензије $\varnothing 0,15\text{ mm}$

I_{71}, Y_{81} —жица димензије $\varnothing 0,111\text{ mm}$

I_{71} — рекристалисана жица димензије $\varnothing 0,111\text{ mm}$

I_{72}, Y_{82} —жица димензије $\varnothing 0,08\text{ mm}$

I_{82} — рекристалисана жица димензије $\varnothing 0,08$



Слика 6.33. Оптимизациони модел технолошког процеса производње паладијумских катализатора-хватача

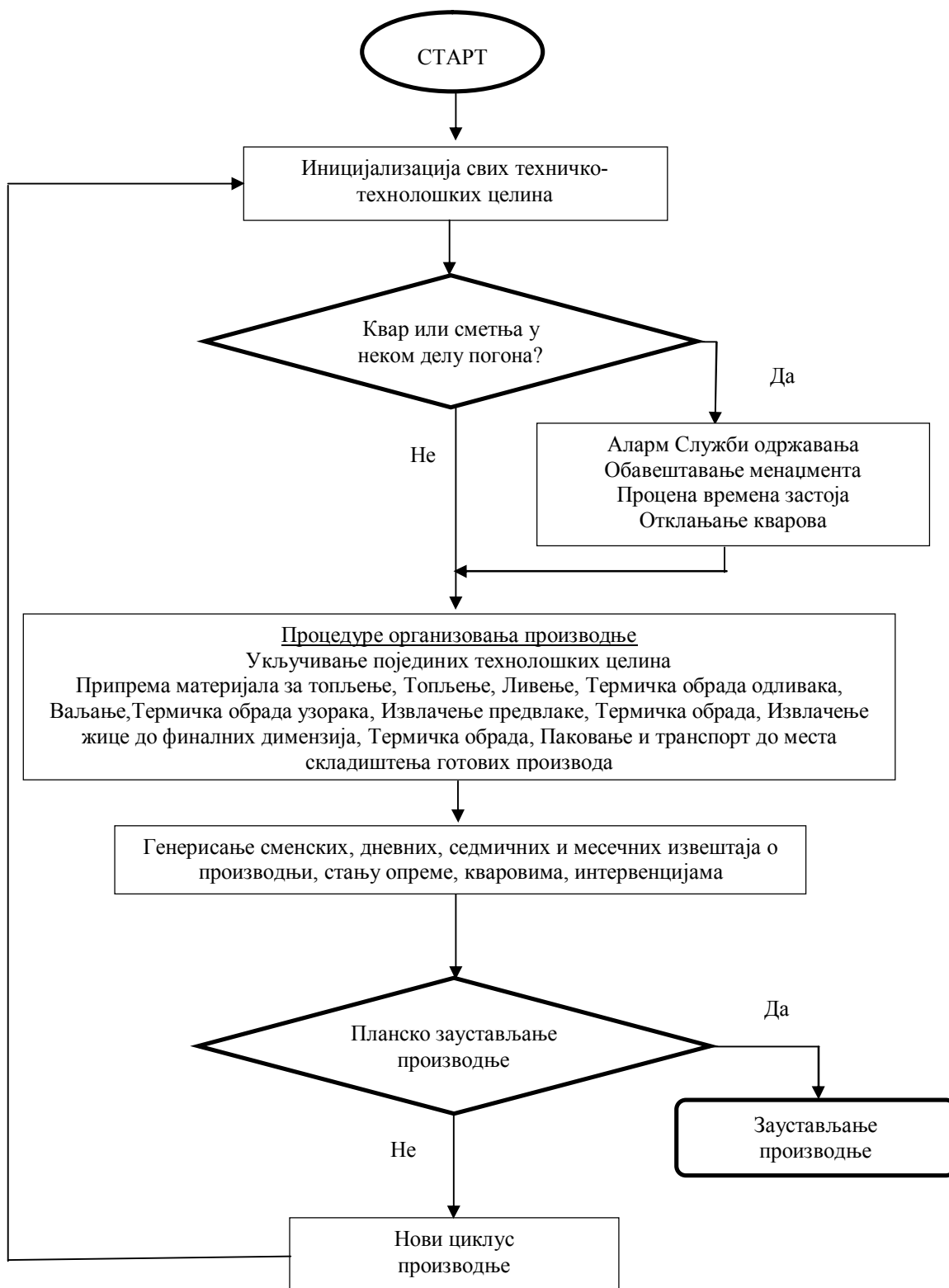
6.7.3.1. Технолошке карактеристике оптимизованог процеса производње паладијумских катализатора-хватача

Погон за производњу паладијумских катализатора-хватача се састоји од следећих техничко-технолошких целина:

- складиште сировина (паладијум, никал),
- транспорт сировина до ваге за одмеравање потребних количина,
- хидраулична преса,
- топиница (средње-фреквентна индукциона пећ за топљење и ливење, коморна пећ за термичку обраду)
- ваљаоница (ваљачки стан са калибрисаним ваљцима систем квадрат-квадрат),
- извлачионица (једностепена машина за грубо извлачење и две више степене машине засредње и фино извлачење жица, уређај за електроотпорно жарење),
- плетионица (ткачница) и
- линија за паковање и транспорт готових производа до места складиштења.

Упрошћени дијаграм тока процеса производње паладијумских катализатора-хватача приказан је на слици 6.34.

Реализацију производње паладијумских катализатора-хватача прати лабораторија за механичка и структурна испитивања, као и хемијска лабораторија. За добијање квалитетног готовог производа неопходно је беспрекорно функционисање свих технолошких целина, те је у складу с тим, потребно обезбедити обучену радну снагу, као и техничку службу за одржавање опреме и уређаја производног погона.



Слика 6.34. Упрости́ени блок дијаграм управљања процесом производње паладијумских катализатора-хватача

7. ЗАКЉУЧАК

На основу експериментално добијених резултата истраживања утицаја улазних процесних параметара производње легуре PdNi5 на механичке, структурне и електричне карактеристике ове легуре, могу се извести следећи закључци:

7.1. Утицај појединих процесних параметара на механичке и структурне карактеристике PdNi5 легуре

1. *Особине ливене легуре PdNi5 у великој мери зависе од примењене атмосфере топљења и ливења. Резултати утицаја атмосфере топљења и ливења на механичке и структурне карактеристике легуре састава PdNi5 испитивани су оптичком микроскопијом, SEM и EDS анализом, мерењем вредности тврдоће ливених узорака као и одређивањем садржаја угљеника у њима. Упоредном анализом узорака легуре PdNi5 топљене и ливене у заштитној атмосфери ђумура у једном, односно у атмосфери вакуума, у другом случају, запажено је да у првом случају долази до апсорбције угљеника, док у другом случају није утврђено присуство угљеника. Металографском анализом узорака утврђено је да је у свим узорцима присутна кристална сегрегација независно од примењене атмосфере топљења и ливења, што је последица неравнотежних услова очвршћавања растопа у графитним кокилама. Топљењем и ливењем у заштитној атмосфери ђумура добијена је типична дендритна структура α -чврстог раствора, карактеристична за неравнотежне услове очвршћавања у графитним кокилама са апсорбованим угљеником, повећане тврдоће од 105HV. Насупрот томе, топљењем и ливењем у вакууму, микроструктура одливака легуре PdNi5 се састоји од α -чврстог раствора на бази никла и паладијума, тврдоће 98HV при чему су уочене две јасно одвојене фазе (светлија на бази Pd и тамнија на бази Ni).*

Присуство кристалне сегрегације у одливцима је за даљу пластичну прераду јако непожељно, стога су сви одливци подвргнути хомогенизационом жарењу на температурама од 800⁰, 900⁰ и 1000⁰С у трајању од 30, 60 и 90 минута. Упоредна анализа микроструктуре узорака топљених и ливених у заштитној атмосфери ћумура, у првом, и у вакууму, у другом случају, са повећањем температуре хомогенизационог жарења, при константном времену жарења од 90 минута, показала је да у првом случају уз уклањање сегрегација долази до издвајања карбида док у другом настаје потпуно уклањање кристалне сегрегације.

Металографском анализом узорака топљених и ливених у атмосфери ћумура, у трајању од 90 минута, на 800⁰С у α -чврстом раствору долази до стварања многобројних ситних кристала карбида. Повећање температуре на 900⁰С, при истом времену, изазива огрубљивање карбидног талоба, док загревањем на 1000⁰С долази до коагулације карбидних честица.

Металографским прегледом узорака топљених и ливених у атмосфери вакуума, утврђено је да је на температури жарења од 800⁰С у трајању од 90 минута, још увек присутна дендритна структура, поготово у областима које су последње очврсле. Након жарења на 900⁰С при истом времену дендрити се још само наслућују, док повећање температуре жарења на 1000⁰С доводи до тога да границе зрна чврстог раствора јасно долазе до изражаја. Такође се уочава да је оријентација дендрита унутар једног зрна увек иста, док се од зрна до зрна знатно разликује.

Тврдоћа и микротврдоћа испитиваних узорка, као и електропроводност, се са повећањем температуре и времена хомогенизационог жарења смањују независно од примењене атмосфере топљења и ливења.

Код узорака добијених у заштитној атмосфери ћумура, жарењем у изабраном температурном опсегу при времену жарења од 90 минута, са накнадним каљењем у води, долази до константног пада вредности тврдоће (130,5HV на 800⁰С; 120,4HV на 900⁰С; 111,8HV на 1000⁰С). Код узорака добијених у атмосфери вакуума, са порастом температуре

хомогенизационог жарења примећен је тренд благог пада тврдоће као последице уклањања нехомогености у структури насталих услед неравнотежних услова очвршћавања растопа у графитним кокилама. Узорак PdNi5-IV жарен током 90 минута на 800°C, а затим каљен у води, има тврдоћу 77,5 HV узорак жарен на 900°C има тврдоћу 75,3 HV, а жарен на 1000°C има тврдоћу 74,5 HV.

Резултати испитивања микротврдоће показују да сви узорци легуре PdNi5 остварују пад микротврдоће у току жарења на температурама од 800 – 1000°C у временском интервалу 30-90 минута, независно од примењене атмосфере топљења и ливења. Овакав карактер промене микротврдоће је последица уклањања нехомогености у структури насталих приликом ливења.

Као резултат легирања паладијума никлом и температурне зависности покретљивости електрона, долази до пада електричне проводности код свих узорака у температурном интервалу 800 – 1000°C са порастом времена од 30-90 минута.

2. Резултати испитивања утицаја примењене атмосфере топљења и ливења на подобност за даљу пластичну прераду су показали да примена атмосфере вакуума за топљење и ливење узорака доводи до изразите пластичности истих за даљу прераду ваљањем, док је пластична прерада легуре PdNi5, топљене и ливене у атмосфери ђумура, немогућа, услед створених карбида. Узорци добијени у атмосфери ђумура су након ваљања показали јаку порозност, што је узроковало пуцање одливака по дужини.

На бази експерименталних резултата испитивања утицаја атмосфере топљења и ливења на квалитет одливка легуре састава PdNi5 утврђено је да се топљење и ливење легуре састава PdNi5 мора изводити у вакууму, а да процес хомогенизационог жарења ове легуре треба изводити при температури од 800°C и времену жарења од 30 минута обзиром да вредности тврдоће (79,6HV), микротврдоће (137,61HV_{μ0,15}),

електропроводности ($3,99\text{MS/m}$) омогућавају даљу пластичну прераду ваљањем.

3. У циљу добијања узорака одговарајућих завршних пречника, одливци су изваљани до димензије $1,7 \times 1,7\text{mm}$ при различитим степенима деформације 60%, 85% и 97%. Рекристализационо жарење хладно деформисаних узорака извршено је у температурном интервалу од $200\text{--}1000^\circ\text{C}$, при временима од 20, 30 и 40 минута. Металографска анализа узорака жарених на 30 минута показала је да се усмерена текстура деформације задржала до 500°C .

Даљим повећањем температуре, при истом времену, ишчежавају деформисана а настају нова рекристалисана зрна. Температура рекристализације је утолико нижа уколико је био већи степен деформације. Из истог структурно-енергетског разлога зрно које настаје при рекристализацији утолико је ситније уколико је био већи степен деформације и обрнуто, нова зрна која су настала при рекристализацији су утолико крупнија, уколико је био мањи степен деформације.

Аналогно структурним променама, вредности тврдоће, затезне чврстоће и релативног издужења, расту са порастом степена претходне хладне пластичне деформације. Од собне температуре до 500°C (за $\varepsilon = (85 \text{ односно } 97)\%$) односно на 600°C (за $\varepsilon = 60\%$) вредности ових механичких карактеристика се практично не мењају. То је температурни интервал опорављања кристала, при којем не долази ни до каквих промена у структури.

На 500°C , односно на 600°C , вредности тврдоће и затезне чврстоће скоковито опадају уз истовремени пораст вредности релативног издужења. Овај уско ограничени температурни интервал представља област рекристализације.

Изнад ових температура, при свим степенима деформације карактеристично је постепено али сасвим благо опадање тврдоће и затезне чврстоће и сасвим благи пораст релативног издужења.

На основу експерименталних резултата испитивања утицаја температуре и времена рекристализационог жарења на механичке и структурне карактеристике претходно деформисаних узорака, закључак је да након степена деформације од 97%, уз примењено рекристализационо жарење на 900°C у трајању од 30 минута, се постиже највећа вредност релативног издужења (45%) уз сасвим задовољавајуће вредности затезне чврстоће (310 МПа) и тврдоће (90,8 HV) испитиваних узорака. Узорци деформисани мањим степенима деформације, при истим условима жарења, постижу ниже вредности релативног издужења уз незнатно више вредности затезне чврстоће и тврдоће

$$\left(\begin{array}{l} \varepsilon = 60\% \ A = 39\%; \ R_m = 327,99 \text{ МПа}; \ HV = 76,13 \\ \varepsilon = 85\% \ A = 43\% \text{ и } R_m = 316,86 \text{ МПа}; \ HV = 90,8 \end{array} \right).$$

4. У циљу добијања узорака 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%. Резултати испитивања утицаја параметара електроотпорног жарења, на узорцима 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 24t/min ($A = 46,5\%$, $R_m = 321,45 \text{ МПа}$)
- за узорке пречника 0,11mm електроотпорно жарење изводити при 28V и при брзини жарења од 18t/min ($A = 36,5\%$, $R_m = 313,5 \text{ МПа}$)
- за узорке пречника 0,08 mm електроотпорно жарење изводити при 32V и при брзини жарења од 18t/min ($A = 35,5\%$, $R_m = 286 \text{ МПа}$)

7.2. Примена статистичких алата за моделовање процеса производње паладијумских катализатора захтеваних механичких карактеристика

5. У циљу одређивања оптималних услова процеса хомогенизационог жарења примењен је планирани експеримент типа 3^2 , при чему су варирани

температура (опсег $800-1000^{\circ}\text{C}$) и време жарења (30-90 минута), а као одзив система је посматрана вредност тврдоће узорака топљених и ливених у атмосфери вакуума. На формирање модела одзива Y_{HV} при хомогенизационом жарењу статистички значајан утицај (на нивоу $p < 0,05$) имају линеарни чланови улазних фактора, као и квадратни члан температуре. Квадратни члан времена трајања процеса, као и члан интеракције улазних фактора, немају статистички значајан допринос предикцији зависне променљиве при хомогенизационом жарењу. Температура има већи утицај на промену тврдоће жарене легуре у односу на утицај времена трајања процеса, чиме је потврђено становиште Хипотезе 1 (H_1). Промене тврдоће које су уочене током процеса хомогенизационог жарења, у функцији посматраних фактора (температура и време хомогенизационог жарења), се могу описати регресионим полиномом другог реда што потврђују високе вредности коефицијента детерминације ($R^2=0,991$). Добијени резултати указују да се дефинисани математички модел промене тврдоће при процесу хомогенизационог жарења, може ефикасно користити за предвиђање тврдоће легуре PdNi5 унутар изабраних нивоа улазних фактора са вероватноћом од 99%. Резултати оптимизације указују на то да процес хомогенизационог жарења треба водити при температури 800°C и времену жарења 30 минута обзиром да легура жарена овим термичким режимом има максималне вредност тврдоће.

6. У циљу одређивања оптималних услова процеса рекристализационог жарења примењена је Симплекс метода. Варирани су температура (опсег $750-950^{\circ}\text{C}$) и време жарења (опсег 20-40 минута), а као одзив система посматрана је вредност тврдоће, затезне чврстоће, издужења као и границе развлачења. Статистичком анализом на бази Студентовог критеријума, добијених експерименталних података помоћу специјално развијеног софтвера у програмском окружењу Delphi, дефинисан је математички модел регресионог полинома четвртог реда и конструисане су изоленије промене механичких особина испитиване легуре у зависности

од услова термичке обраде након ваљања. Резултати математичке обраде потврђују да постоји строга зависност промене механичких особина (HV , R_m , A , $R_{p0,2}$) легуре $PdNi5$ при константном степену деформације од 97%, од температуре и времена жарења, дефинисана регресионим полиномом четвртог степена, чиме је доказано становиште Хипотезе 2 (H_2). Анализа резултата истраживања показала је да легура жарена на $900^{\circ}C$ током 30 минута има задовољавајуће вредности тврдоће ($HV=89,94$), затезне чврстоће ($R_m=308$ МПа), границе развлачења ($R_{p0,2}=134$ МПа) и издужења ($A=49\%$), што је кључни фактор у примени паладијумских катализатора у „хватању“ платинских метала у у процесу катализе на високим температурама.

7. У циљу описивања утицаја процесних параметара на квалитет произведене легуре $PdNi5$ за израду катализатора-хватача примењен је планирани експеримент типа 3^6 , при чему су варирани: температура хомогенизационог жарења (опсег $800 - 1000^{\circ}C$); време хомогенизационог жарења (опсег 30-90 минута); степен деформације на ваљању (опсег $43 - 97\%$); температура рекристализационог жарења (опсег $800 - 1000^{\circ}C$); време рекристализационог жарења (опсег 20-40 минута) и пречник жице након извлачења (опсег 0,08-0,15 mm), а као одзив система посматрана је затезна чврстоћа, издужење и електропроводност узорака топљених и ливених у атмосфери вакуума. Поступком RSM могу се на адекватан начин описати утицаји изабраних процесних параметара, што потврђују високе вредности коефицијената детерминације за све посматране одзиве. Коефицијенти детерминације су износили: $R_A^2 = 0,908$; $R_{R_m}^2 = 0,893$; $R_{\sigma}^2 = 0,874$. Анализа варијансе за све посматране одзиве указује да су сви изабрани математички модели били статистички значајни при нивоу значајности од 95% ($p\text{-вредност} \leq 0,05$). На основу добијених резултата може се закључити да се дефинисаним математичким моделима могу успешно предвидети механичке карактеристике легуре $PdNi5$ у зависности од улазних технолошких параметара, чиме је доказано становиште Хипотезе 3 (H_3).

8. У поглављу 6.7. применом поступка одзивних површина, на темељу експерименталних истраживања утицаја параметара процеса производње на механичке и електричне карактеристике PdNi5 легуре оптимизован је сам процес производње. Утврђено је да процес производње жице пречника $\varnothing 0,15$ mm за израду PdNi5 катализатора-хватача треба изводити при следећим условима:
- температура хомогенизационог жарења 900°C ;
 - време хомогенизационог жарења 30 минута;
 - степен деформације ваљањем 43%;
 - температура рекристализационог жарења 800°C
 - време рекристализационог жарења 40 минута.
9. Произведена жица поседује високу вредност релативног издужења (57%) при задовољавајућим вредностима затезне чврстоће ($332,54 \frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$) и електропроводности ($5,77 * 10^6 \frac{\text{MS}}{\text{m}}$). 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.

На темељу података добијених мерењима механичких и електричних карактеристика изабрани математички модели доказују постављене хипотезе. Израђеним математичким моделима могуће је зависно од улазних параметара процеса производње легуре PdNi5 израчунати (предвидети) вредности затезне чврстоће, издужења и електропроводности.

Математички модели израђени у овом докторском раду доприносе разумевању утицаја параметара производње паладијумских катализатора-хватача на испитивана механичка и електрична својства, а осим тога омогућују оптимално управљање процесом термомеханичког режима прераде PdNi5 легуре.

8. ЛИТЕРАТУРА

1. A Tari, B. R. Coles, Electrical Resistivity and the Transition TO Ferromagnetism in the Palladium-nickel Alloys, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1(6)(1971), L69.
2. Aleksandra Ivanović, Biserka Trumić, Svetlana Ivanov, Saša Marjanović, Modelovanje uticaja temperature i vremena homogenizacionog žarenja na tvrdoću PdNi5 legure, *Hem.Ind.*(2013), accepted paper, DOI:10.2298/HEMIND130620085I, View online:<http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/0367-598X/2013%20OnLine-First/0367-598X1300085I.pdf>
3. Aleksandra Mitić, Ispitivanje uticaja sadržaja kalaja i telura na temperaturu rekristalizacije bakra, *Diplomski rad*, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, 1997.
4. 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.
5. Alexandr Golodnikov, Yevgeny Macheret, Alexandre Trindade, Stan Uryasev, Grigoriy Zrazhevsky, Statistical modelling of composition and processing parameters for alloy development, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 13 (2005),633–644
6. Anderson-Cook, C.M., Statistics roundtable: how to choose the appropriate design. *Quality Prog.*,2005.,80--82.,
7. ASTM E384-10, Standard test method for Knoop and Vickers hardness of materials, ASTM international, West Conshohocken, USA, 2010.
8. B. Barišić, Z. Car, M. Ikonić, Analysis of Different Modeling Approach at Determining of Backward Extrusion Force on AlCu5PbBi Material, *Metallurgy* 47 (2008) 313–316.
9. B. Božić, *Fizička metalurgija*, Nučna knjiga, Beograd, 1972.
10. B. Minov, M. Popovic, D. Glisic, E. Romhanji, Uticaj strukture na sposobnost oblikovanja Al-Mg6,8 legure, *Hem.ind.*62(3) (2008),170-176
11. B.Trumić, D.Stanković, A.Ivanović, The Impact of Cold Deformation, Annealing Temperatures and Chemical Assays On the Mechanical Properties Of Platinum, *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy* 46B (1)(2010),51-57.
12. B.Trumić, D.Stanković, *Katalitička oksidacija amonijaka*, IRM Bor, 2009.
13. Babić Marijana M., Milošević Nenad D., Impulsna metoda sa direktnim grejanjem za određivanje termofizičkih osobina metala i legura u širokom temperaturnom opsegu, *Termotehnika*, 37(2)(2011),211-222.
14. Bas D., Boyaci I.H., Modeling and optimization. I. Usability of response surface methodology, *J. Food Eng.* 78(2007),836-845.

15. Bezzera A., Santelli R.E., Oliveira E.P., Villar L.S., Escalera Response L.A., Surface Methodology (RSM) as Tool for Optimization in Analytical Chemistry, *Talanta* 76(2008),965-977.
16. Blagoje Kočovski, Metalurgija legura obojenih metala II, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, 1999, 277.
17. Boris Belin, Uvod u teoriju električnih sklopnih aparata, Školska knjiga, Zagreb, 1978.
18. Boško Perović, Fizička metalurgija, Podgorica, Metalurško-tehnološki fakultet Univerziteta Crne Gore, 1997.
19. Box, G., Hunter W. G., Hunter J.S., Statistics for Experimenters, John Wiley & Sons., New York, 1978.
20. Box, G.E.P., Draper, N.R., Robust designs. *Biometrika* 62(1975),347--352
21. C. O. Nwajagu, Use of simplex method in determination of optimal rational composition of titles producible from nigerian, *Nigerian Journal of Technology*, 16(1)(1995),36-46.
22. C. Xia, W. Zhang, Z. Kang, Y. Jia, Y. Wu, R. Zhang, G. Xu, M. Wang, High strength and high electrical conductivity Cu-Cr system alloys manufactured by hot rolling-quenching process and thermomechanical treatments, *Materials Science and Engineering A*, 538(2012),295-301.
23. C.C. Qiu, R. Shang, Y.F. Xie, Y.R. Bu, C.Y. Li, H.Y. Ma, *Mater. Chem. Phys.* 120 (2010),323.
24. C.Y. Du, M. Chen, W.G. Wang, G.P. Yin, P.F. Shi, *Electrochem. Commun.* 12 (2010).
25. Christine M. Anderson-Cooka., Connie M. Borrer, Douglas C. Montgomery, Response surface design evaluation and comparison, *Journal of Statistical Planning and Inference* 139 (2009),629 – 641.
26. D Ju, X Hu , Effect of casting parameters and deformation on microstructure evolution of twin-roll casting magnesium alloy AZ31, 16(2)(2006),874-877.
27. D. C. Montgomery, Design and Analysis of Experiments: Response surface method and designs, New Jersey: John Wiley and Sons, Inc.,2005.
28. D. Drobnjak, Fizička metalurgija, Fizika čvrstoće i plastičnosti 1, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1981.
29. D. Živković, D. Minić, D. Manasijević, J. Šestak, Ž. Živković, Thermal analysis and prediction of phase equilibria in ternary Pb–Zn–Ag system, *J. Min. Metall., B* 47(2011),23–30.
30. D.C. Montgomery, "Design Analysis of Experiments," 4th Edition, John Wiley and Sons, USA, 1997.
31. Dragan Manasijević, Statistička analiza u SPSS programu, (autorizovana predavanja), Bor, 2011.
32. Dušica Čolović, Doktorska disertacija, Ispitivanje uticaja procesa ekstrudiranja na dobijanje i stabilnost funkcionalnog hraniva za životinje na bazi lanenog semena, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2014.
33. E. Požega, S. Ivanov, Uticaj sadržaja aktivatora u smeši za boriranje na poroznost presovanih i boriranih uzoraka od železnog praha, *Hem. ind.* 62 (2008),164–169.
34. F. S. Novik, Mathematical Methods of Planning Experiments in Metal Science [in Russian], Vol. IV, MISIS, Moscow (1971),3-133.

35. Fisher, R, Statistical Methods for Research Workers, Oliver & Boyd, Edinburgh and London, 1925.
36. Fisher, R., The Design of Experiments, Hafner Press, New York, 1935.
37. G.B.Dantzig, Linear programming and extensions, Princenton University Press, Princenton, New Jersey, 1963.
38. G.E.P. Box and K.B. Wilson, "On the experimental attainment of optimal conditions", J. Roy. Statist. Soc., B13(1951),1-45.
39. G.L.Selman, P. J. Ellison, A. s. Darling, Carbon in Platinum and Palladium, Solubility determinations and diffusion at high temperatures, Platinum Metals Rev., 14(1)(1970),14-20.
40. Gojko Grdić, Radmila Njegović, Sava Obradović, Statistika za ekonomiste, četvrto izdanje, Savremena administracija i Institut za ekonomska istraživanja, Beograd, 1974.
41. Gordana Antić, Vesna Rodić, Zoran Borković, Influence of content and dispersion of octagene and oxidizer on the mechanical properties of cast aluminized PBX, Scientific Technical Review, LVIII (2)(2008),51-59.
42. Gutman, I., Simonović, B.R., Primene hemije u kriminalistici (2. deo) - otisci prstiju. Hemijski pregled, 43(4)(2002),87-92.
43. H. Scheffe, Simplex-centroid designs for experiments with mixtures, J. Roy. Stat. Soc. B 25 (1963), 35–263.
44. H. Suzuki, Chemical interaction of solute atoms with dislocations, Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University - Series A: Physics, Chemistry, and Metallurgy, 4(1952),455-463.
45. H. Takahashi, S. Fukatsu, S. Tsunashima, S. Uchiyama, Perpendicular Magnetic Anisotropy of Pd/Co- and Pd/Ni-multilayers, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 104–107(3)(1992),1831–1832.
46. H. W. Jang, H. K. Cho, J. Yong Lee, Jong-Lam Lee, Microstructural and Electrical Investigation of Low Resistance and Thermally Stable Pd/Ni Contact on p-Type GaN, J. Electrochem. Soc., 150(3)(2003), G212-G215.
47. Herman Šuman, Metalografija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1989. (prevod sa nemačkog jezika 9. izdanja, 1975.).
48. I. Đjurić, P. Đjordjević, I. Mihajlović, Dj. Nikolić and Ž. Živković, Prediction of Al_2O_3 leaching recovery in the Bayer process using statistical multilinear regression analysis, J. Min. Metall. Sect. B-Metall. 46 (2) B (2010),161 – 169.
49. I. Mihajlović, N. Štrbac, P. Đorđević, A.Ivanović, Ž. Živković, Modelovanje tehnološkog procesa u cilju unapređenja njegovog operativnog upravljanja, Serbian Journal of Management, 6 (2) (2011),135-144.
50. I. Pantelić. Uvod u teoriju inženjerskog eksperimenta, Univerzitet „Radivoj Čipranov“, Novi Sad, 1976.
51. I.Mihalović, Đ. Nikolić, A. Jovanović, Teorija sistema, Tehnički fakultet u Boru, Bor, 2009.
52. J. Gegner, G. Hörz and R. Kirchheim, Diffusivity and solubility of oxygen in solid palladium, Journal of Materials Science, 44(9)(2009),2198-2205.
53. J. Tomiska, J. Qing, R. Luck, Heat Capacities of the Nickel-palladium System, Zeitschrift fur Metallkunde, 84(11)(1993),755-758.

54. Javier Pérez-Ramírez, Evgenii V. Kondratenko, Gerard Novell-Leruth, Josep M. Ricar, Mechanism of ammonia oxidation over PGM (Pt, Pd, Rh) wires by temporal analysis of products and density functional theory, *Journal of Catalysis* 261 (2009), 17–223.
55. Jullie Pallant, SPSS Priručnik za preživljavanje, Mikro knjiga, Beograd, 2011. (prevod sa engleskog jezika knjige SPSS Survival Manual, Fourth Edition)
56. K. Ikeda, Electrical Resistivity and Ferromagnetism in Ni-Pd Alloys, *Journal of Applied Physics*, 62(11)(1987), 4499 – 4503.
57. Kielhorn J, Melber C, Keller D, Mangelsdorf I., Palladium--a review of exposure and effects to human health, *Int J Hyg Environ Health.*, 205(6)(2002), 417-32.
58. L. R Bidwell, R Speiser, The Relative Thermodynamic Properties of Solid Nickel-palladium Alloys, *Acta Metallurgica*, 13(2)(1965), 61–70.
59. L. Yang, L. Lu, The influence of sample thickness on the tensile properties of pure Cu with different grain sizes, *Scripta Materialia*, 69(3)(2013), 242-245.
60. L.F.Mondolfo, O.Zmeskal, Metalografija i metalurgija, Tehnička knjiga, Zagreb, 1967. (prevod)
61. Ljubica Ivanić, Livarstvo, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor, 2000.
62. M. Antler, The Application of Palladium in Electronic Connectors, *Platinum Metals Rev.*, 26, (3)(1982), 106-117.
63. M. Kasprzak, D. Baither and G. Schmitz, Diffusion-induced Recrystallization in Nickel/palladium Multilayers, *Acta Materialia* 59(4) (2011), 1734–1741.
64. M. Petrović – Alas, Elementi matematičke fenomenologije, Zavod za udžbenike, Beograd, 1998.
65. M. Ukrainczyk, Design of Experiments in Industry, *Croatian journal of food technology, biotechnology and nutrition*, 5 (3-4)(2010), 96-105.
66. M.A. Barakat, M.H.H. Mahmoud, Recovery of platinum from spent catalyst, *Hydrometallurgy* 72(2004), 179-184.
67. M.G. Shelyapina, D. Fruchart, E.K. Hlil, S. Miraglia, D.S. dos Santos, S.S.M. Tavares J. Tobol, KKR-CPA study of the electronic and magnetic structures of disordered Pd₁–yNi_y alloys and their hydrides, *Journal of Alloys and Compounds*, 356–357(2003), 218–222.
68. M.M. Pariona, G.A. Salem, N. Cheung, Application of the factorial design and finite element methods to optimize the solidification of Cu-5wt%Zn alloy in a sand mold, *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*. 31(3)(2008), 234 - 245.
69. Milorad Jovanović, Vukić Lazić, Dragan Adamović, Nada Ratković, Mašinski materijali, Mašinski fakultet, Univerzitet u Kragujevcu, Kragujevac, 2003.
70. Miodrag Pešić, Borivoje Mišković, Vojin Milenković, Prerada metala u palstičnom stanju, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, 1989.
71. Montgomery D. C., "Design and Analysis of Experiments", Fifth Edition, John Wiley & Sons, 1997.
72. N. V. Patel et al.: Box-Behnken experimental design in the development of pectin-compritol ATO 888 compression coated colontargeted drug delivery of mesalamine, *Acta Pharm.* 60 (2010), 39–54.

73. Nobel, F., Electroplated Palladium-Silver (60/40 wt%) Alloy as a Contact Metal, IEEE Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Technology, 8(1)(1985),163 – 172.
74. P. V. Petrenko, A. V. Gavriljuk, N. P. Kulish, N. A. Mel'nikova and Yu. E. Grabovskii, Structural Changes During Annealing of Deformed Pd-25 at % Ni Alloy, The Physics of Metals and Metallography, 108(5)(2009),449-454.
75. Palladium nickel alloy, United States Patent 2074996.
76. Parkes, G.D. & Phil, D., Melorova moderna neorganska hemija. Beograd, Naučna knjiga,1973.
77. Pavle Gertik, Plemeniti metali: svojstva, prerada, primena, P.Gertik, Beograd, 1997.
78. R.L. Mason, R.F. Gunst, J.L. Hess, "Statistical Design and Analysis of Experiments with Applications to Engineering and Science," 2nd Edition, John Wiley and Sons, USA, 2003.
79. Russ, G. , A Comparative Study of Electroplated Palladium as a Contact Finish , IEEE Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Technology, 6(4)(1983),389 – 395.
80. Ryvind Hatlevik, Sabina K. Gade, Matthew K. Keeling, Paul M. Thoen, A.P. Davidson, J. Douglas Way, Palladium and palladium alloy membranes for hydrogen separation and production: History, fabrication strategies, and current performance, Separation and Purification Technology 73 (2010), 59–64
81. S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, J.L.G. Fierro, International journal of hydrogen energy 36 (2011), 10635-10647.
82. S. Đurić, M. Perović, B. Sabo, Mathematical modeling of overwelding process, IMK-14 - Istraživanje i razvoj, 14(1-2) (2008), 15-35.
83. S. Helfensteyn et al., Modelling Surface Phenomena in Pd–Ni Alloys, Applied Surface Science 212–213 (2003), 844–849.
84. S. Helfensteyn, J. Luyten, L. Feyaerts, C. Creemers, Modelling Surface Phenomena in Pd–Ni Alloys, Applied Surface Science, 212–213 (2003),844–849.
85. S. Ivanov, B. Stanojević, The influence of density of pressed iron powder samples on the quality of boride layers, Science of Sintering, 35 (2) (2003), 93-98.
86. S. Ivanov, Lj. Ivanić, D. Gusković, S. Mladenović, Optimizacija režima starenja legura na aluminijumskoj osnovi, Hem. Ind. 66 (4)2012, 601–607.
87. S. Ozdemir Kart, M. Tomak, M. Uludogan, T. Cagin, Molecular Dynamics Studies on Glass Formation of Pd-Ni Alloys by Rapid Quenching, Turk J Phys 30 (2006), 319 – 327
88. S.O.Obam, The accuracy of Scheffee,s third degree over second-degree, optimization regression polynomials, Nigerian Journal of Technology, 25(2)(2006), 1-10.
89. S.S. Gorelik, Rekristalizacij metallov i splavov, Metalurgija, Moskva, 1978.
90. Sidney Cohn, Palladium nickel alloy, US2074996 A, 1937.
91. Slavković, G., Trumić, B. i Stanković, D., Prognoze cena metala platinske grupe u proizvodnji katalizatorskih mreža i hvatača. Rudarski radovi, Bor, (2)2011,181-192.

92. Svetlana Ivanov, Emina Požega, Influence of the composition of the boroning mixture on the dimension change of pressed and boroned samples from iron powder, *Science of Cintering*, 40 (2008), 197-205.
93. Svetozar Vukadinović, *Elementi teorije verovatnoće i matematičke statistike*, Privredni pregled, Beograd, 1973., 274.
94. T. Rzycho, A. Kielbus, The influence of pouring temperature on the microstructure and fluidity of AE42 alloy, *Archives of Materials Science and Engineering*, 28(10)(2007), 601-604.
95. Thomson, A. I. and Winterbottom, J. M., Silica-supported alloy catalysts for triglyceride hydrogenation: The preparation and properties of Pd–Ag and Pd–Ni systems. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 37(4)(1987), 257–270.
96. Trumić, Biserka, Stanković, Draško, Trujić, Vlastimir, Impact of the Increased Active Surface of the Platinum Catalyst on the Total Ammonia Recovery Coefficient, *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy*, 45(1)(2009), 69-78.
97. V. Barišić, Z. Car, M. Ikonić, Analysis of Different Modeling Approach at Determining of Backward Extrusion Force on AlCu5PbBi Material, *Metallurgy* 47 (2008), 313–316.
98. V.S.Beskov i dr., *Teor.osnovi him. tehnol.*, 14(3)(1980), 442-445.
99. Vera Đorđević, *Statistika u ekonomiji*, treće izdanje, Univerzitet u Nišu, Ekonomski fakultet, Niš, 2006.
100. W. Martienssen, H. Warlimont, *Springer handbook of condensed matter and materials data*, 1st edition, Springer, Berlin, Germany, 2005.
101. W.P. Griffith, Melting the platinum group metals, *Platinum Metals Rev.*, 53(4)(2009), 209-215.
102. Wang L., Yang B., Dua X., Yi C., Optimisation of supercritical fluid extraction of flavonoids from *Pueraria lobata*, *Food Chemistry* 108(2008), 737–741.
103. Wataha JC, Hanks CT. , Biological effects of palladium and risk of using palladium in dental casting alloys, *J Oral Rehabil.*, 23(5)(1996), 309-20.
104. Wataha JC., Biocompatibility of dental casting alloys: a review, *J Prosthet Dent.*, 83(2)(2000), 3-34.
105. Weimin Mao, Yuelong Bai, Hai Lin, Effect of pouring height on the solidified microstructure of AlSi7Mg alloy, *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, 13(4)(2006), 324-328.
106. Y. Terada, K. Ohkubo, and T. Mohri, Thermal Conductivity in Nickel Solid Solutions, *Journal of Applied Physics*, 81 (5)(1997), 2263-2268.
107. Y.H. Zhao, Y.Z. Guo, Q. Wei, A.M. Dangelewicz, Y.T. Zhu, T.G. Langdon, Y.Z. Zhou, E.J. Lavernia, C. Xu, Influence of specimen dimensions on the tensile behavior of ultrafine-grained Cu, *Scripta Materialia*, 59(2008), 627-630.
108. Yuantao Ning, Zhengfen Yang and Huaizhi Zhao, Platinum Recovery by Palladium Alloy Catchment Gauzes in Nitric Acid Plants, The mechanism of platinum recovery, *Platinum Metals Rew.*, 40(2)(1996), 80-87.
109. Z. Petrović, D. Simijonović, V. Petrović, I. Gutman, Neke primene paladijuma i njegovih jedinjenja, *Hemijski pregled*, 51(4)(2010), 90-93.
110. Z. Qi et al. / *Journal of Power Sources* 196 (2011), 5823–5828.
111. Z.L. Liu, X.H. Zhang, L. Hong, *Electrochem. Commun.* 11 (2009), 925.

112. Z.M. Rdzawski, J.P. Stobrawa, J. Szynowski, Microstructure stability of the PtRh alloys used for catalytic ammonia oxidation, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 24(1)(2007), 106-114.
113. Živorad R. Lazić, Design of Experiments in Chemical Engineering: A Practical Guide, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2004.

9. БИОГРАФИЈА

Александра Ивановић (девојачко Митић) рођена је у Београду, 02.11.1971. године. Основну и средњу школу је завршила у Алексинцу. На Техничком факултету у Бору, Универзитета у Београду, одсек металургија, дипломирала је 1997. године са просечном оценом 8,01 одбраном дипломског рада под називом: “Испитивање утицаја садржаја калаја и телура на температуру рекристализације бакра” те је стекла звање дипломираног инжењера металургије. Током студирања награђена је 1993. године Плакетом Техничког факултета за одличне студенте. Докторске студије на Техничком факултету у Бору, Универзитета у Београду је уписала школске 2008/2009 године.

Од 1998.-2000. била је запослена као Инжењер волонтер на Техничком факултету у Бору на Катедри за прерађивачку металургију. Истовремено је радила и у Рударско-металуршкој школи као хонорарни професор металуршке групе предмета. У Институту за рударство и металургију у Бору ради од 15.06.2000.год., прво на радном месту Сарадник у Одељењу за прераду метала, затим као Стручни пројектант у Сектору за пројектовање и развој-Пројектни биро Металургија, а од 01.05.2011. као Истраживач сарадник у Сектору Наука и научно истраживачки пројекти. Стручни испит положила је 2003. год. Поседује лиценцу бр. 385 J284 10 за одговорног пројектанта металуршких процеса.

До сада је радила на пословима:

- Развоја и унапређења постојећих технологија у прерађивачким погонима РТБ-а Бор
- Развоја и унапређења постојећих технологија у области синтер-металургије
- Вођење процеса електролитичке рафинације анода са повећаним садржајем племенитих метала
- Послови израде пројектне документације – студије, главни пројекти и пројекти изведеног стања

- Увођења система квалитета
- Управљања отпадом
- Сарадника на Пројектима МНТР

Говори енглески језик (Уверење бр. 22/I-2004 Индок Центар).

Има 8 публикованих радова у међународним часописима са SCI листе, 28 радова у домаћим часописима, 4 техничка решења, као и око 60 саопштења на међународним и домаћим скуповима.

Учествовала је у реализацији 14 домаћих пројеката (од тога 4 пројекта финансирана од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја).

10. ОБЈАВЉЕНИ РАДОВИ ПРОИСТЕКЛИ ИЗ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

M23 – Рад у међународном часопису

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, HI (2013), accepted paper, DOI:10.2298/HEMIND130620085I, View online: <http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/0367-598X/2013%20OnLine-First/0367-598X1300085I.pdf>(ISSN 0367-598X; IF(2013)=0.562; Engineering, Chemical 103/133, M23).

M33 – Саопштење са међународног скупа штампано у целини

1. **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, ISBN 978-86-7827-042-0, Publisher: Mining and Metallurgy Institute Bor, University of Belgrade - Technical Faculty in Bor, Editors: A. Kostov, M. Ljubojev.
2. **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, ISSN 1840-4944, Publisher: Faculty of Mechanical Engineering in Zenica, Bahgesehir University Istanbul, Muhendislik Fakultesi, Turkey, Escola Tecnica Superior D'Enginyeria Industrial de Barcelona, Department d'Enginyeria, Mechanica, Universitat Politecnica de Catalunya, Spain, Editors: Dr. Sabahudin Ekinović, Dr. Joan Vivancos Calvet, Dr. Senay Yalcin.
3. 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, ISSN 1840-4944, Publisher: Faculty of Mechanical Engineering in Zenica, Bahgesehir University Istanbul, Muhendislik Fakultesi, Turkey, Escola Tecnica Superior D'Enginyeria Industrial de Barcelona, Department d'Enginyeria, Mecanica, Universitat Politecnica de Catalunya, Spain, Editors: Dr. Sabahudin Ekinović, Dr. Joan Vivancos Calvet, Dr. Senay Yalcin.

4. **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, ISBN978-86-6305-012-9, Publisher: University of Belgrade - Technical Faculty in Bor, Editors: N. Štrbac, D. Živković, S. Nestorović.
5. **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, ISBN978-86-6305-012-9, Publisher: University of Belgrade - Technical Faculty in Bor, Editors: N. Štrbac, D. Živković, S. Nestorović.
6. **Aleksandra T. Ivanovic**, Biserka T. Trumic, Svetlana Lj. Ivanov, Sasa R. Marjanovic, Prediction of mechanical characteristics after recrystalization 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, ISSN 1840-4944, Publisher: Faculty of Mechanical Engineering in Zenica, Bahgesehir University Istanbul, Muhendislik Fakultesi, Turkey, Escola Tecnica Superior D'Enginyeria Industrial de Barcelona, Department d'Enginyeria, Mecanica, Universitat Politecnica de Catalunya, Spain, Editors: Dr. Sabahudin Ekinović, Dr. Joan Vivancos Calvet, Dr. Senay Yalcin.

M51 – Рад у водећем часопису националног значаја

1. **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.
2. Biserka T. Trumić, **Aleksandra T. Ivanović**, Vesna Krstić, Lidija 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.

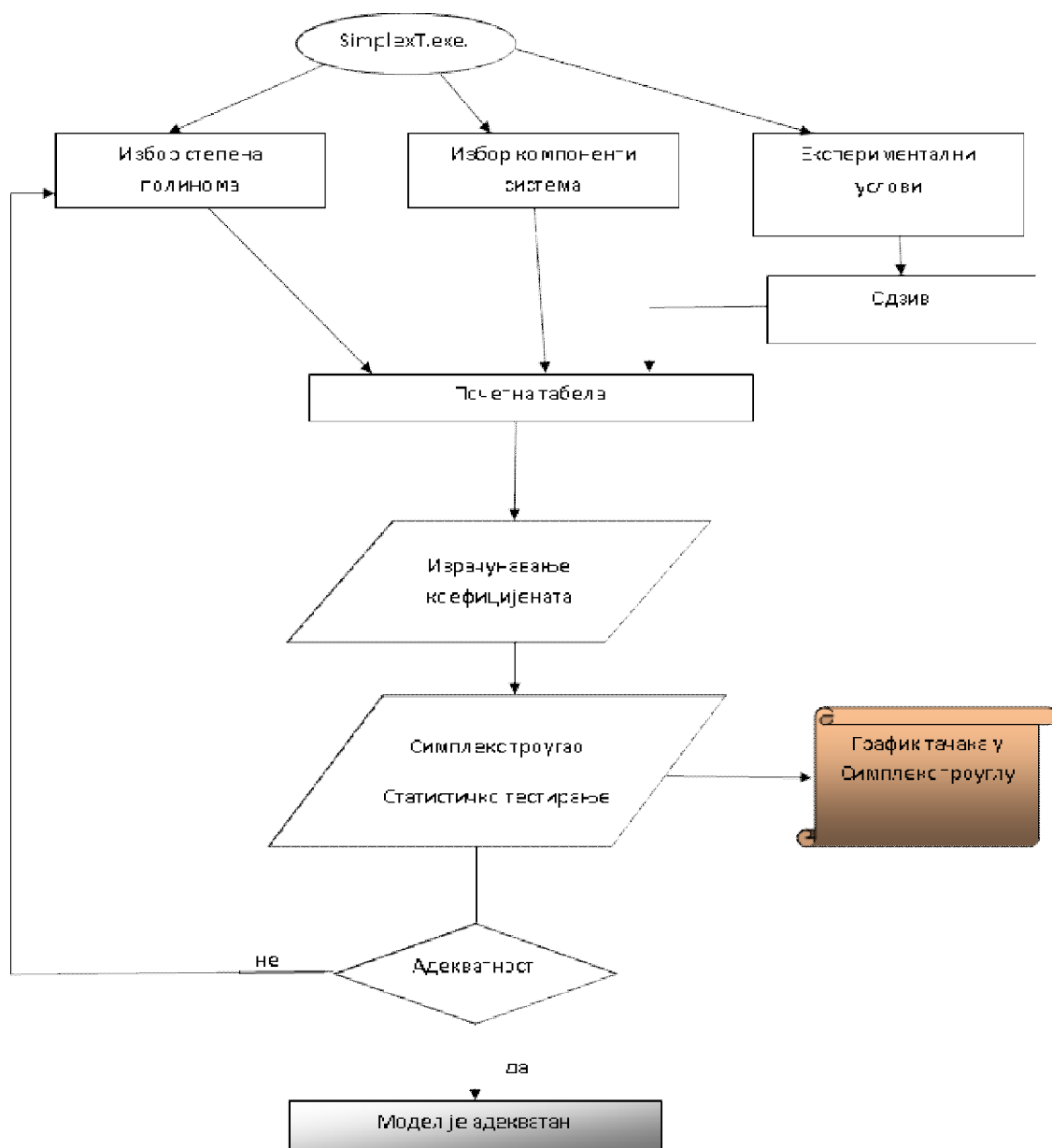
М82 –Нова производна линија, нови материјал, индустријски прототип, ново прихваћено решење проблема из области макроекономског, социјалног и проблема одрживог развоја уведени у производњу

1. Бисерка Трумић, Саша Марјановић, Силвана Димитријевић, Лидија Гомицеловић, **Александра Ивановић**, Освајање технологије производње Pd катализатора-хватача, Пројекат МНТР 34029, Корисник: Институт за рударство и металургију Бор, 2011.

ПРИЛОГ А. СОФТВЕРСКИ ПРОГРАМ *SimpleksT*.

У овом делу доктроске дисертације приказан је софтвер развијен у програмском окружењу Delphi, уз помоћ којег је могуће извршити математичко моделовање Симплекс методом, сходно теоријским разматрањима у оквиру поглавља 3.3.2.2.2. Наиме, интензиван развој информационих технологија у последњим деценијама увео је софтвер у све области живота па самим тим и у металургију. Помоћу развијеног софтвера SimpleksT. у програмском окружењу Delphi, омогућено је брзо и једноставно управљање процесима и решавање веома сложених проблема у области примењених и фундаменталних истраживања у металургији при вишефакторном планирању експеримента и моделовању помоћу полиномних функција вишег реда.

На слици 1 приказан је блок-дијаграм софтверског програма SimpleksT. Програм се покреће двоструким кликом на генерисану иконицу SimpleksT.exe при чему се на екрану појављује почетна страна програма приказана на слици 2. Избором опције **број улазних фактора** (нуди се избор два или три улазна фактора) и **реда полиномне функције** (други, трећи или четврти ред) софтвер генерише две табеле: Табела 1 **Матрица плана експеримента** и Табела 2 **Експериментални услови**.



Слика 1. Блок-дијаграм софтверског програма SimpleksT.

No	X1=	X2=	X3=
1.	1	0	0
2.	0	1	0
3.	0	0	1
4.	0.5	0.50	0
5.	0.5	0	0.50
6.	0	0.50	0.50
7.	0.75	0.25	0
8.	0.25	0.75	0
9.	0.75	0	0.25
10.	0.25	0	0.75
11.	0	0.75	0.25
12.	0	0.25	0.75
13.	0.5	0.25	0.25
14.	0.25	0.50	0.25
15.	0.25	0.25	0.50

No	x1	x2	y1	y2	Ysr	rez.
1.						y1
2.						y2
3.						y3
4.						y12
5.						y13
6.						y23
7.						y112
8.						y122
9.						y113
10.						y133
11.						y2223
12.						y2333
13.						y1123
14.						y1223
15.						y1233

Слика 2. Почетна табела

У оквиру Матрице плана експеримента приказано је поље: број експеримента као и поља која приказују позицију експерименталних тачака у простору. Позиција експерименталних тачака у простору одређена је тако да услов:

$$x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad (1)$$

представља правилан симплекс у $(q-1)$ -димензионом факторном простору. Самим тим, област математичког моделовања коришћењем овог софтверског програма је ограничена на интервал $[0,1]$, који представља кодиране вредности утицајних фактора на одзив система.

У табели 2. корисник програма уписује реалне вредности улазних фактора као и експерименталне резултате. На основу два експериментална резултата

поновљених мерења софтвер израчунава средњу вредност (*кликом на дугме израчунавање средњих вредности*). Не постоји могућност уписивања средњих вредности од стране корисника. Ово поновљено читавање експерименталних резултата за исту комбинацију улазних фактора се изводи у циљу процене дисперзије резултата.

Избором опције *Коефицијенти полинома и границе за одређивање изо-линија* појављује се оквир у коме кликом на дугме *Израчунавање коефицијената* софтвер одређује коефицијенте полинома. Границе за одређивање изо-линија (y од R_1 ; y од R_2) софтвер попуњава на основу минималне и максималне вредности одзива система за експерименталне тачке, док се избором корака (са кораком R_3), бира густина изо-линија. Изглед оквира је приказан на слици 3.

Potpuni kubni model

Novi pocetak rada Grafik tacaka u simpleks trouglu STAMPAJ tekst sa HD STAMPANJE grafika sa HD IZLAZ

Ulaz KOEFICIJENTI polinoma i GRANICE za određivanje ekvili-nija Generisani parametri X1, X2, X3 i Y u skladu sa predhodno zadatim nivoima Simpleks trougao

Izracunati koeficijenti polinoma:

B1 B2 B3
B12 B13 B23
C12 C13 C23
D12 D13 D23
B1123 B1223 B1233
B123 B1234

Izracunavanje koeficijenata

Ucitaj koeficijente polinoma

Sacuvaj koeficijente polinoma

STAMPAJ ovu tabelu

y od R1 60 y do R2 100 sa korakom, R3 10

Broj decimalnih mesta u oznaci ekvipotencijalnih linija simplek trougla: 1

broj podela za x1, N 500 korak za x3, K 0,002

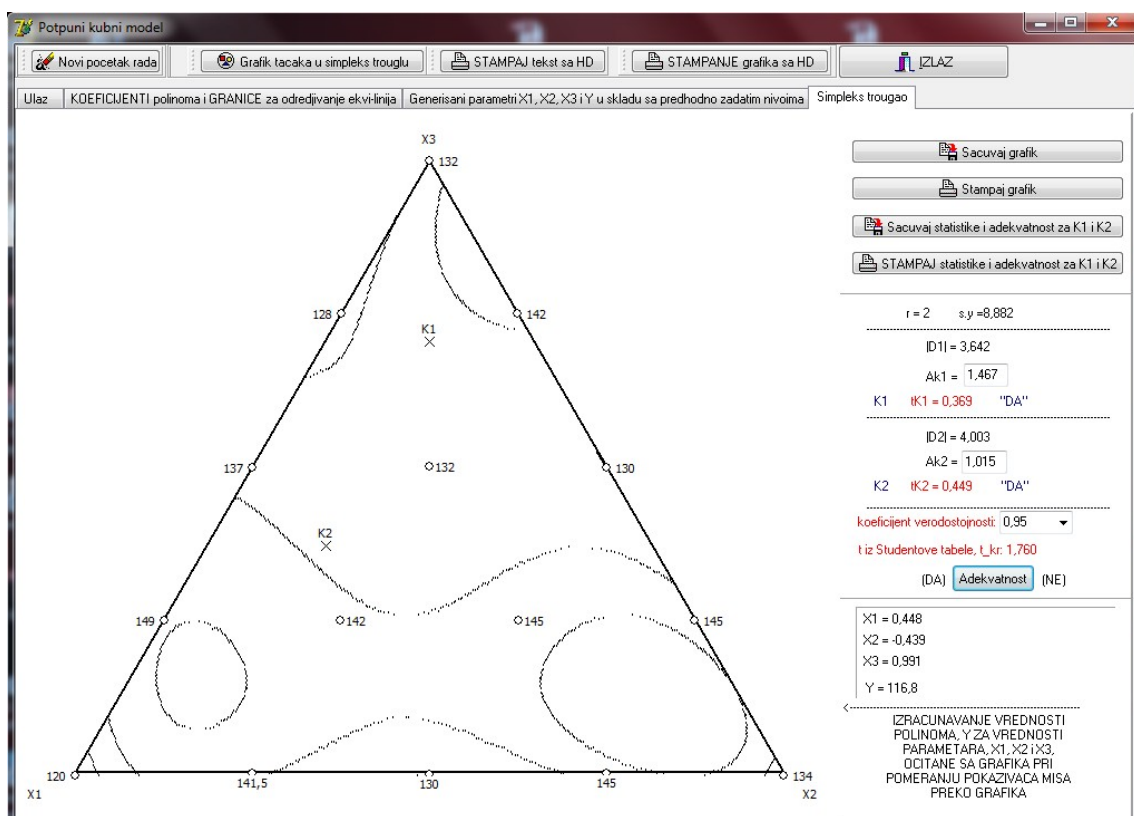
y3-y, granica E5 0,0001 Grafik "po naški" Da Ne

R3 utice na gustinu izo-linija
X1, X2, X3 koordinate tacke u simpleksu
X1 se menja u koracima, 1/N od 0 do 1
[-1/N]
X3 se menja u koracima prema K od
X2 = 1 - X3 - X1
E5 je granica razlike Y vrednosti

Слика 3. Коефицијенти полинома и границе за одређивање изо-линија

На основу израчунатих коефицијената регресије, може се формирати математички модел у облику полиномне функције према Scheffe-приступу.

Избором опције *График тачака у Симплекс троуглу* софтвер генерише симплекс троугао у коме су приказане изо-линије (слика 4). Изо-линије у симплекс троуглу представљају линије истих вредности посматраног одзива за различите експерименталне услове. Једноставним кретањем мишем по Симплекс троуглу, могуће је вршити читавање са симплекс троугла вредности одзива добијених применом генерисаног математичког модела у тачкама факторног простора у којима није извођен експеримент.



Слика 4. График тачака у Симплекс троуглу

Адекватност модела се процењује у контролним тачкама симплекса, које се приликом дефинисања модела не узимају у прорачун коефицијената регресије. Софтвер процењује адекватност модела на бази вредности Студентовог t -

критеријума. Резултати процене добијају се кликом на дугме Адекватност.

Следеће карактеристике развијеног софтвера се могу издвојити:

1. *Уколико су познате неке информације о испитиваном проблему, постоји могућност директног избора одговарајућег облика полиномне функције, којом се може описати одзив система.*
2. *Поступак математичког моделирања, може се започети и избором простијег облика полиномне функције, са даљим прелазом на сложеније функције вишег реда, све док се не добије адекватан математички модел.*
3. *Број фактора који се могу укључити у разматрање при дефинисању модела је могуће изабрати (два или три фактора).*
4. *Не постоји било какво ограничење врсте и природе изабраних фактора.*
5. *Област математичког моделирања је ограничена на интервал $[0,1]$, који представља кодирани вредности утицајних фактора на одзив система, док реалне вредности фактора могу узимати било које вредности које се подесним трансформацијама могу кодирати на дати интервал.*
6. *Могуће је конструисати изо-линије у симплекс троуглу, које представљају линије са истом вредношћу одзива система.*
7. *Након анализе законитости промена особина које потичу из линија истог нивоа, бирају се оптимални услови извођења експеримента који омогућавају да се обезбеди адекватан одзив система.*
8. *Након израчунатих нумеричких вредности коефицијената регресије у полиномним функцијама, врши се статистичко тестирање, тј. провера адекватности модела у контролним тачкама. На бази вредности Студентовог критеријума у контролним тачкама, прихвата се или одбацује хипотеза о адекватности описивања испитиваног проблема дефинисаним математичким моделом*

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Александра Т. Ивановић

број индекса 15/2008

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Моделовање процеса производње паладијумских катализатора у циљу дефинисања оптималних механичких карактеристика

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Бору, 22.09.2014.

А. Ивановић

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора _____Александра Т. Ивановић_____

Број индекса _____15/2008_____

Студијски програм _____Инжењерски менаџмент_____

Наслов рада _____Моделовање процеса производње паладијумских катализатора у
циљу дефинисања оптималних механичких карактеристика_____

Ментор _____др Бисерка Трумић_____

Потписани/а _____Александра Т. Ивановић_____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторандаУ Бору, 22.09.2014.

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Моделовање процеса производње паладијумских катализатора у циљу дефинисања оптималних механичких карактеристика

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

☒ 2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Бору, 22. 09. 2014.



1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.