



NTNU – Trondheim
Norwegian University of
Science and Technology

TMAK 3001 Bacheloroppgave

Skumdannelse i sink-nikkel legeringer

Skim Formation in Zinc-Nickel Alloys

Prosjektnummer: IMA-B-15

Åpen oppgave

Forfattere: Khadija Choudry & Arthika

Sivananthan

Intern veileder: Marte Mørkve Sørtveit

Ekstern veileder: Tobias Mohn Werner

Oppdragsgiver: Boliden Odda AS

20. mai 2020

Forord

Dette arbeidet er gjennomført i emnet TMAK 3001 Bacheloroppgave vår 2020 ved NTNU, Institutt for materialteknologi. Denne oppgaven ble gjennomført i samarbeid med Boliden Odda AS, med god oppfølging av intern og ekstern veileder.

Vi ønsker å takke intern veileder, Marte Sørtveit Mørkve og ekstern veileder, Tobias Mohn Werner for den gode veiledningen og oppfølgingen de har gitt oss. I tillegg ønsker vi å takke de for rask og enkel kommunikasjon, samt hjelp i hektiske perioder da omstendighetene ikke har vært på vår side.

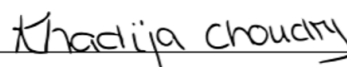
Det eksperimentelle arbeidet ble gjennomført på materiallaboratoriet ved NTNU, Kalvskinnet. I den forbindelse ønsker vi å takke avdelingsingeniør, Andrey Kosinskiy for assistanse ved det eksperimentelle arbeidet.

Videre rettes en takk til Boliden Odda AS for utlevering av denne oppgaven og for å ha gitt oss muligheten til å besøke bedriften. I tillegg ønsker vi å takke de ansatte ved Boliden Odda AS for et lærerikt og interessant besøk.

Trondheim, 20. mai 2020



Arthika Sivananthan



Khadija Choudry

Sammendrag

Denne oppgaven ble skrevet i samarbeid med Boliden Odda AS. Ved produksjon av sink-nikkel legeringer dannes det uønsket skum. Dette skummet er problematisk da det er lite salgbart og skaper problemer for røreverket og pumpen i ovnen. I tillegg er det tungt og hardt arbeid for operatørene som fjerner dette manuelt. Hovedhensikten med denne oppgaven var å analysere det uønskede skummet.

Analysen av skummet ble gjennomført ved hjelp av elektronmikroskop (SEM) og lysmikroskop (OM). Dette ble gjort for å karakterisere sammensetningen og mikrostrukturen til skummet. Det ble hentet ut totalt ti prøver fra ovnen utover to dager, i forbindelse med et besøk hos Boliden Odda AS. Alle prøvene ble undersøkt i OM, men kun Prøve A, B og 4 ble undersøkt i SEM.

I analysen kom det frem at det er uløste nikkelpartikler tilstede i skummet. Ved hjelp av EDS-analyse og fasediagram ble dette tydet til å være α -fasen da denne fasen besto av 95,8 at% Ni og 4,2 at% Zn. Partiklene befant seg adskilt av en ny fase i en oksidmatriks. Det tydet på at den nye fasen besto av γ -fasen og to-fasen, $\gamma+\delta$. Det ble antatt at denne fasen ikke var et oksid som medførte at verdiene for Zn og Ni ble normalisert. Dette resulterte i at denne fasen besto av 84 - 88 at% Zn og 12 - 16 at% Ni, og tydet på å være sink-nikkel legering. Oksidmatriksen var satt sammen av mindre mengder nikkel, 12 - 15 at% oksygen og omtrent samme mengde sink, og tydet på å være skum.

Nikkel er et dyrt materiale. Da skummet inneholder nikkelpartikler kan det være interessant å se på gjenløsning av skummet for å hindre materialtap. En mulighet kan være å undersøke hvordan sammensetningen og mikrostrukturen til skummet påvirkes etter en varmebehandling.

Abstract

This thesis was written in collaboration with Boliden Odda AS. During the production of Zinc-Nickel alloys, unwanted skim is formed. The market value of the skim is low and it causes problems for the stirrer and the pump in the furnace, which is problematic. It is heavy and hard work for the operators that removes the skim manually. The main purpose with this thesis was to analyze the skim.

The analysis of the skim was done by using a scanning electron microscope (SEM) and an optical microscope (OM). This was done to characterize the composition and microstructure of the skim. Ten samples were taken from the furnace in connection with a visit to Boliden Odda AS. All the samples were examined in OM, but only Sample A, B and 4 were examined in SEM.

The analysis revealed that unsolved nickel particles are present in the skim. By EDS analysis and phase diagram this was assumed to be the α -phase as this phase consisted of 95,8 at% Ni and 4,2 at% Zn. The particles were separated by a new phase in an oxide matrix. The new phase was assumed to be the γ -phase and the binary phase $\gamma+\delta$. It was assumed that this phase was not an oxide which led to normalization of the values for Zn and Ni. This phase was consisted by 84 - 88 at% Zn and 12 - 16 at% Ni, and was assumed to be a Zn-Ni alloy. The oxide matrix was composed of smaller amounts of Nickel, 12 - 15 at% Oxygen and about the same amount of Zinc, and was believed to be the skim.

Nickel is an expensive material. Since the skim contains nickel particles, it may be helpful to look at dissolving the skim to prevent the material loss. One possibility could be to investigate how the composition and microstructure of the skim is affected after a heat treatment.

Innhold

Forord	iii
Sammendrag	v
Abstract	vii
Symboler og forkortelser	xi
1 Innledning	1
1.1 Bakgrunn	1
1.2 Hensikt og avgrensninger	1
2 Teori	3
2.1 Fremstilling av sink	3
2.1.1 Egenskaper til sink	3
2.1.2 Prosessering av sinkmalm	4
2.1.3 Røsting	4
2.1.4 Utvasking og rensing	5
2.1.5 Elektrolyse	6
2.1.6 Smelting og støping	6
2.2 Sink-nikkel legeringer	7
2.2.1 Egenskaper til nikkel	7
2.2.2 Egenskaper til sink-nikkel legeringer	8
2.2.3 Sink-nikkel fasediagram	8
2.2.4 Diffusjon	10
2.2.5 Legeringsprosess	10
2.3 Forskningsartikler	12
2.3.1 The Production of Nickel-Zinc Alloys by Powder Injection - D.E Langberg & M. Nilmani	12
2.3.2 Modeling of Zn-Ni Mixing - Teknova	12
3 Eksperimentelt arbeid	15
3.1 Prøveuthenting	15
3.2 Prøvepreparering	17

3.3	Karakterisering	18
4	Resultat	19
4.1	OES - analyse	19
4.2	Analyse i lysmikroskop	20
4.3	SEM - analyse	24
4.4	EDS - analyse	28
5	Diskusjon	31
5.1	Utfordringer med skumdannelsen	31
5.2	Karakterisering	32
5.2.1	OES - analyse	32
5.2.2	Mikrostruktur	32
5.2.3	Sammensetning	33
5.2.4	Fasekarakterisering	33
5.3	Viktige eksperimentelle forskningsstudier tilknyttet legeringsprosessen . . .	35
5.3.1	Nilmani & Langberg	35
5.3.2	Teknova	36
5.4	Videre arbeid	36
5.5	Feilkilder	37
5.6	Kildekritikk	38
6	Konklusjon	39
	Bibliografi	43
	Vedlegg	45
A	Lysmikroskopbilder av Prøve A	47
B	Lysmikroskopbilder av Prøve B	51
C	Lysmikroskopbilder av Prøve C	55
D	Lysmikroskopbilder av Prøve D	59
E	Lysmikroskopbilder av Prøve 1	63
F	Lysmikroskopbilder av Prøve 2	67
G	Lysmikroskopbilder av Prøve 3	71
H	Lysmikroskopbilder av Prøve 4	75
I	Lysmikroskopbilder av Prøve 5	79
J	Lysmikroskopbilder av en ren Zn-Ni prøve	83
K	Normalisering av verdier for sink og nikkel	87
L	Populærvitenskapelig artikkel	95

Symboler og forkortelser

<i>HCP</i>	Heksagonal tettpakket (Hexagonal close packed)
<i>FCC</i>	Flatesentrert kubisk (Face - centered cubic)
α	En fast løsning med FCC-struktur av sink løst i nikkel, hvor sink kan løses opp til en maksimumsgrense på 42 wt% Zn ved 1040 °C
β	En fase som har en CuAu-struktur, og dannes ved en temperatur på 810 °C
γ	En fase som har en CsCl-struktur, og blir dannet ved 1040 °C
δ	En intermetalliske fase med en CoZn ₁₃ -struktur
<i>L</i>	Flytende fase
<i>EDS</i>	Røntgenanalyse med energispredning (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)
<i>SEM</i>	Skanning elektronmikroskop (Scanning electron microscope)
<i>BSE</i>	Tilbakespredte elektroner (Backscattered electrons)
<i>D</i>	Diffusjonskoeffisienten [m ² /s]
<i>D₀</i>	Materialavhengig konstant [m ² /s]
<i>Q_d</i>	Aktiveringsenergi [J/mol]
<i>R</i>	Gasskonstanten [J/K × mol]
<i>T</i>	Temperatur [K]
<i>OM</i>	Optisk mikroskop (Optical microscope)
<i>OES</i>	Optisk emisjonsspektrometer (Optical emission spectrometry)

1 Innledning

1.1 Bakgrunn

Denne bacheloroppgaven ble skrevet i samarbeid med Boliden Odda AS, videre i oppgaven referert til som Boliden. Boliden produserer hovedsakelig 99,995 % ren metallisk sink fra råvarer som sinkulfider. Grunnet god korrosjonsmotstand blir mye av den ferdigproduserte sinken brukt i konstruksjoner og galvanisering. For å oppnå ønskede kvaliteter og egenskaper legeres sinken ofte med ulike legeringselementer. En av legeringene Boliden produserer er sink-nikkel legeringer [1].

Legeringene med 0,12 - 0,15 wt% Ni blir produsert ved tilsats av nikkelpulver i smeltet sink ved omtrent 520°C. Ved innblanding av nikkel dannes det et tykt lag med skum på overflaten. Dette skjer ved at luft rundt smelten og pulveret blir dratt ned under overflaten av smelten når det skjer en kraftig omrøring av blandingen. Grunnet forskjell i tetthet samler skummet seg til slutt på overflaten. Nikkelinnholdet er høyere i skummet enn i smelten grunnet diffusjon. Da dette skummet inneholder en høy andel nikkel, vil det både være kostbart og vanskelig å vite hvor mye nikkel det er i selve produktet. I tillegg er skummet problematisk for røreverket og pumpen som er nedsenket i smelten da skummet setter seg fast i disse komponentene. Grunnet de overnevnte problemene tilknyttet skummet, fjernes det manuelt av operatører da det ikke finnes en måte å hindre dannelsen av det uønskede skummet.

1.2 Hensikt og avgrensninger

Hensikten med denne oppgaven er å analysere og undersøke sammensetning, mikrostruktur og oppbygningen av skummet, samt få en forståelse av dannelsen og egenskapene. I den forbindelse ble SEM og OM benyttet for å gjennomføre analysen av skummet. For å effektivisere produksjonsprosessen, og hindre unødig tap kan dette være til hjelp for bedriften. Denne oppgaven kan gi grunnlag for videre arbeid tilknyttet utforming av en løsning på å senke hastigheten av skumdannelsen, eventuelt gjennløse skummet i smelten.

Oppgaven begrenses til teori tilknyttet produksjonsprosesser som er aktuelle for Boliden. Den teoretiske bakgrunnen av skummet er manglende, grunnet lite tilgjengelig litteratur som beskriver opphavet til skummet for Zn-Ni legeringer. Uthentet informasjon av skumdannelsen er hovedsakelig gitt av Boliden. Det eksperimentelle arbeidet er begrenset grunnet uforutsette omstendigheter som medfører avkortet tilgjengelig tid på laboratoriet. Dette resulterer i at en rekke prøver uteblir fra fullstendig analyse, og oppgaven tar videre utgangspunkt i kun prøver med tilgjengelig resultat.

2 Teori

Dette kapitlet tar for seg den teoretiske bakgrunnen for prosjektet. Den første delen omhandler generell teori om sink og produksjonsprosessen for dette materialet.

Produksjonsprosessen i denne delen er skrevet på bakgrunn av metodene Boliden tar i bruk. Den neste delen presenterer de generelle egenskapene til nikkell. Siden Boliden ikke produserer nikkell selv, så er ikke fremstillingsprosessen for dette materialet beskrevet i denne rapporten. Den siste delen i dette kapitlet omhandler sink-nikkell legeringen. Henholdsvis generell beskrivelse av legeringen, fasediagram og legeringsprosessen. Den valgte legeringsprosessen er tilsats av nikkelpulver i en sinksmelte.

2.1 Fremstilling av sink

2.1.1 Egenskaper til sink

Sink er det fjerde mest brukte metallet i verden etter jern, aluminium og kobber. Store deler av det produserte metallet anvendes til galvanisering av stål og legeringer grunnet god korrosjonsmotstand. Den resterende andelen brukes i presstøping, i messing og andre kjemikalier. Sink har en blåhvitt farge med en smeltetemperatur på 420 °C, og en tettpakket heksagonal krystallstruktur (HCP) ved standard temperatur og trykk. Sinkmetall vil ved temperaturer over 150°C bli sprøtt [2, 3].

God motstand mot atmosfærisk korrosjon skyldes dannelse av passivfilmer. Den lave korrosjonsraten til sink skyldes et tynt, tett oksidlag som dannes på overflaten og passiviserer metallet [4]. Passiviseringen oppstår dersom sinkioner danner et uløselig oksid eller hydroksid. Tettheten og tykkelsen til oksidlaget hindrer videre korrosjon av underliggende metall så lenge det er intakt. De gode korrosjonsegenskapene blir utnyttet ved bruk, som et effektivt beskyttelsesbelegg på stål [5].

Ren sink er tilgjengelig i ulike former, deriblant som plater, blokker og pulver. Sistnevnte vil i kontakt med oksygen danne sinkoksidpulver [6]. De mekaniske egenskapene til sink er nokså gode, men kan forbedres ved tilsats av legeringselementer. Tabell 2.1 gir en oversikt over noen mekaniske egenskapene ved 300 K.

Tabell 2.1: Verdier for noen mekaniske egenskaper for sink [7].

Mekaniske egenskaper ved 300K	
E-modul	95 GPa
Skjærmodul	37,9 GPa
Kompresjonsmodul	59,8 GPa

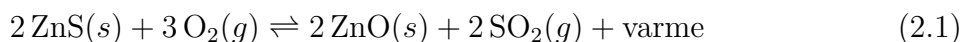
2.1.2 Prosessering av sinkmalm

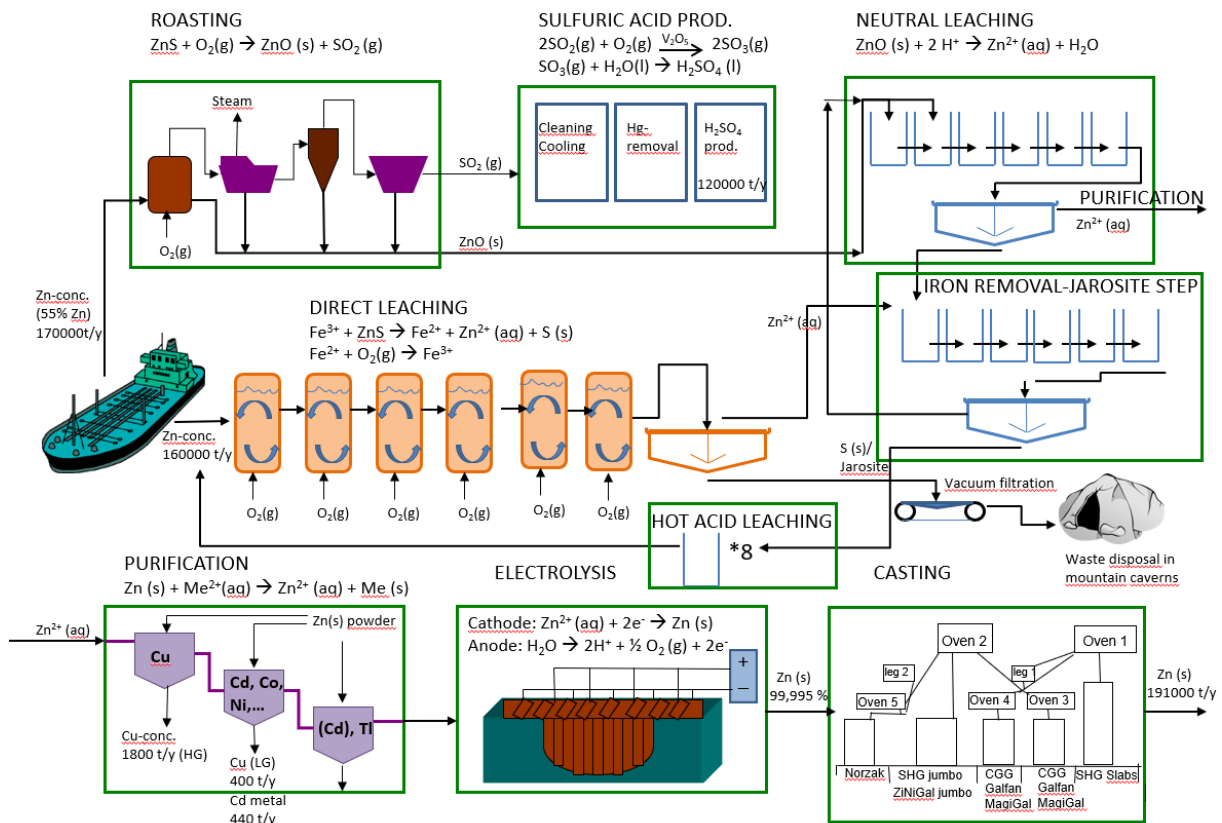
Produksjon av primærsink skjer i ulike trinn som følger flytskjemaet, vist i Figur 2.1. Utvunnet malm blir oppkonsentrert ved hjelp av flotasjon da det er enklere å transportere det til smelteverkene. Utvinningen er i stor grad sinkulfid. Konsentratene røstes om til oksider, som videre blir omgjort til en sinkulfatløsning ved en renseprosess. Urenheter fjernes og løsningen blir klargjort til elektrolyseprosessen.

Store mengder sink forekommer naturlig i jordskorpen. Sinkmalm er ofte funnet med andre metaller. Malmen inneholder en blanding av sinkbærende mineraler, for eksempel ZnS, og andre mineraler. Ofte er det en utfordring å smelte malmen direkte som medfører at de viktigste mineralene separeres i form av konsentrater. Blanding av ulike konsentrater separeres ved ulike metoder og danner rent sinkulfid. Videre kan konsentratet transporteres til ulike smelteverk som nødvendigvis ikke ligger i nærheten. Smelteverkene må ha gode løsninger for å bli kvitt svovelsyren da det produseres to tonn svovelsyre per tonn sink [8].

2.1.3 Røsting

Røsting er en prosess hvor sulfider forbrennes og danner oksider. Ved å røste sinkulfid dannes det aktive sinkoksid, eller kalsine. Kalsine er sinkforbindelser som består omtrent av 60 % sink [9]. Kalsine består hovedsakelig av sinkoksid, men også andre sinkforbindelser, som for eksempel sinkferritt og sinksilikat. Røstingen skjer ved en temperatur i overkant av 700 °C, og det er nødvendig med tilstrekkelig mengde oksygen for denne prosessen. Likning 2.1 viser en enkel oversikt over den eksoterme reaksjonen ved ca. 927 °C [8, 3].

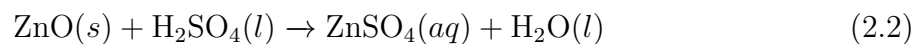




Figur 2.1: Boliden intern oversikt over produksjon av sink [10].

2.1.4 Utvasking og rensing

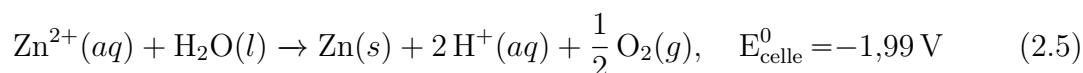
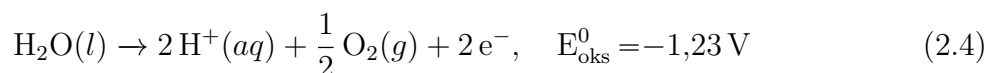
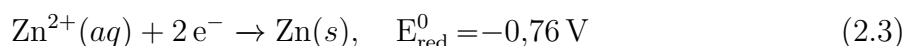
Formålet med utvasking er å løse opp sinken, slik at det blir dannet en løsning som kan elektrolyseres. Elektrolyseprosessen bruker sulfatløsninger, og noe svovelsyre fra den brukte elektrolytten blir benyttet til å løse sink fra kalsine. Dette gir en sinkesulfatløsning som inneholder urenheter. Utvasking uten en tidligere røsteprosess er mulig, men vanligvis skjer det en utvaskingsprosess med utgangspunkt i kalsine, vist i Likning 2.2 [3].



Hvor mye de ulike sinkforbindelsene og løsningen av sink blir påvirket, avhenger av temperatur, kvalitet på råvarene, og konsentrasjon av syre i renseløsningen. Utvaskingen kan gjøres i flere omganger med ulik pH i løsningene, slik at alle forbindelsene løses opp. Det er også viktig å rens løsning for å fjerne stoffer som kan påvirke elektrolyseprosessen og dermed sluttproduktet. Spesielt er jern et stoff som er viktig å fjerne, og det kan gjøres ved hjelp av tre ulike prosesser. Prosessene baserer seg på jernholdige mineraler, som hematitt, jarositt og goethitt. Å fjerne urenheter som har samlet seg er også viktig. Dette kan gjøres ved pH-justeringer, eller ved utfellinger av spesifikke forbindelser. Eventuelt finnes det også andre metoder for bestemte stoffer [3].

2.1.5 Elektrolyse

En elektrolysecelle består av anoder, katoder og en elektrolytt. I elektrolyseprosessen elektrolyseres sinkulfat. Anodene består oftest av en bly-sølv legering og katodene består av aluminium. Elektrolytten er en løsning av sinkulfat. Zn^{2+} reduseres på katoden til metallisk sink, vist i Likning 2.3, og fjernes fra katoden periodevis. På anoden oksideres H_2O til O_2 , vist i Likning 2.4. Likning 2.5 viser totalreaksjonslikningen med tilhørende potensial [8, 3].



På anoden dannes det oksygen og svovelsyre, da sulfationene i elektrolytten bindes med hydrogenionene fra Likning 2.4. Som nevnt tidligere brukes syren som lages, til å løse sink fra kalsine for å danne sinkulfat i rensprosessen. Katoder og anoder er annenhver plassert med en gitt avstand i forhold til hverandre i elektrolysehaller, hvor elektrolysen skjer [8, 3].

2.1.6 Smelting og støping

Hensikten med å smelte, legere og støpe sinken er å omdanne den katodiske sinken til salgbar produkt. Det kan selges som rent sink eller sinklegeringer. Smeltingen skjer ved temperaturer mellom $500\text{-}520^\circ\text{C}$, og er begrenset for å minimere flyktigheten og oksidasjon av sink. Sinkoksid kan dannes på overflaten av sink under smelteprosessen. Oksider og restsalt fra elektrolytten former et drosslag som legger seg på overflaten av sinksmelten. Dette laget begrenser videre oksidasjon av sinksmelten, men må fjernes manuelt periodisk. Sinken som gjenvinnes fra drosset smeltes og brukes igjen [3].

Sink legeres med ulike stoffer for å få bestemte egenskaper. De vanligste legeringselementene er aluminium, magnesium, kobber og nikkel. Elementene blir veid og blandet grundig inn, avhengig av type metall vil tiden dette tar variere. Dette bestemmes av smeltepunkt og løseligheten til legeringselementet i fast form som tilsettes i smeltet sink. Legering med smelter er også mulig, tiden dette tar vil være kortere. I enkelte tilfeller vil løselighetsraten være lav, for eksempel ved tilførsel av nikkel i sink vil det være nødvendig å tilsette legeringselementet i pulverform [3].

Rent sink og sinklegeringer kan hovedsakelig støpes til blokker med ulike former, eller plater. Ved blokkstøping helles smelten i en gitt form, som deretter størkner. Det legges et lokk over, som sender ut strålingsvarme til overflaten av smelten slik at den ikke størkner før den indre delen av substratet. Dette gjøres for å unngå termiske spenninger som kan forårsake defekter inni materialet. Platestøping benytter en kontinuerlig rekke med støpeformer, disse er festet til to parallelle kjeder som styrer hastigheten. Formene blir fylt med metall, før de videre overrisles med vann. Platene frigjøres fra formene når kjeden snur i enden [3].

2.2 Sink-nikkel legeringer

2.2.1 Egenskaper til nikkel

Nikkel er et allsidig og mye brukt industrimetall. Smeltetemperaturen til nikkel er 1455°C , og vil oksidere ved temperaturer mellom 400 og 500°C [11]. Nikkel har en flatesentrert kubisk krystallstruktur (FCC) [12]. Nikkel blir produsert fra lateritt eller sulfidminerale. Laterittmalm utvinnes normalt i tropiske strøk som Sør-Amerika, og sulfidmalm utvinnes i Nord-Canada og Nord-Sibir [13].

Omtrent 57% av all nikkel blir brukt til austenittisk stål, 10% til galvanisering og 33% til legeringer [7]. Nikkel er et metall som er sensitiv for urenheter. Nikkelgruve-prosessen har blitt dyrere grunnet mindre produktive gruver. Dette, samt politiske faktorer, resulterer i et dyrere materiale [14].

Rent nikkel lar seg lett legere med andre materialer, og brukes dermed ofte som et legeringselement. Materialer som kobber, sink, aluminium, jern og stål er vanlige basemetaller. Nikkel er både duktilt og formbart. Dette medfører at metaller som er leget med nikkel lettere kan formes, blant annet til rør og plater uten ødeleggelse av materialet [12]. Nikkel alene har begrensede anvendelsesområder. Derfor benyttes metallet som legeringselement for å oppnå ønskede egenskaper, spesielt er det korrosjonsbestandighet og varmebestandighet som er av interesse. Nikkel sitt bidrag til varmeresistans gjør at det ferdige produktet ikke påvirkes av høye temperaturer. I tillegg gir det bedre styrke og slitestyrke [15]. Tabell 2.2 gir en oversikt over verdier for noen av de mekaniske egenskapene til nikkel ved 300K .

Tabell 2.2: Verdier for noen mekaniske egenskaper til nikkel [7].

Mekaniske egenskaper ved 300K	
E-modul	208 GPa
Skjærmodul	$76,5\text{ GPa}$
Kompresjonsmodul	186 GPa

2.2.2 Egenskaper til sink-nikkel legeringer

Zn-Ni legeringer har god korrosjonsmotstand, og bedre mekaniske egenskaper sammenlignet med ren sink og andre sinklegeringer. På grunn av dette brukes disse legeringene ofte som beskyttelsesbelegg på stål som er det største anvendelsesområdet til denne legeringen. Smeltepunktet til legeringen er 875 °C [16]. Ved legering av sink er mengden legeringselement som blir tilsatt viktig. Ved overskridelse av anbefalt grense kan det resultere i at de mekaniske og korrosjonsbestandige egenskapene svekkes [6]. Nikkel er et viktig element når det gjelder korrosjonbeskyttelse ved galvanisering, da det hindrer at $\text{Zn}(\text{OH})_2$ omdannes til korrosjonsproduktet ZnO . For rent sink er korrosjonsraten generelt lav, og ligger ved 0,13 $\mu\text{m}/\text{år}$ i tørr atmosfære, og 0,013 mm/år i mer fuktige atmosfærer. De lave verdiene kommer av at sink raskt danner et oksidlag på overflaten som hindrer videre oksidering. Ved tilsats av nikkel vil denne raten senkes, som resulterer i et produkt med enda lavere korrosjonsrate i ulike atmosfærer [17]. Høyt innhold av nikkel forbedrer også adhesjon i for eksempel galvanisering [18].

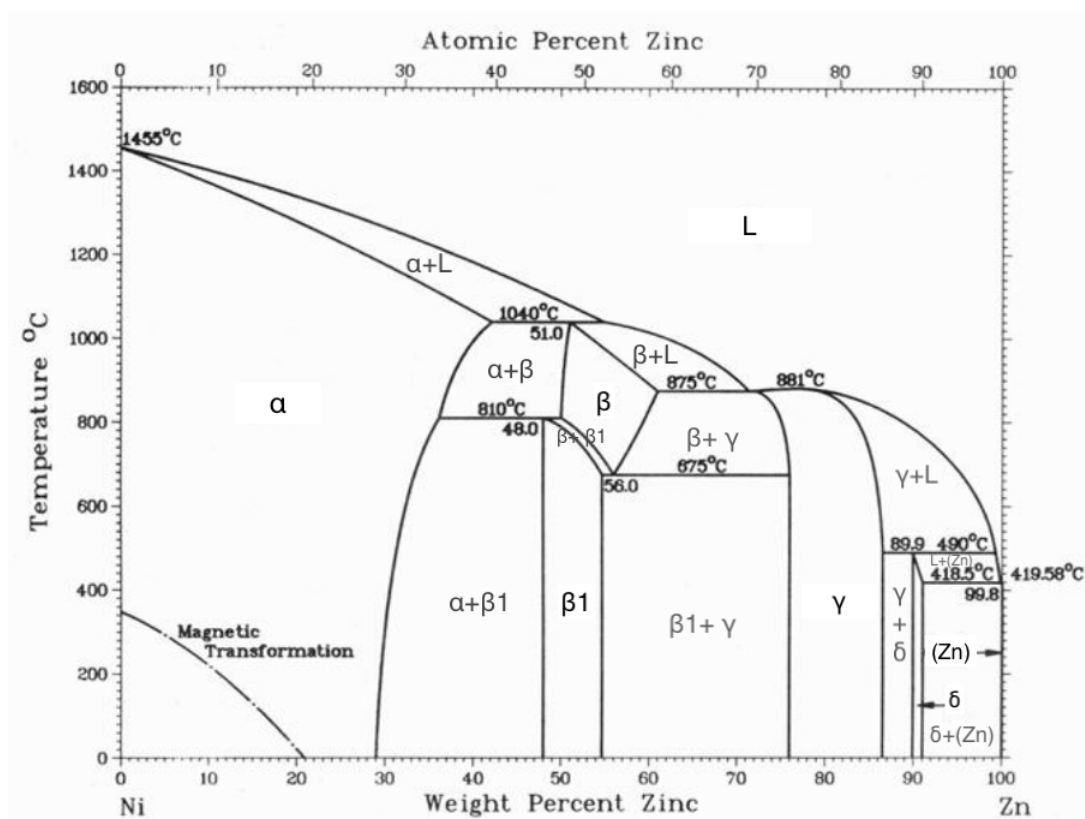
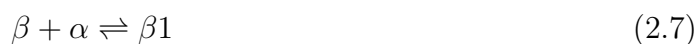
2.2.3 Sink-nikkel fasediagram

De fysiske egenskapene til sink-nikkel legeringer vil avhenge av kjemisk sammensetning, mikrostruktur og fasesammensetning [16]. Figur 2.2 viser fasediagrammet for et sink-nikkel system. Diagrammet viser sammensetning av sink med HCP-struktur og nikkel med FCC-struktur. Løseligheten av nikkel som fremmedatom i sink vil avhenge av flere faktorer i følge Hume-Rothery reglene. Begge elementer har +2 valens, noe som favoriserer fast løselighet, men elektronegativiteten til henholdsvis sink og nikkel er 1,6 og 1,8, og ulik krystallstruktur resulterer i en ikke fullstendig løsning. Atomradiusen til nikkel er 0,125 nm og 0,133 nm for sink, denne differansen beskriver en delvis substitusjonell fast løsning. [19].

Fasediagrammet består av fasene α , β , β_1 , γ og den intermetalliske fasen δ . α -fasen er en fast løsning med FCC-struktur av sink løst i nikkel, hvor sink kan løses opp til en maksimumsgrense på 42 wt% Zn ved 1040 °C, og løselighetslinjen strekker seg fra 0 °C til 1040 °C, med henholdsvis 29 og 42 wt% Zn [20]. β -fasen har en CsCl-struktur, og blir dannet ved 1040 °C som skjer ved den peritektiske reaksjonen gitt i Likning 2.6 [20, 21].



β_1 -fasen har en CuAu-struktur som dannes ved en temperatur på 810 °C i den peritektoidreaksjonen gitt i Likning 2.7. γ har en Cu_5Zn_8 -struktur og er stabil mellom romtemperatur og fasens smeltetemperatur. Denne fasen har bedre korrosjonsmotstand og duktilitet sammenliknet med de andre fasene. Den intermetalliske fasen δ har en CoZn_{13} -struktur [21, 22]. Dersom nikkelinholdet overskrider 0,2 wt% Ni vil det skje en utfelling av intermetalliske deltapartikler, som vist i Figur 2.2. Intermetalliske faser har ulik duktilitet og tetthet i forhold til grunnmaterialet. Dette kan føre til brudd dersom mekaniske og termiske spenninger oppstår [23]. Tabell 2.3 viser temperatur, tilhørende wt% Zn-verdier og strukturen for hver av fasene som befinner seg i fasediagrammet i Figur 2.2.



Figur 2.2: Sink-nikkel fasediagram [24].

Tabell 2.3: Verdier for temperatur, wt% Zn og de ulike strukturer for fasene i Figur 2.2.

Faser	Temperaturområde [°C]	wt% Zn	Struktur
α	0 - 1040	0 - 42	FCC
β_1	0 - 810	48 - 55	CuAu
β	675 - 1040	50 - 61	CsCl
γ	0 - 881	72 - 87	Cu_5Zn_8
δ	0 - 490	90 - 91	CoZn_{13}

2.2.4 Diffusjon

Ved varmebehandling av metaller eller legeringer vil det skje en bevegelse av atomer. Atomenes hastighet på å bytte gitterposisjon og hvordan atomene beveger seg i forhold til hverandre vil ha noe å si for endringer i egenskaper. I en legering vil det skje en kjemisk diffusjon hvor atomer migrerer ved kontaktflaten. For at en slik diffusjon skal skje, er det nødvendig at metallene er løselige i hverandre. Dersom det ikke er tilfelle, vil tilsats av mengde metall som tilsvarer løselighetsgrensen gi andre faser [25].

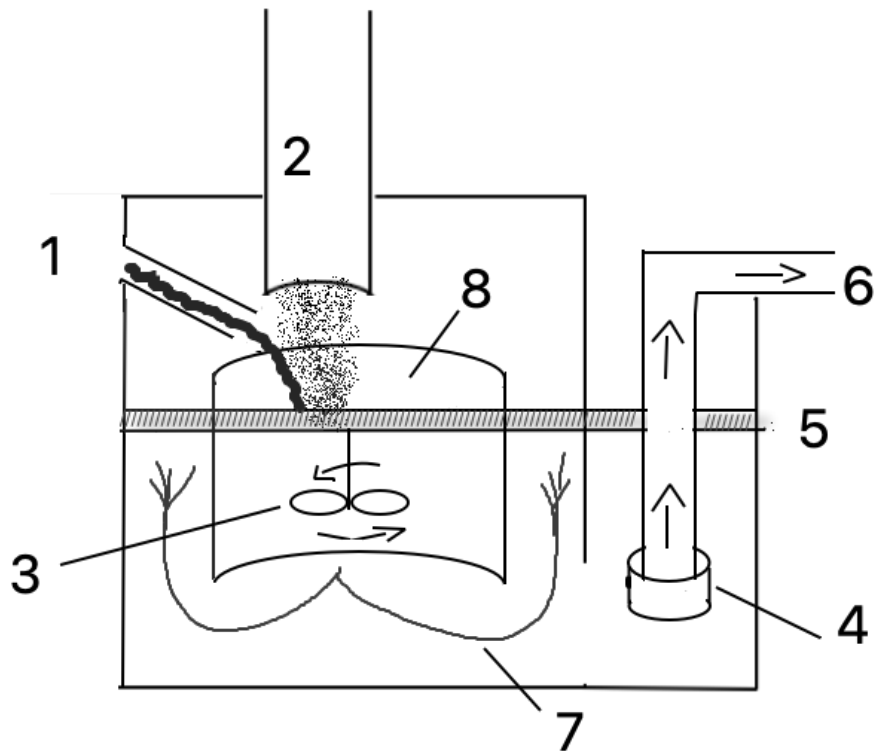
Løselighetsgrensen til en komponent tilsvarer den maksimale mengden man kan tilsette av komponenten før den ikke vil løse seg lenger [26]. Løselighetsgrensen er 0,2 wt% Ni i Zn, ved større mengder vil det dannes intermetalliske faser [27]. For en Zn-Ni legering vil det skje en interdiffusjon, hvor metallatomene vil diffundere inn i hverandre, og gir en endring i konsentrasjon [19]. Diffusjonshastigheten er gitt av diffusjonskoeffisienten (D) som kan beregnes fra Likning 2.8. Diffusjonskoeffisienten til nikkel i smeltet sink er målt som funksjon av temperatur, og er gitt som m^2/s [28].

$$D = D_0 \times \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (2.8)$$

hvor D_0 er en materialavhengig og temperaturuavhengig konstant [m^2/s], T er temperatur [K], R er gasskonstanten $8,314 \text{ J/K} \times \text{mol}$, og Q_d er aktiveringsenergien som er nødvendig for å få i gang diffusjonen. For nikkel i smeltet sink er aktiveringsenergien $27,4 \text{ kJ/mol}$ [29, 28].

2.2.5 Legeringsprosess

For å lage sink-nikkel legeringer tilsettes nikkelpulver på overflaten av en sinksmelte. Dette gjøres i en sylinderbeholder som står i en ovn, vist i Figur 2.3 med beskrivende elementer i Tabell 2.4. Nikkelpulveret er romtemperert når det tilsettes, mens sinksmelten har en temperatur tilnærmet $520 \text{ }^\circ\text{C}$. For å utblande nikkelpulveret i smelten røres blandingen ved hjelp av et røreverk. Sink-nikkel blandingen pumpes ut av ovnen for å støpes videre til ønsket form. Da nikkel har en høyere smeltetemperatur enn sink vil det være uløste nikkelpartikler i blandingen. Legeringsprosess ved tilsats av nikkel-pellets gir en langsom oppløsning av nikkelet. Løseligheten til nikkel vil avhenge av temperaturen til den smeltede sinken, i tillegg vil forminking av størrelsen på nikkeltilsatsen gi bedre løselighet. Fint nikkelpulver i sinksmelte kan gi raskere og bedre legering, i tillegg til en mer homogen løsning. Liten oppløsning av nikkel kan gi utfordringer i både legeringsprosessen og i det ferdige produktet. [29, 30].



Figur 2.3: Skisse av en nikkelsmelteovn.

Tabell 2.4: Skjematisk oversikt over de ulike komponentene i Figur 2.3.

Tall	Beskrivelse
1	Sinksmelte
2	Nikkelpulver
3	Røreverk
4	Pumpe
5	Skumlag
6	Sink-nikkel (produkt)
7	Strømning av skum som beveger seg mot overflaten
8	Blandesylander

2.3 Forskningsartikler

2.3.1 The Production of Nickel-Zinc Alloys by Powder Injection - D.E Langberg & M. Nilmani

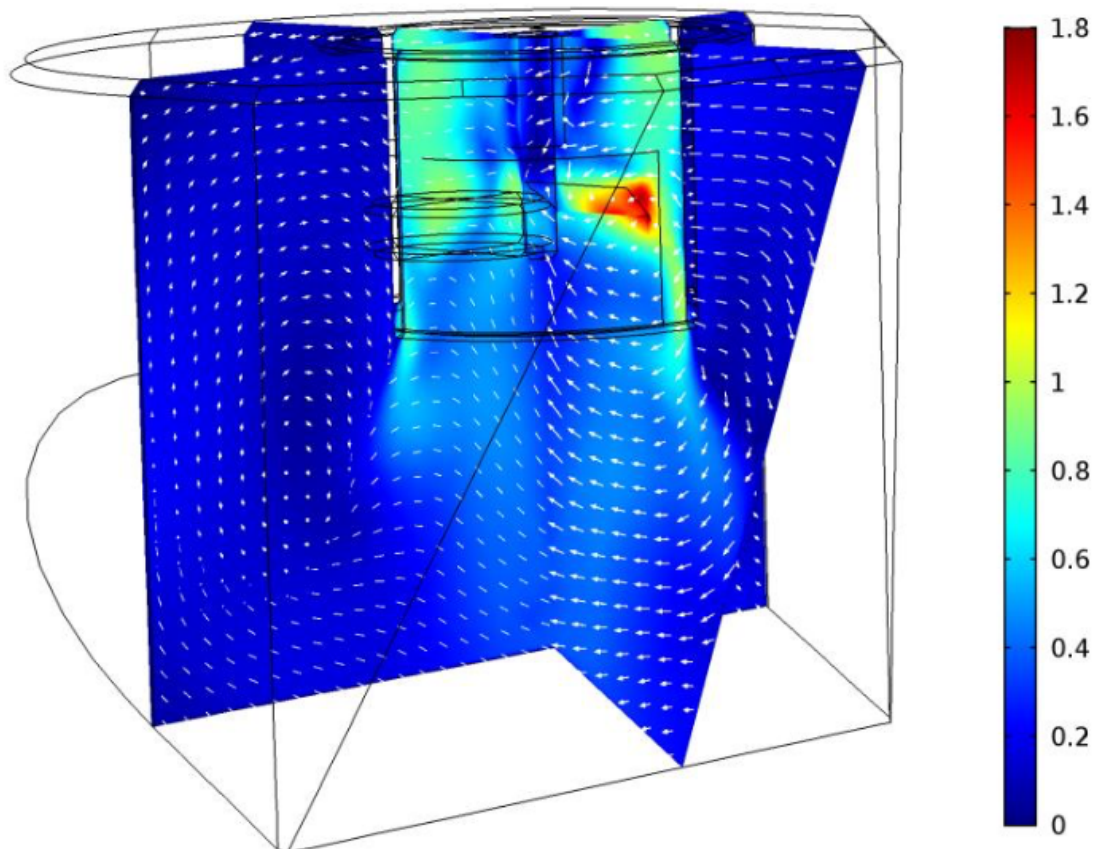
Nilmani og Langberg har studert oppløsningskinetikken til nikkel i smeltet sink. Dette ble gjort for å beregne oppløsningstiden til nikkel i Zn-Ni legeringer med 0,15 wt% Ni. Temperaturen ble satt til å være mellom 450 °C og 550 °C. Grunnet lav oppløsningshastighet av nikkeltilsatt i form av pellets, har Nilmani og Langberg tatt utgangspunkt i nikkelpulver. En matematisk modell for oppløsningstiden ble utviklet. Det eksperimentelle arbeidet gikk også ut på å måle diffusjonskoeffisienten som funksjon av temperatur. Nilmani og Langberg kom frem til at oppløsningen av nikkelpartiklene er avhengig av massetransporten i grenseflaten av sinksmelten. Dersom nikkel blir tilsatt som fint pulver er det mulig å oppnå en oppløsningstid på mindre enn 10 minutter ved 500 °C [29].

2.3.2 Modeling of Zn-Ni Mixing - Teknova

Teknova har i samarbeid med Boliden Odda ønsket å utvikle en prosess for å lage Zn-Ni legeringer med en massefraksjon opp til 1 wt% Ni ved å blande nikkelpulver og smeltet sink i en sylinderformet beholder, plassert i en ovn. Teknova har bidratt med simuleringer av blandingen, ved å variere parametre som sylinderdiameter, forhold mellom sylinder og rotor og rotordybde. Det ble gjort for å se hva som gir best oppløsning av nikkelpartiklene og en så homogen blanding som mulig. Tre verdier for hver av parameterne ble valgt, og totalt 12 simuleringer ble gjort. Strømningshastighet og oppløsning av nikkelpartikler ble også undersøkt i ulike steder i ovnen, se Figur 2.4 og 2.5. Basert på simuleringene ble noen fysiske ovnparametere anbefalt, men gitt forutsetningene kan det fortsatt være uløste partikler i legeringen. I følge Teknova vil ikke små endringer i parameterverdiene påvirke oppløsningen [30].

Strømningshastighet

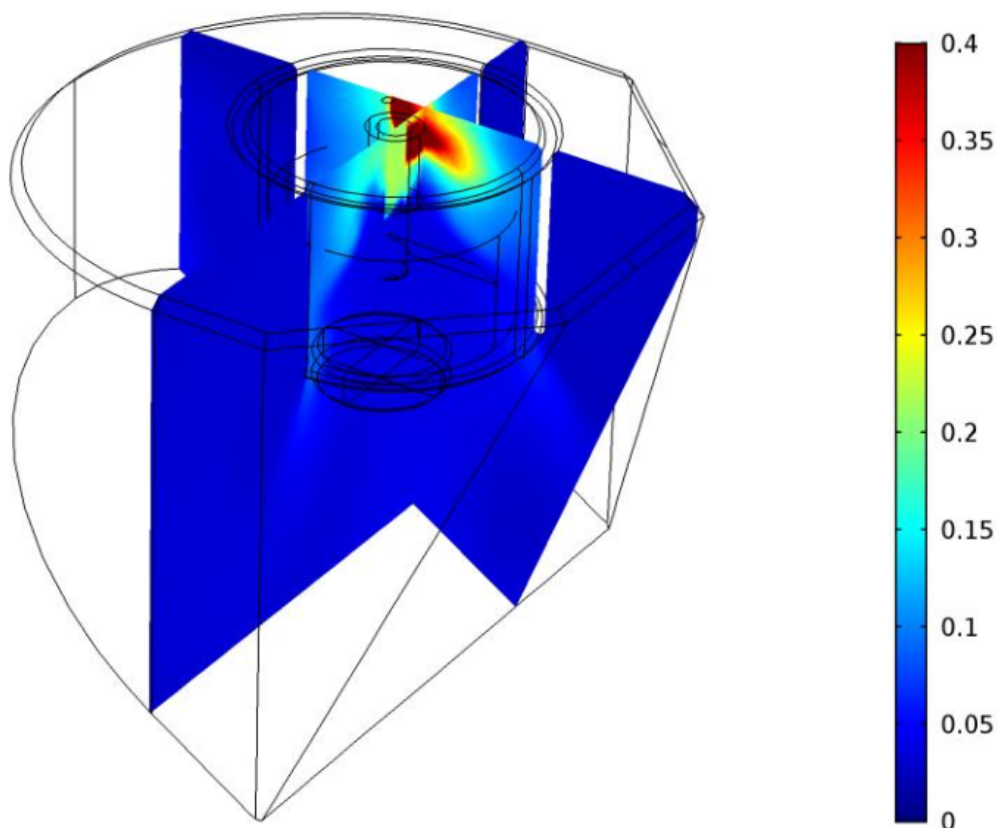
Strømningen av blandingen følger rotasjonen av bladene, det vil si at strømningshastigheten inni sylinderen er høyere enn utenfor. Omkretsen på strømmingen utenfor beholderen er nær sylinderomkretsen. Figur 2.4 gir et bilde på hastigheten og retningen til strømmingen på ulike områder i ovnen. Pilene viser retningen på strømmingen i de ulike områdene. Skalaen til høyre viser verdier for strømningshastigheter gitt i m/s. Det røde området er nærmest rotorbladet som tilsvarende område 3 i Figur 2.3, og har høyest strømningshastighet. De mørkeblå områdene har lavest strømningshastighet [30].



Figur 2.4: Oversikt over ulike strømningshastigheter og retning på strømmen i ovnen [30].

Oppløsning av nikkel

Ved tilsats av nikkelpulver vil fordelingen av oppløst og uoppløst nikkel variere ved ulike områder i ovnen. Figur 2.5 viser hvor stor andel av tilsatt nikkel som har løst seg opp i løpet av 55 sekunder, når det tilsettes 2 wt% Ni totalt. Oppløsningen av nikkelpartiklene er størst i området utenfor sylinderbeholderen, som tilsvarer det blå området. Den minste oppløsningen av nikkelpartiklene er i det røde området, som tilsvarer det området nikkelpartiklene tilsettes [30].



Figur 2.5: Viser fordelingen av uoppløst nikkelpulver i ovnen [30].

3 Eksperimentelt arbeid

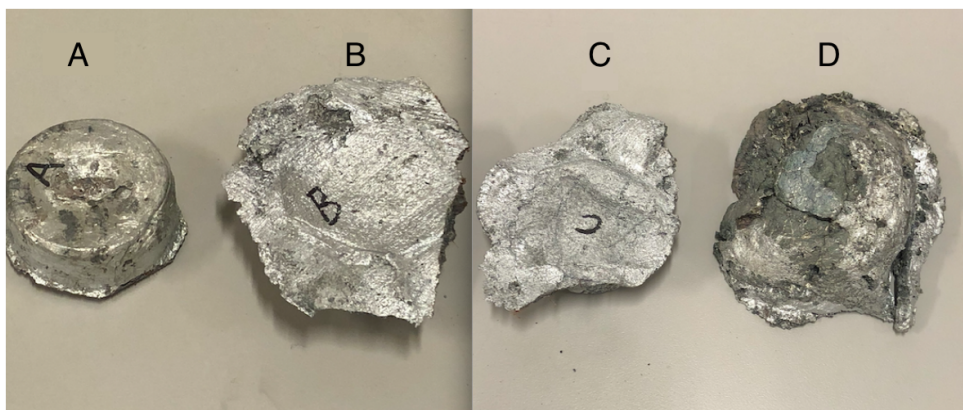
Hensikten med den eksperimentelle delen var å analysere skummet som ble dannet under produksjonen av sink-nikkel legeringer. Totalt ti prøver ble studert. Dette kapitlet presenterer materialer brukt tilknyttet det eksperimentelle arbeidet, prøveuthenting og beskrivelse av fremgangsmåten. Det eksperimentelle arbeidet besto av prøvepreparering av de uthentede prøvene, og karakterisering ved hjelp av analyse. Analysen ble gjort med lysmikroskop (OM) og elektronmikroskop (SEM).

3.1 Prøveuthenting

Prøvene ble hentet ut fra nikkelsmelteovnen i støperiet ved Boliden. Prøvene A - D ble hentet ut 29.01.2020 og prøvene 1 - 5 ble hentet 30.01.2020 i overflaten av ovnen, og er skumprøver. I tillegg ble en ren sink-nikkel prøve hentet ut samme dag, vist i Figur 3.5. Denne prøven ble tatt ut fra et område dypere ned i sinksmelten. Prøvene ble tatt ut fra de markerte områdene i Figur 3.1 og 3.3. De uthentede prøvene etter avkjøling i luft er gitt i Figur 3.2 og 3.4.



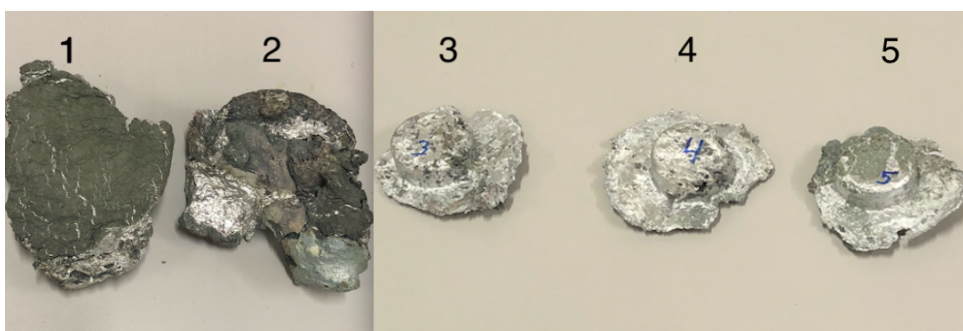
Figur 3.1: Områder prøvene A - D ble hentet ut fra.



Figur 3.2: Prøve A - D før preparering.



Figur 3.3: Områder prøvene 1 - 5 ble hentet ut fra.



Figur 3.4: Prøve 1 - 5 før preparering.



Figur 3.5: Ren sink - nikkel prøve før preparering.

3.2 Prøvepreparering

De ulike prøvene ble kuttet til en størrelse som passet 30 ml beholdere med kuttemaskin Labotom - 5. Det ble laget en blanding av EpoFix Resin og EpoFix hardener med forholdet 25 : 3 i henhold til vekten. 30 ml beholderne med prøvebitene ble fylt med væsken slik at den dekket hele prøvebiten. Dette ble gjort under et avtrekksskap. Prøvene stod under avtrekksskapet i omtrent 24 timer for å sikre at alle prøvene størknet. De ferdig størknede prøvene ble slipt og renset i et beger med etanol som ble plassert i ultralydbad før poleringsprosessen. Sliping ble gjennomført for hånd med slipemateriale SiC etterfulgt av rensing med vann. Poleringen ble utført med henholdsvis 3 μm og 6 μm diamantpartikler. Mellom hvert poleringssteg ble prøven renset med etanol. Etter poleringen ble prøvene igjen renset med aceton og tørket med lufttrykk i omtrent ett minutt. Dette ble gjort for å sikre en gjennomgående tørket prøve. Figur 3.6 viser overflaten til en ferdigpreparert prøve.



Figur 3.6: Preparert prøve.

3.3 Karakterisering

En optisk emisjonsspektrometri - analyse (OES) ble gjennomført på to rene metallprøver fra ovnen. Denne analysen ble utført av Boliden. Disse prøvene ble hentet ut fra to ulike områder i ovnen under skumlaget. Den ene metallprøven (R1) ble hentet ut fra et område under Punkt B, vist i Figur 3.1, i sinksmelten lenger unna skumlaget på overflaten. Den andre metallprøven (R2) ble hentet fra et område rett under skumlaget. Disse prøvene er ikke oppgitt i Tabell 3.1 da denne tabellen kun representerer analyser utført på laboratoriet ved NTNU. For å analysere skummet ble det gjort en analyse av de ferdigpreparerte prøvene i lysmikroskop og SEM. I lysmikroskopet ble det tatt bilder av alle prøvene med en forstørrelse på henholdsvis x2.5, x10, x20, x50 og x100. Bilder i SEM ble tatt ved hjelp av tilbakespredte elektroner (BSE) og elektronakselerasjonen ble satt til 15 kV. Det ble også gjennomført en røntgenanalyse med energispredning (EDS), som inneholdt punktanalyser og mapanalyser. Tabell 3.1 gir en oversikt over hvilke analyser som ble utført på de ulike skumprøvene.

Tabell 3.1: Testmatrise for prøvene analysert på laboratoriet ved NTNU.

Prøve	OM	SEM	EDS
A	x	x	
B	x	x	
C	x		
D	x		
1	x		
2	x		
3	x		
4	x	x	x
5	x		
Ren Zn-Ni	x		

4 Resultat

Dette kapitlet tar for seg resultatene fra det eksperimentelle arbeidet beskrevet i Kapittel 3. Første delen av kapitlet presenterer resultatene fra OES-analysene som ble utført av Boliden. Det eksperimentelle arbeidet som ble utført på NTNU er presentert i Tabell 3.1. Den andre delen av dette kapitlet viser resultatene fra OM-analysen, etterfulgt av resultatene fra SEM-analysen. Dette kapitlet avsluttes med resultatene fra EDS-analysen.

4.1 OES - analyse

Tabell 4.1 viser verdiene fra OES-analysen som ble gjennomført på Prøve R1. Prøven som ble hentet ut var omtrent fri for skum. Tabell 4.2 viser verdiene fra en OES-analyse som ble utført på Prøve R2. Verdiene med negativt fortegn i Tabell 4.1 og 4.2 indikerer at elementene er under instrumentets deteksjonsgrense.

Tabell 4.1: Kjemisk analyse, OES, for Prøve R1 hentet ut 29.01.2020.

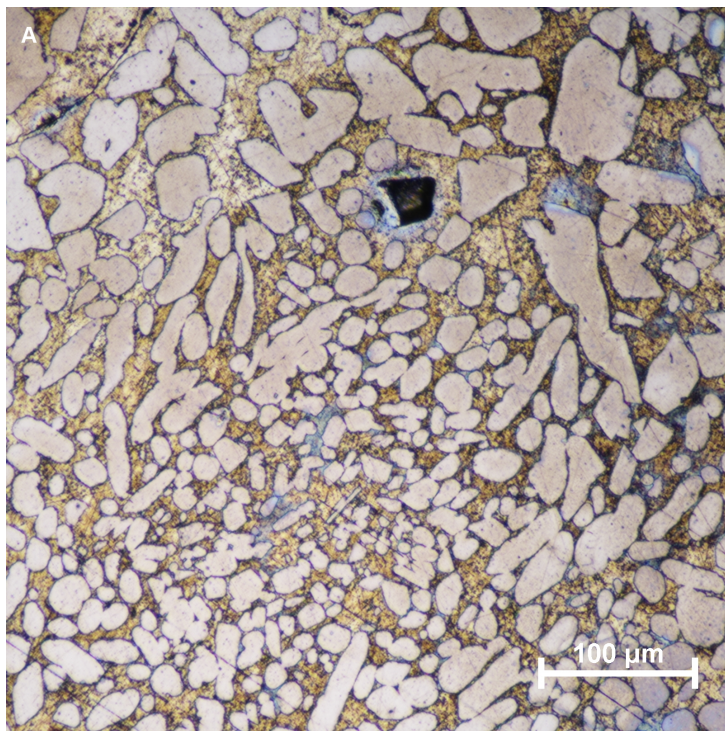
Onsdag 29.01	
Element	Resultat (wt%)
Al	-0.0003
Cd	0.0006
Cu	-0.0003
Fe	0.0015
Mg	-0.0003
Ni	0.166
Pb	0.002
Sb	-0.0003
Sn	-0.0003
Tl	0.0006
Bi	-0.0003

Tabell 4.2: Kjemisk analyse, OES, for Prøve R2 hentet ut 30.01.2020.

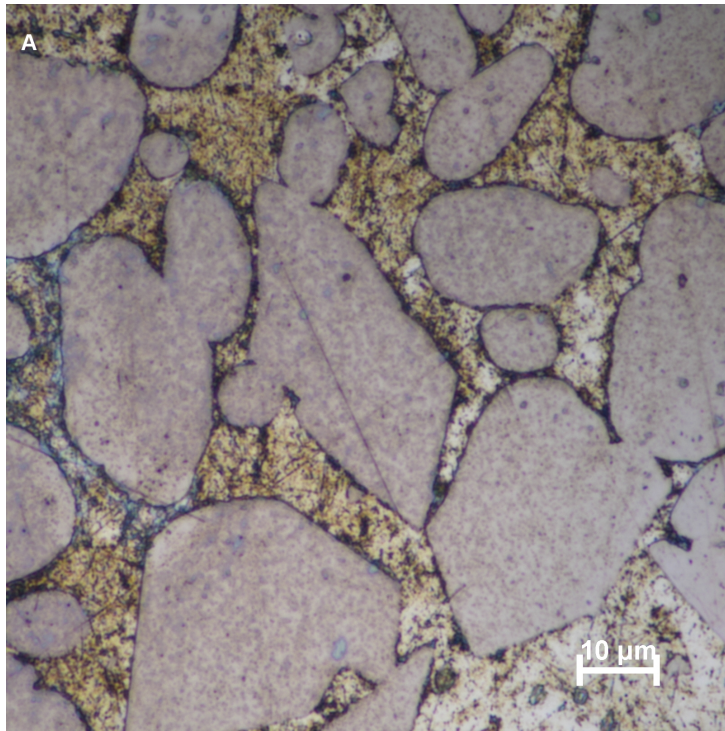
Torsdag 30.01	
Element	Resultat (wt%)
Al	-0.0003
Cd	0.0005
Cu	0.001
Fe	0.0016
Mg	-0.0003
Ni	0.2916
Pb	0.002
Sb	-0.0003
Sn	-0.0003
Tl	0.0005
Bi	-0.0003

4.2 Analyse i lysmikroskop

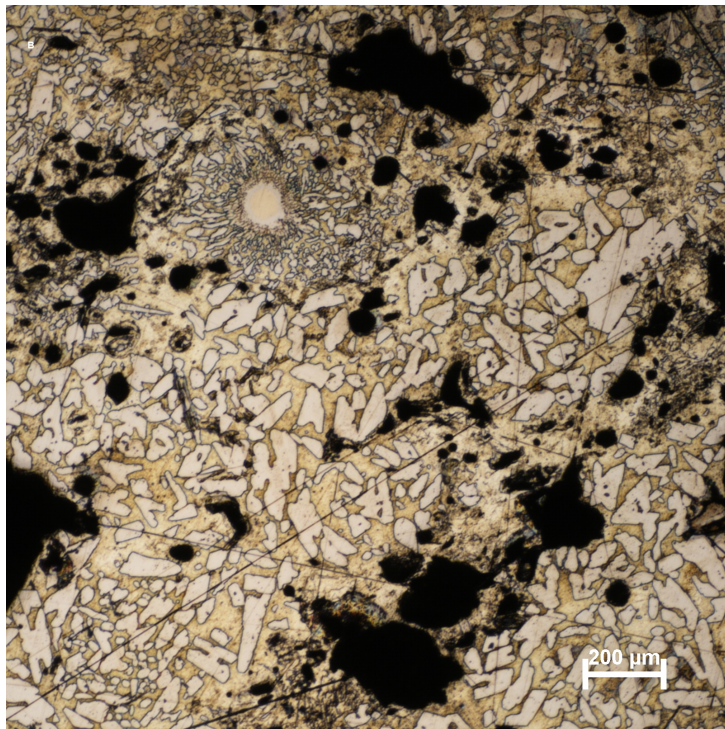
Analyse i lysmikroskop avbilder mikrostrukturen til prøvene. OM-analysen ble gjennomført på alle prøvene, og Vedlegg A - J inneholder resultatene. Figur 4.1 - 4.8 viser de viktigste resultatene fra OM-analysen. De svarte områdene på Figur 4.1, 4.3, 4.5 og 4.6 er porer på overflaten av prøvene. I Figur 4.7 kommer det frem svarte striper som ikke er en del av den opprinnelige prøven da disse ligger igjen etter sliping- og poleringsprosessen.



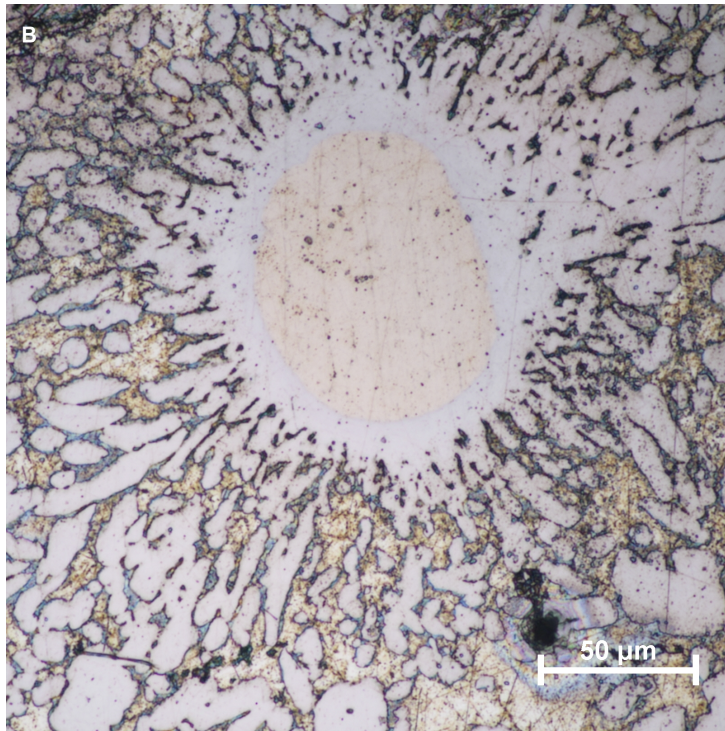
Figur 4.1: Bilde av et område på Prøve A tatt i OM med forstørrelse x10.



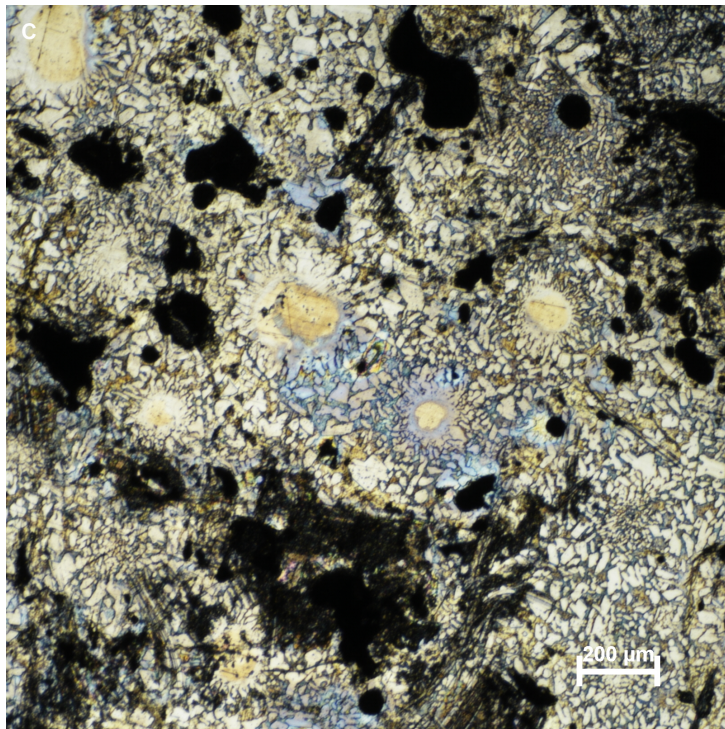
Figur 4.2: Bilde av et område på Prøve A tatt i OM med forstørrelse x50.



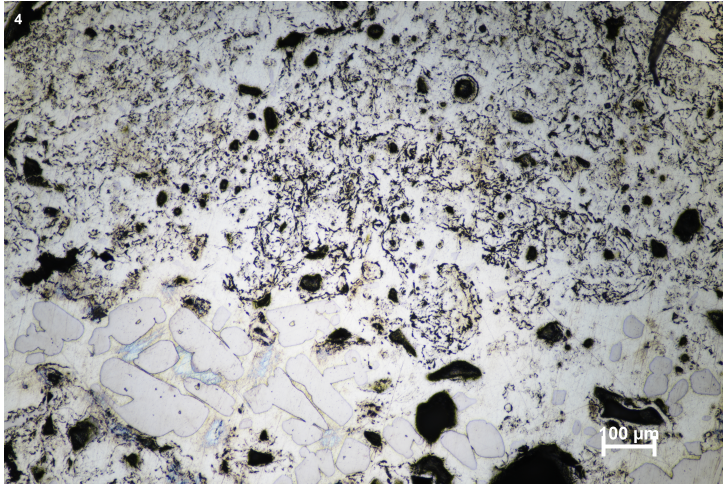
Figur 4.3: Bilde av et område på Prøve B tatt i OM med forstørrelse x2,5.



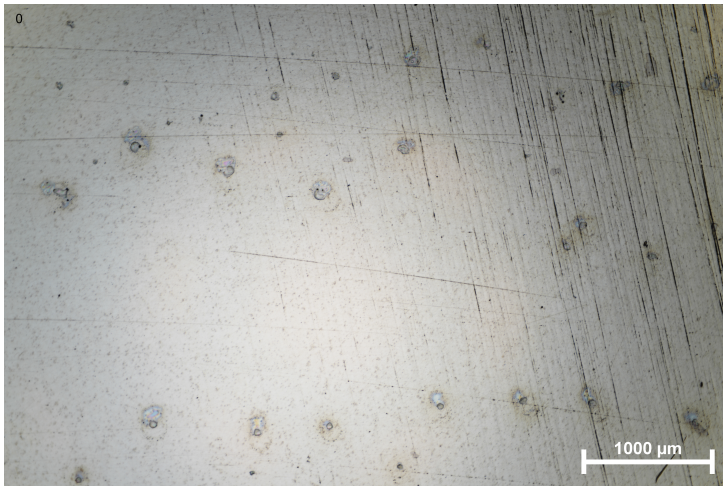
Figur 4.4: Bilde av av et område på Prøve B tatt i OM med forstørrelse x20.



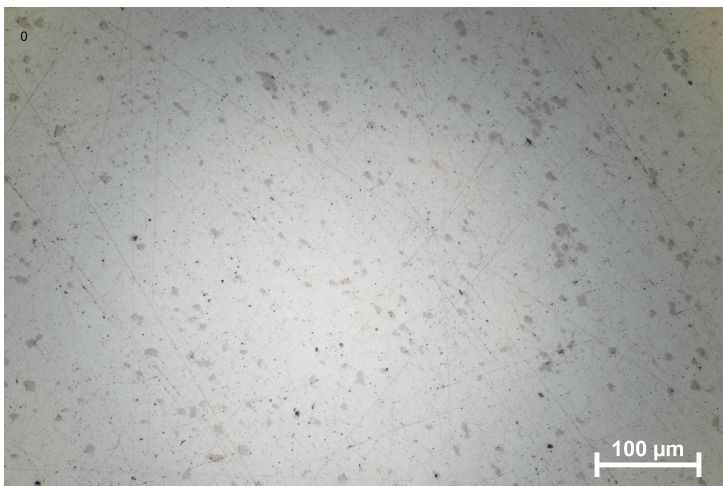
Figur 4.5: Bilde av et område på Prøve C tatt i OM med forstørrelse x2,5.



Figur 4.6: Bilde av av et område på Prøve 4 tatt i OM med forstørrelse x10.



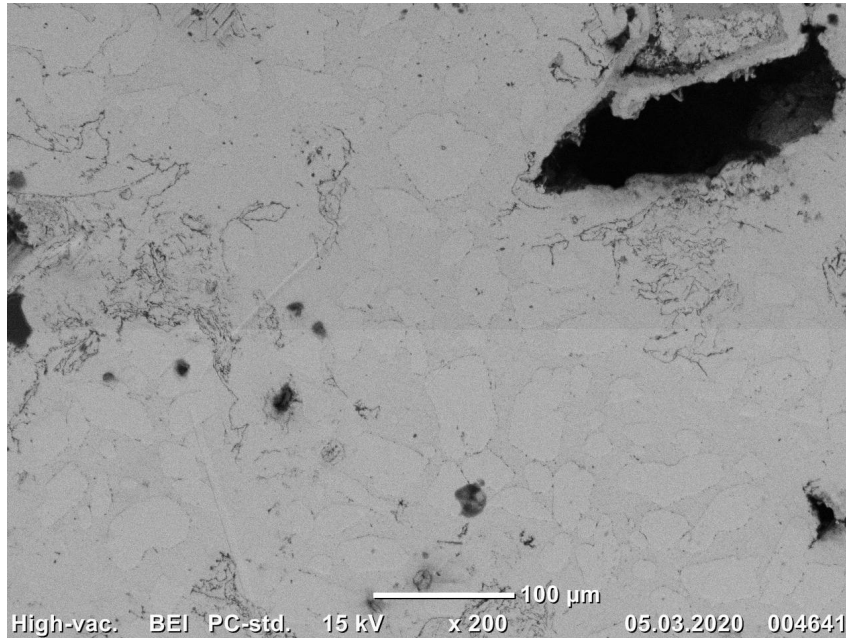
Figur 4.7: Bilde av av et område på en ren Zn-Ni prøve tatt i OM med forstørrelse x2,5.



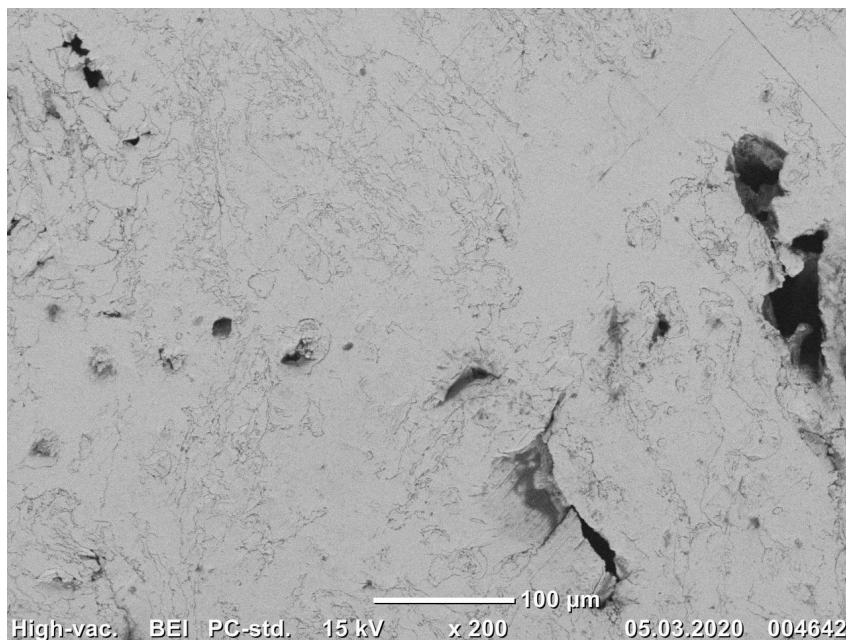
Figur 4.8: Bilde av et område på en ren Zn-Ni prøve tatt i OM med forstørrelse x20.

4.3 SEM - analyse

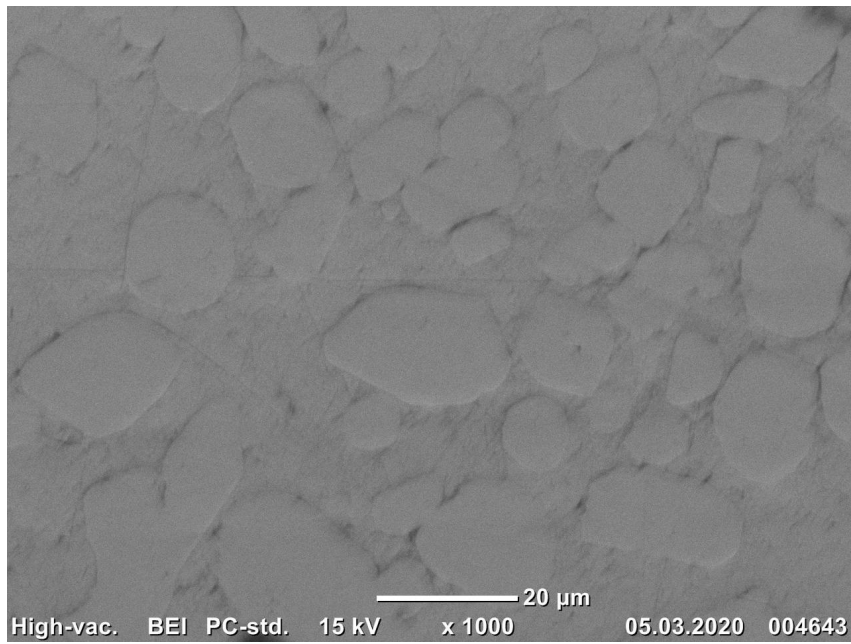
Det ble utført en SEM-analyse på Prøve A, B og 4. Figur 4.9 - 4.16 viser de tilhørende resultatene. Grunnet omstendighetene ble tiden på laboratoriet begrenset, noe som medførte at det ikke ble gjennomført en SEM-analyse på de resterende prøvene, vist i Tabell 3.1. De svarte områdene på Figur 4.9, 4.10, 4.12 og 4.13 tilsvarer porer.



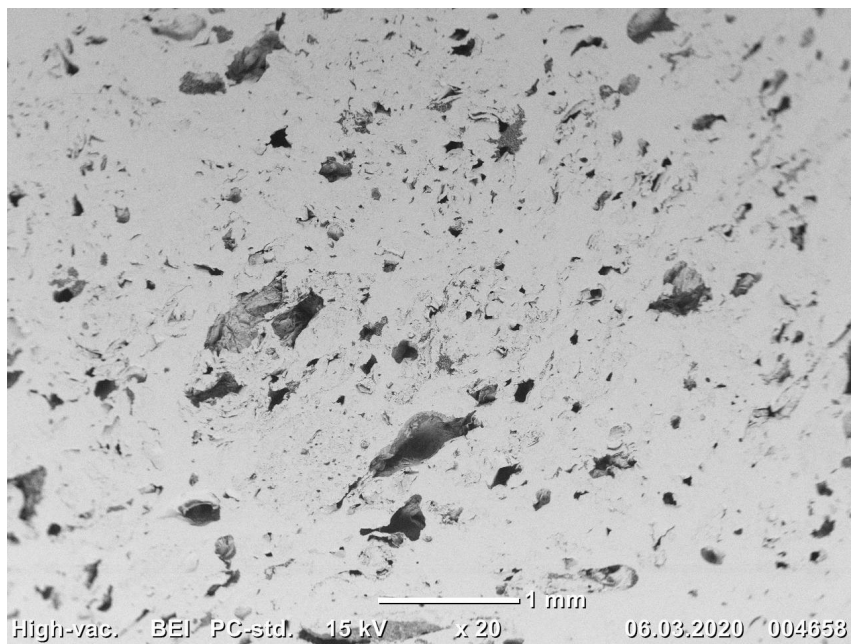
Figur 4.9: Bilde av et område på Prøve A tatt i SEM med forstørrelse x200.



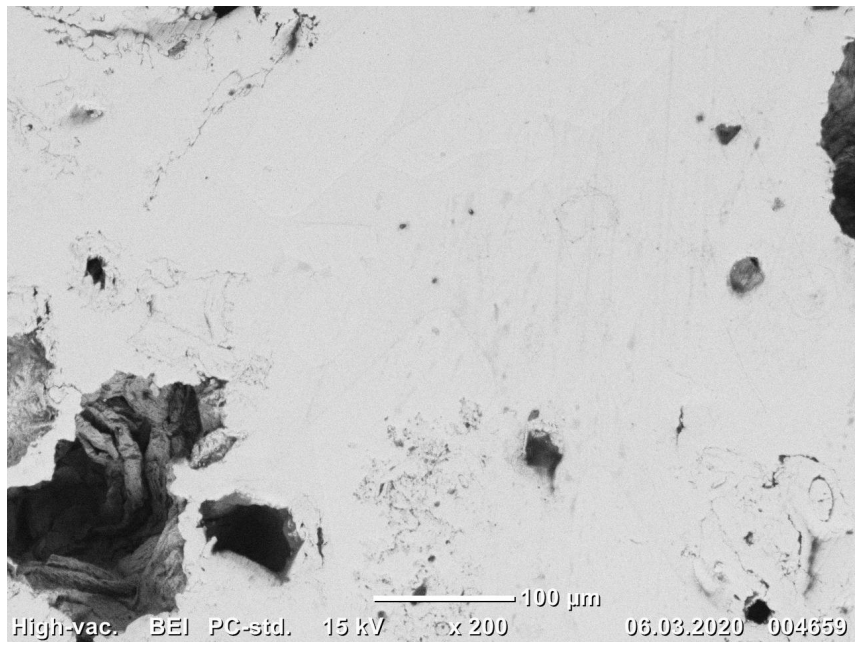
Figur 4.10: Bilde av et annet område på Prøve A tatt i SEM med forstørrelse x200.



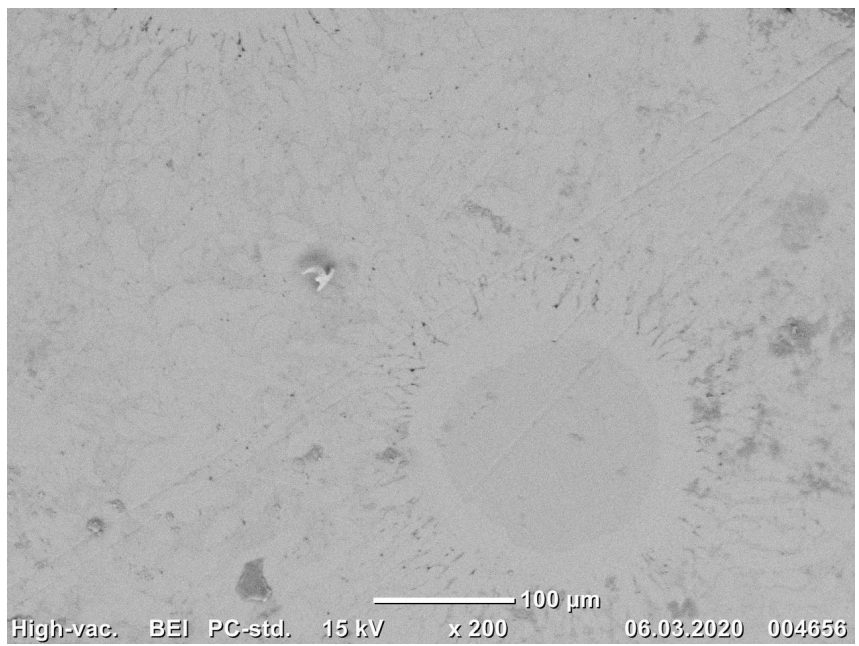
Figur 4.11: Bilde av et område på Prøve A tatt i SEM med forstørrelse x1000.



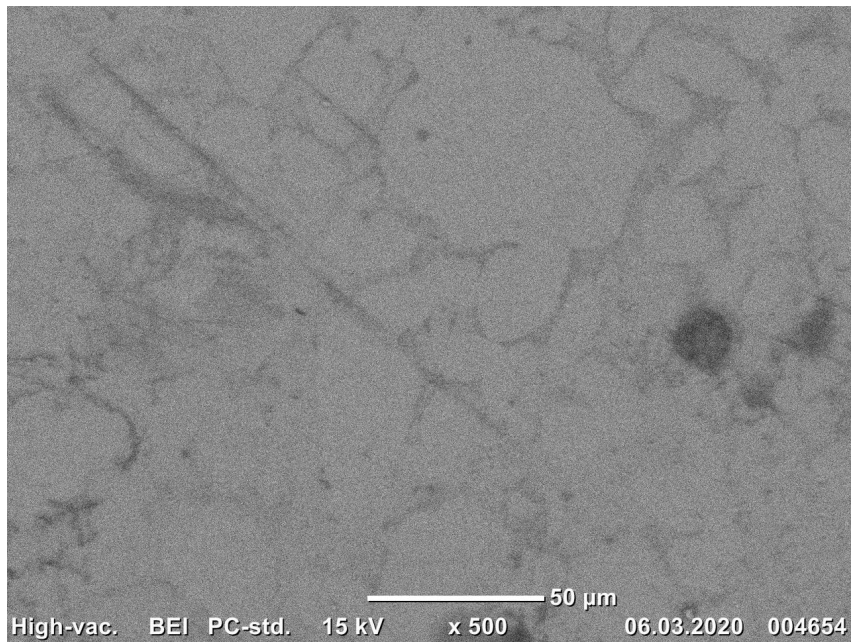
Figur 4.12: Bilde av et område på Prøve B tatt i SEM med forstørrelse x20.



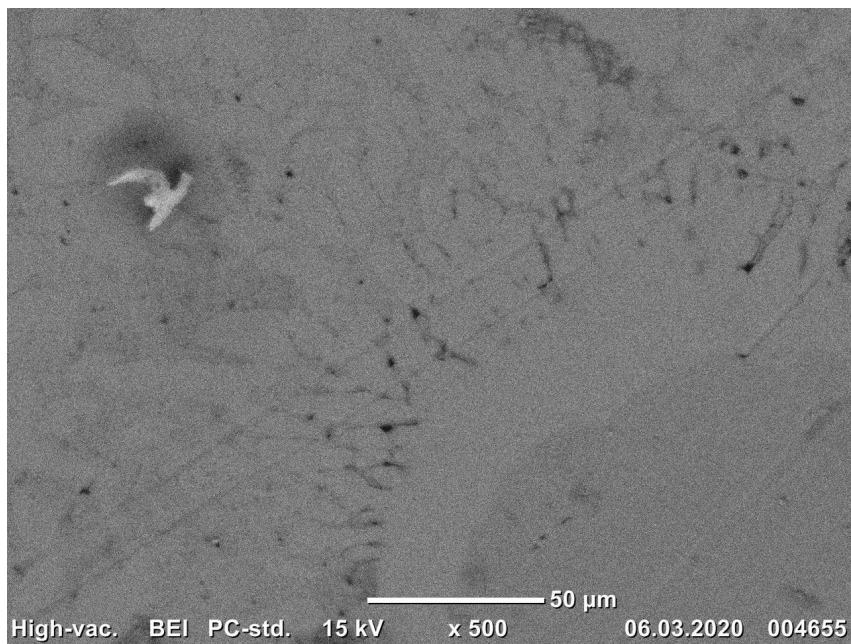
Figur 4.13: Bilde av et område på Prøve B tatt i SEM med forstørrelse x200.



Figur 4.14: Bilde av et område på Prøve 4 tatt i SEM med forstørrelse x200.



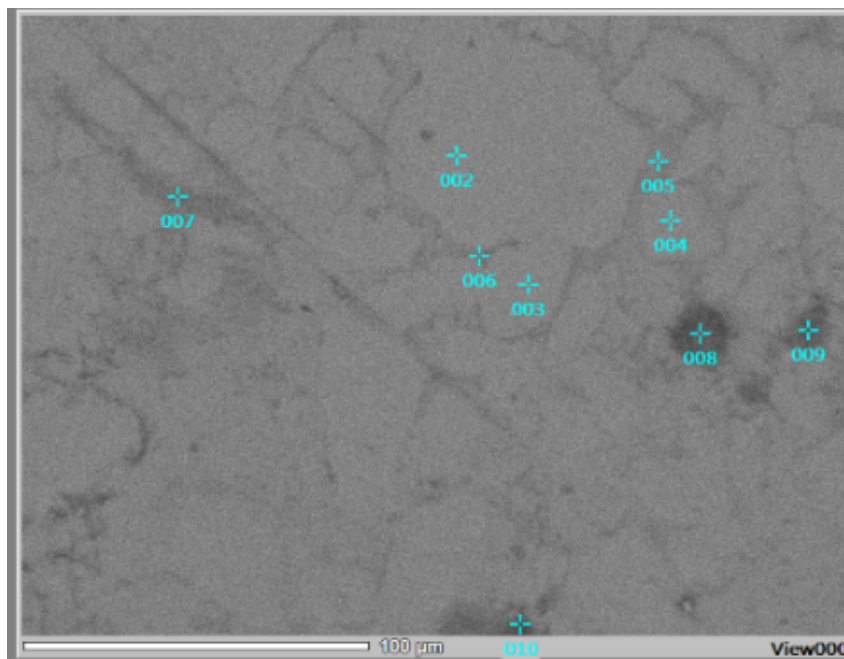
Figur 4.15: Bilde av et område på Prøve 4 tatt i SEM med forstørrelse x500.



Figur 4.16: Bilde av et annet område på Prøve 4 tatt i SEM med forstørrelse x500.

4.4 EDS - analyse

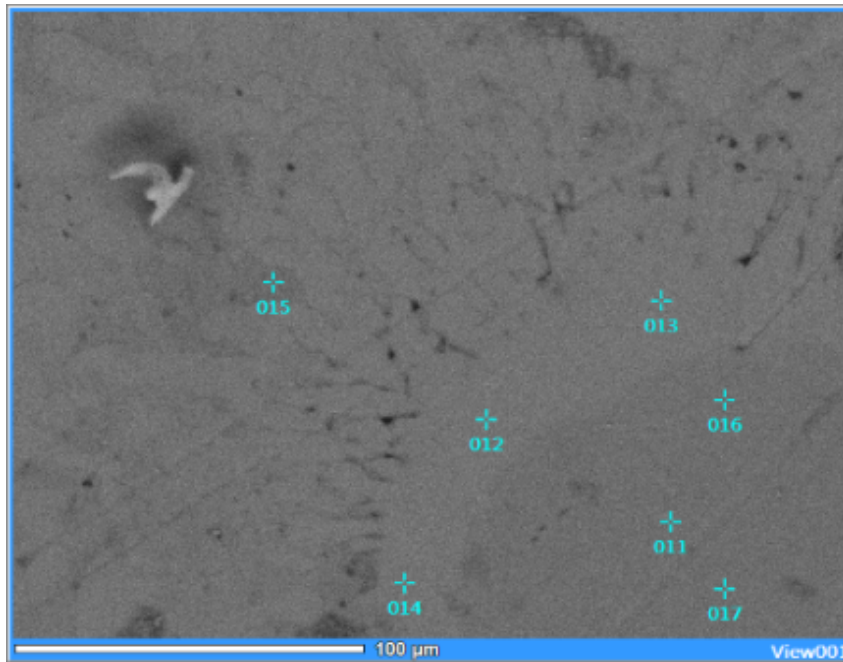
EDS-analyse ble utført på Prøve 4. Det ble gjennomført punktanalyser på to ulike områder på prøven, dette tilsvarer områder og punkter vist i Figur 4.17 og 4.18. Tabell 4.3 og Tabell 4.4 viser de respektive verdiene. Det ble utført en mapanalyse på området som tilsvarer Figur 4.18, resultatet er gitt i Figur 4.19. Områder som er markert med røde prikker viser hvor det er O tilstede, grønn viser hvor det er Ni tilstede og gul viser Zn-områder.



Figur 4.17: Bilde av et område på Prøve 4 tatt i SEM med forstørrelse x500, med punkter tilknyttet flere punktanalyser.

Tabell 4.3: Verdier for at% av ulike grunnstoff fra EDS-analyse av punkter vist i Figur 4.17.

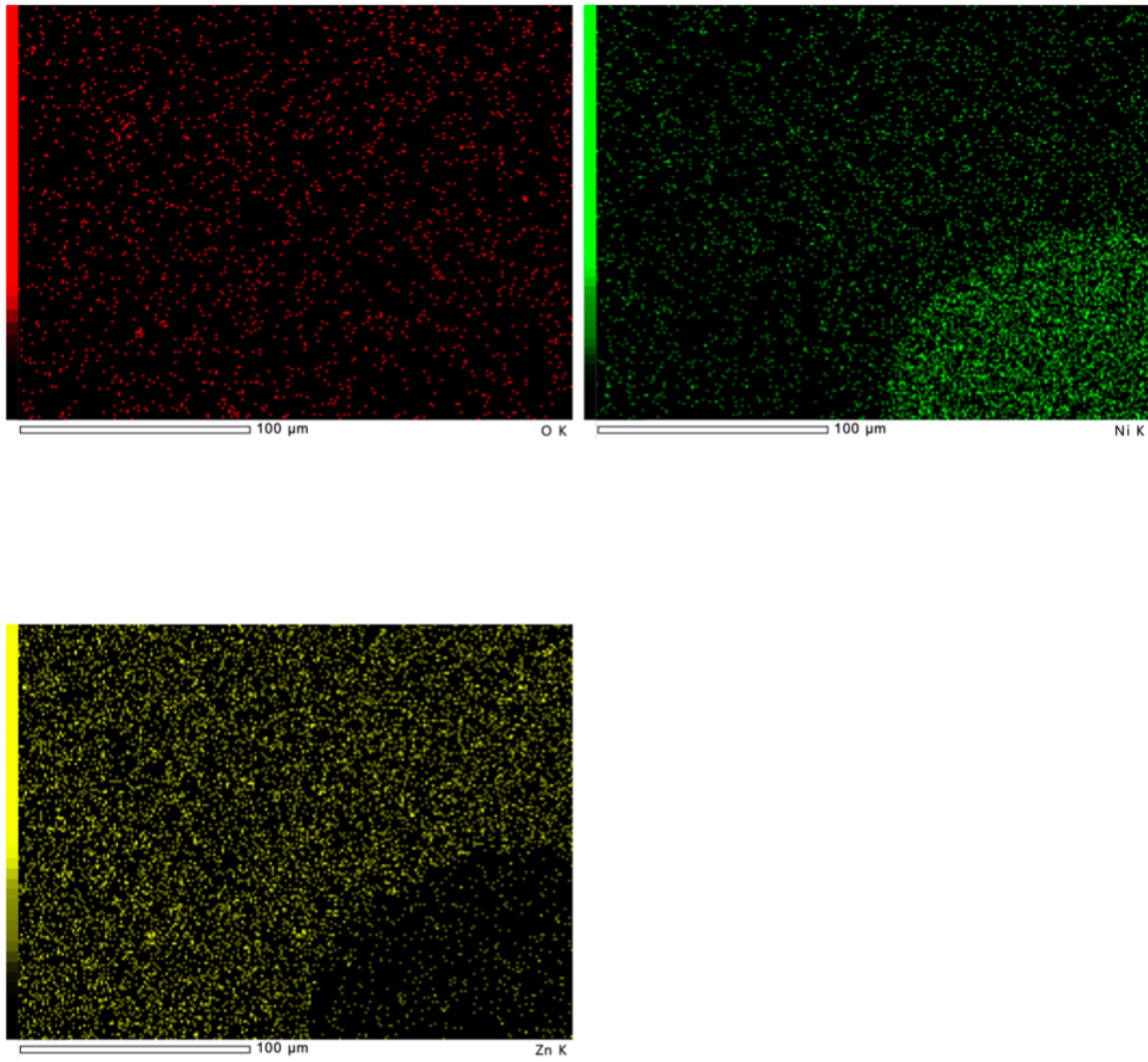
Punkter	O (at%)	Si (at%)	Ni (at%)	Zn (at%)
002	6,1	-	13,3	80,6
003	0,1	-	14,5	85,4
004	8,4	-	10,9	80,6
005	14,8	-	3,0	82,2
006	12,8	-	8,2	79,0
007	18,0	-	0,0	82,0
008	10,3	78,5	1,0	10,2
009	30,6	45,6	0,5	23,3
010	-	-	-	-



Figur 4.18: Bilde av et område på Prøve 4 tatt i SEM med forstørrelse x500, med punkter tilknyttet flere punktsanalyser.

Tabell 4.4: Verdier for at% av ulike grunnstoff fra EDS-analyse av punkter vist Figur 4.18.

Punkter	O (at%)	Ni (at%)	Zn (at%)
011	0	95,8	4,2
012	8,2	14,7	77,1
013	9,5	12,2	78,3
014	8,8	13,9	77,4
015	17,5	0,8	81,7
016	-	-	-
017	8,3	85,3	6,4



Figur 4.19: Mapanalyse utført på Prøve 4 i henhold til Figur 4.18. De røde områdene viser hvor oksygen er tilstedet, de grønne og gule områdene viser henholdsvis hvor nikkel og sink er tilstedet.

5 Diskusjon

I dette kapitlet diskuteres de viktigste resultatene fra det eksperimentelle arbeidet. Første del diskuterer problemer tilknyttet skummet på grunnlag av observasjoner gjort hos Boliden. Videre presenteres diskusjon rundt overskridelse av maksgrense og løselighet av nikkel i sink. Dette etterfølges av diskusjon rundt de viktigste resultatene fra det eksperimentelle arbeidet gjort på laboratoriet ved NTNU. Deretter følges diskusjon i henhold til viktige studier tilknyttet Zn-Ni legeringsprosessen. Avslutningsvis tar dette kapitlet for seg forslag til videre arbeid, samt feilkilder og kildekritikk.

5.1 utfordringer med skumdannelsen

Skummet som dannes under legeringsprosessen for Zn-Ni legeringer er utfordrende da det er lite salgbart og ineffektiviserer hele prosessen. Det skaper også problemer for røreverk og pumper i smelten som kan medføre at utstyret ikke virker optimalt over tid. Skummet fjernes manuelt av operatørene, noe som både er tungt og krevende arbeid. Dette er arbeidskraft og tid som kunne ha blitt utnyttet til annet effektivt arbeid. Skummet som dannes inneholder en god andel nikkel, dette resulterer i lite kontroll på nikkelinholdet i de ferdige produktene. Ved fjerning av skum er det materialsvinn i form av nikkel. Nikkel er et kostbart materiale [14], i tillegg produseres det ikke hos Boliden. Dette er noe bedriften må gå til innkjøp av. Ved å unngå nikkeltapet i skummet kan produksjonskostnadene derfor reduseres.

Som tidligere nevnt er nikkel tilstede i skummet. Da skummet fjernes vil deler av tilsatt nikkel også fjernes. Dette fører til at det er vanskeligere å holde kontroll på nikkelinholdet i legeringen. Dersom legeringsinnholdet overskrider anbefalt grense på 0,2 wt% Ni vil det utfelles intermetalliske faser [27]. Deltapartikler er uønsket da det kan føre til termiske spenninger som gir brudd, dette er også uønsket ved galvanisering [23]. Imidlertid bidrar høyt nikkelinhold til bedre adhesjon ved galvanisering [18]. Overskridelse av maksgrense kan svekke både mekaniske egenskaper og korrosjonsmotstanden til legeringen. Dette vil være problematisk da sink legeres med nikkel for å primært forsterke de mekaniske og korrosjonsbestandige egenskapene [15].

Siden sink og nikkel har ulike smeltetemperaturer kan det ha en påvirkning på løseligheten av nikkel i smeltet sink. Da smeltetemperaturen til sink er en del lavere, vil nikkel som tilsettes bruke lengre tid på å løse opp. Dersom temperaturen på smelten hadde vært nærmere smeltetemperaturen til nikkel kunne det skjedd en raskere oppløsning. Problemet med at sink holdes på en temperatur nærmere 1455 °C kan være metallfordampning da kokepunktet til sink er 907 °C [31]. I tillegg er nikkel som fremmedatom i sink delvis løselig. Dette kommer av Hume-Rothery reglene [19], spesielt som følge av deres ulike krystallstrukturer. Dersom krystallstrukturen hadde vært lik for metallene ville det ha vært tilnærmet en fullstendig fast substitusjonell løsning.

5.2 Karakterisering

5.2.1 OES - analyse

To Zn-Ni prøver (R1 og R2) ble analysert ved hjelp av OES, resultatene av denne analysen er gitt i Tabell 4.1 og 4.2. I denne analysen kom det frem at det er andre elementer tilstede i legeringen. Dette kan komme av rester fra andre prosesser, urenheter i tilsats eller forurensninger. Mange av elementene som ble funnet var under deteksjonsgrensen, og er derfor neglisjerbare. De resterende elementene, med unntak av nikkel, er tilstede i små mengder. Mengde og innhold er omtrent det samme for hver av testene. Innholdet av nikkel er større i Prøve R2 vist i Tabell 4.2, og kan komme av at denne prøven ble hentet ut nærmere skummet på overflaten hvor det er en god del nikkel. Tabell 4.1 viser verdier tilknyttet Prøve R1 og tilsvarer en ren Zn-Ni legering. Dermed har den et nikkelinhold under anbefalt grense legeringselement på 0,2 wt%.

5.2.2 Mikrostruktur

Figur 4.7 og 4.8 viser mikrostrukturen til en ren Zn-Ni prøve, med forstørrelser på henholdsvis x2,5 og x20. Da denne prøven er hentet fra et område lenger ned i sinksmelten, antas det at det ikke er skum tilstede. Strukturen er mer homogen sammenliknet med de andre skumprøvene (Prøve A - D og 1 - 5), vist i Figur 4.1 - 4.6. Disse har en annen mikrostruktur enn den rene prøven, i tillegg inneholder de porer.

Prøve A har en mikrostruktur som inneholder en ny fase av kornformede elementer med ulik størrelse, vist i Figur 4.1 og 4.2. I EDS-analysen kom det frem at denne fasen består hovedsakelig av Zn og Ni, i tillegg til en liten mengde O. Dette er vist i Tabell 4.3 som punkt 002, 003 og 004, hvor sinkinnholdet er omtrent 80 - 85 at% og nikkelinholdet er omtrent 10 - 14 at%. Faser som ligger mellom disse elementene består av mindre mengder Ni, og større mengder O, i tillegg til Zn som omtrent er prosentmessig uendret. Dette

kommer frem i Tabell 4.3 som punkt 005, 006 og 007, hvor oksygeninnholdet er omtrent 12 - 15 at%. Dette indikerer at den kornformede fasen er ferdigblandet Zn-Ni legering, og matriksen rundt er skum. Sinkinnholdet forblir omtrent den samme gjennom hele prøven, men mengde oppløst nikkel er en del lavere i skummet. Nikkel er i mindre grad oppløst i skummet, og vil derfor foreligge som større partikler. Mikrostrukturen til Prøve A ligner bildene tatt av de andre skumprøvene som er gitt i Vedlegg A - I.

5.2.3 Sammensetning

På bildene tatt av Prøve B, C og 4 i OM, ble det observert sirkulære, uløste partikler, vist i Figur 4.3, 4.4, 4.5, 4.14 og 4.16. Figur 4.4 viser tydelig hvordan de uløste nikkelpartiklene er adskilt fra to andre faser som antas å være legeringen og oksidmatriksen. Det ble gjennomført en punkt- og mapanalyse av partikkelen og området rundt. I Figur 4.19 tilsvarer rødt oksygen, grønt Ni og gult Zn. Selve partikkelen er en uoppløst Ni-partikkel, med opptil 95 at% Ni. Mindre mengder Zn og O er også tilstede, Tabell 4.4 punkt 011 og 017 underbygger dette. Det forsterkede grønne området tilsvarer en tilnærmet ren nikkelpartikkel i Figur 4.19. Det er et høyere og tettere Ni-innhold rundt partikkelen, sammenliknet med det resterende området. Sink er også tilstedet ved partikkelområdet, men mesteparten befinner seg rundt. Oksygen er jevnt fordelt utover hele området. Området rett utenfor partikkelen tilsvarer punkt 012, 013 og 014. Figur 4.18 har omtrent samme mengdeforhold av Zn, Ni og O som de kornformede elementene i Figur 4.17. Det vil si at dette området tyder på å være leget metall. Punkt 007 i Tabell 4.3 og 015 i Tabell 4.4 har høyest oksygeninnhold, og er nærmest fri for nikkel. Det tyder på at det er en oksidmatriks da sinkinnholdet er tilnærmet uendret. Punkt 008 og 009 i Figur 4.17 er analyse av punkter i to porer, hvor det er større mengder silisium tilstede. Dette kan komme av forurensninger, eller feiltolkning av data i utstyret.

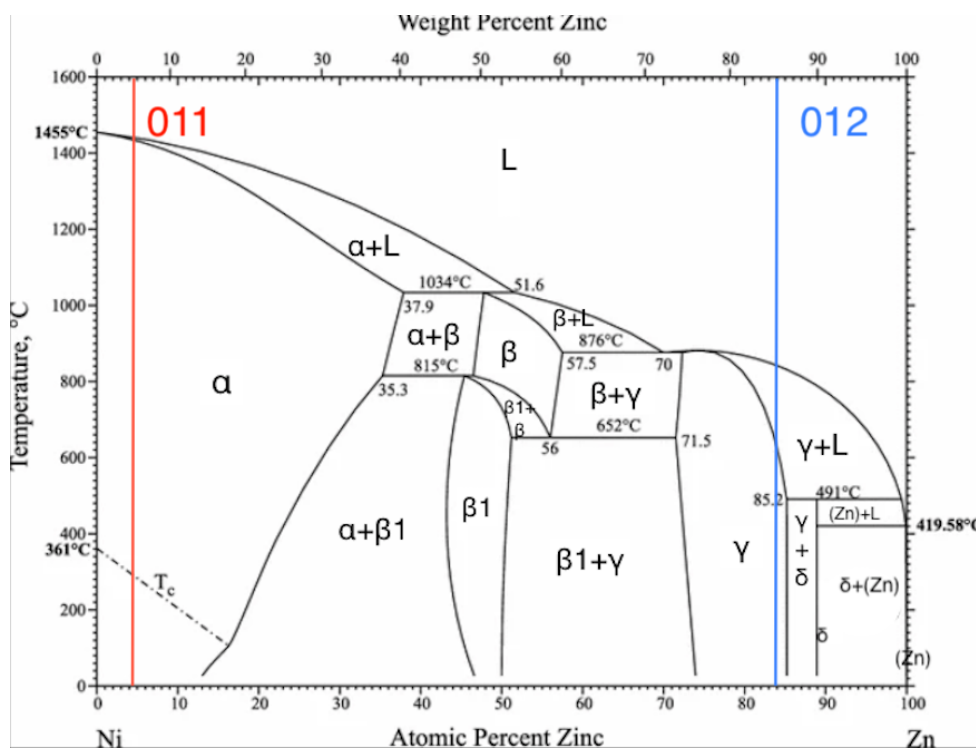
Forekomsten av uløste nikkelpartikler varierer fra prøve til prøve. I Prøve C er det flere slike partikler i nærheten av hverandre, vist i Figur 4.5. I Prøve B er de i større grad spredt utover overflaten, vist i Figur 4.3. I Prøve A, D, 1, 2, 3, 4 og 5 er det vanskelig å legge merke til slike partikler ved bruk av kun lysmikroskop, vist i Vedlegg A, D, og E - I. Variasjonen kan komme av hvor i ovnen prøvene er hentet fra, eller hvor på overflaten bildene er tatt.

5.2.4 Fasekarakterisering

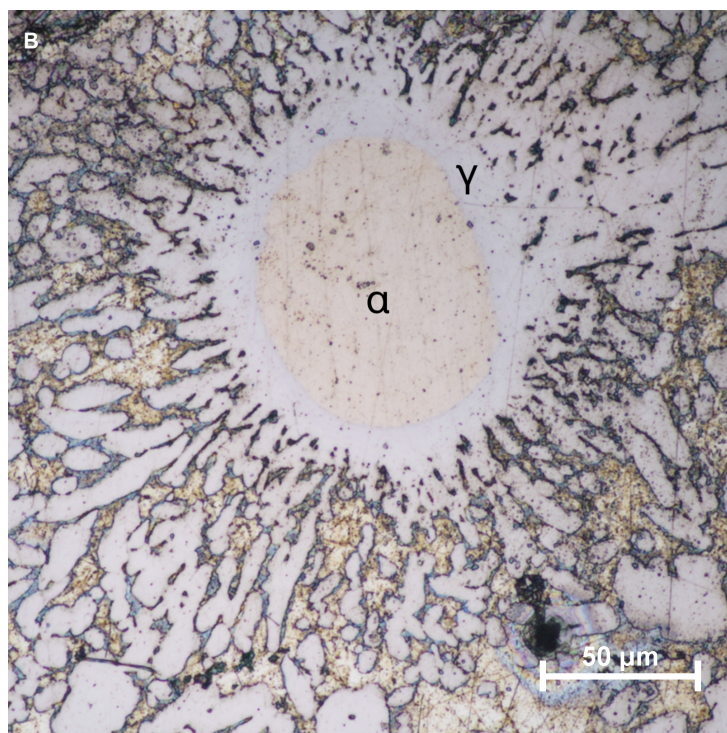
Ved å bruke verdiene fra Tabell 4.4 er det mulig å lese av omtrent hvilken fase de ulike områdene tilsvarer. Figur 5.1 viser hvilke faser sammensetningen i punkt 011 og 012 befinner seg i. Punkt 011 har en sammensetning med 4,2 at% Zn og 95,8 at% Ni, hvor det ikke er oksygen tilstede. Verdiene i punkt 012 er i utgangspunktet 8,2 at%

O, 14,7 at% Ni og 77,1 at% Zn. Oksygen blir fjernet fra kvantifisering for å finne sammensetningen av Zn-Ni, da det ikke er store mengder oksygen tilstedet og det antas at det ikke er et oksid. Verdiene på sink og nikkell normaliseres slik at forholdstallet forblir uforandret. Beregningene er gitt i Vedlegg K, og resulterer i 15,9 at% Ni og 84,1 at% Zn. Oksygenivået i prøvene som kommer frem ved hjelp av EDS-analysen er relativt unøyaktig da prøvene har vært eksponert for luft før analysen.

Området som tilsvare punkt 011 i Figur 4.18 tyder på å være α -fasen. Dette antas å gjelde for punkt 017 også da dette punktet befinner seg i samme område. Punkt 012 tyder på å være i området som representerer γ -fasen ved 520 °C i Figur 4.18. Det er imidlertid ikke sett bort fra at det også er andre faser tilstede da verdiene nærmer seg tofaseområdet ($\gamma+\delta$). Dette området antas å være legering. 013 og 014 befinner seg også i det samme området, men er nærmere grensen til tofaseområdet. Dette gjelder også for de kornformede elementene som dekkes av punktene 002, 003 og 004. Oksygenet ble også fjernet fra kvantifisering for de overnevnte punktene, og beregningene er gitt i Vedlegg K. Som nevnt tidligere har γ -fasen god korrosjonsmotstand sammenliknet med de resterende fasene [22]. Dette samsvarer med at Zn-Ni legeringer har bedre korrosjonsmotstand enn sink og nikkell hver for seg. Figur 5.2 gir en tydelig oversikt over hvilke faser de ulike områdene på Prøve B representerer. Det er ikke mulig å lese av hvilke(n) fase(r) oksidmatriksen består av da den har større mengder oksygen, og fasediagrammet representerer Zn-Ni systemet.



Figur 5.1: Fasediagram med verdier tilknyttet punkt 011 og 012 markert [32].



Figur 5.2: Prøve B med markerte faser.

5.3 Viktige eksperimentelle forskningsstudier tilknyttet legeringsprosessen

Forskningsartiklene som Nilmani & Langberg og Teknova har publisert, ser på oppløsningshastigheten og oppløsningsegenskapene til nikkel tilsatt i smeltet sink. Ingen av artiklene tar hensyn til skummet som dannes, kun selve legeringen. I analysen beskrevet i Kapittel 3.3 av skummet, kommer det frem at det er uoppløste nikkelpartikler tilstede, dette kommer tydelig frem i Figur 4.5. Mengden uoppløste nikkelpartikler i sinksmelten kan ha en påvirkning på mengden uoppløste nikkelpartikler som finner sted i skummet. Dersom denne påvirkningen stemmer, kan en mulighet være å øke oppløsningshastigheten ved å blant annet endre på ovnstørrelsesparameterne, hastighet på rotorbladene og hvordan nikkel tilsettes.

5.3.1 Nilmani & Langberg

Nilmani & Langberg skriver at oppløsningsraten øker dersom nikkeltilsatsen minker i størrelse og form, samt at temperaturen til smelten øker opptil 700 °C. Økt temperatur kan bidra til høyere oppløsning, da det nærmer seg smeltetemperaturen til nikkel. På denne måten vil nikkeloppløsningen skje enklere. Løseligheten av nikkel i smelten vil være kontrollert av temperaturen i badet, men tilsatsstørrelsen har også innvirkning. Dersom nikkelet tilsettes i form av større pellets, vil oppløsningen gå for tregt på grunn

av størrelsen [29]. Det kan dannes slagg som legger seg på bunn da oppløsningen av pellets vil ta for lang tid, hvis ikke temperaturen er høy nok. Deres eksperimentelle arbeid viser at en rask legeringsprosess er mulig ved 500 °C dersom nikkelpartiklene som blir tilsatt er i størrelsen 212 μm . Dette tilsvarer fint pulver, og kan bidra til en mer homogen løsning, fordi det gir bedre kontakt mellom pulveret og smelten. Temperaturen vil være høy nok til å løse opp tilsats i denne størrelsesordenen, før det eventuelt dannes slagg eller bunnfall.

5.3.2 Teknova

I følge Teknova er det høyere strømningshastigheter i blandesynderen enn utenfor, som er vist i Figur 2.4. Da skummet hovedsakelig dannes i blandesynderen kan den høye strømningshastigheten ha en påvirkning på skumdannelsen. I tillegg er oppløsningen av nikkelpartiklene lavest i sylindere ved tilsetningsområdet, gitt i Figur 2.5 [30]. Dette kan igjen ha en påvirkning på mengden uløste nikkelpartikler det er tilstede i skummet. For å sjekke om strømningshastigheten i sylindere har noe å si for skumdannelsen kan det være interessant å kjøre en test hvor hastigheten på røreverket reduseres. Området rundt rotorbladet har størst strømningshastighet, og oppløsningen av nikkel er også stor her. Det området nikkel blir tilsatt har lavest oppløsning, det er er i tråd med at strømningshastigheten er lav her. Gule/grønne områder rundt rotorblader i Figur 2.4 har en relativ høy strømningshastighet, det er også her det blir mindre uløste partikler. På utsiden av sylindere er både mengden uløste nikkelpartikler og strømningshastigheten lav, som er et resultat av den kraftige omrøringen i blandingssylindere.

5.4 Videre arbeid

For videre arbeid kan det være nyttig å se på hvordan mikrostrukturen og sammensetningen på skummet endrer seg ved varmebehandling. Dersom det er ønskelig å se på muligheter for gjenløsning av skum, kan dette være en start. Varmebehandling skulle blitt utført som en del av det eksperimentelle arbeidet beskrevet i Kapittel 3, men grunnet tidsbegrensning ble det ikke gjennomført. Derfor er det utarbeidet en detaljert prosedyre på forhånd. Første delen går ut på å kutte opp prøver i tre paralleller, fra minst 2 prøver. Varmebehandlingen kan utføres i et saltbad ved en temperatur på henholdsvis 600 °C og 650 °C. Den første parallellen kan hentes ut etter 30 minutter, den andre etter 1 time og den tredje etter 2 timer, som vist i Tabell 5.1. De valgte tidene er satt i forhold til hva som er mest gunstig og relevant for prosessen hos Boliden. Da avkjølingen ikke tar lang tid bør alle prøvene avkjøles i et sandbad. Etter avkjøling kan prøvene prepareres i henhold til metoden beskrevet i Kapittel 3.2.

Tabell 5.1: Forslag til temperatur - og tidsoppsett for varmebehandling.

Temp./Tid	0,5 time	1 time	2 timer
600 °C	Prøve 1A	Prøve 1B	Prøve 1C
650 °C	Prøve 2A	Prøve 2B	Prøve 2C

Under varmebehandlingen vil det skje en kjemisk diffusjon mellom sink og nikkel, slik at nikkelatometene fortsetter migreringen [25]. Dette kan bidra til at metallene løser seg bedre i hverandre, og mulig gi mindre uløste partikler. Likning 2.8 viser at diffusjonskoeffisienten og diffusjonshastigheten avhenger av temperaturen. Ved høyere temperaturer vil diffusjonen skje raskere, da diffusjonskoeffisienten øker. Det kan bli en mer energikrevende prosess dersom det satses på å øke temperaturen.

Ved gjennomføring av EDS og punktanalyser på prøven hvor det ikke er skum tilstede, vil det være mulig å se på hvilke(n) fase(r) som er tilstede ved å bruke fasediagrammet. Resultatene kan videre sammenlignes med resultatene fra skumprøvene. Den rene prøven vil antakeligvis gi mer eksakte resultater i forhold til fasediagrammet, da det primært ikke skal inneholde oksygen og vil være mer homogen enn skumprøvene. Ved å sammenlikne de varmebehandlede prøvene med den rene prøven og de ikke-varmebehandlede prøvene, er det mulig å se hvor stor innvirkning varmebehandlingen har.

5.5 Feilkilder

Figur 3.6 viser overflaten til en ferdigpreparert prøve. Overflaten er porøs som følge av skumdannelsen, og ble et gjennomgående problem for det eksperimentelle arbeidet. Dette førte til komplikasjoner under poleringsprosessen da det ble lagt igjen oljeflekker i porene. Oljen i porene var utfordrende å få tørket og fjernet. I tillegg hindret det prøvene i å bli speilblanke. Det ble forsøkt å minimere disse ved hjelp av en rekke ulike metoder, blant annet med tørking i vakuumbeholder, høytrykksluft, og ved å polere prøvene på nytt med vann. Oljeflekkene kommer fortsatt tydelig frem i blant annet Figur 4.5, i form av blå flekker. Disse flekkene er synlige, men gjorde ikke store skader på OM-bildene. De viktigste resultatene var fortsatt mulig å lese ut. Analysen i SEM ble mer påvirket da oljen forringet filamentet. Oljen som befant seg på prøvene begynte å fordampe når prøvene ble satt i SEM-kammeret, og påvirket oppløsningen på bildene.

Ut i fra resultatene i denne oppgaven tyder det på at de uopløste nikkelpartiklene er α -fasen, og området rundt partikkelen samt de kornformede elementene befinner seg i γ -fasen eller i tofaseområdet $\gamma+\delta$. Dersom det hadde blitt utført flere EDS-analyser, samt tatt flere bilder i SEM på flere ulike prøver, ville resultatene hatt et sterkere grunnlag. Dette kunne også ha gitt andre resultater. Det er generelt utfordringer tilknyttet

oksygenmålingene i SEM-en. Dette førte til at det ble gjort en antagelse ved målingene på områdene rundt nikkelpartikkelen og de kornformede elementene. Det ble antatt at disse områdene ikke var oksider, derfor ble oksygen neglisjert ved at verdiene for sink og nikkel ble normalisert. Det kan derfor være andre faser tilstede ved disse områdene, da det er gjort en antagelse for å få atomprosentene linjene 002, 003, 004, 012, 013 og 014 baserer seg på i Vedlegg K.

5.6 Kildekritikk

Denne oppgaven gikk ut på å analysere skummet som dannes under legeringsprosessen for å lage Zn-Ni legeringer. Det har vært generelt manglende litteratur rundt selve skummet, og dens dannelse. Det som er benyttet av informasjon, som er direkte knyttet til skummet, er observert eller gitt av Boliden, og kan derfor ha ensidig informasjon. Derav er det ikke presentert teoretisk bakgrunn for skumdannelse i Kapittel 2. Noen av kildene som er tatt i bruk er blant annet eldre bøker, disse kan ha hatt utdatert informasjon. Dette ble undersøkt nøye og kryssjekket før det eventuelt ble tatt i bruk.

6 Konklusjon

I denne oppgaven ble skum som dannes under legeringsprosessen av Zn-Ni legeringer analysert ved hjelp av SEM og OM. Et av de viktigste funnene var at det er uløste nikkelpartikler tilstede i skummet, dette tydet på å være α -fasen da denne fasen besto av 95,8 at% Ni og 4,2 at% Zn. Partiklene befant seg adskilt av en ny fase og en oksidmatriks rundt. Det tydet på at den nye fasen besto av γ -fasen og $\gamma+\delta$. Normaliseringen av verdiene for Zn og Ni gav verdiene 84 - 88 at% Zn og 12 - 16 at% Ni, og tydet på å være legering. Oksidmatriksen var satt sammen av mindre mengder Ni, 12 - 15 at% O og omtrent samme mengde Zn, og tydet på å være skummet.

Prøvene inneholdt porer som førte til oljeflekker etter poleringsprosessen, noe som gav delvis uklare SEM-bilder. Oksygennivået som kommer frem i EDS-analysen var relativt unøyaktig da prøvene ble eksponert for luft før analysen.

Skummet er problematisk da det er lite salgbart og ineffektiviserer hele prosessen. Skummet må fjernes manuelt og er tids- og ressurskrevende, i tillegg gir det økte kostnader da nikkel går tapt. For å unngå disse problemene kan gjenløsning av skummet være en mulighet. Dette kan undersøkes ved å se på hvordan mikrostrukturen og sammensetningen endrer seg under varmebehandling.

Bibliografi

- [1] Zinc. Tilgjengelig: <https://www.boliden.com/operations/products/zinc>. [Hentet: 06.04.2020].
- [2] J.H. Jolly. *RECYCLED METALS IN THE UNITED STATES*. United States department of the interior bureau of mines, 1993.
- [3] R.J. Sinclair. *The Extractive Metallurgy of Zinc*. THE AUSTRALASIAN INSTITUTE OF MINING AND METALLURGY, 2005.
- [4] Corrosion of zinc. Tilgjengelig: <https://http://www.totalmateria.com/Article40.htm>. [Hentet: 06.04.2020].
- [5] Passivation of zinc-nickel surfaces: An optimal process control is essential to achieve a high corrosion protection and decorative appearance. Tilgjengelig: http://www.sterc.org/tech_articles/atotech_huelser.pdf. [Hentet: 06.04.2020].
- [6] J.R. Davis. *Metals Handbook Desk Edition, Second Edition*. ASM international, 1998.
- [7] CES EduPack software. Granta design limited, Cambridge, UK, 2020. www.grantadesign.com.
- [8] F. Porter. *ZINC HANDBOOK: PROPERTIES, PROCESSING, AND USE IN DESIGN*. Marcel Dekker, Inc, 1991.
- [9] New Boliden. Metals for modern life, 2017. Tilgjengelig: https://www.boliden.com/globalassets/media/337-6514-metals-for-modern-life-2017-en_final.pdf. [Hentet: 14.02.2020].
- [10] Agnar Målsnes. *Flytskjema for produksjon ved Boliden Odde*. 2019.
- [11] B. Pedersen. nikkell, 2018. Tilgjengelig: <https://snl.no/nikkell>. Hentet: [06.02.2020].
- [12] T. Bell. Nickel metal profile, 2019. Tilgjengelig: <https://www.thoughtco.com/metal-profile-nickel-2340147>. [Hentet: 06.02.2020].
- [13] R. Venkoba R. Timothy W. G. Davenport C. Frank, M. Michael. *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*. Elsevier, 2011.

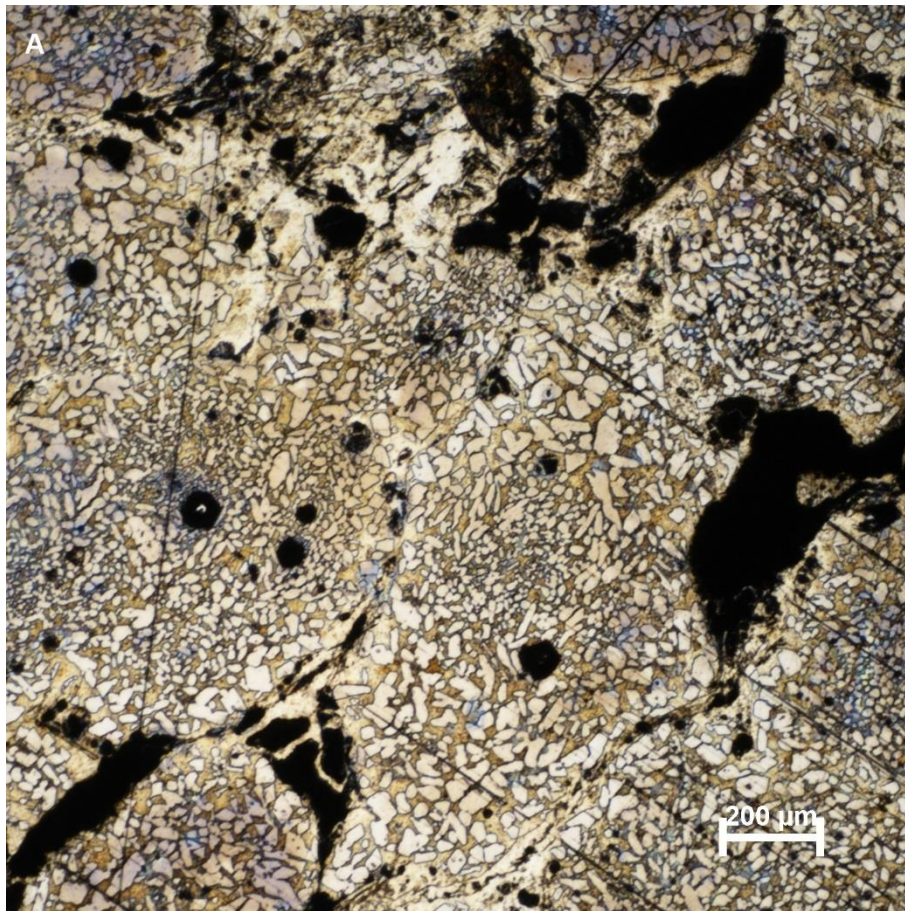
- [14] Yuliya Nam Wright. The reasons for the rise in nickel prices, 2014. Tilgjengelig: <http://www.miningfeeds.com/2014/06/03/the-reasons-for-the-rise-in-nickel-prices/>. [Hentet: 18.02.2020].
- [15] Nickel and nickel alloys. Tilgjengelig: <http://www.totalmateria.com/Article9.htm>. [Hentet: 30.03.2020].
- [16] N. Lotfi & M. Aliofkhaezrai & H. Rahmani & GH. Barati Darband. Zinc-nikkel alloy electrodeposition: Characterization, properties, multilayers and composites. Technical report, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, P.O. Box: 14115-143 Iran, 2016.
- [17] Total Materia. Corrosion of zinc, 2002. Tilgjengelig: <http://www.totalmateria.com/Article40.htm>. [Hentet: 04.03.2020].
- [18] Frank C. Porter. *Corrosion Resistance of Zinc and Zinc Alloys*. CRC press, 1994.
- [19] W.D. Callister JR & D.G. Rethwisch. *Material Science and Engineering, Ninth edition*. Wiley, 2015.
- [20] X. Su & N.Y. Tang & J.M Toguri. Thermodynamic assessment of the ni-zn system, 2001. Tilgjengelig: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1361/1054971023604125.pdf?fbclid=IwAR1MzHrhtn8v2Py8pwucjEmQjV8gAo6Cxf8WMORjvfvqELnKJeHhg0IactA>. [Hentet: 27.02.2020].
- [21] P. Nash & Y.Y. Pan. The ni-zn (nickel-zinc) system. Technical report, 1987.
- [22] A comparative study of gamma-phase zinc-nickel deposits electroplated from various alkaline and acid systems. Tilgjengelig: <https://www.pfonline.com/articles/a-comparative-study-of-gamma-phase-zinc-nickel-deposits-electroplated-from-various-alkaline-and-acid-systems>. [Hentet: 29.03.2020].
- [23] What are intermetallics and how can we overcome the failures associated with them? Tilgjengelig: <https://www.tch.es/wp-content/uploads//Intermetallics.pdf>. [Hentet: 06.04.2020].
- [24] J.C. Sabol. Characterization of intermediate phases formed between solid nickel and liquid zinc during cycling for a solar thermal energy storage system, 2012. Tilgjengelig: <https://preserve.lehigh.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2137&context=etd&fbclid=IwAR3g0Ui9kFTeJfM27v7fQVm1hFfFeeApci0Kg20RSTp2PCULwvkTyQr6nTU>. [Hentet: 27.02.2020].
- [25] 4 diffusion in metals and alloys. Tilgjengelig: <http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:g6-jrxa39WkJ:imooccs.dlut.edu.cn/download/903db>

9ee70e60729921e2f205919f0ea+&cd=2&hl=no&ct=clnk&gl=no&client=firefox-b-d. [Hentet: 02.03.2020].

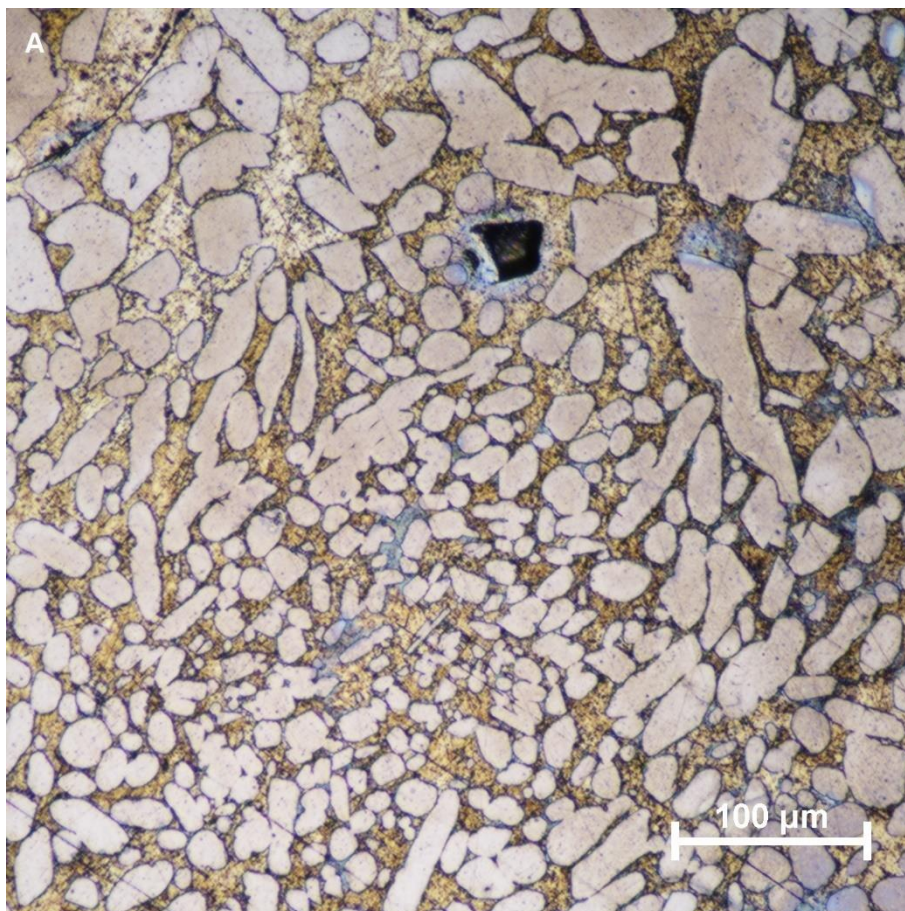
- [26] O. Milton. *Engineering Materials Science*. Elsevier inc., 1995.
- [27] J.R. Davis. *Alloying: Understanding the basics*. ASM Internatinal, 2001.
- [28] G. Andrew & H. John & M. Ross & J. Ian. Atomic diffusion in metals and alloys. Technical report, MATTER, Open university, UMIST, 2017.
- [29] D.E Langberg & M. Nilmani. The production of nickel-zinc alloys by powder injection. Technical report, Metallurgical and Materials Transactions B, 1996.
- [30] E.V Herland & M. Sparta & U.Thisted. Modeling of zn-ni mixing. Technical report, 2016.
- [31] A.G. Blackman & L.R. Gahan. *SI Chemical Data*. WILEY, 2014.
- [32] Zinc–nickel alloy electrodeposition: Characterization, properties, multilayers and composites. Tilgjengelig: https://www.researchgate.net/figure/Zinc-nickel-alloys-equilibrium-diagram-105_fig4_329246060/actions#reference. [Hentet: 06.04.2020].

Vedlegg

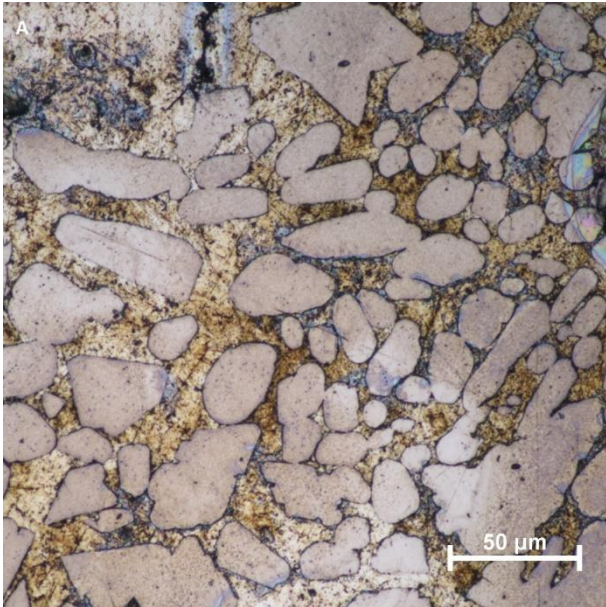
A Lysmikroskopbilder av Prøve A



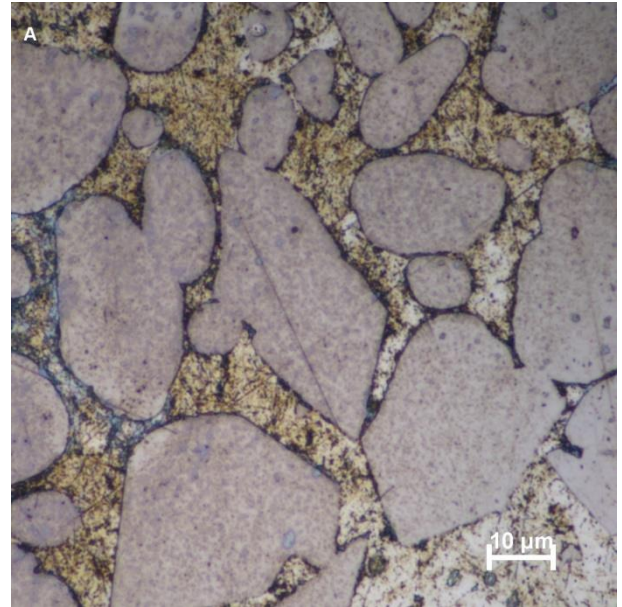
Figur 1: Bilde av et område på Prøve A tatt i OM med forstørrelse x2.5.



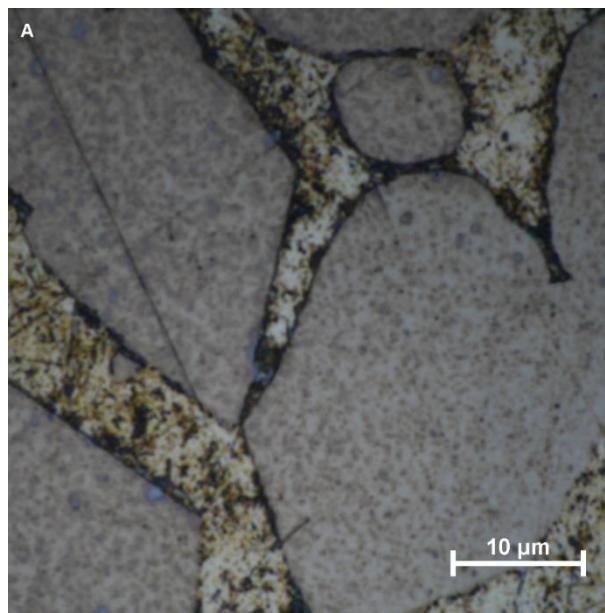
Figur 2: Bilde av et område på Prøve A tatt i OM med forstørrelse x10.



Figur 3: Bilde av et område på Prøve A tatt i OM med forstørrelse x20.

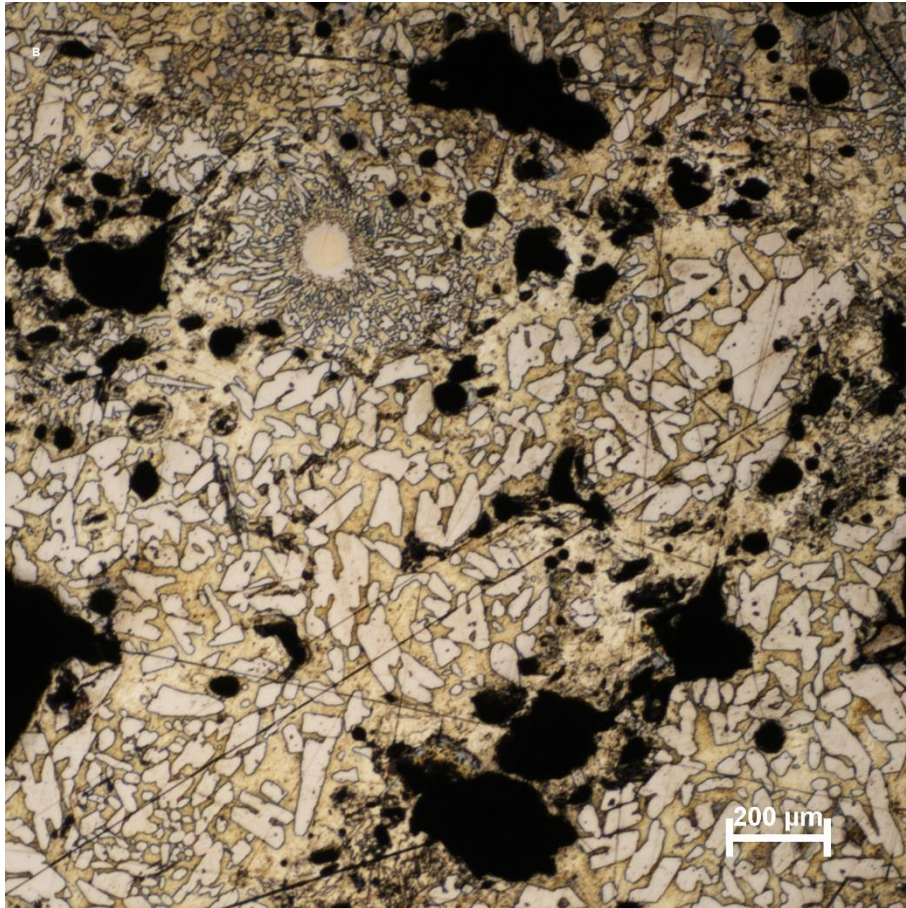


Figur 4: Bilde av et område på Prøve A tatt i OM med forstørrelse x50.

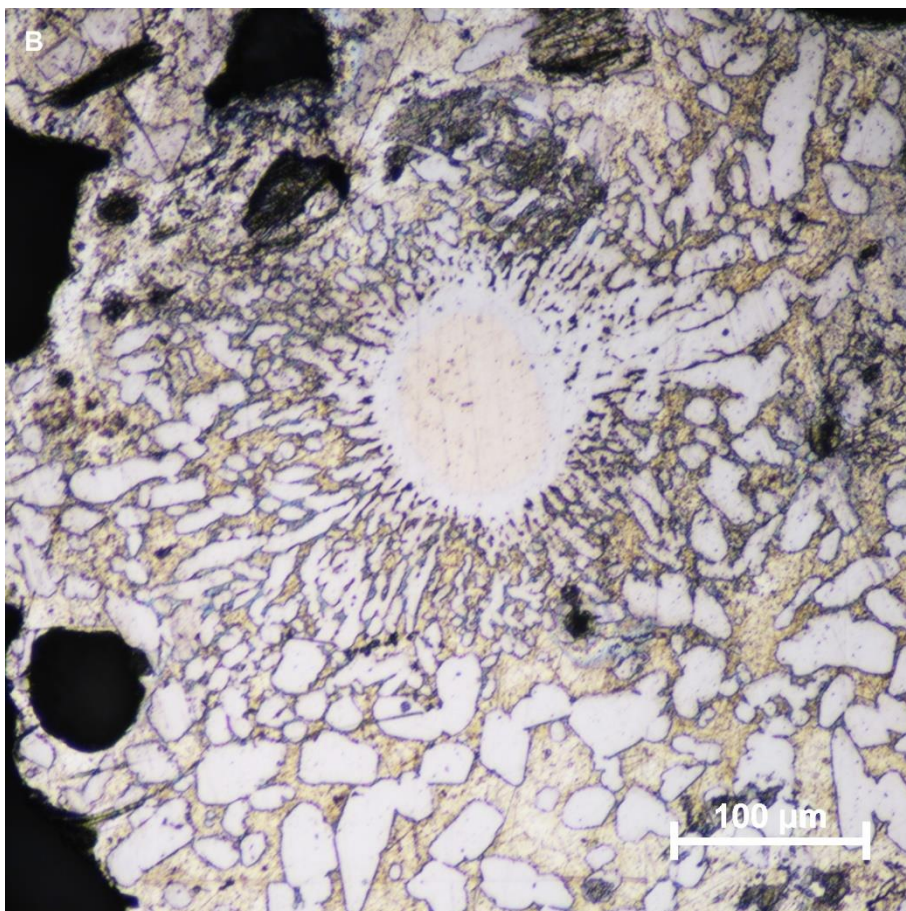


Figur 3: Bilde av et område på Prøve A tatt i OM med forstørrelse x100.

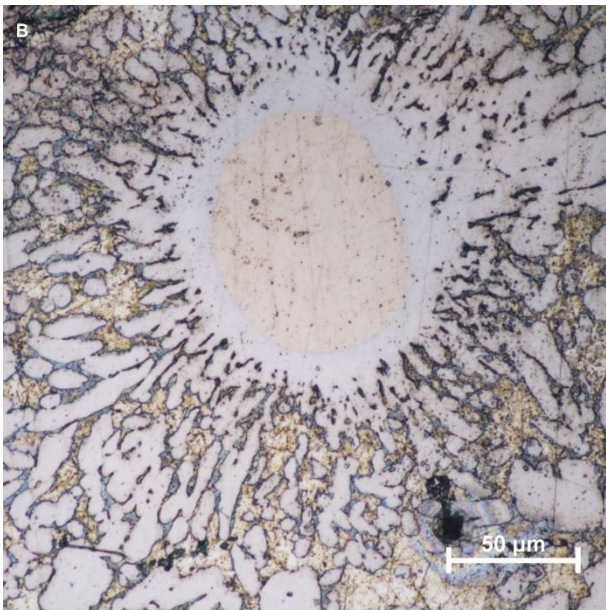
B Lysmikroskopbilder av Prøve B



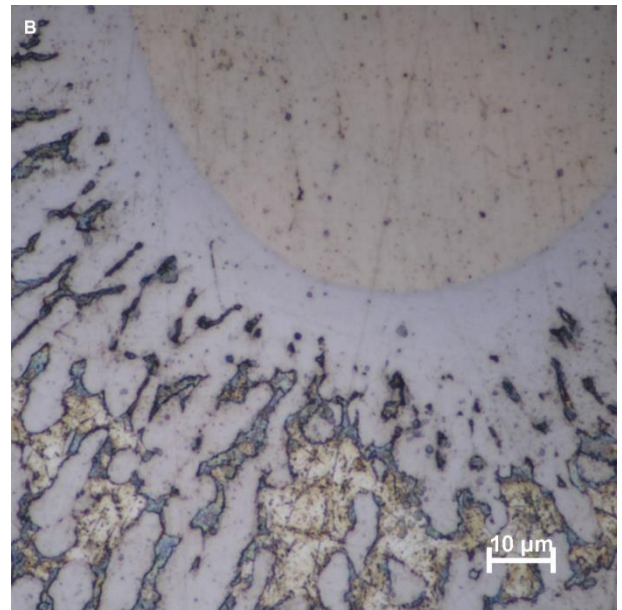
Figur 1: Bilde av et område på Prøve B tatt i OM med forstørrelse x2.5.



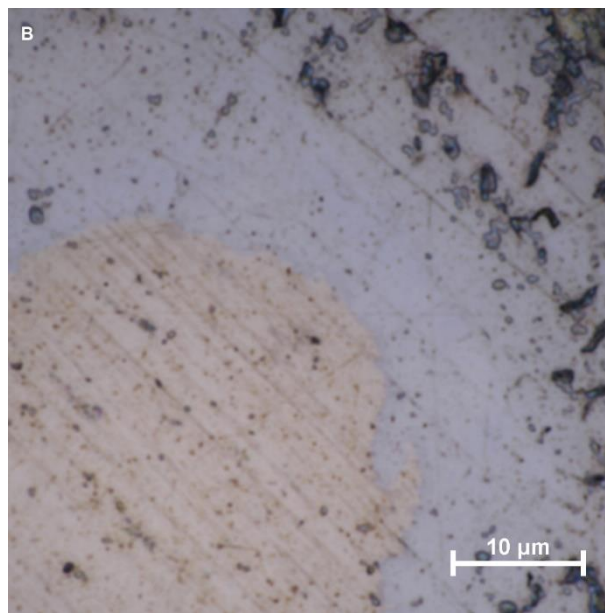
Figur 2: Bilde av et område på Prøve B tatt i OM med forstørrelse x10.



Figur 3: Bilde av et område på Prøve B tatt i OM med forstørrelse x20.

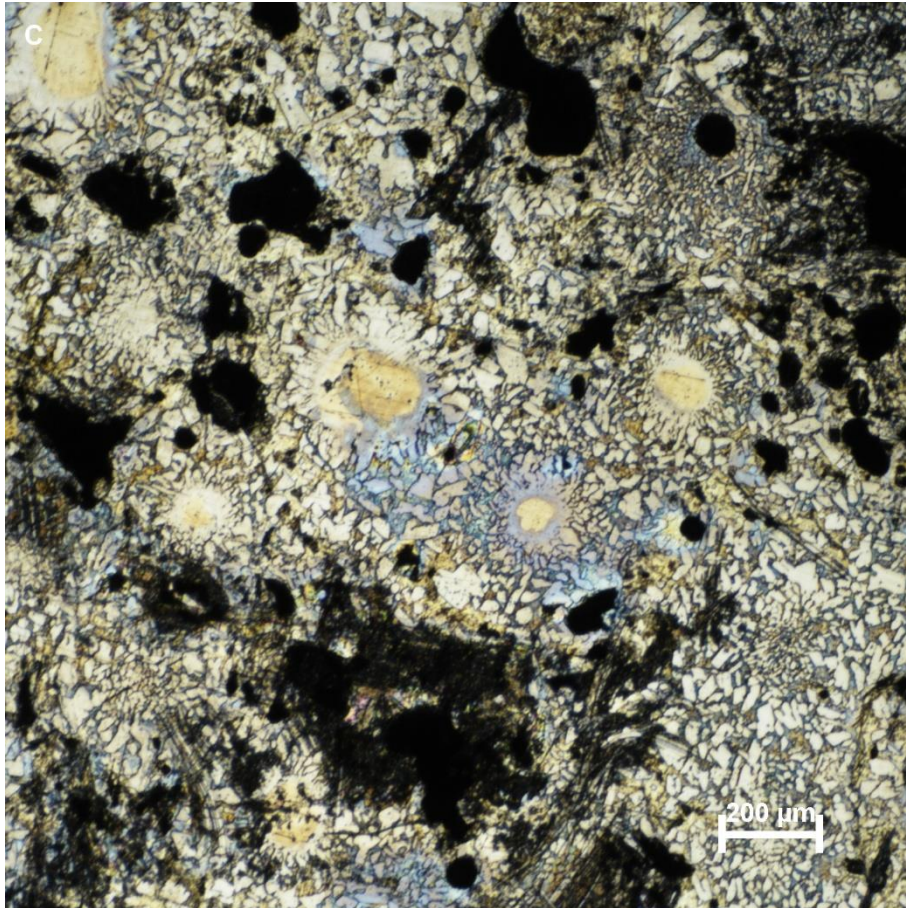


Figur 4: Bilde av et område på Prøve B tatt i OM med forstørrelse x50.

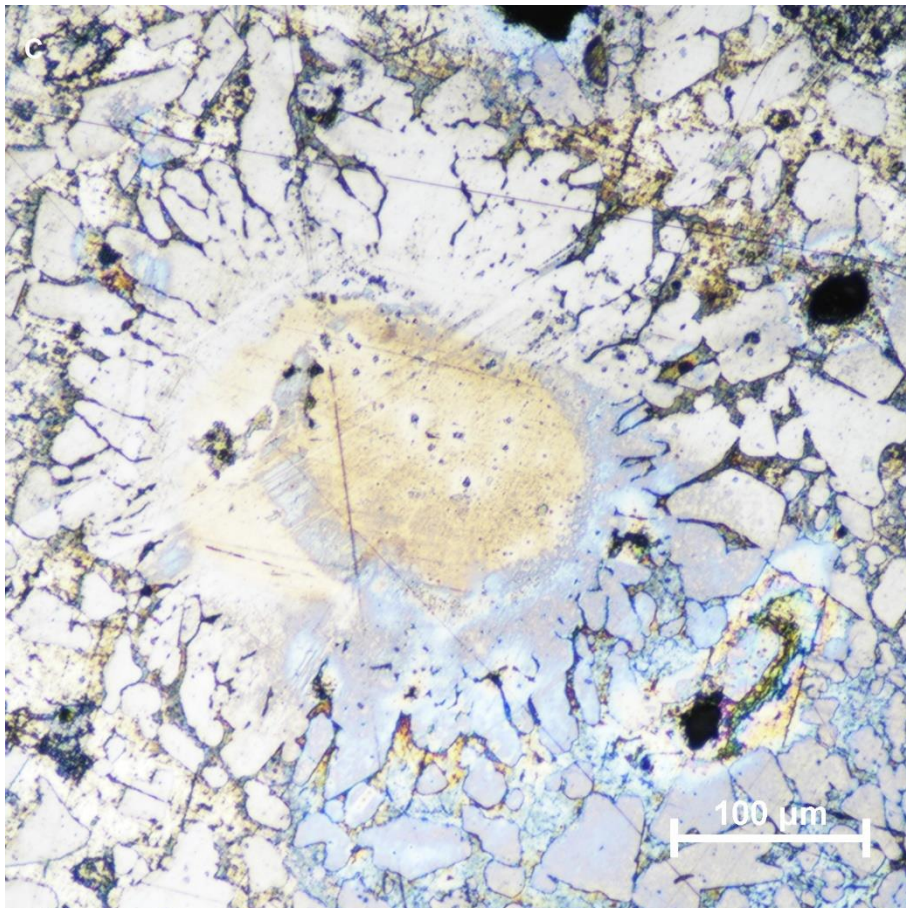


Figur 5: Bilde av et område på Prøve B tatt i OM med forstørrelse x100.

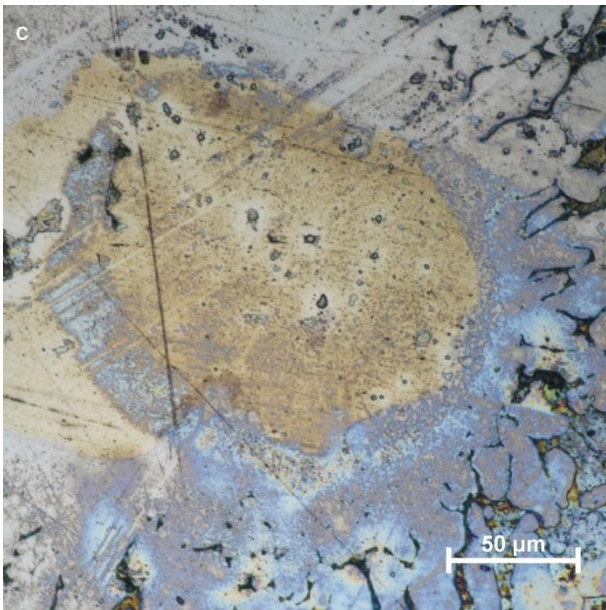
C Lysmikroskopbilder av Prøve C



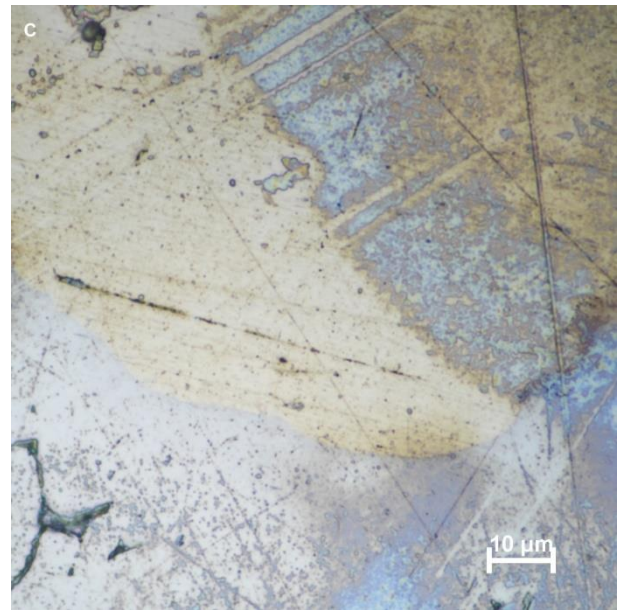
Figur 1: Bilde av et område på Prøve C tatt i OM med forstørrelse x2.5.



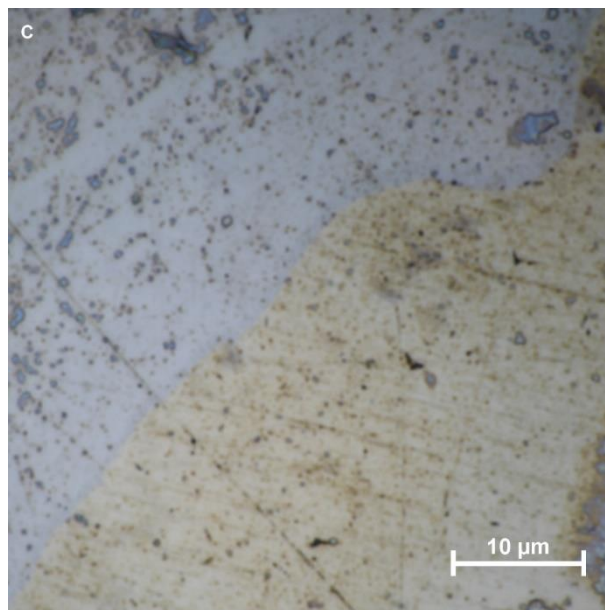
Figur 2: Bilde av et område på Prøve C tatt i OM med forstørrelse x10.



Figur 3: Bilde av et område på Prøve C tatt i OM med forstørrelse x20.

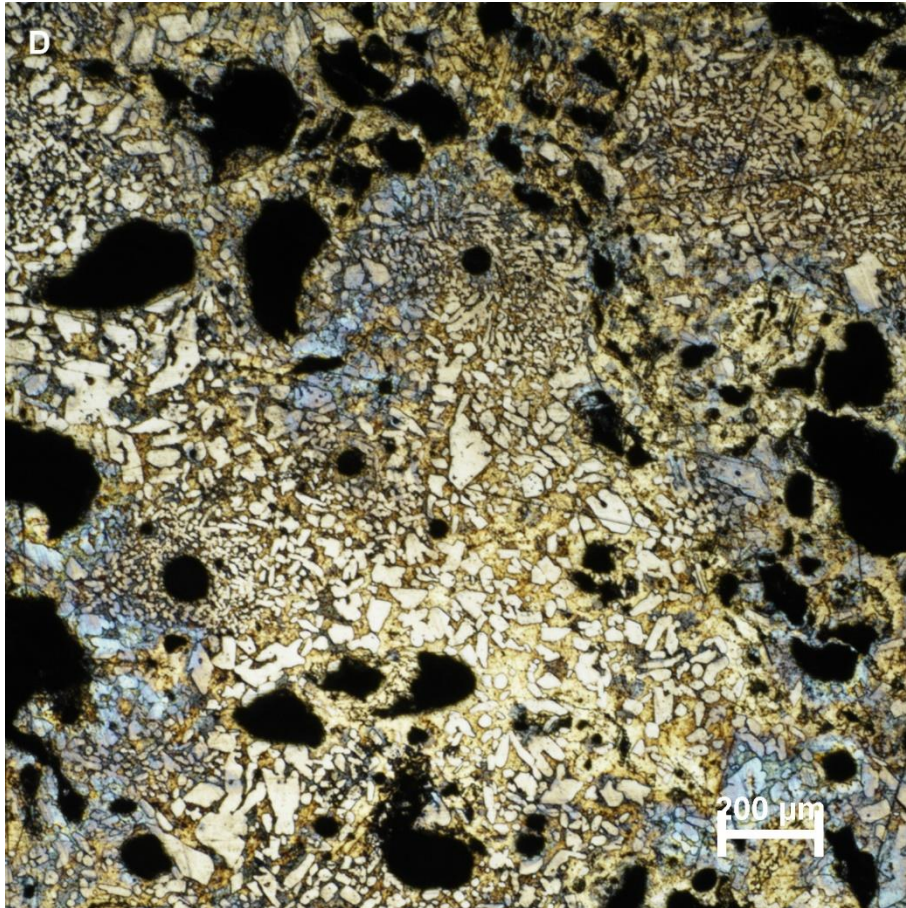


Figur 4: Bilde av et område på Prøve C tatt i OM med forstørrelse x50.

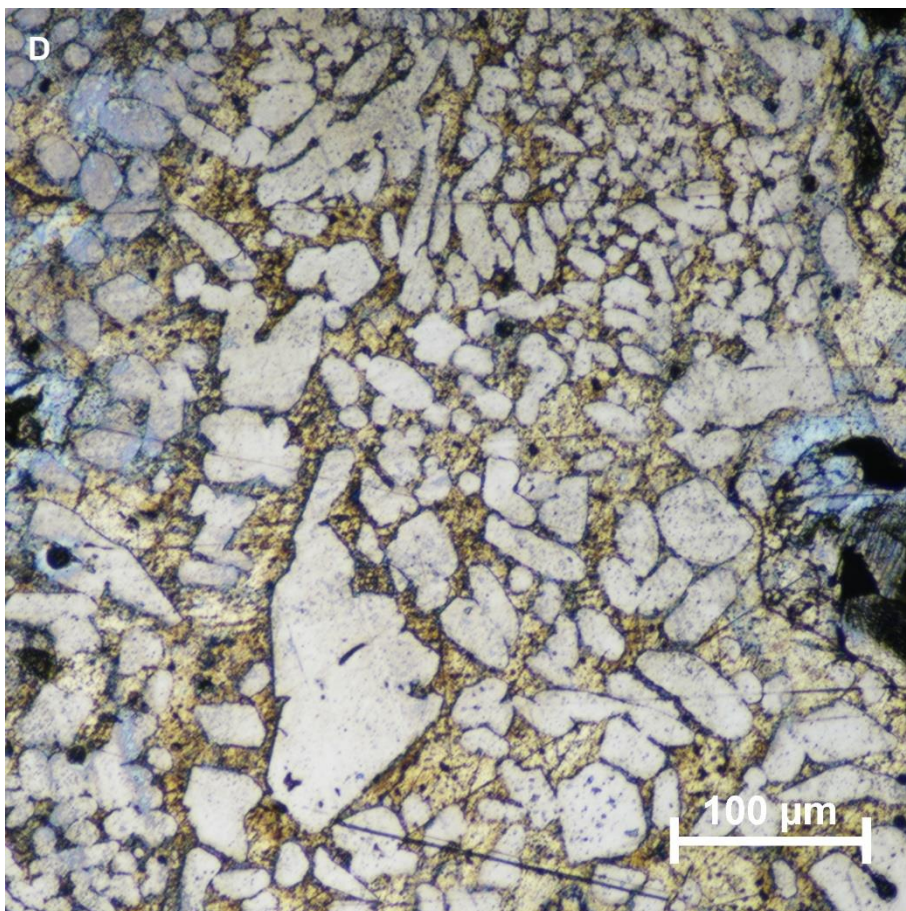


Figur 5: Bilde av et område på Prøve C tatt i OM med forstørrelse x100.

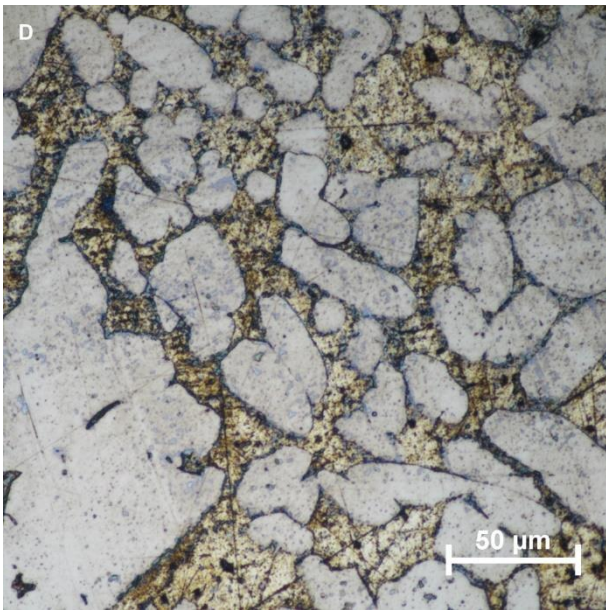
D Lysmikroskopbilder av Prøve D



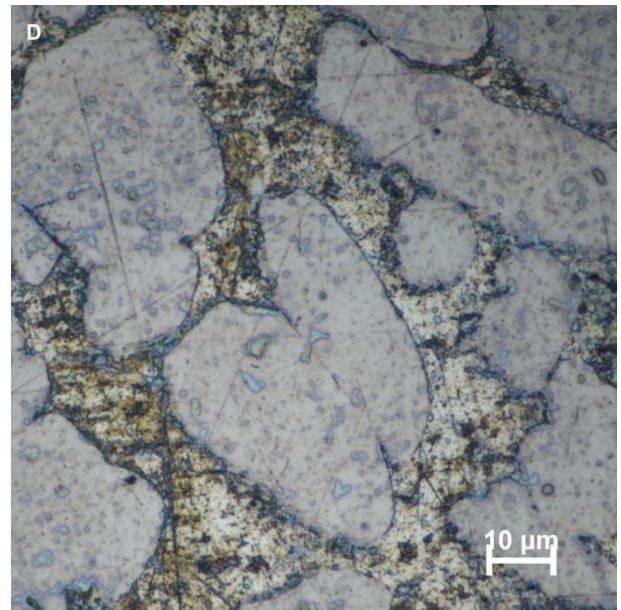
Figur 1: Bilde av et område på Prøve D tatt i OM med forstørrelse x2.5.



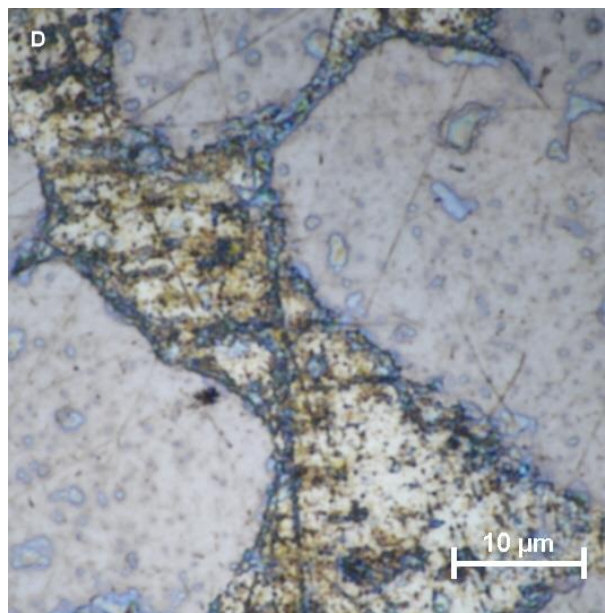
Figur 2: Bilde av et område på Prøve D tatt i OM med forstørrelse x10.



Figur 3: Bilde av et område på Prøve D tatt i OM med forstørrelse x20.

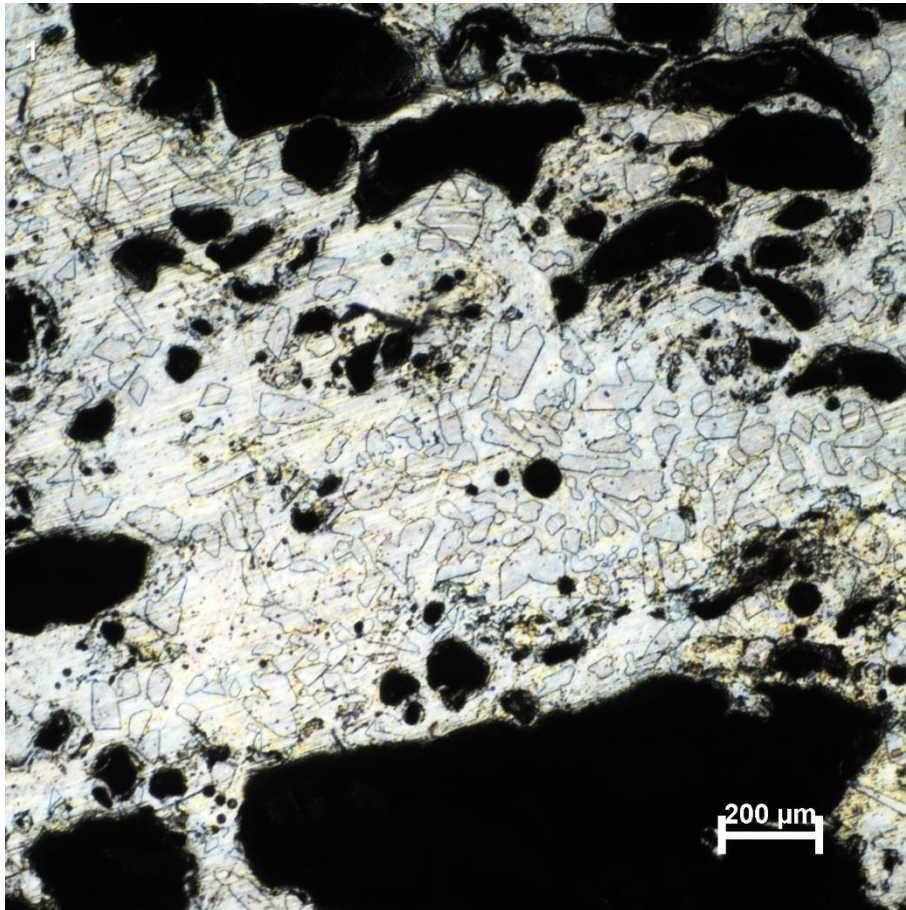


Figur 4: Bilde av et område på Prøve D tatt i OM med forstørrelse x50.

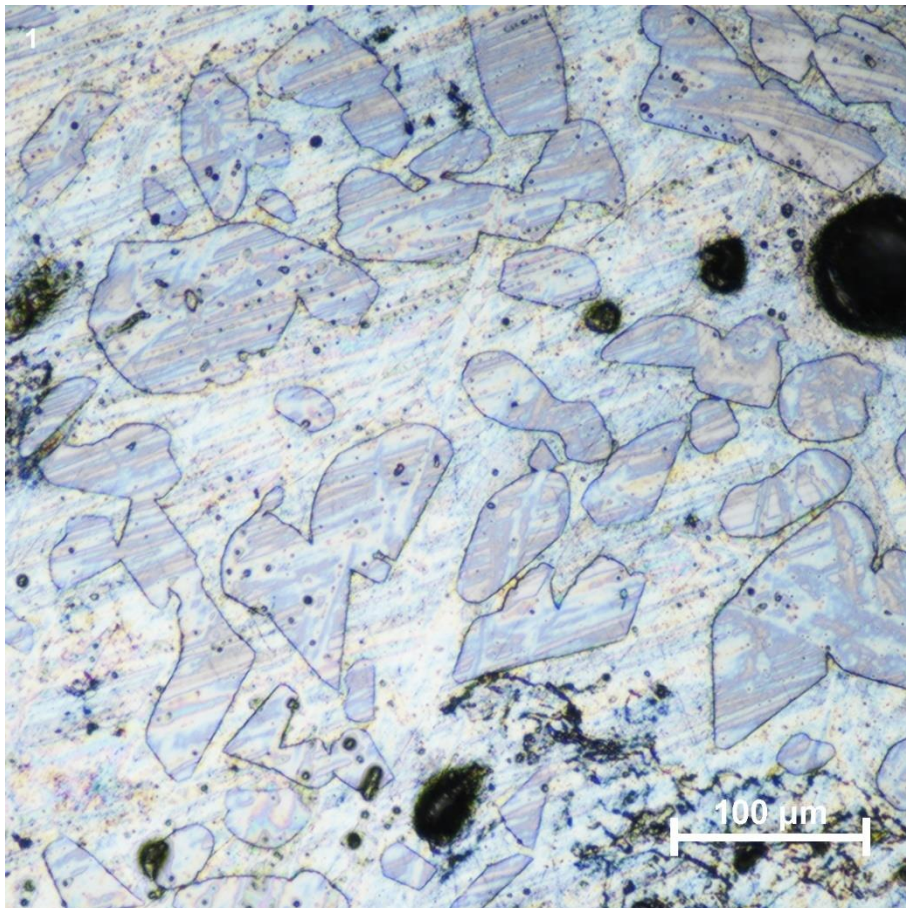


Figur 5: Bilde av et område på Prøve D tatt i OM med forstørrelse x100.

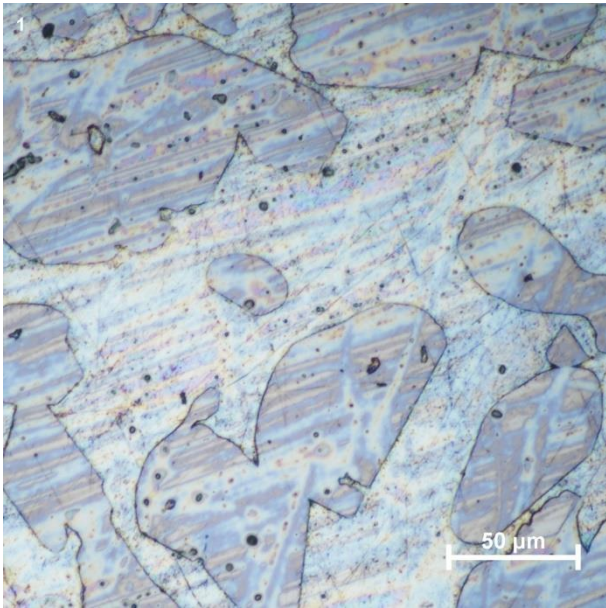
E Lysmikroskopbilder av Prøve 1



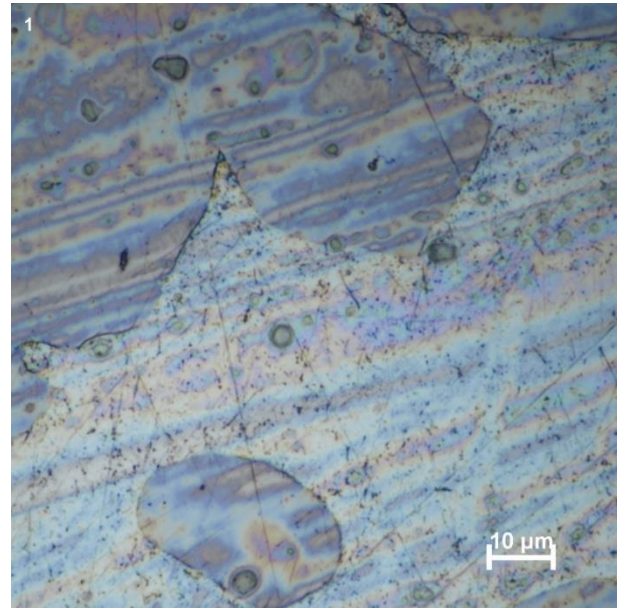
Figur 1: Bilde av et område på Prøve 1 tatt i OM med forstørrelse x2.5.



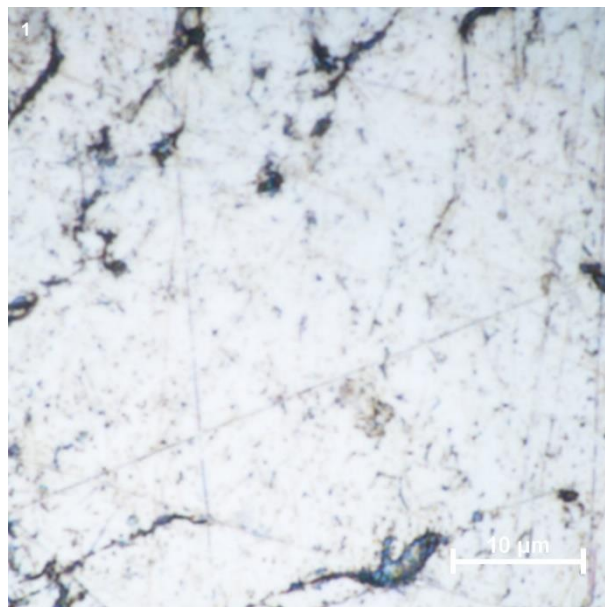
Figur 2: Bilde av et område på Prøve 1 tatt i OM med forstørrelse x10.



Figur 3: Bilde av et område på Prøve 1 tatt i OM med forstørrelse x20.

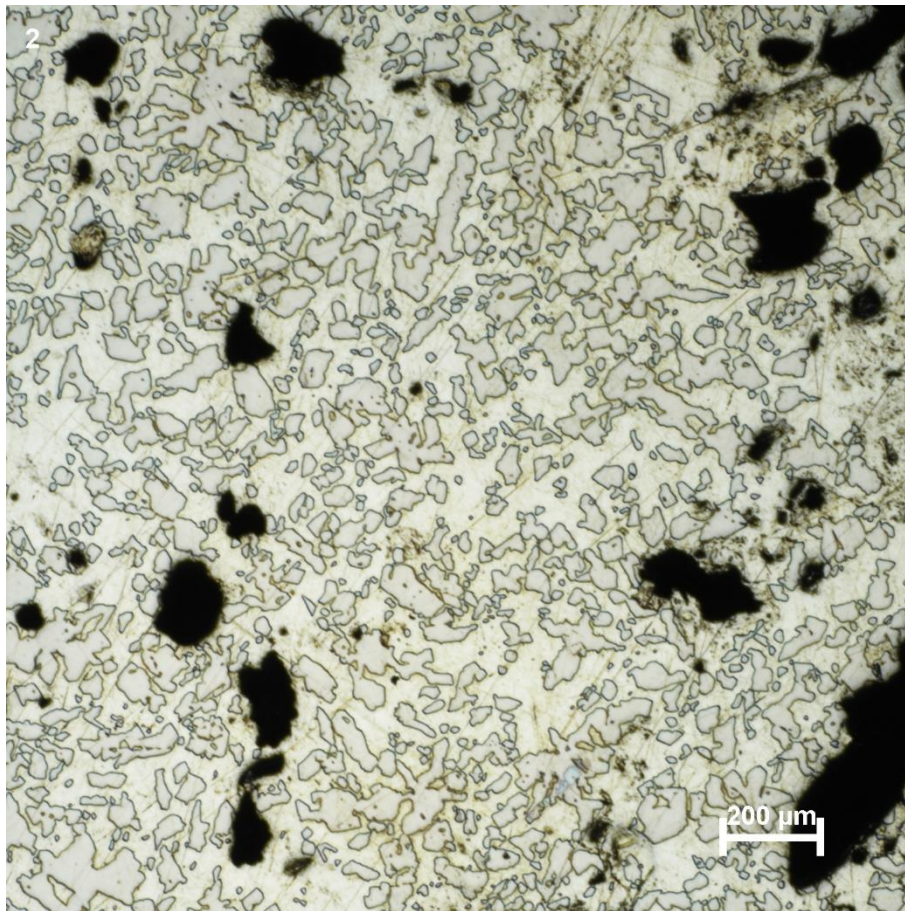


Figur 4: Bilde av et område på Prøve 1 tatt i OM med forstørrelse x50.

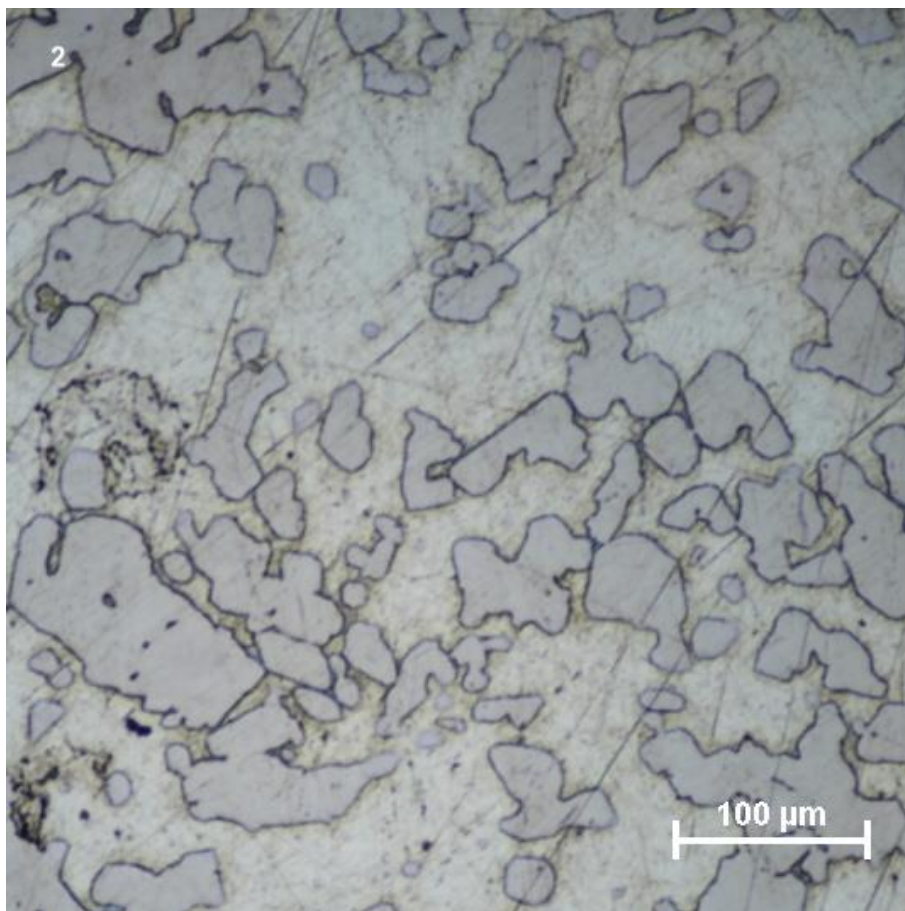


Figur 5: Bilde av et område på Prøve 1 tatt i OM med forstørrelse x100.

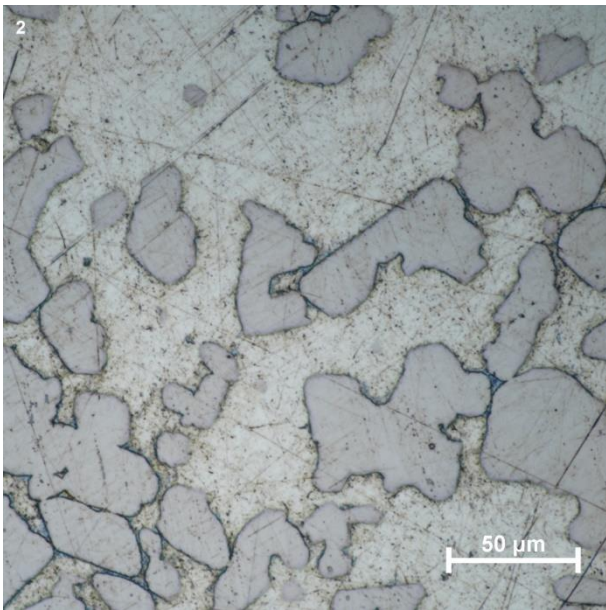
F Lysmikroskopbilder av Prøve 2



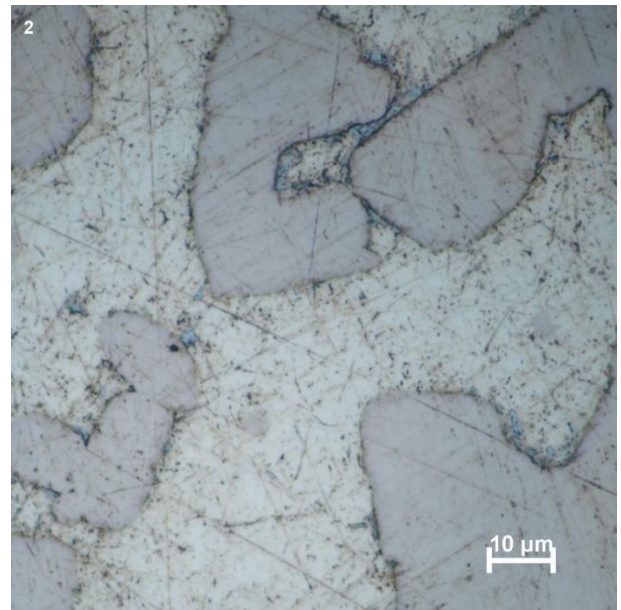
Figur 1: Bilde av et område på Prøve 2 tatt i OM med forstørrelse x2.5.



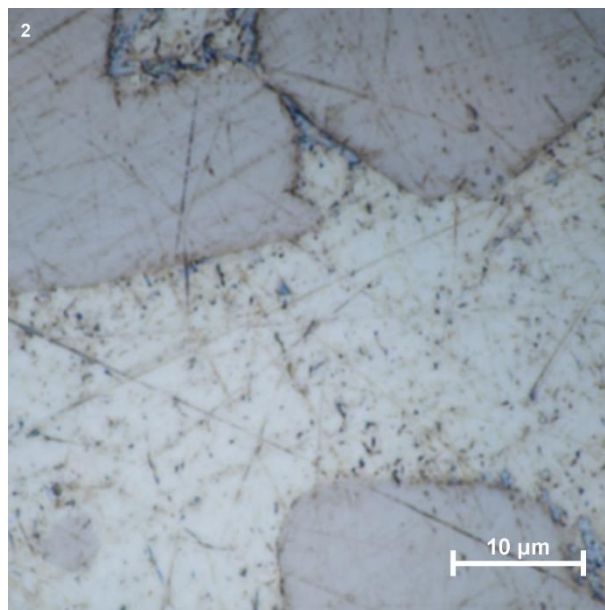
Figur 2: Bilde av et område på Prøve 2 tatt i OM med forstørrelse x10.



Figur 3: Bilde av et område på Prøve 2 tatt i OM med forstørrelse x20.

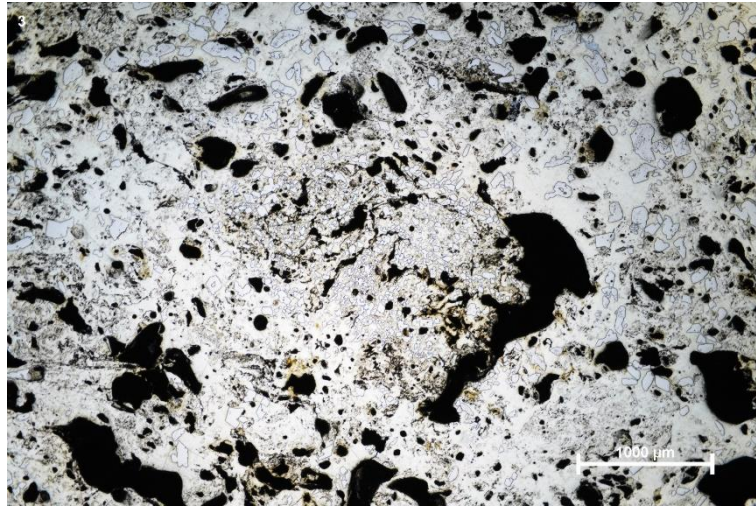


Figur 4: Bilde av et område på Prøve 2 tatt i OM med forstørrelse x50.

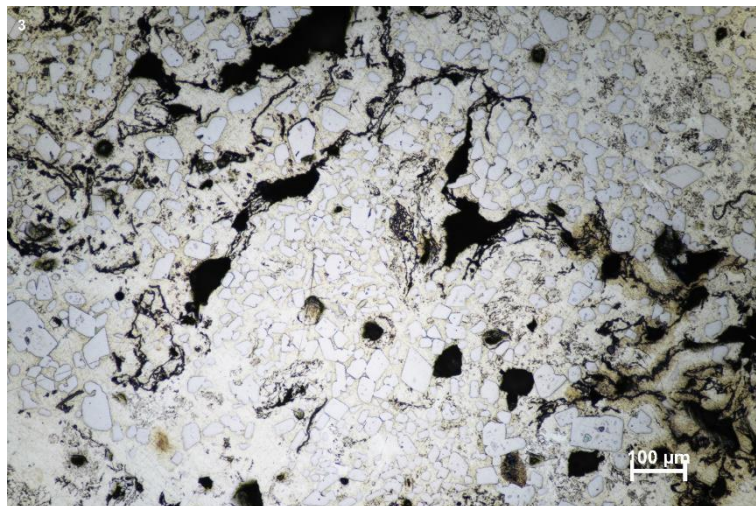


Figur 5: Bilde av et område på Prøve 2 tatt i OM med forstørrelse x100.

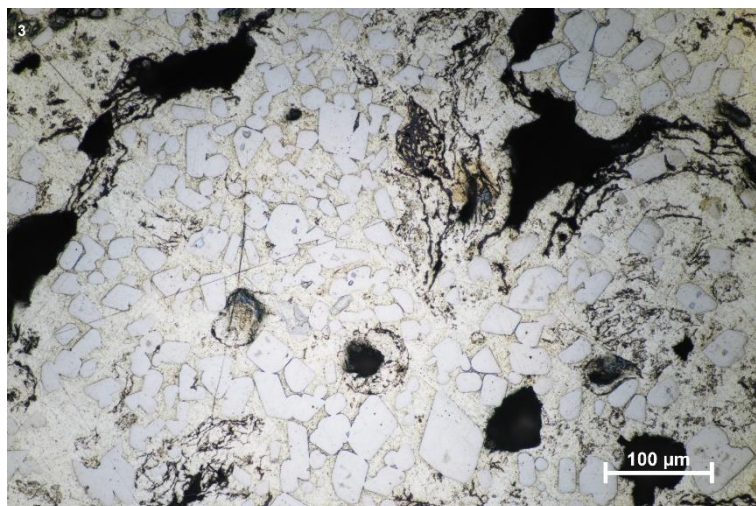
G Lysmikroskopbilder av Prøve 3



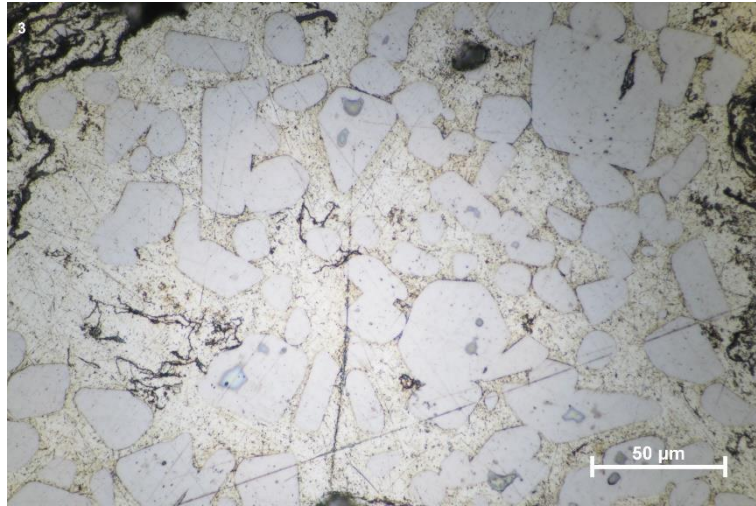
Figur 1: Bilde av et område på Prøve 3 tatt i OM med forstørrelse x2.5.



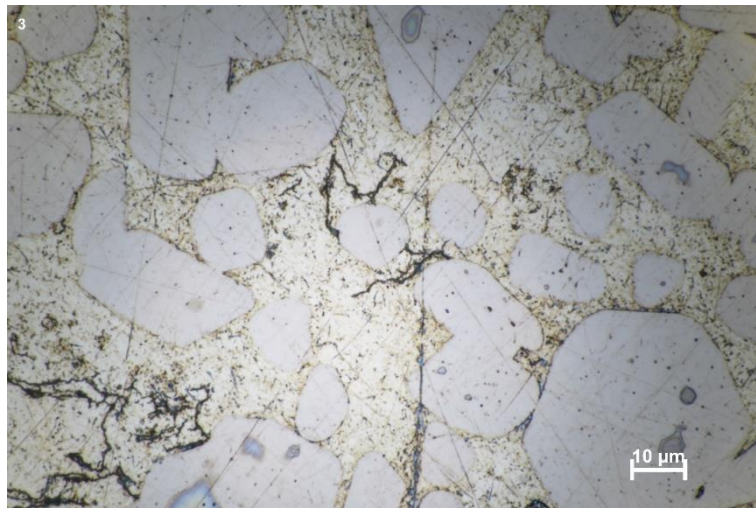
Figur 2: Bilde av et område på Prøve 3 tatt i OM med forstørrelse x10.



Figur 3: Bilde av et område på Prøve 3 tatt i OM med forstørrelse x20.

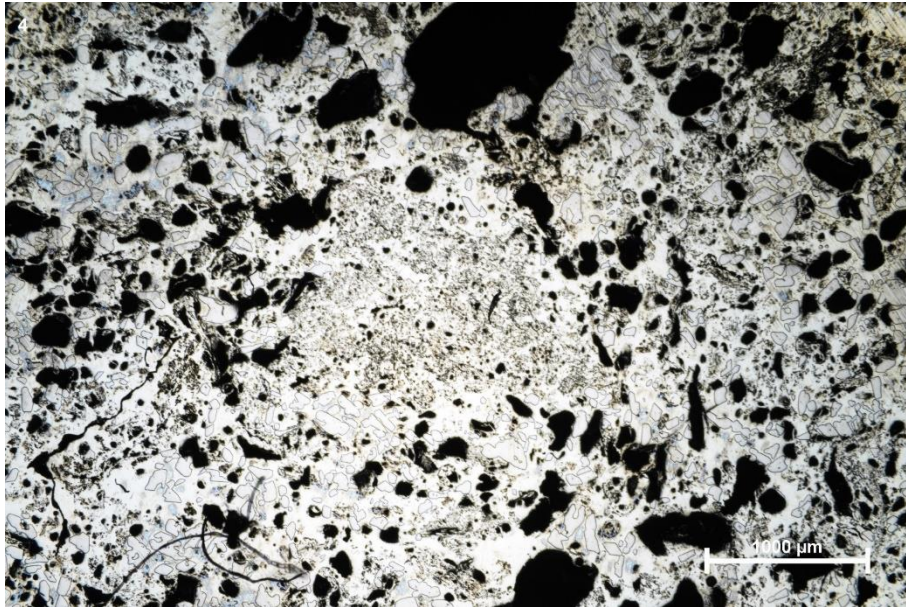


Figur 4: Bilde av et område på Prøve 3 tatt i OM med forstørrelse x50.

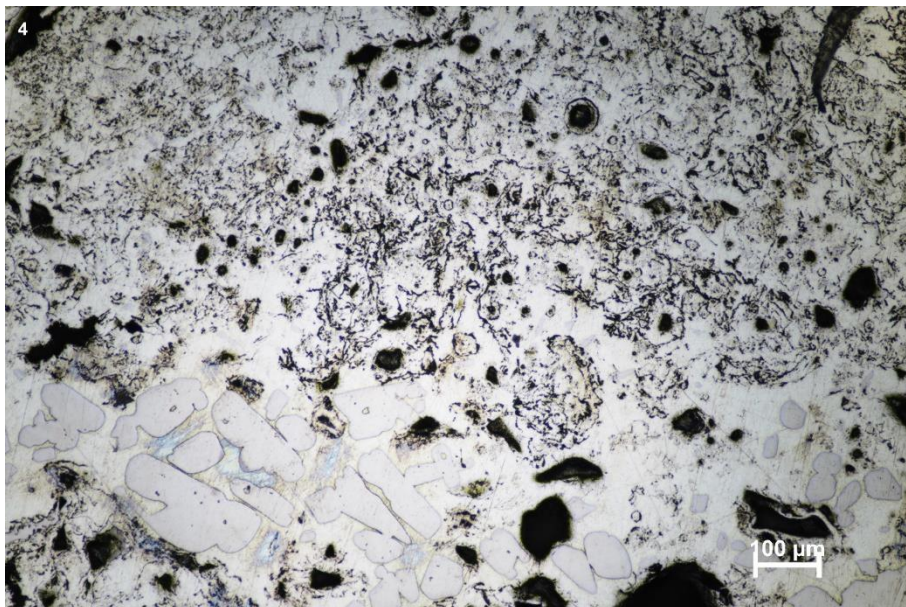


Figur 5: Bilde av et område på Prøve 3 tatt i OM med forstørrelse x100.

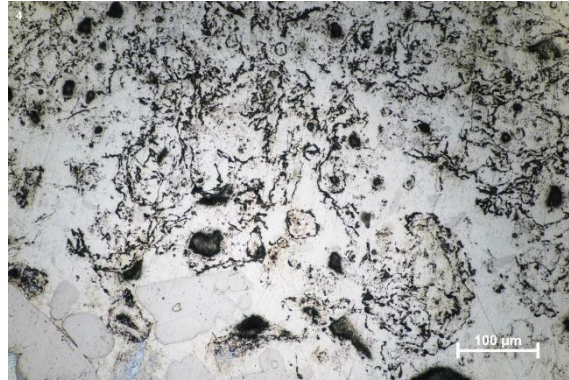
H Lysmikroskopbilder av Prøve 4



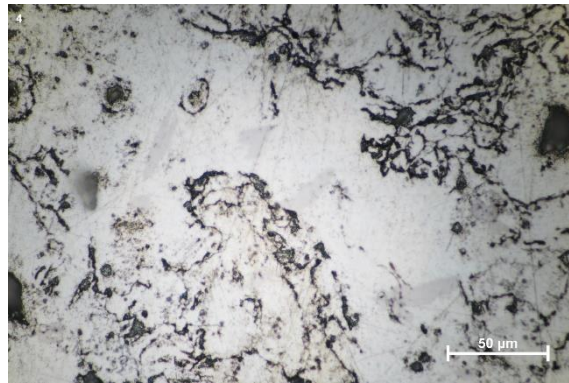
Figur 1: Bilde av et område på Prøve 4 tatt i OM med forstørrelse x2.5.



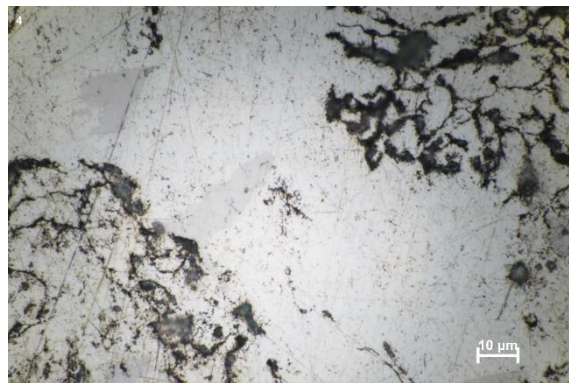
Figur 2: Bilde av et område på Prøve 4 tatt i OM med forstørrelse x10.



Figur 3: Bilde av et område på Prøve 4 tatt i OM med forstørrelse x20.

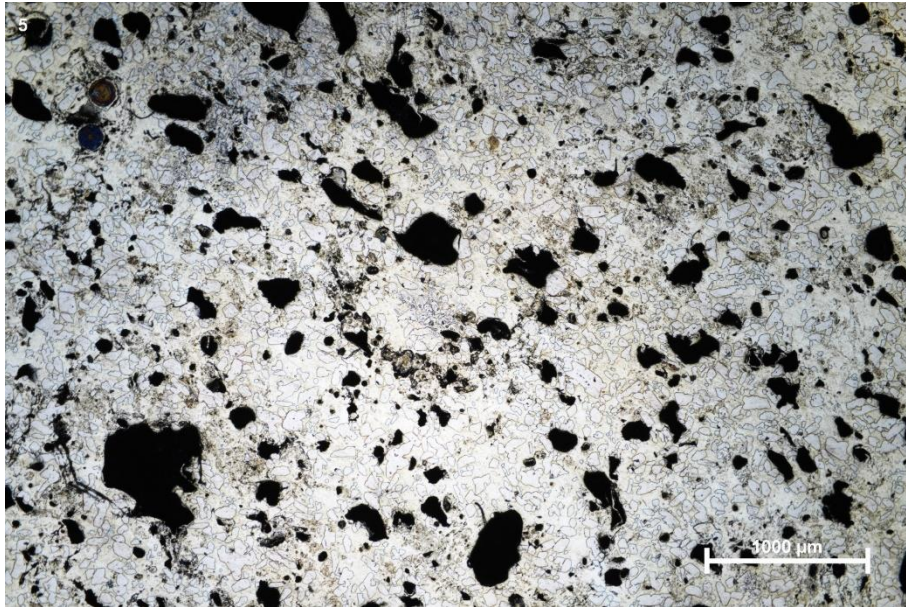


Figur 4: Bilde av et område på Prøve 4 tatt i OM med forstørrelse x50.

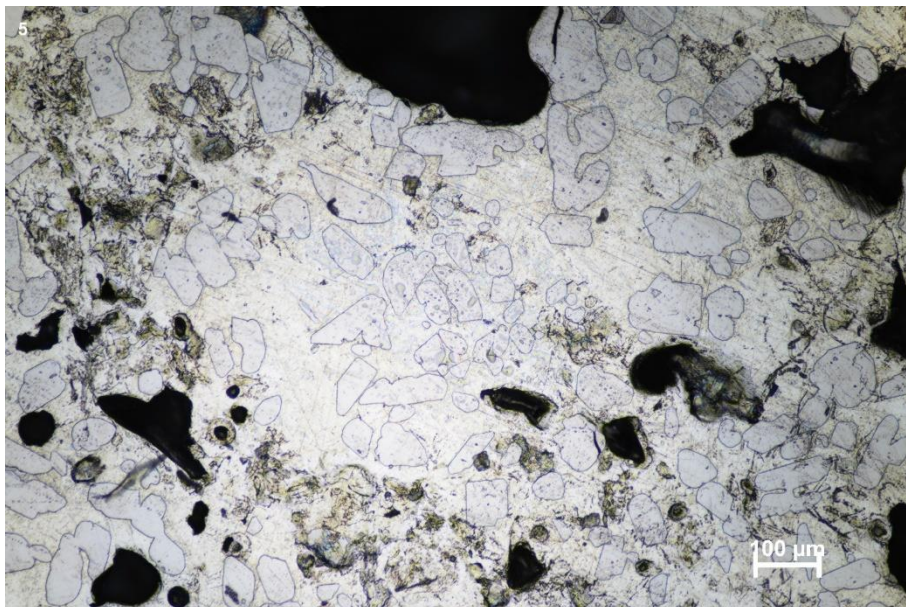


Figur 5: Bilde av et område på Prøve 4 tatt i OM med forstørrelse x100.

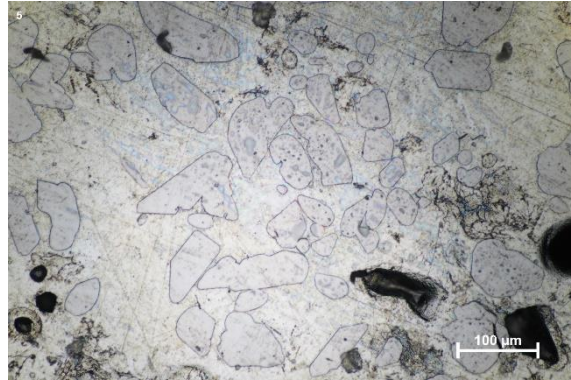
I Lysmikroskopbilder av Prøve 5



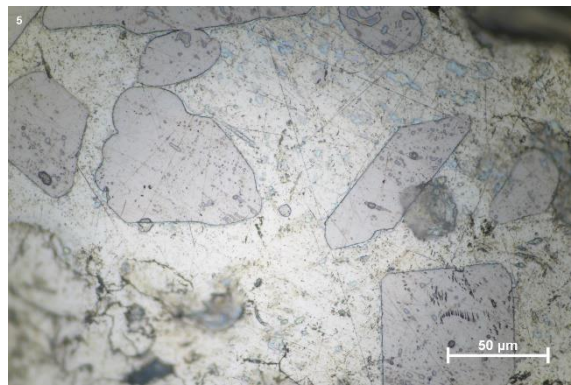
Figur 1: Bilde av et område på Prøve 5 tatt i OM med forstørrelse x2.5.



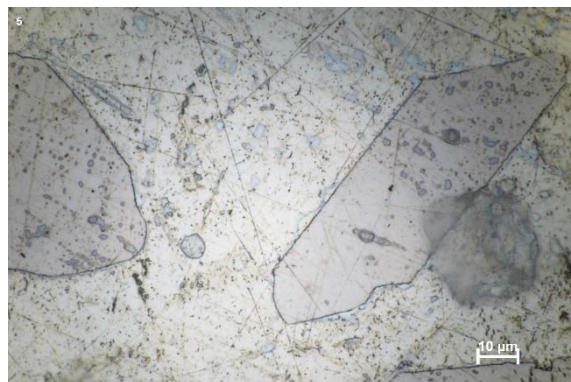
Figur 2: Bilde av et område på Prøve 5 tatt i OM med forstørrelse x10.



Figur 3: Bilde av et område på Prøve 5 tatt i OM med forstørrelse x20.



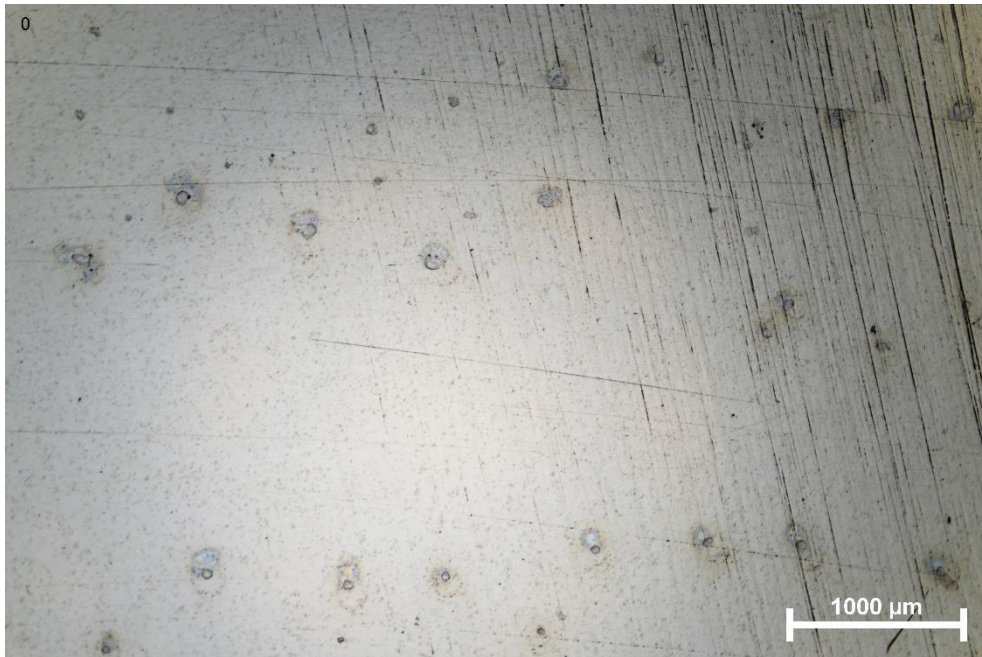
Figur 4: Bilde av et område på Prøve 5 tatt i OM med forstørrelse x50.



Figur 5: Bilde av et område på Prøve 5 tatt i OM med forstørrelse x100.

J Lysmikroskopbilder av en ren Zn-Ni prøve

Vedlegg J: Lysmikroskopbilder av en ren Zn-Ni prøve

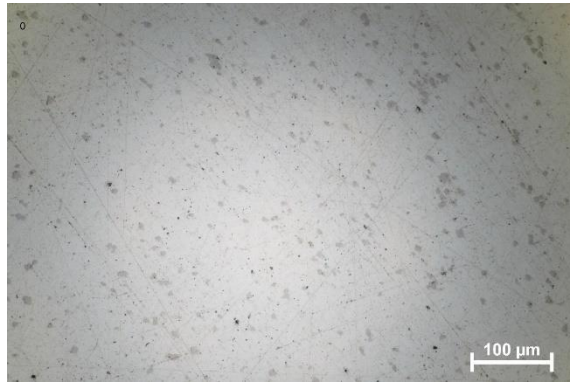


Figur 1: Bilde av et område på en ren Zn-Ni prøve tatt i OM med forstørrelse x2,5.

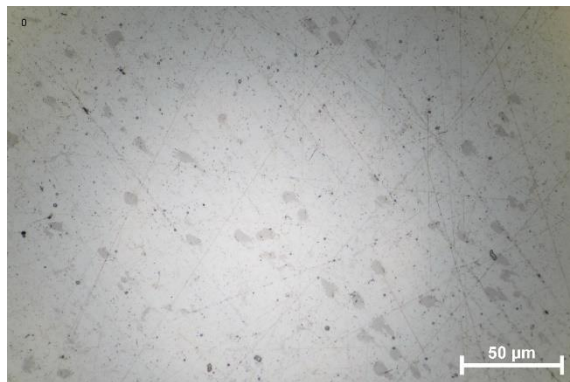


Figur 2: Bilde av et område på en ren Zn-Ni prøve tatt i OM med forstørrelse x10.

Vedlegg J: Lysmikroskopbilder av en ren Zn-Ni prøve



Figur 3: Bilde av et område på en ren Zn-Ni prøve tatt i OM med forstørrelse x20.



Figur 4: Bilde av et område på en ren Zn-Ni prøve tatt i OM med forstørrelse x50.



Figur 5: Bilde av et område på en ren Zn-Ni prøve tatt i OM med forstørrelse x100.

K Normalisering av verdier for sink og nikkel

Vedlegg K: Normalisering av verdier for sink og nikkel

Normalisering av verdiene for sink og nikkel i punkt 002

O (at%)	Ni (at%)	Zn (at%)
6,1	13,3	80,6

Forholdstallet mellom sink og nikkel skal være uforandret:

$$\frac{13,3}{80,6} = 0,17$$

Summen av at%Ni og at% Zn skal bli 100%

Setter opp likning med to ukjente:

1) $(13,3+x) + (80,6+y) = 100$

2) $\frac{13,3+x}{80,6+y} = 0,17$

Omformulerer 1) med hensyn på x og setter inn i 2)

$$x = 100 - (80,6 + 13,3) - y$$

$$x = 6,1 - y$$

$$\frac{13,3 + 6,1 - y}{80,6 + y} = 0,17$$

$$13,3 + 6,1 - y = 80,6 \cdot 0,17 + 0,17y$$

$$19,4 - y = 13,7 + 0,17y$$

$$y = \frac{5,7}{1,17}$$

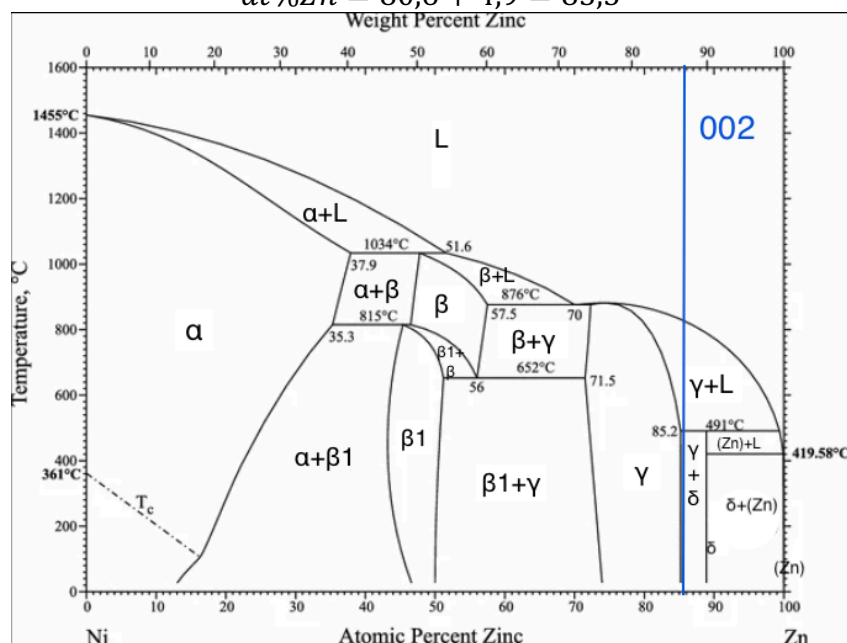
$$y = 4,9$$

Løser med hensyn på x og får $y = 4,9$ og $x = 1,2$

Dette resulterer i

$$at\%Ni = 13,3 + 1,2 = 14,5$$

$$at\%Zn = 80,6 + 4,9 = 85,5$$



Normalisering av verdiene for sink og nikkel i punkt 003

O (at%)	Ni (at%)	Zn (at%)
0,1	14,5	85,4

Forholdstallet mellom sink og nikkel skal være uforandret:

$$\frac{14,5}{85,4} = 0,17$$

Summen av at%Ni og at% Zn skal bli 100%

Setter opp likning med to ukjente:

$$1) (14,5+x) + (85,4+y) = 100$$

$$2) \frac{14,5+x}{85,4+y} = 0,17$$

Omformulerer 1) med hensyn på x og setter inn i 2)

$$x = 100 - (85,4 + 14,5) - y$$

$$x = 0,1 - y$$

$$\frac{14,5 + 0,1 - y}{85,4 + y} = 0,17$$

$$14,5 + 0,1 - y = 85,4 \cdot 0,17 + 0,17y$$

$$14,6 - y = 14,5 + 0,17y$$

$$y = \frac{0,1}{1,17}$$

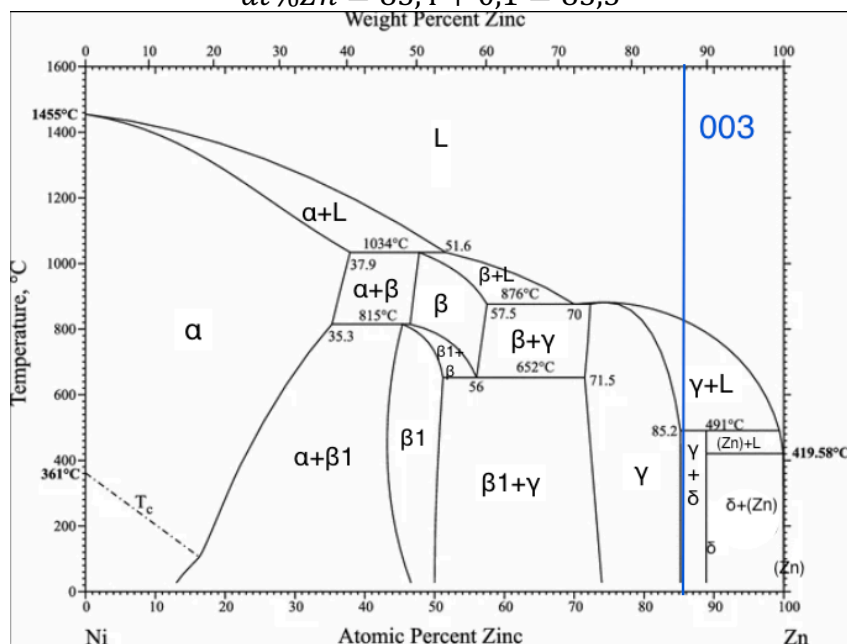
$$y = 0,1$$

Løser med hensyn på x og får $y = 0,1$ og $x = 0$

Dette resulterer i

$$at\%Ni = 14,5 + 0 = 14,5$$

$$at\%Zn = 85,4 + 0,1 = 85,5$$



Vedlegg K: Normalisering av verdier for sink og nikkel

Normalisering av verdiene for sink og nikkel i punkt 004

O (at%)	Ni (at%)	Zn (at%)
8,4	10,9	80,6

Forholdstallet mellom sink og nikkel skal være uforandret:

$$\frac{10,9}{80,6} = 0,14$$

Summen av at%Ni og at% Zn skal bli 100%

Setter opp likning med to ukjente:

1) $(10,9+x) + (80,6+y) = 100$

2) $\frac{10,9+x}{80,6+y} = 0,14$

Omformulerer 1) med hensyn på x og setter inn i 2)

$$x = 100 - (80,6 + 10,9) - y$$

$$x = 8,5 - y$$

$$\frac{10,9 + 8,5 - y}{80,6 + y} = 0,14$$

$$10,9 + 8,5 - y = 0,14 \cdot 80,6 + 0,14y$$

$$19,4 - y = 11,3 + 0,14y$$

$$y = \frac{8,1}{1,14}$$

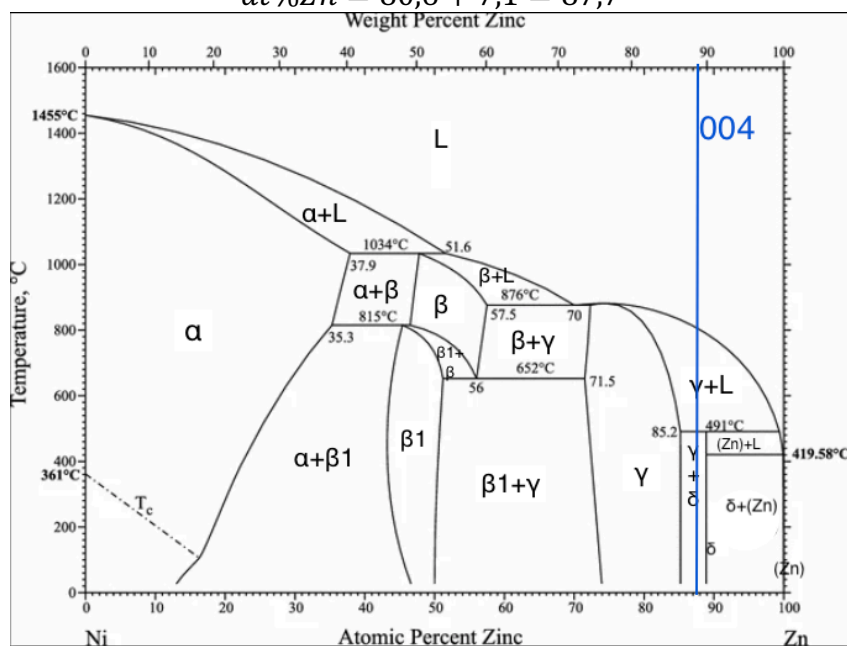
$$y = 7,1$$

Løser med hensyn på x og får $y = 7,1$ og $x = 1,4$

Dette resulterer i

$$at\%Ni = 10,9 + 1,4 = 12,3$$

$$at\%Zn = 80,6 + 7,1 = 87,7$$



Vedlegg K: Normalisering av verdier for sink og nikkel

Normalisering av verdiene for sink og nikkel i punkt 012

O (at%)	Ni (at%)	Zn (at%)
8,2	14,7	77,1

Forholdstallet mellom sink og nikkel skal være uforandret:

$$\frac{14,7}{77,1} = 0,19$$

Summen av at%Ni og at% Zn skal bli 100%

Setter opp likning med to ukjente:

1) $(14,7+x) + (77,1+y) = 100$

2) $\frac{14,7+x}{77,1+y} = 0,19$

Omformulerer 1) med hensyn på x og setter inn i 2)

$$x = 100 - (77,1 + 14,7) - y$$

$$x = 8,2 - y$$

$$\frac{14,7 + 8,2 - y}{77,1 + y} = 0,19$$

$$14,7 + 8,2 - y = 77,1 \cdot 0,19 + 0,19y$$

$$22,9 - y = 14,6 + 0,19y$$

$$y = \frac{8,3}{1,19}$$

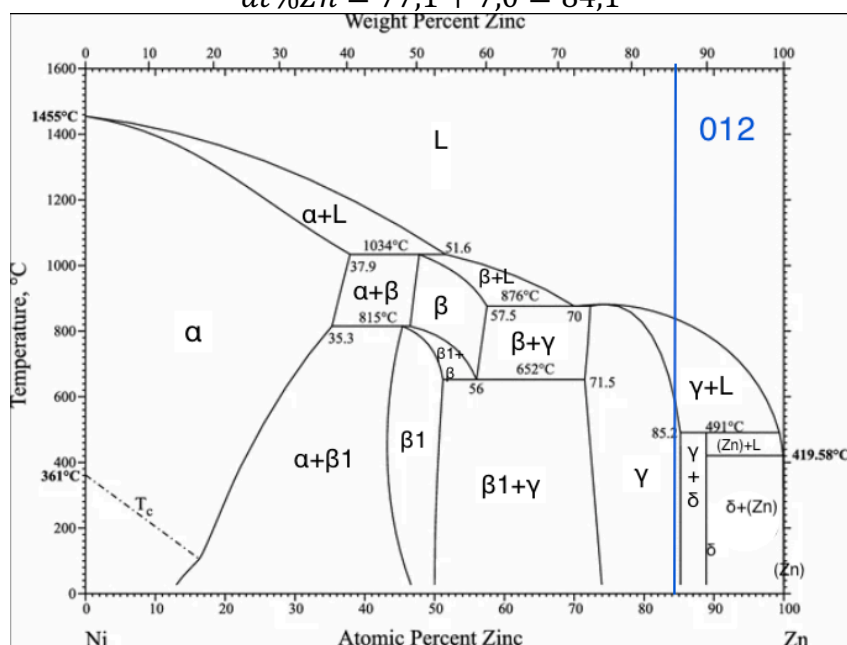
$$y = 7,0$$

Løser med hensyn på x og får $y = 7,0$ og $x = 1,2$

Dette resulterer i

$$at\%Ni = 14,7 + 1,2 = 15,9$$

$$at\%Zn = 77,1 + 7,0 = 84,1$$



Vedlegg K: Normalisering av verdier for sink og nikkel

Normalisering av verdiene for sink og nikkel i punkt 013

O (at%)	Ni (at%)	Zn (at%)
9,5	12,2	78,3

Forholdstallet mellom sink og nikkel skal være uforandret:

$$\frac{12,2}{78,3} = 0,16$$

Summen av at%Ni og at% Zn skal bli 100%

Setter opp likning med to ukjente:

1) $(12,2+x) + (78,3+y) = 100$

2) $\frac{12,2+x}{78,3+y} = 0,16$

Omformulerer 1) med hensyn på x og setter inn i 2)

$$x = 100 - (78,3 + 12,2) - y$$

$$x = 9,5 - y$$

$$\frac{12,2 + 9,5 - y}{78,3 + y} = 0,16$$

$$12,2 + 9,5 - y = 78,3 \cdot 0,16 + 0,16y$$

$$21,7 - y = 12,5 + 0,16y$$

$$y = \frac{9,2}{1,16}$$

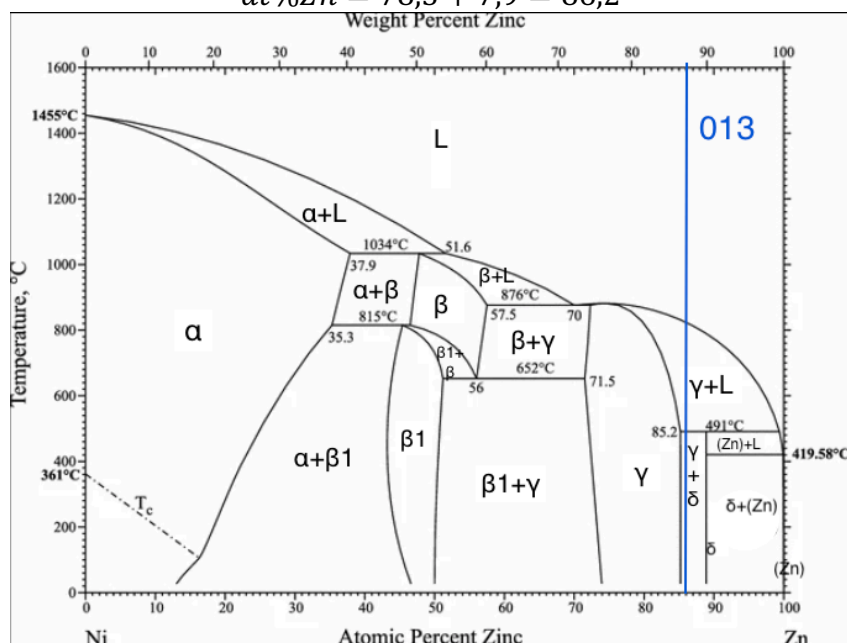
$$y = 7,9$$

Løser med hensyn på x og får $y = 7,9$ og $x = 1,6$

Dette resulterer i

$$at\%Ni = 12,2 + 1,6 = 13,8$$

$$at\%Zn = 78,3 + 7,9 = 86,2$$



Vedlegg K: Normalisering av verdier for sink og nikkel

Normalisering av verdiene for sink og nikkel i punkt 014

O (at%)	Ni (at%)	Zn (at%)
8,8	13,9	77,4

Forholdstallet mellom sink og nikkel skal være uforandret:

$$\frac{13,9}{77,4} = 0,18$$

Summen av at%Ni og at% Zn skal bli 100%

Setter opp likning med to ukjente:

1) $(13,9+x) + (77,4+y) = 100$

2) $\frac{13,9+x}{77,4+y} = 0,18$

Omformulerer 1) med hensyn på x og setter inn i 2)

$$x = 100 - (77,4 + 13,9) - y$$

$$x = 8,7 - y$$

$$\frac{13,9 + 8,7 - y}{77,4 + y} = 0,18$$

$$13,9 + 8,7 - y = 77,4 \cdot 0,18 + 0,18y$$

$$22,6 - y = 13,9 + 0,18y$$

$$y = \frac{8,7}{1,18}$$

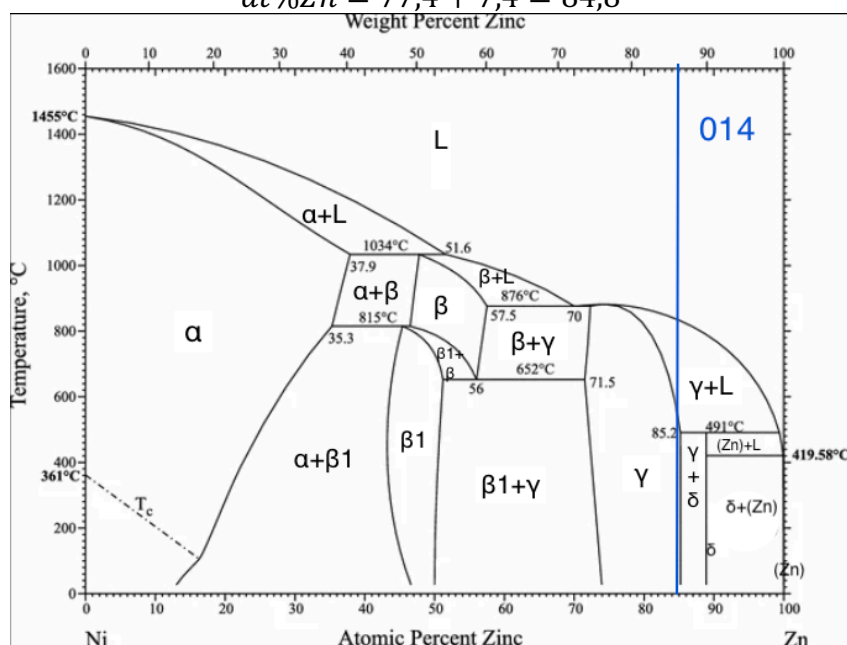
$$y = 7,4$$

Løser med hensyn på x og får $y = 7,4$ og $x = 1,3$

Dette resulterer i

$$\text{at\%Ni} = 13,9 + 1,3 = 15,2$$

$$\text{at\%Zn} = 77,4 + 7,4 = 84,8$$



L Populærvitenskapelig artikkel

SKUMDANNELSE I SINK – NIKKEL LEGERINGER

Khadija Choudry & Arthika Sivananthan

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet, Institutt for materialteknologi, Trondheim

Boliden Odda AS er den 6. største sinkprodusenten i verden. De produserer ren sink og sinklegeringer [1]. En av legeringene som produseres er sink – nikkel legering. Under denne produksjonsprosessen dannes det et tykt lag med uønsket skum på overflaten. Skummet er utfordrende da det er lite salgbart og påvirker virkningen av pumpen og røreverket i smelten. I tillegg fjernes skummet manuelt av operatørene noe som er tungt og hardt arbeid. Dette medfører også at man har lite kontroll på nikkelinholdet i skummet, da man ikke vet hvor mye nikkel som tapes når skummet fjernes. Det er derfor ønskelig å undersøke innholdet i og karakterisere skummet for å finne en løsning på problemet.

Nikkel som legeringselement

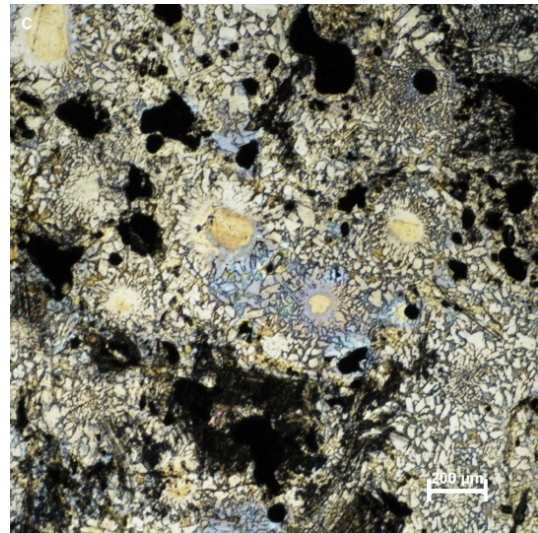
Sink legeres med nikkel for å øke de mekaniske og korrosjonsbestandige egenskapene til metallet [2]. Nikkel har en smeltetemperatur på 1455 °C og en flatesentrert kubisk krystallstruktur (FCC) [3]. Sink har en smeltetemperatur på 420 °C og en heksagonal tettpakket krystallstruktur (HCP) [4,5]. Grunnet metallenes ulike krystallstrukturer vil de ikke være fullstendig løselig i hverandre [6].

Analyse av skum

Prøver som ble analysert ble hentet ut fra skumlaget i produksjonsovnen. Skumprøvene ble analysert i lysmikroskop (OM) og elektronmikroskop (SEM). Dette ble gjort for å undersøke mikrostrukturen og

sammensetningen til skummet. Det ble observert uopløste nikkelpartikler i skummet, som vist i Figur 1. Disse er gitt som de sirkulære, gulaktige områdene.

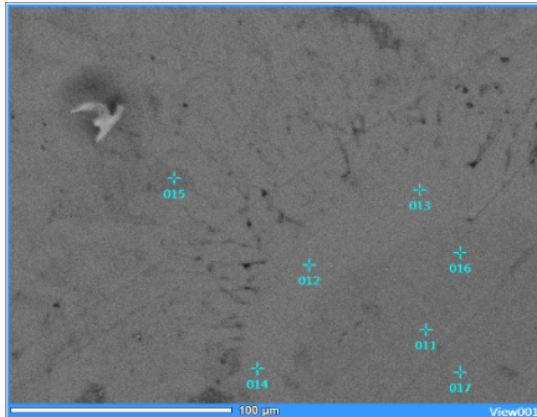
Det ble også gjennomført punktanalyser ved hjelp av EDS, på ulike områder av en skumprøve.



Figur 1: Bilde av en skumprøve tatt i OM med forstørrelse x2,5 som viser forekomsten av uopløste nikkelpartikler i et område.

Figur 2 og Tabell 1 viser resultatene fra punktanalysen. Området som dekker punktene 011, 016 og 017 har et høyt innhold av nikkel, og ved hjelp av fasediagram og beregninger kan det tyde på at dette er α -fasen. Dette kan anses som en nikkelpartikkel som ikke har løst seg opp. Områder tilknyttet punktene 012, 013 og 014 kan se ut til å være γ -fasen, men andre faser kan også være tilstede. Dette er området rundt den uopløste nikkelpartikkelen. Da disse punktene inneholder ønsket mengdeforhold mellom sink

og nikkel i legeringene, kan det tyde på at dette initialt er sink – nikkel legering.

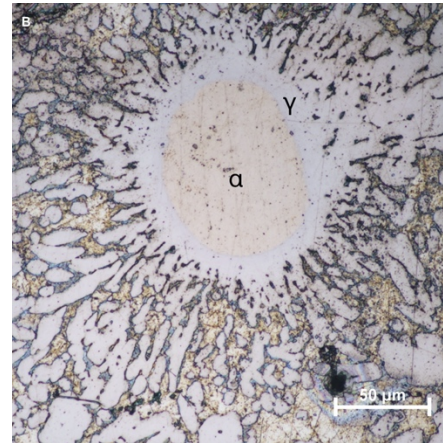


Figur 2: Bilde av en skumprøve tatt i SEM, av deler av en uoppløst partikkel og noen kornformede elementer. De oppmerkede punktene tilsvarer analyserte områder.

Tabell 1: Atom% verdier av oksygen, nikkel og sink tilknyttet punktene på prøven i Figur 2.

Punkter	O (at%)	Ni (at%)	Zn (at%)
011	0	95,8	4,2
012	8,2	14,7	77,1
013	9,5	12,2	78,3
014	8,8	13,9	77,4
015	17,5	0,8	81,7
016	-	-	-
017	8,3	85,3	6,4

Fasen som ligger mellom de kornformede elementene er en oksidmatriks, da denne hadde en høyere mengde oksygen, lavere mengder nikkel og tilnærmet uendret Zn - innhold. I Figur 3 er det vist et bilde av en nikkelpartikkel, hvor de ulike fasene er oppmerket i henhold til områdene de tilsvarer.



Figur 3: Bilde av skumprøve tatt i OM med forstørrelse x20, med fokus på en uoppløst nikkelpartikkel og oppmerkede faser.

Referanser

- [1] Sink. Tilgjengelig: <https://www.boliden.com/operations/products/zinc>. [hentet: 06.04.2020].
- [2] N. Lotfi & M. Aliofkhaezrai & H. Rahmani & GH. Barati Darband. Zinc-nickel alloy electrodeposition: Characterization, properties, multilayers and composites. Technical report, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbat Modares University, Tehran, P.O. Box: 14115-143 Iran, 2016.
- [3] T. Bell. Nickel metal profile, 2019. Tilgjengelig: <https://www.thoughtco.com/metal-profile-nickel-2340147>. [Hentet: 06.02.2020].
- [4] J.H Jolly. RECYCLED METALS IN THE UNITED STATES. United states department of the interior bureau of mines, 1993
- [5] R.J. Sinclair. The Extractive Metallurgy of Zinc. THE AUSTRALASIAN INSTITUTE OF MINING AND METALLURGY, 2005
- [6] W.D. Callister JR & D.G. Rethwisch. Material Science and Engineering, Ninth edition. Wiley, 2015.

