Zborník recenzovaných príspevkov z konferencie

METALURGIA JUNIOR 2017

FACULTY OF METALLURGY PHD STUDENTS´ DAY

Konferencia sa koná pod záštitou dekanky Hutníckej fakulty Technickej univerzity v Košiciach

Hutnícka fakulta Technickej univerzity v Košiciach

Zborník recenzovaných príspekov z konferencie

METALLURGIA JUNIOR 2017

FACULTY OF METALLURGY
PHD STUDENTS' DAY

12.-13. jún 2017, Herľany

©2017, Hutnícka fakulta TU v Košiciach

Zostavovatelia: doc. RNDr. Ľubomír Pikna, PhD.
doc. RNDr. Mária Heželová, PhD.

Príspevky neprešli redakčnou ani jazykovou úpravou vydavateľa. Všetky zverejnené príspevky prešli recenzným konaním.

NÁZOV**: Metalurgia junior 2017**
AUTORI: **Pikna Ľubomír, Heželová Mária**
VYDAVATEĽ: **Technická univerzita v Košiciach**
ROK: **2017**
VYDANIE: **prvé**
NÁKLAD: **50 ks**
ROZSAH: 130 strán

© COPYRIGHT 2017

Zborník recenzovaných príspevkov z konferencie

METALURGIA JUNIOR 2017

FACULTY OF METALLURGY PHD STUDENTS' DAY

ISBN: 978-80-553-3177-5

Seminár organizuje
Hutnícka fakulta Technickej univerzity v Košiciach
Letná č.9, A blok, IV. posch, Košice
tel.: 055/602 2315
e-mail: veda.hf@tuke.sk

Obsah

Zuzana Bártová
KULTIVÁCIA ACIDITHIOBACILLUS FERRIVORANS Z KYSLÝCH BANSKÝCH VÔD Z LOKALITY SMOLNÍK.....3
Peter Blaško, Jozef Petrík
POROVNANIE KVALITY AUTOMATICKÝCH TVRDOMEROV.....5
Katarína Blašková, Jarmila Trpčevská
KOMPLEXNÉ SPRACOVANIE STEROV ZO ZINKOVANIA-TVRDÝ ZINOK.....9
Martin Conev, Iveta Vasková
SKLADOVATEĽNOSŤ JADIER SO SPOJIVAMI NA BÁZE ALKALICKÝCH SILIKÁTOV.....13
Marianna Dorková, Silvia Ružičková
VYUŽITIE MIKROVLNOVÉHO ŽIARENIA PRI ROZKLADE TUHÝCH ENVIRONMENTÁLNYCH VZORIEK.....17
Róbert Dzurňák, Ján Kizek
ANALÝZA VÝMENY TEPLA KONVEKCIOU PRI SPAĽOVANÍ S OBOHATENÝM OXIDAČNÝM ČINIDLOM.....21
Róbert Džunda, Pavol Hvizdoš
TVRDOSTI CERMETOV NA BÁZE (Ti, Ta) (C, N)/Co A ICH LOMOVÁ HÚŽEVNATOSŤ.....25
Alica Fedoriková
HODNOTENIE MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ AUSTENITICKEJ NEHRDZAVEJÚCEJ OCELE V KRYOGÉNNYCH PODMIENKACH.....30
Miroslav Glogovský, Martin Fujda
MIKROŠTRUKTÚRA A MECHANICKÉ VLASTNOSTI UHLÍKOVÉHO VLÁKNOVÉHO KOMPOZITU S MATRICOU EN AW 6082 PO PRIETLAČNOM LISOVANÍ.....34
Petra Hajdová, Pavel Diko
PRÍPRAVA A ŠTRUKTÚRA SMBCO MASÍVNEHO SUPRAVODIČA.....38
Martina Hrubovčáková, Iveta Vasková
MOŽNOSTI ELIMINÁCIE VÝRONKOV NA ODLIATKOCH.....42
Ján Jaščišák
CHEMICKÁ PREDÚPRAVA VYRADENÝCH DOSIEK PLOŠNÝCH SPOJOV ZA ÚČELOM HYDROMETALURGICKÉHO SPRACOVANIA.....46
Darina Juhászová, Kristína Zgodavová
ŠTATISTICKÁ REGULÁCIA PROCESOV S KRÁTKYM CYKLOM VÝROBY A MALÝMI ZMIEŠANÝMI DÁVKAMI.....50
Jakub Klimko, Dušan Oráč
MOŽNOSTI SPRACOVANIA ODPADOV ELEKTROCHEMICKÝMI PROCESMI.....55
Karol Kovaľ, Jozef Janovec
VÝVOJ FÁZ V ZLIATINÁCH Al-Pd-Co.....59
Pavel Kurek, Radovan Bureš
POROVNANIE VLASTNOSTÍ MAGNETICKY MÄKKÝCH KOMPOZITOV SPEKANÝCH V JEDNO A VIAC - MÓDOVOM MIKROVLNNOM SPEKACOM ZARIADENÍ.....63
Patrik Kuruc, Andrea Miškufová
TERMODYNAMIKÉ ŠTÚDIUM LÚHOVANIA CHRÓMU V KYSLÝCH ROZTOKOCH Z TROSKY Z VÝROBY OCELE.....67
Maryna Kyslytsyna, Pavel Raschman
KINETIKA LÚHOVANIA MAGNEZITU KONCENTROVANÝMI ROZTOKMI KYSELÍN.....71
Jaroslav Leško
VPLYV NÁHRADY PRACHOVÉHO KOKSU DREVNÝM UHLÍM A DREVNÝMI PILINAMI V AGLOMERAČNOM PROCESE NA PRODUKCIU POLUTANTOV.....75

Anna Lišková, Mária Mihaliková
STATICKÉ A DYNAMICKÉ VLASTNOSTI LASEROVO ZVÁRANEJ OCELE DC06EK.....80
Roland Mežibrický
PRÍPRAVA VÁPENATÝCH FERITOV NA BÁZE Ca2(Ca,Fe,Mg,Al)6(Fe,Si,Al)6O20 V LABORATÓRNYCH PODMIENKACH.....84
Patrik Petroušek
HODNOTENIE PÓROVITOSTI MATERIÁLOV PRIPRAVENÝCH ADITÍVNOU VÝROBOU.....88
Dominika Rudzanová
POTENCIÁLNE VYUŽITIE SÍRAN REDUKUJÚCICH BAKTÉRIÍ PRI ODSTRAŇOVANÍ ORGANICKÝCH POLUTANTOV.....92
Zuzana Semanová, Jaroslav Legemza
ROZPADAVOSŤ MANGÁNOVÝCH RÚD POUŽÍVANÝCH NA VÝROBU Mn FEROZLIATIN V PROCESE ICH OHREVU.....96
Ivan Shepa, Ján Dusza
ELECTROSPINNING - UNIVERZÁLNA TECHNOLÓGIA PRE PRÍPRAVU NANOMATERIÁLOV 101
Dušan Šimčák
POROVNANIE ASYMETRICKÉHO VALCOVANIA S TRADIČNÝM SYMETRICKÝM VALCOVANÍM.....105
Jaroslav Šuba, Iveta Štyriaková
ROZKLAD ŽELEZITÝCH MINERÁLOV PÔDNYMI A SEDIMENTÁRNYMI HETEROTRÓFNYMI BAKTÉRIAMI.....109
Michaela Šuliková, Karel Saksl
TVRDÉ INTERMETALICKÉ ZLIATINY VYROBENÉ Z BIOKOMPATIBILNÝCH PRVKOV.....113
Katarína Šuľová, Karel Saksl
VPLYV ŠTRUKTÚRY ZLIATINY LA0.85CE0.15NI5 NA SCHOPNOSŤ USKLADNENIA VODÍKA 117
Matej Tešinský, Peter Baláž
VPLYV MECHANICKEJ AKTIVÁCIE NA LÚHOVANIE CHALKOPYRITU V KYSELINE CHLOROVODÍKOVEJ.....121

KULTIVÁCIA ACIDITHIOBACILLUS FERRIVORANS Z KYSLÝCH BANSKÝCH VÔD Z LOKALITY SMOLNÍK

CULTIVATION OF *ACIDITHIOBACILLUS FERRIVORANS* FROM AMD (ACID MINE DRAINAGE) IN SMOLNIK REGION

Zuzana Bártová
Ústav Geotechniky, SAV, Košice

ABSTRACT

The aim of this paper is to show problematics of acid waters formation (presented in form of ARD- acid rock drainage and AMD- acid mine drainage) and then to understand conditions, in which acidophilic bacteria are able to grow in such waters. In order to find it out, we collected schwertmannite samples from the Pech shaft in Smolnik and prepared solid and liquid media that contains ferrous ion. The media were used for cultivation of the bacteria at different temperatures.

Schwertmannite mineral is an ochreous oxyhydroxysulphate of iron, precipitate from sulphate-rich, acid waters. For the first time it was observed during the characterization of precipitates collected from acid coal mine drainage in Ohio, U.S.A. The mineral got its name after the German scientist Udo Schwertmann, professor of soil science at the Technical University of Munich (Bigham *et al.* 1990).

In case of subsequent cultivation of acidophilic bacteria, we used collected schwertmannite samples. Bacteria tend to adhere to the solid phase rather than freely float in the water around. That's why there is higher concentration of bacteria on the shaft´s walls, where schwertmannite is formed. Thus we used it as a primary source of bacteria.

ÚVOD

Identifikácia bakteriálnych spoločenstiev nachádzajúcich sa v kyslých banských vodách je esenciálna pre ďalšiu prácu s danými baktériami. Tie môžu slúžiť napríklad pri biologickej oxidácii železa (Fe^{2+}) a pyritu (FeS_2). Práve pyrit sa kedysi v týchto smolníckych baniach ťažil a momentálne sa stále uvoľňuje zo zatopených banských priestorov, čo spôsobuje okysľovanie okolitých vôd a teda ekologickú záťaž pre prostredie. Využitím acidofilných a acidotolerantných baktérií, ktoré sa práve hojne nachádzajú v prostredí zasiahnutým banníctvom s výskytom sulfidických minerálov alebo priamo v kyslých banských vodách (Hallberg and Johnson, 2001), by sa problémy z toho vyplývajúce ako degradácia pôd, kontaminácia podzemných vôd a vstup kovov do potravinového reťazca, mohli zredukovať. Tým by sa ekologickým spôsobom zvýšila hodnota krajiny a udržateľnosť daných procesov aj do budúcnosti.

KYSLÉ BANSKÉ VODY

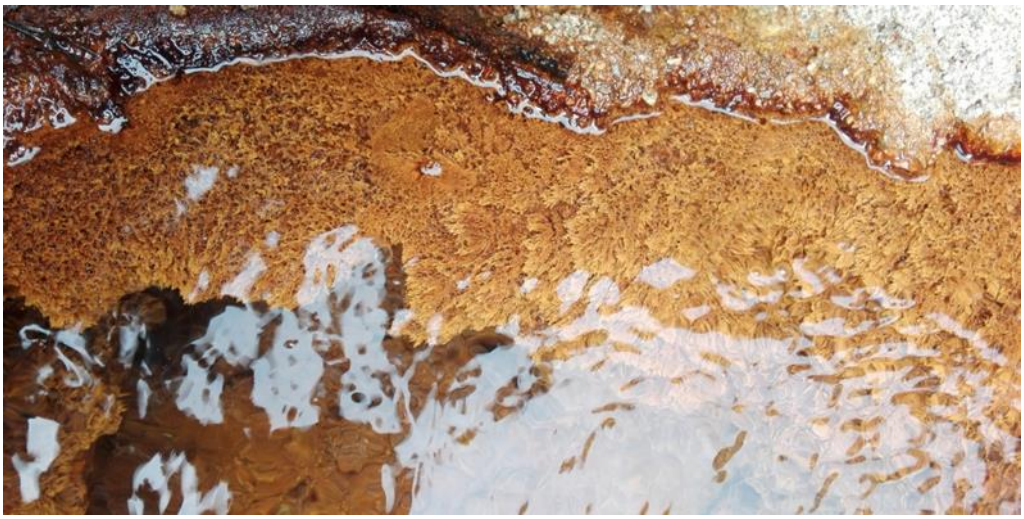
Kyslé vody sa v prírode vyskytujú buď prirodzene ako "ARD- acid rock drainage" alebo v banských priestoroch zasiahnutých ťažbou nerastných surovín "AMD- acid mine drainage". Oba prípady nastávajú, keď sú v podstate bežné sulfidické minerály vystavené pôsobeniu vzduchu a vody, čo vedie až k vzniku kyseliny sírovej. Vznik ARD/AMD je najčastejšie spôsobená oxidáciou pyritu, pričom vzniká síran železitý a kyselina sírová. Práve tá spôsobuje pokles pH (vznik kyslého prostredia). Pri nízkom pH sa síran železnatý môže ďalej oxidovať na železitý ión (Fe^{3+}), ktorý pôsobí ako oxidačné činidlo (podobne, ako kyslík). To spôsobuje oxidáciu iných minerálov ako meď, zinok či kadmium, čo vedie k zvýšenej koncentrácii takýchto toxických kovov v kyslých vodách (Fraser Institute, 2012).

V kyslom prostredí je chemická oxidácia železa molekulovým kyslíkom pomalá, no táto rýchlosť sa podstatne zvyšuje v prítomnosti železo- oxidujúcich baktérií. Za daných okolností je potom rýchlosť oxidácie Fe^{2+} viac ako milión krát vyššia. Fe^{3+} v daných podmienkach precipituje vo forme rôznych typov sekundárnych minerálov, ako sú schwertmannit (obr.1.), jarozit, goetit a lepidokrit (Kupka, 2004). Práve na povrchu týchto tuhých fáz sa nachádzajú Fe-oxidujúce baktérie, vo väčšej koncentrácii, ako v okolitej vode. Tie sa vyžívajú pri spracovaní kyslých banských vôd bakteriálnymi oxidačno-redukčnými procesmi.

Keďže tvorba kyslých vôd je záležitosťou dlhých rokov (storočí až tisícročí), je potrebné uplatniť prístupy, ktoré budú dlhodobo fungujúce a budú zvyšovať hodnoty pH a kontinuálne odstraňovať kovy a sírany. Dôležitým krokom je oxidácia Fe^{2+} na Fe^{3+}. Pre urýchlenie Fe^{2+}oxidácie v kyslom prostredí je vhodné použiť acidofilné železo-oxidujúce baktérie, napríklad *Acidithiobacillus ferrooxidans alebo Leptospirillum ferrooxidans* (Kupka, 2001).

V konečnom kroku by sa mohlo podariť spracovať vytekajúce kyslé banské vody aplikovaním týchto prístupov. Ako navrhol vo svojom článku Johnson (1995), vhodný by bol systém rektorov, v ktorých by acidofilné železo- redukujúce a síran- redukujúce baktérie, pomocou svojich fyziologických vlastností, pomáhali priamo *in situ* zvyšovať pH vytekajúcej vody a odstraňovať z nej nežiaduce kovy.

OBRÁZKY



Obr. 1 Schwertmannit vznikajúci na výtoku zo šachty Pech v Smolníku (16.03.3017)

LITERATÚRA

[1] Bigham J.M., Schwertmann U., Carlson L., Murad E. 1990. A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters

[2] Fraser Institute, What is acid rock drainage? [2012]. Available on the internet < http://www.miningfacts.org/Environment/What-is-acid-rock-drainage/ >

[3] Hallberg KB, Johnson DB. 2001. Biodiversity of acidophilic prokaryotes. Adv Appl Microbiol 49:37–84.

[4] Johnson, D. B. 1995. Acidophilic microbial communities: Candidates for bioremediation of acidic mine effluents. Int. Biodeterioration. Biodegradation 41-58

[5] Kupka D. 2001. Ferrous iron oxidation by Thiobacillus ferrooxidans, PhD. Thesis, Institute of Geotechnics, Slovak Academy of Sciences, Košice

[6] Kupka D. 2004. Bakteriálna oxidácia a redukcia železa v procese tvorby a spracovania kyslých banských vôd; Acta Montan Slov 9:467– 472

POROVNANIE KVALITY AUTOMATICKÝCH TVRDOMEROV

QUALITY COMPARISON OF AUTOMATIC HARDNESS INSTRUMENTS

Peter Blaško, Jozef Petrík
Technická univerzita Košice, Hutnícka fakulta, Ústav materiálov

ABSTRACT

The aim of the study is a quality comparison of ten automatic hardness testers that were tested by CRM method. The applied loads were 10, 25, 50 and 100g. The influence of the applied load as well as the ISE effect were evaluated using the Meyer index n. The difference between hardness testers is statistically significant.

ÚVOD

Neoddeliteľnou súčasťou kontroly kvality vstupného materiálu, vyrábaných súčiastok a podskupín, a samozrejme aj výstupov z výroby sú skúšky. Medzi najrozšírenejšie mechanické skúšky kovov a iných technických materiálov patrí meranie mikro-tvrdosti podľa Vickersa. Výhodou metódy Vickers je predpokladaná nezávislosť nameranej hodnoty tvrdosti od aplikovaného zaťaženia. Avšak najdôležitejší a stále nevyriešený problém je spojený s nízkym zaťažením, kde hĺbka vtlačku je spravidla menšia ako 10 µm. Jav je známy ako vplyv veľkosti vtlačku (Indentation Size Effect - ISE) na výsledky mikro-tvrdosti.

Význam zabezpečovania kvality meracích zariadení a meracích procesov reflektuje aj norma STN EN ISO 9001:2015 a to konkrétne v článku 9.1.1 *Hodnotenie výkonnosti*. Organizácia musí určiť b), vhodné metódy monitorovania, merania, analýzy a vyhodnocovania, aby boli zaistené platné výsledky [***1***]. Avšak nie len táto požiadavka systému manažérstva kvality, ale i ďalších manažérskych systémov ako systém manažérstva merania STN EN ISO 10012:2004 [***2***], núti organizácie k zavádzaniu procesného prístupu pre meracie procesy. Ďalším dôvodom je podporiť kvalitu produktov vytváraných v organizácii, zvyšovanie kvality produkcie, menšie náklady a pod. V súčasnosti organizácie, ktoré používajú Vickersovu skúšku mikro-tvrdosti pre kontrolu kvality kovových výrobkov, sa riadia normami rady STN EN ISO 6507:2005 [***3***], [***4***], [***5***]. Tieto normy popisujú metódu merania tvrdosti, overovanie a kalibráciu skúšobných strojov (tvrdomerov) a kalibráciu tvrdomerných doštičiek (CRM). Určujú minimálne požiadavky na tvrdomer, pomocou ktorých vyhodnocujeme vhodnosť jeho použitia na zamýšľaný účel.

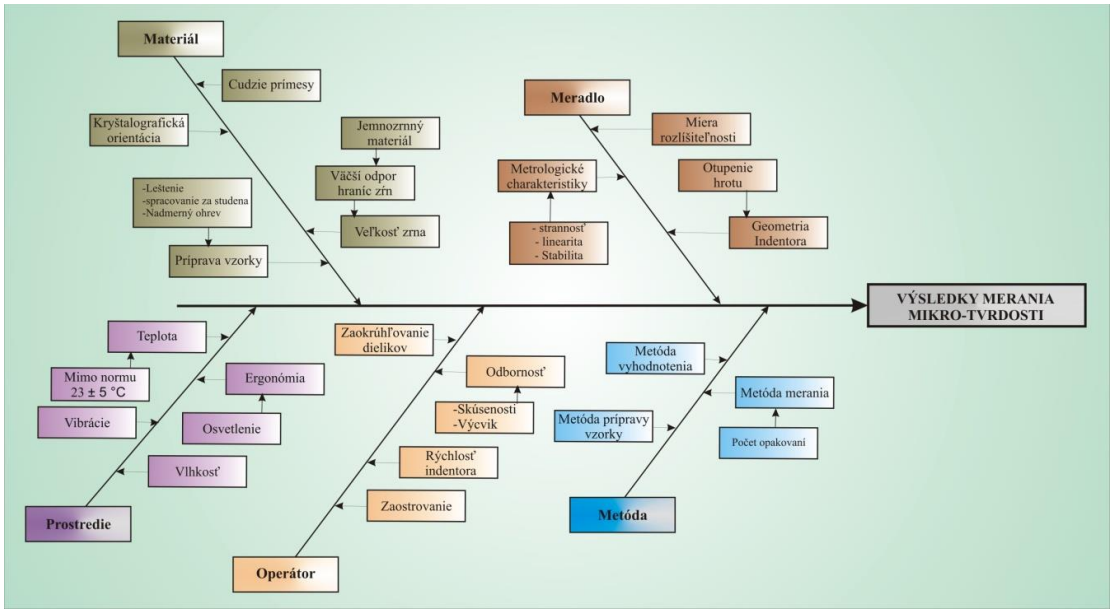
Z meraní v praxi na rôznych druhoch automatických tvrdomerov sme zistili, že sú tieto požiadavky pre dostatočné zabezpečenie metrologickej konfirmácie nedostačujúce a je potrebné ich doplniť o ďalšie ukazovatele. Je potrebné mať na pamäti skutočnosť, že nepriame kalibrácie mikro-tvrdomerov nie sú bežne vykonávaný proces, na rozdiel od makro-tvrdomerov. Meranie uhlopriečky je pravdepodobne najdôležitejším zdrojom chýb v metóde Vickers a to aj vzhľadom k viacerým faktorom, vrátane subjektívneho rozhodnutia obsluhy pri určovaní okraja vtlačku, ako aj namáhania zraku obsluhy v dôsledku dlhých meraní [***6***].

IDENTIFIKÁCIA FAKTOROV OVPLYVŇUJÚCICH VÝSLEDOK MERANIA MIKRO-TVRDOSTI

Vzhľadom na skutočnosť, že pri meraní tvrdosti dochádza k viacosému namáhaniu meranej vzorky, sú výsledné hodnoty tvrdosti ovplyvnené celým radom faktorov a výsledná tvrdosť je tak ovplyvnená komplexom mechanických a fyzikálnych vlastností. Z dôvodu týchto faktorov nie je možné tvrdosť charakterizovať ako jednoznačne definovanú fyzikálnu veličinu [***7***]. Faktory ovplyvňujúce meranie, a tým namerané hodnoty mikro-tvrdosti, môžeme rozdeliť do dvoch hlavných skupín, ktoré medzi sebou interagujú:

1. Faktory vyplývajúce z vlastností meracieho zariadenia
2. Faktory vyplývajúce z materiálu meranej vzorky resp. jej povrchu

Základné faktory ovplyvňujúce výsledok merania mikro-tvrdosti sú znázornené pomocou Ishikawovho diagramu na obrázku 1.



Obr. 1 Diagram príčin a následkov (Ishikawa diagram)

V rámci štúdie bolo výskumnou vzorkou desať automatizovaných tvrdomerov (bližšie informácie v tabuľke 1). Kvalita tvrdomerov sa hodnotila pomocou Meyerovho indexu *n*, aby sa zistila ich závislosť na vlastnostiach konkrétnej skúšobnej vzorky (CRM) a taktiež aby sa zistili rozdiely medzi tvrdomermi vzhľadom na ISE.

Ako skúšobná vzorka bolo použitých päť certifikovaných referenčných materiálov (CRM) o nominálnych hodnotách: Hc = 195HV0,05; 242HV0,05; 327HV0,05; 392HV0,05 a 519HV0,05; u ktorých sa predpokladá vysoko kvalitný upravený povrch s konštantnou tvrdosťou a nízkymi zvyškovými napätiami.

Tab. 1 Označenie automatických tvrdomerov

Typ tvrdomera	Struers Duramin-5	Shimadzu HMV-2E	Struers Durascan 20	LECO LM247AT	LECO LM700AT
Označenie	**D5**	**S2E**	**D20**	**L247**	**L700**
Užívateľ	Univerzita	Univerzita	Výrobná organizácia	Výrobná organizácia	Výskumná organizácia
Certifikát	ISO 9001	ISO 9001	ISO 9001 TS 16949	ISO 9001 TS 16949	-
Posledná priama kalibrácia	7.2011	-	Pri inštalácii tvrdomera	Pri inštalácii tvrdomera	7.2014
Typ tvrdomera	Wilson Tukon 1102	LECO LM100	Mitutoyo	LECO LM700AT	Micromet
Označenie	**WT**	**L100**	**M**	**L700S**	**MC**
Užívateľ	Výskumná organizácia	Univerzita	Výrobná organizácia	Výrobná organizácia	Výrobná organizácia
Certifikát	-	ISO 9001	ISO 9001 TS 16949	ISO 9001	-
Posledná priama kalibrácia	7.2014	9.2000	30.5.2016	Pri inštalácii tvrdomera	-

Indentation size effect (ISE)

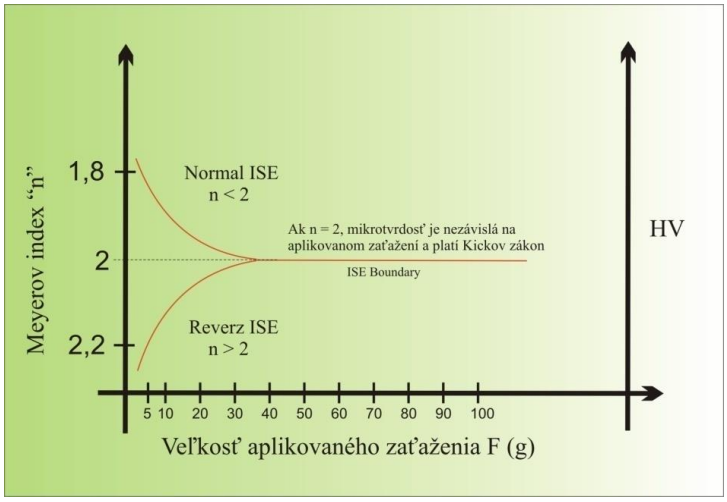
Typ a veľkosť ISE určujeme a kvantitatívne hodnotíme pomocou Meyerovho zákona, ktorý vyjadruje vzťah medzi skúšobným zaťažením a uhlopriečkou vtlačku. Je vyjadrený v nasledujúcom empirickom vzťahu 1 [***8***]:

$$F=Ad^n \quad (1)$$

F [N] je hodnota aplikovaného zaťaženia. Konštanta *A* je geometrický prevodný faktor, ktorý závisí od typu vnikacieho telesa (Vickers, Knoop, Berkovich...). *d* [mm] je priemerná hodnota uhlopriečky vtlačku a *n* je Meyerov index.

Vzhľadom ku indexu *n* môžeme určiť nasledujúce závery (obrázok 2):
Ak je n < 2 tak tvrdosť rastie so znižujúcim sa zaťažením „normálny ISE“.
Ak n = 2 tak hovoríme, že platí Kickov zákon a tvrdosť je konštantná a nezávislá od veľkosti zaťaženia.
Ak n > 2 tak tvrdosť klesá s klesajúcim zaťažením „reverzné ISE“.

Existenciu ISE vysvetľujú rôzni autori ako vplyv vlastností materiálu, iní ako experimentálnu chybu [***9***], [***7***], [***10***]. Každopádne môžeme povedať, že na typ a veľkosť ISE a teda aj na namerané hodnoty mikro-tvrdosti vplývajú faktory na obrázku 1.



Obr. 2 Vizualizácia typu a veľkosti ISE pomocou Meyerovho indexu n

POROVNANIE AUTOMATICKÝCH TVRDOMEROV

Pri automatických tvrdomeroch sa predpokladá menšia variabilita nameraných údajov. Automatické tvrdomery majú oproti manuálnym automatické riadenie a kontrolu veľkosti aplikovaného zaťaženia, softvér merajúci veľkosť vtlačku bez zásahu operátora a funkciu zobrazenia vtlačku vo vysokom rozlíšení. Pomocou CRM sa zabezpečí použitie rovnakých vzoriek pre každý tvrdomer a tým sa dá nameraná hodnota na danom tvrdomere porovnať s nominálnou hodnotou CRM a tak isto s nameranými hodnotami na iných tvrdomeroch. Z aktuálne známych informácií ISE na CRM doteraz nikto neskúmal. V tabuľke 2 sú zobrazené hodnoty Meyerovho indexu *n* pre jednotlivé tvrdomery a CRM.

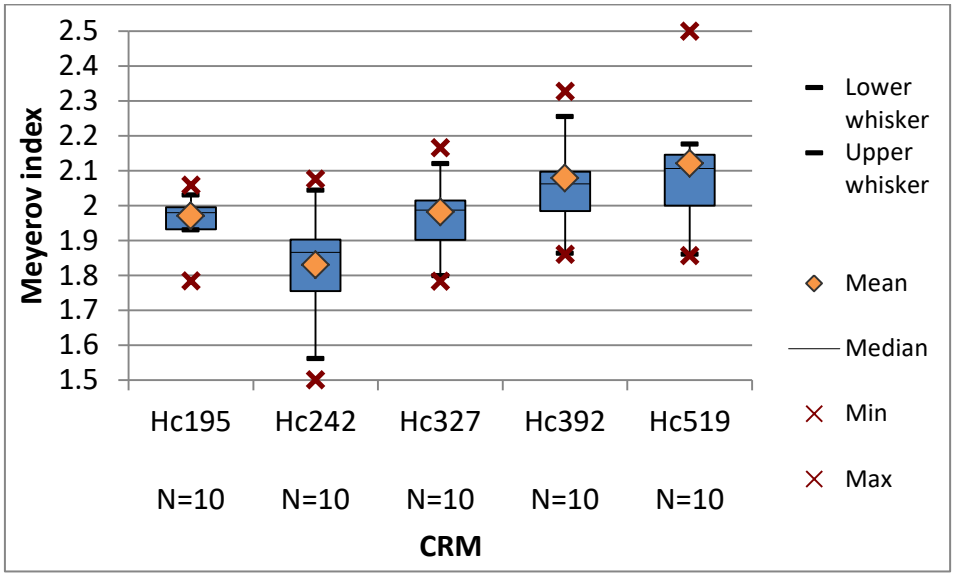
Tab. 2 Hodnoty Meyerovho indexu v závislosti na použitom CRM a tvrdomere

CRM	D5	S2E	D20	L247	L700	WT	L100	M	L700S	MC
195HV0,05	**2,01**	1,78	**1,95**	**1,97**	**2,03**	1,94	1,93	1,93	**1,99**	**1,99**
242HV0,05	1,94	1,76	1,85	1,56	1,89	1,81	1,73	1,89	1,89	**2,04**
327HV0,05	2,08	1,8	**1,97**	**1,97**	**1,99**	1,92	1,86	**1,99**	**1,95**	2,12
392HV0,05	**2,04**	1,86	**2,03**	2,19	**2,01**	**1,98**	**2,03**	2,07	**1,99**	2,26
519HV0,05	2,18	1,86	**2,03**	2,06	**1,99**	2,08	2,08	2,14	**2**	2,4

Pomocou jednofaktorovej ANOVA **je štatistický** rozdiel medzi tvrdomermi, vzhľadom na Meyerov index *n*, **významný** (p = 0,0129) na hladine významnosti $\alpha = 0,05$. Znamená to, že hodnoty Meyerovho indexu *n*, sú štatisticky odlišné vzhľadom na použitý tvrdomer, resp. na každom tvrdomere sa prejavuje iný ISE. Brala sa do úvahy tvrdosť piatich vtlačkov pri zaťaženiach *10, 25, 50, 100 g*, teda $n = 20$ pre každý tvrdomer. Meranie realizoval operátor, ktorý bežne obsluhuje daný tvrdomer. S rastom nominálnej tvrdosti CRM, ktorá je daná jeho štruktúrou (ferit, perlit, štruktúry po tepelnom spracovaní), bol zistený

nárast hodnoty Meyerovho indexu *n* ako je vidieť na obrázku 3. Každý Box Plot je tvorený rozsahom hodnôt Meyerovho indexu *n* z desiatich automatických tvrdomerov.

Hranice akceptovateľného Meyerovho indexu, okolo hodnoty $n = 2$, sa stanovili nasledovne. Pomocou jednofaktorovej ANOVA sa stanovoval štatistický význam aplikovaného zaťaženia na namerané hodnoty mikro-tvrdosti. Hodnota Meyerovho indexu *n*, pri ktorom ešte bol skúmaný štatistický význam potvrdený, sa stanovila za hranicu akceptovateľnosti. Čiže ISE sa vzhľadom na hodnoty mikro-tvrdosti začína štatisticky významne prejavovať pri hodnotách Meyerovho indexu $n = 2 \pm 0{,}05$.



Obr. 3 Závislosť Meyerovho indexu na použitom CRM

ZÁVER

Z vyššie uvedeného môžeme potvrdiť, že tvrdomer má štatisticky významný vplyv na hodnotu Meyerovho indexu *n* a teda aj na namerané hodnoty mikro-tvrdosti. Pri nízkych aplikovaných zaťaženiach *10 – 100 g* sa na tvrdomeroch prejavujú rôzne typy a veľkosti ISE, ktoré sa menia v závislosti na použitom CRM. Táto variabilita nadhodnocuje alebo podhodnocuje namerané hodnoty mikro-tvrdosti a môže viesť k neobjektívnym záverom, ako napríklad odmietnutie zhodného alebo prijatie nezhodného produktu. Je potrebné spomenúť, že metrologické požiadavky (pomocou nepriamej kalibrácie) podľa normy STN EN ISO 6507-2 pri každom aplikovanom zaťažení splnili iba tvrdomery *L700S* a *D20*, u ktorých sa zároveň ISE prejavil len v minimálnej miere.

LITERATÚRA

[1] **ISO 9001**, *Systém Manažérstva kvality*., 2015.

[2] **ISO 10012**, Measurement management systems, 2003.

[3] **ISO 6507-1**, *Metallic materials. Vickers hardness test. Part 1 : Test method*., 2005.

[4] **ISO 6507-2**, *Matallic materials. Vickers hardness test. Part 2 : Verification and calibration of testing machines*., 2005.

[5] **ISO 6507-3**, *Mettalic materials - Vickers hardness test - Part 3 : Calibration of reference blocks*., 2005.

[6] **P. VELES**, *Mechanické vlastnosti a skúšanie kovov*.: Praha/Bratislava, 1985.

[7] **J. DUŠEK**. (2008) Tvrdost, mikrotvrdost, nanotvrdost - čisté kovy měřené metodou DSI.

[8] **X.J. REN, R.M. HOOPER, and C. GRIFFITHS**, "Indentation size effect in ceramics : Correlation with H/E," *Journal of Materilas Science Letters*, no. 22, pp. 1105-1106, 2003.

[9] **VANDER G. F. VOORT and R. FOWELER**, "Low - Load Vickers Microindentation," *Advanced Materials and Processes*, vol. IV, no. 170, pp. 28-33, 2012.

[10] **D. TABOR**, *The hardness of Metals*.: Oxford University, 2000.

KOMPLEXNÉ SPRACOVANIE STEROV ZO ZINKOVANIA-TVRDÝ ZINOK

COMPLEX DROSS TREATMENT ORIGINATED DURING HOT-DIP GALVANIZING-HARD ZINC

Katarína Blašková, Jarmila Trpčevská
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Ústav recyklačných technológií

ABSTRACT

The main aim of this paper is to study hard zinc treatment possibility. Hard zinc originates during batch hot-dip galvanizing due to exceed of maximum iron solubility in the molten zinc. Hard zinc contains intermetallic compounds based on $FeZn_{13}$ phase in the zinc matrix. This phase represents an impurity and thus the present paper deals with the pyrometallurgical treatment of the hard zinc sample.

ÚVOD

Proces žiarového zinkovania je spôsob nanášania zinkového povlaku na predúpravenú oceľovú súčiastku alebo plech s cieľom ochrany ocele pred koróziou. Zinok je menej ušľachtilý kov než oceľ, a preto koroduje prednostne pred oceľou v prostredí. Tento typ nanášania zinkového povlaku je najvyužívanejší a môže byť rozdelený podľa spôsobu zinkovaného materiálu na kontinuálny proces a kusový. Kusové žiarového zinkovanie je ďalej členené na suché a mokré podľa spôsobu použitého tavidla v procese. Prítomná práca sa zameriava na tvorbu tuhého odpadu z kusového žiarového zinkovania, konkrétne v kroku samotného zinkovania. Počas ponoru oceľovej súčiastky v zinkovej tavenine pri teplote približne 465 °C dochádza ku rozpúšťaniu železa do zinkovej taveniny. Po prekročení maximálnej rozpustnosti železa v zinkovej tavenine pri danej teplote dochádza k jeho vylúčeniu vo forme intermetalickej fázy $FeZn_{13}$. Táto fáza má vyššiu hustotu než je hustota roztaveného zinku a v dôsledku toho sa ukladá na dne zinkovej vane. Vznikajúce intermetalické fázy sa nazývajú spodný ster alebo tvrdý zinok. Tvrdý zinok je v pravidelných intervaloch odoberaný z dna zinkovacej vane a odpredávaný spoločnostiam na jeho ďalšie spracovanie, keďže obsahuje vysoký podiel kovového zinku. Tvrdý zinok obsahuje 1 - 6 % Fe naviazaného na zinok vo forme $FeZn_{13}$ fáz v zinkovej matrici. Vďaka vysokému obsahu zinku v tomto type odpadu je dôležité nájsť možnosti jeho rafinácie od nečistoty, a to železa. Ako vhodné metódy rafinácie sa určili pyrometalurgické procesy, keďže odpad obsahuje vysokú koncentráciu kovového zinku.

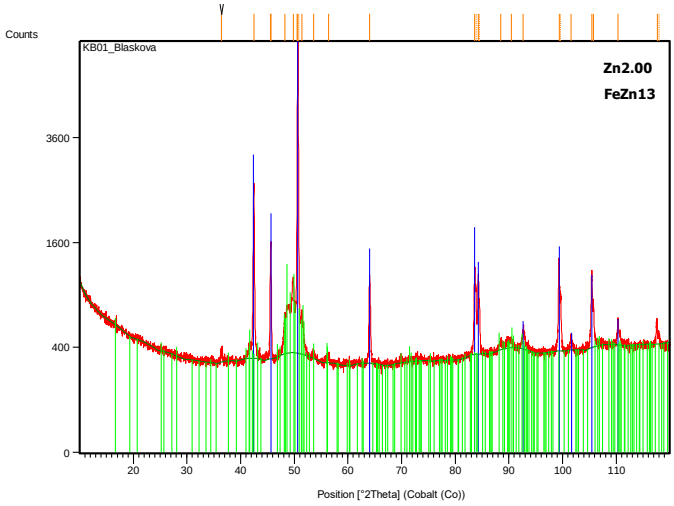
POUŽITÝ MATERIÁL A METÓDY

Za účelom zistenia chemického a fázového zloženia tvrdého zinku sa vykonala chemická analýza pomocou AAS (atomová absorpčná spektrometria) a fázová analýza pomocou RTG difraktometra typu X-ray diffractometer PANalytical X'pert PRO MPD. Výsledky chemickej analýzy sú zobrazené v tab. 1.

Tab. 1 Chemické zloženie tvrdého zinku.

	Prvok	**Chemické zloženie[%]**		
Tvrdý zinok	Fe	2.81	2.55	2.67
	Zn	rest	rest	rest

Z tab. 1 vyplýva, že tvrdý zinok obsahuje 2,55 – 2,81 % Fe a zvyšok tvorí zinok. V tab. 2 a obr. 1 sú zobrazené výsledky fázovej analýzy.

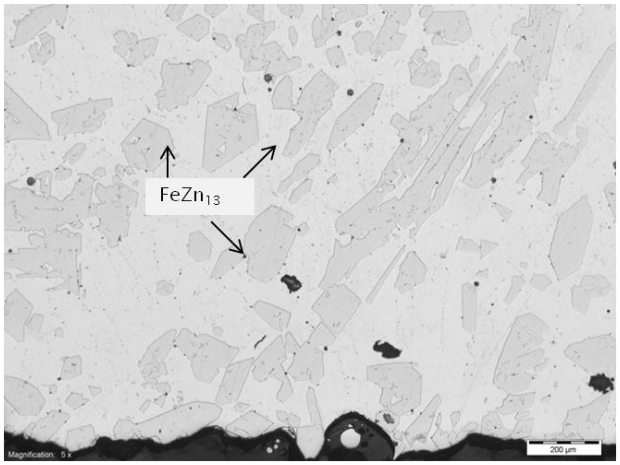


Obr. 1 RTG záznam fázovej analýzy tvrdého zinku.

Tab. 2 Fázové zloženie tvrdého zinku.

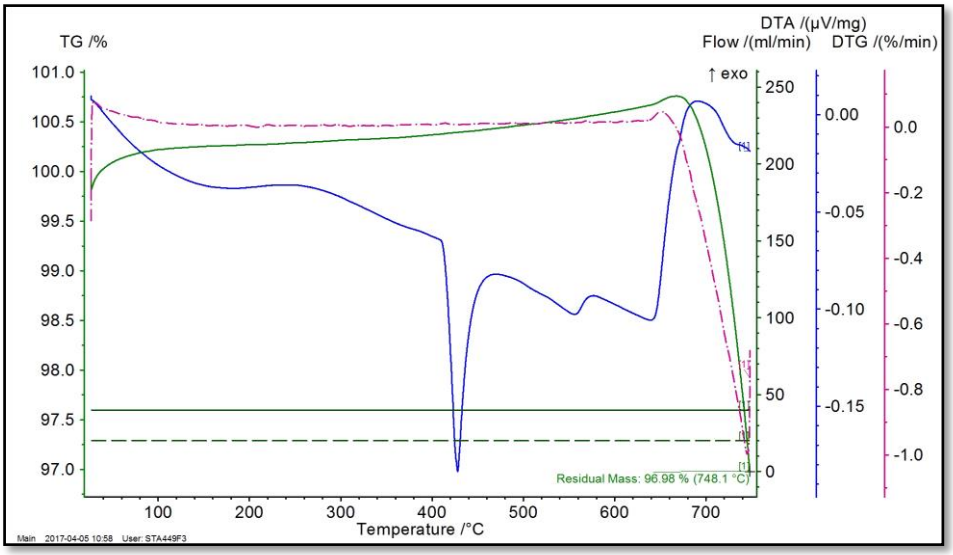
Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
96-900-8523	Zinc	Zn2.00
03-065-1238	Iron Zinc	Fe Zn13

Zo záznamu RTG fázovej analýzy vyplýva, že železo je v tvrdom zinku naviazané na zinok vo forme intermetalickej fázy typu $FeZn_{13}$. Taktiež bol potvrdený predpoklad, že zinok sa vyskytuje v kovovej forme. Pomocou svetelného mikroskopu bol pozorovaný výbrus vzorky a výsledok je možné vidieť na obr. 2.



Obr. 2 Metalografický výbrus vzorky tvrdého zinku pozorovaný svetelným mikroskopom.

Z obr. 2 možno vidieť, že intermetalické fázy $FeZn_{13}$ sú rozptýlené v zinkovej matrici s veľkosťou približne 50 – 200 µm. S cieľom zistenia správania sa tvrdého zinku počas zahrievania bola vykonaná DTA analýza a výsledok je zobrazený na obr. 3.



Obr. 3 Výsledok DTA analýzy tvrdého zinku.

Z výsledku DTA analýzy vyplýva, že pri teplote približne 420 °C sa zinok začína taviť, ako je možné vidieť aj výrazným endotermickým pikom na obr. 3. Pri teplote 530 °C sa intermetalická fáza $FeZn_{13}$ transformuje na fázu $FeZn_{10}$ (druhý endotermický pík). Vzniknutá fáza sa pri teplote nad 630 °C kompletne rozpúšťa v tekutom zinku (tretí endotermický pík). Výsledok analýzy ukázal, že pri teplote pod 748 °C bola zostatková hmota v množstve 96,98 %. Z uvedeného vyplýva, že 3,02 % vzorky sa vyparilo počas zahrievania.

Postup experimentovani so vzorkou za účelom rafinácie zinku od Fe nečistoty je načrtnutý na schéme na obr. 4.

Obr. 4 Schéma rafinácie tvrdého zinku.

Zo schémy vyplýva, že tvrdý zinok sa bude spracovať pyrometalurgickou rafináciou metódou vycedzovania bez a za prídavku vybraných aditív, a to konkrétne hliníka a kremíka. Tieto aditíva by mali počas pretavovania vzorky naviazať Fe do príslušnej intermetalickej fázy na báze Fe-Al, Fe-Si, a tým ho oddeliť od zinku.

ZÁVER

V práci bola stručne načrtnutá problematika vzniku tvrdého zinku počas zinkovania. Tvrdý zinok sa podrobil vstupnej chemickej a fázovej analýze. Zistilo sa, že okrem kovového zinku sa vo vzorke nachádza železo naviazané v zinkovej matrici vo forme intermetalickej fázy $FeZn_{13}$, ktoré zároveň predstavuje aj nečistotu. S cieľom odseparovania tejto nečistoty sa navrhli možnosti rafinácie tvrdého zinku, a to vycedzovanie s prídavkom hliníka alebo kremíka ako aditíva, ktoré by malo byť schopné železo vyviazať zo zinku a vytvoriť intermetalické fázy s rozdielnymi vlastnosťami než má zinok. Za tohto predpokladu by bolo možné železo oddeliť od čistého kovového zinku vo forme intermetalických fáz.

LITERATÚRA

[1] MAASS, P., PEISSKER, P.: Handbook of Hot-dip Galvanization, Wiley-VCH, 1. Vydanie (16. 5. 2011), ISBN- 10: 3527323244.

[2] MARDER, A. R.: The metalurgy of zinc-coated steel, Progress in Materials Science 45 (2000) 191-271.

[3] KUKLÍK, V., KUDLÁČEK, J.: Žárové zinkování, 208 strán, ISBN 978-80-905298-2-3.

SKLADOVATEĽNOSŤ JADIER SO SPOJIVAMI NA BÁZE ALKALICKÝCH SILIKÁTOV

STORABILITY OF CORES BONDED WITH ALKALI SILICATE BASED BINDERS

Martin Conev, Iveta Vasková
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Ústav metalurgie

ABSTRACT

Aim of this study was to examine possibilities of storage of cores bonded with alkali silicate binders cured by dehydration. Inorganic binders based on alkali silicate solutions for core and mould production in the foundry industry represent the most environmental friendly technology. During the core and mould production or during the pouring no odours and emissions are released, what is compared to the resin bound sands great advantage. However, the use of inorganic binders brings along some technological issues such as poor knock out properties, difficult sand reclamation and storability. Test bars made from different core mixtures were submitted to the different storage conditions in the climatic chamber. Bending strength and free water content of test bars were measured in certain time intervals within 24 hours. Based on the obtained results, storage under conditions with the absolute humidity of 9,21 g/cm3 were evaluated as ideal without strength decrease, storage under conditions with the absolute humidity 14,97 g/cm3 were evaluated as critical with limited storage time and storage conditions with the absolute humidity 27,31 g/cm3 were characterized as not suitable for cores or moulds bonded with alkali silicate based inorganic binders cured by dehydration.

ÚVOD

S narastajúcim počtom zákonov a regulácií na ochranu životného prostredia sa zväčšuje i záujem o použitie anorganických spojív na báze alkalických silikátov pre výrobu foriem a jadier v zlievarenskom priemysle. Použitie anorganických spojív pre výrobu foriem a jadier predstavuje technológiu, ktorá je najmenej škodlivá pre životné prostredie. V porovnaní so zmesami s organickými spojivami, ktoré pri odlievaní a pri výrobe jadier uvoľňujú emisie a zápach, používanie anorganických spojív na báze alkalických silikátov so sebou prináša určité technologické nedostatky ako sú zhoršená rozpadavosť zmesi po odliatí, zlá regenerácia použitého ostriva a v prípade spojív vytvrdzovaných dehydratáciou i obmedzená skladovateľnosť [1-4]. Existujú dva základné spôsoby vytvrdzovania zmesí so spojivami na báze alkalických silikátov [5,6]:

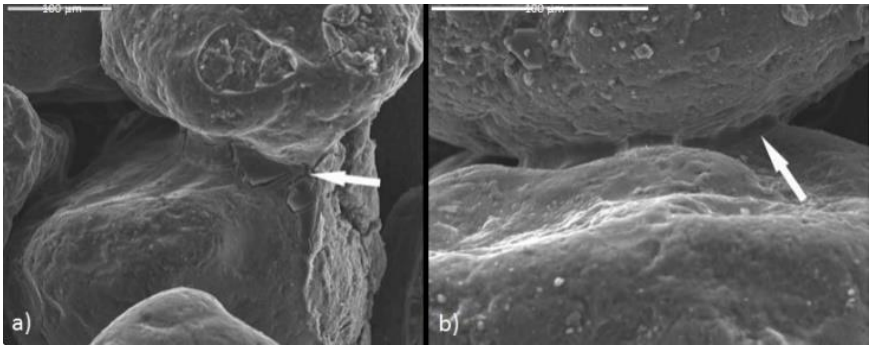
Vznik gélu chemickou reakciou – nevratný proces (1):

$$Na_2O.mSiO_2.nH_2O + \frac{CO_2}{H_2CO_3} \rightarrow \frac{Na_2CO_3}{NaHCO_3} + Si(OH)_4 \quad (1)$$

Vznik gélu fyzikálnym vytvrdzovaním – vratný proces (2):

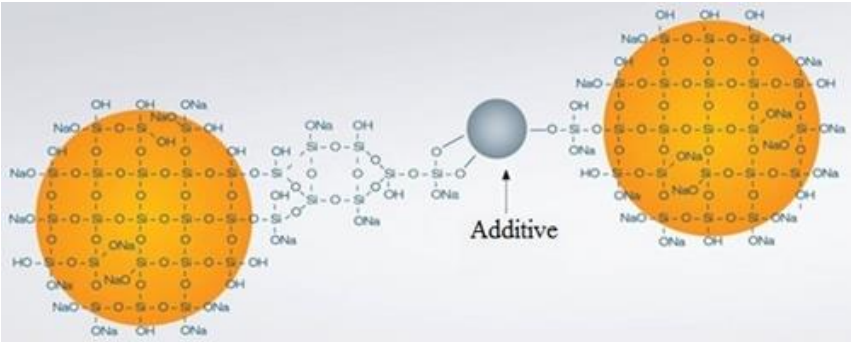
$$Na_2O.mSiO_2.nH_2O \overset{\pm H_2O}{\longleftrightarrow} Na_2O.mSiO_2 + nH_2O \quad (2)$$

V závislosti od spôsobu vytvrdzovania sú dosiahnuté rôzne vlastnosti gélu. Výsledkom chemického pochodu vytvrdzovania je gél rozrušený kryštalickými útvarmi, ktoré v ňom spôsobujú vnútorné napätia. Gél je preto krehký, kohézne sily sú malé a takisto i pevnosť v tlaku. Pri fyzikálnom vytvrdzovaní vzniká gél, ktorý má neporušenú a koherentnú štruktúru, výsledkom čoho sú väčšie kohézne sily a vyššie pevnostné vlastnosti. Reakcia fyzikálneho spôsobu vytvrdzovania (2) je čiastočne reverzibilná. To znamená, že pri dodaní vody a energie do systému, začne prebiehať vratná reakcia. To má za následok rozloženie silikátovej siete a tým stratu pevnosti jadier, čo môže spôsobiť ich rozpad, prasknutie alebo prehnutie. Praskliny alebo prehnuté jadrá môžu následne negatívne ovplyvniť rozmerovú presnosť a kvalitu odliatku. SEM snímky na Obr. 1 zobrazujú spojivové mostíky vytvorené vytvrdzovaním chemickou reakciou (1a) a fyzikálnym vysušovaním (1b) [6].



Obr. 1 SEM snímky spojivových mostíkov vytvorených chemickou reakciou (a) a fyzikálnym vytvrdzovaním (b) [6]

Požiadavky zlievarní a ich zákazníkov na zlepšenie vlastností anorganických spojivových systémov viedli k vývoju nových spojív na báze alkalických silikátov vytvrdzovaných fyzikálnym vysušovaním. Tie boli predstavené poprednými výrobcami zlievarenskej chémie na veľtrhu GIFA v roku 2003. Tieto spojivové systémy sú vytvrdzované hlavne fyzikálnym spôsobom v horúcich jadrovníkov spoločne s prefukovaním horúcim vzduchom, ale v závislosti na použitom systéme môže prebiehať i chemická reakcia. Zároveň tieto spojivové systémy využívajú prísady, ktoré sú obsiahnuté už priamo v spojive, alebo sa pridávajú v procese miešania zmesi v práškovej forme a ktoré majú za úlohu zlepšovať už spomínané nedostatky. Prísady spomaľujú spätnú reakciu a tým zlepšujú skladovateľnosť jadier. Cez reaktívne skupiny, prísada spája jednotlivé spojivové častice, čím je tvorená trojdimenzionálna silikátová sieť [7,8]. Na Obr. 2 je zobrazený zjednodušený mechanizmus spojenia dvoch spojivových častíc cez časticu prísady [9].



Obr. 2 Mechanizmus vytvárania trojdimenzionálnej silikátovej siete [9]

POUŽITÉ MATERIÁLY A METÓDY

Cieľom tejto práce bolo posúdiť vplyv podmienok skladovania na pevnosť jadier s anorganickými spojivami na báze alkalických silikátov vytvrdzovaných dehydratáciou. Skúšobné vzorky pre meranie pevnosti v ohybe boli vyrobené na laboratórnom vstreľovacom stroji podľa postupu publikovaného v [10]. Parametre skúmaných zmesí sú v Tab. 1. Ostrivo s označením SH32 má veľkosť stredného zrna 0,38 mm a ostrivo SH35 má veľkosť stredného zrna 0,20 mm. Vyrobené vzorky boli uložené v klimatickej komore so stabilnými podmienkami teploty a relatívnej vlhkosti. Pre posúdenie podmienok skladovania boli použité tri rôzne nastavenia teploty a relatívnej vlhkosti, ktoré sú popísané v Tab. 2.

Tab. 1 Zloženie skúmaných zmesí

R.	Ostrivo [%]		Spojivo		Prísada	
	SH32	SH35	Typ	Obsah [%]	Typ	Obsah [%]
1	100	-	A	2.2	1	0.8
2	100	-	B	2.4	2	0.8
3	20	80	B	2.4	3	2.0

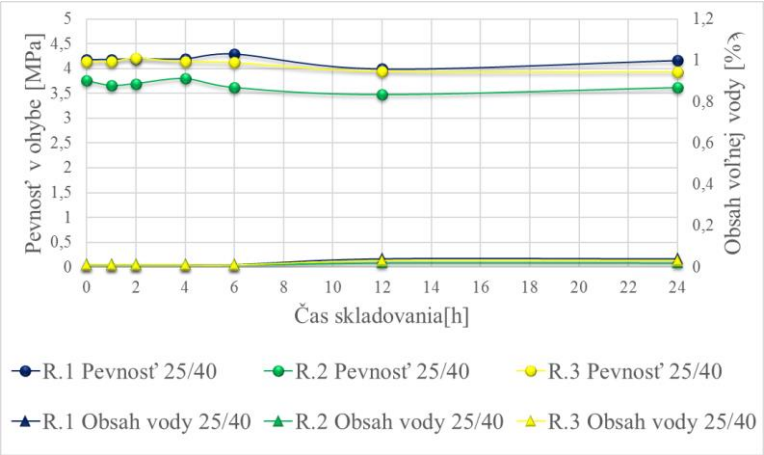
Tab. 2 Podmienky v klimatickej komore

#	Teplota [°C]	Rel. vlhkosť [%]	Abs. vlhkosť [g/m^3]
1	25	40	9,21
2	25	65	14,97
3	30	90	27,31

Pevnosť v ohybe bola meraná po 1, 2, 4, 6, 12 a 24 hodinách skladovania v klimatickej komore. Okrem merania pevnostných vlastností bol meraný i obsah voľnej vody pomocou halogénového vlhkostného analyzátora za účelom vyjadrenia kinetiky spätnej reakcie (2) pre použité zmesi. Všetky uvedené výsledky sú priemerom troch meraní.

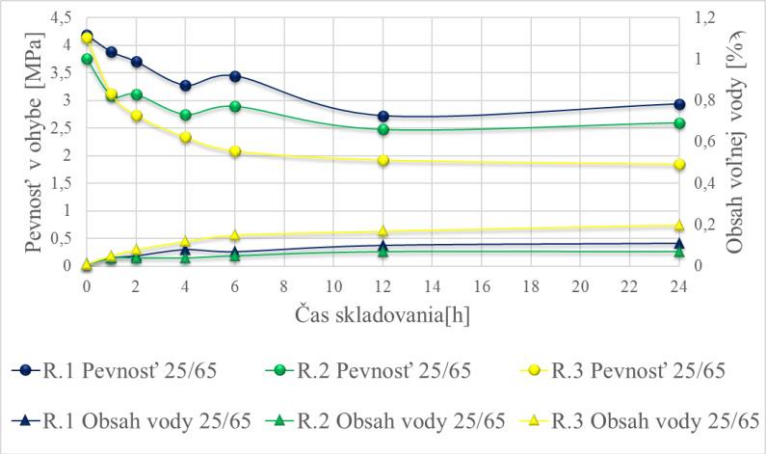
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Grafy na obrázkoch 3, 4 a 5 predstavujú namerané výsledky troch rôznych zmesí skladovaných v troch rôznych podmienkach teploty a relatívnej vlhkosti. Z grafov na Obr. 3 je možné konštatovať, že skladovanie v podmienkach 25 °C a 40% relatívnej vlhkosti (9,21 g/cm^3 abs. vlhkosti) nemá negatívny vplyv na pevnostné vlastnosti jadier v priebehu minimálne 24 hodín. Toto tvrdenie potvrdzuje i meranie obsahu voľnej vody v skúšobných vzorkách, ktorý neprekročil 0,03% po 24 hodinách z pôvodných 0,01%, čo naznačuje pomalý priebeh spätnej reakcie (2).



Obr. 3 Priebeh pevností a obsahu voľnej vody pri podmienkach 25 °C a 40 % rel. vlhkosti

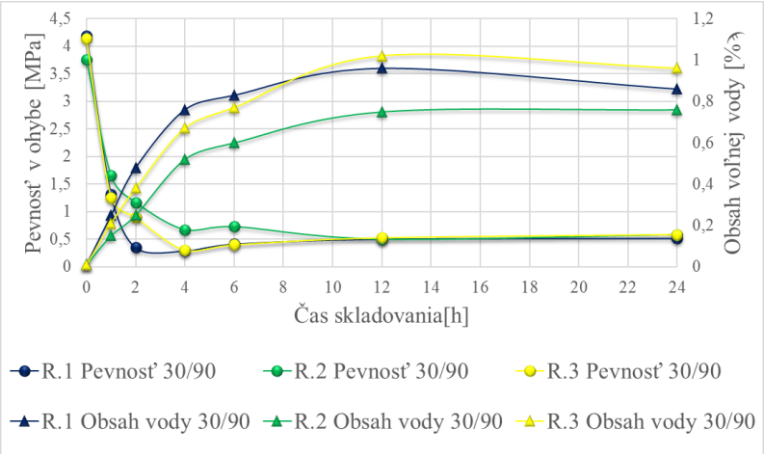
Grafy na Obr. 4 ukazujú výsledky meraní v podmienkach 25 °C a 65% relatívnej vlhkosti (14,97 g/cm^3 abs. vlhkosť). Z výsledkov je možné vidieť, že po jednej hodine nastáva mierny pokles pevností a po 4 – 6 hodinách sa pevnosti výrazne znižujú, čo môže mať za následok praskanie alebo prehnutie jadier, najmä zložitých tvarov (napr. jadrá vodných priestorov). Obsah voľnej vody v prvých 6 hodinách zodpovedá priebehu pevností. V intervale 12 – 24 hodín sa pevnosti ďalej nemenia takisto ani obsah voľnej vody. Zmes č. 3 sa zdá byť viac citlivá na podmienky skladovania, pretože pokles pevnosti a obsah voľnej vody je najvýraznejší.



Obr. 4 Priebeh pevností a obsahu voľnej vody pri podmienkach 25 °C a 65 % rel. vlhkosti

Obr. 5 predstavuje výsledky merania pevnosti a obsahu voľnej vody pri podmienkach 30 °C a 90% relatívnej vlhkosti (27,31 g/cm^3 abs. vlhkosť). Z uvedených výsledkov je možné vidieť, že skúšobné vzorky

stratili svoju pevnosť takmer okamžite v priebehu 1 hodiny, to taktiež zodpovedá prudkému nárastu voľnej vody, čo poukazuje na rýchly priebeh spätnej reakcie (2).



Obr. 5 Priebeh pevností a obsahu voľnej vody pri podmienkach 30 °C a 90 % rel. vlhkosti

ZÁVER

Z dosiahnutých výsledkov je možné skonštatovať, že skladovanie jadier s anorganickými spojivami na báze alkalických silikátov vytvrdzovaných dehydratáciou v podmienkach s absolútnou vlhkosťou 9,21 g/cm3, môže byť vyhodnotené ako ideálne, pretože pevnosť skúšobných vzoriek ako aj obsah voľnej vody sa v priebehu minimálne 24 hodín nemení. Podmienky s absolútnou vlhkosťou 14,97 g/cm3 boli vyhodnotené ako kritické s obmedzeným časom skladovania, pričom tento čas je závislý od geometrie jadra. Podmienky s absolútnou vlhkosťou 27,31 g/cm3 boli vyhodnotené ako nevhodné pre skladovanie, nakoľko pevnosť skúšobných vzoriek výrazne klesla už v priebehu 1 hodiny. V miestach s vyššou absolútnou vlhkosťou je možné odporučiť skladovanie jadier v uzatvorených priestoroch, ideálne v kombinácii s odvlhčovačom.

LITERATÚRA

[1] Izdebska-Szanda, I., Palma, A., Angrecki, M., Żmudzińska, M. Environmentally Friendly Mould Technology. In Archives of foundry engineering. 2013, Vol. 13, No. 3, S. 37 – 42.
[2] Stechman, M., Różycka, D., Baliński, A. Modification of aqueous sodium silicate solutions with morphoactive agents. In Polish Journal of Chemical Technology. 2003, Vol. 5, No. 3, S. 47.
[3] Jelínek, P., Škuta, R. Modified sodium silicates – a new alternative for inorganic foundry binders. In Materials Enginering. 2003, Vol. 10, No. 3, S. 283.
[4] Vasková, I., Bobok, L. Some knowledge of the water glass modification by the phosphate compounds. In Acta Metallurgica Slovaca. 2002, Vol. 8, No. 2, S. 161 – 167.
[5] Škuta, Radim. Dehydration processes of alkaline silicates hardening. TUKE -FBERG 2014.
[6] Stachowicz, M., Granat, K., Nowak, D., Haimann, K. Effect of hardening methods of moulding sands with water glass on structure of bonding bridges. In Archives of Foundry engineering. 2010, Vol. 10, No. 3, S. 123 – 128.
[7] Polzin, Hartmut. Inorganic Binders for mould and core production in the foundry. Fachverlag Schiele und Schön GmbH 2014. 1. edition.
[8] Zaretskiy, L. Modified silicate binders new developments and applications. In International Journal of Metalcasting. 2016, Vol. 10, No. 1, S. 88 – 99.
[9] Wallenhorst, C. Grundlagen zum Verständnis der anorganischen Kernfertigung. In Giesserei-Praxis. 2010. No. 6, S. 181 – 184.
[10] Conev, M., Vasková, I., Hrubovčáková, M. Impact of Silica Sand Granulometry on Bending Strength of Cores Produced by ASK Inotec Process. In Manufacturing Technology. 2016, Vol. 16, No. 2, S.327-334.

VYUŽITIE MIKROVLNOVÉHO ŽIARENIA PRI ROZKLADE TUHÝCH ENVIRONMENTÁLNYCH VZORIEK

THE USE OF MICROWAVE RADIATION IN THE SOLID ENVIRONMENTAL SAMPLES DECOMPOSITION

Marianna Dorková, Silvia Ružičková
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Ústav recyklačných technológií

ABSTRACT

This paper discusses about the possibility of microwave decomposition utilization of solid environmental samples with aim to obtain optimal decomposition process in terms of volume and variability of the reagents and the time and temperature of decomposition in accordance with the needs „green chemistry“. Experimental part is attention devoted to the samples, which represent of the natural components of environment - soils. Using microwave decomposition leads to a reduction in performance degradation process. For the determination of metals Cu, Zn, Pb, Ni, Fe, Mn, Cd and Co in this studied samples, the atomic absorption spectrometry with High – Resolution Continuum Source AAS (HR-CS AAS) we used.

ÚVOD

Pre stanovenie prvkov v environmentálnych vzorkách deštruktívnymi technikami je ich rozklad významnou súčasťou v jednotlivých krokoch analytických operácií. Súčasný analytický trh si vyžaduje vzorku v kvapalnom skupenstve a čo najlepšie s dokonalo odstránenými matrixovými zložkami. Význam takejto úpravy vzorky je docielenie vhodnejšej kompaktnosti, zníženie viskozity a zvýšenie homogenity. Z chemického hľadiska je najdôležitejšie predovšetkým uvoľňovanie prvku z rôznych väzieb a foriem a odstránenie zložiek, ktoré s nimi môžu interferovať [1].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Štúdium použiteľnosti MW žiarenia pre rozklad vzoriek bolo rozdelené do etáp s nasledovnými cieľmi:

- nájsť najvhodnejšiu teplotu rozkladu so súčasným výberom rozkladného činidla,
- aplikovať najvhodnejšie podmienky rozkladu na vybrané vzorky poľnohospodárskych pôd.

MATERIÁL

Na experimenty realizované s cieľom nájsť najvhodnejšie podmienky MW rozkladu boli použité vzorky pôdy pochádzajúce z oblasti zaťaženej rozdielnymi zdrojmi znečistenia. Vzorka poľnohospodárskej pôdy bola odoberaná v obci Jasov v bezprostrednej blízkosti skládky komunálneho (nie nebezpečného) odpadu. Jednotlivé odbery (1 – 4) boli realizované podľa štyroch metodických schém so svojimi špecifickými výpovednými hodnotami (Tab.1).

Tab. 1 Lokalizácia a charakterizácia odberových miest pôd Jasov

č.	Lokalita	Spôsob odberu - hodnotenie
1.	Jasov	odber z prvého miesta pod čelom skládky – prvý bod transportu rizikových látok do skládky
2.	Jasov	odber po priečnom páse – šírenie sa kontaminácie v horizontálnom smere
3.	Jasov	odber po diagonále – sledovanie pohyblivosti kovov v pôdnom systéme
4.	Jasov	systematický odber – celý vzorkovací objekt

Vzorky pôd reprezentujúce oblasť zaťaženú hutníckou výrobou (5 - 8) boli odoberané v blízkosti U.S. Steel, s.r.o. (Tab.2).

Tab. 2 Lokalizácia a charakterizácia odberových miest pôd v okolí U.S. Steel

č.	Lokalita	Odberové miesto
5.	USS	v blízkosti vodohospodárskeho objektu haldového hospodárstva (U.S. Steel – Gomboš), obvodný úrad Košice II.
6.	USS	v blízkosti čistiarne odpadových vôd (U.S. Steel – Sokoľany/Bočiar)
7.	USS	v blízkosti Veľkej Idy
8.	USS	v tesnej blízkosti U.S. Steel

ROZKLADNÉ TECHNIKY

Rozklad vzoriek bol uskutočnený pomocou mikrovlnovej pece *Ethos One* (Milestone, Taliansko), ktorá predstavuje vysokovýkonný MW rozkladný systém vybavený senzormi, ktoré slúžia na kontrolu tlaku v jednej referenčnej nádobe a riadením tlaku vo všetkých nádobách. Systém obsahuje desať rozkladných nádob (Obr. 1), ktoré sú umiestnené v otočnom karuseli na rotore, čo umožňuje homogénnu distribúciu MW žiarenia v celom pracovnom priestore pece.

Obr. 1 MW rozkladný systém ETHOS One

V prvej etape optimalizačných experimentov sme porovnávali pseudototálne rozklady lúčavkou kráľovskou s totálnymi rozkladmi zmesou 6 cm^3 HCl + 2 cm^3 HNO_3 + 2 cm^3 HF [2] a sledovali vplyv teplôt (190 °C, 200°C, 210°C, 220°C) na 15 – minútový rozklad. Zloženie rozkladných zmesí bolo pridávané k 0,3 g pôdy, ktoré boli navažované priamo do rozkladných nádob. Po ukončení rozkladov bol obsah rozkladných nádob kvantitatívne prenesený do odmerných nádob a doplnený na objem 100 cm^3 ultračistou (deionizovanou) vodou.

ANALÝZA VZORKY

Účinnosti rozkladov boli vyhodnotené na základe obsahov kovov stanovených v roztoku po rozklade, resp. obsahov kovov uvoľnených z jednotkového množstva materiálu ako aj sledovaním množstva tuhého zvyšku po rozklade, ktorý nasvedčuje neúplnému rozloženiu materiálu a možnosti viazania sa určitého podielu kovu v tomto zvyšku. S rastúcou účinnosťou rozkladu obsah kovu v roztoku rastie a podiel tuhého zvyšku klesá. Pri totálnom rozklade neostane žiaden tuhý zvyšok.

Stanovenie obsahov Cu, Zn, Pb, Ni v roztokoch po jednotlivých rozkladoch bolo vykonané pomocou plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie s vysokým rozlíšením a kontinuálnym zdrojom žiarenia (HR-CS FAAS) na prístroji *contraAA 700* (Analytik Jena, Nemecko, Obr. 2).

Obr. 2 Atómový absorpčný spektrometer contrAA 700

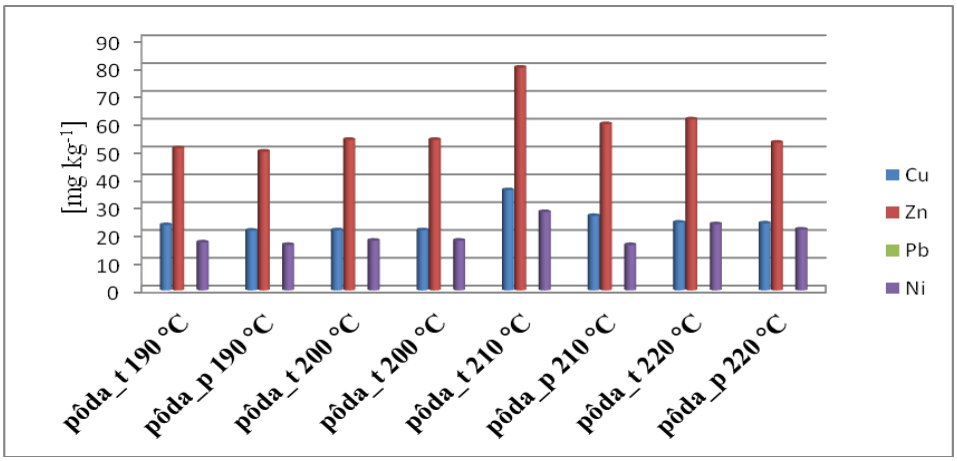
OPTIMALIZÁCIA MW ROZKLADOV

Výsledky analýz metódou HR-CS FAAS, resp. obsahy kovov v roztokoch po MW rozkladoch uvádzané v µg cm^{-3} sme prepočítali na hodnoty uvedené v mg kg^{-1}, čo predstavuje obsah kovu v mg nachádzajúci sa v 1 kg suchej vzorky. Pre jednotlivo sledované teploty (190 °C, 200 °C, 210 °C, 220 °C) sú tieto obsahy uvedené v Tab. 3 a graficky znázornený vplyv teploty na účinnosť totálneho a pseudototálneho rozkladu pôd je na Obr. 3.

Tab. 3 Obsahy kovov v roztoku po MW rozklade pôdy pri 190 °C – 220°C

	Obsah/ mg kg^{-1}			
Vzorka/Prvok	**Cu**	**Zn**	**Pb**	**Ni**
pôda_t 190 °C	23,45	51,13	< LoD	17,23
pôda_t 200 °C	21,6	54,12	< LoD	17,85
pôda_t 210 °C	36,02	80,08	< LoD	28,15
pôda_t 220 °C	24,35	61,48	< LoD	23,77
pôda_p 190 °C	21,45	49,9	< LoD	16,32
pôda_p 200 °C	22,03	57,35	< LoD	15,2
pôda_p 210 °C	26,75	59,78	< LoD	16,3
pôda_p 220 °C	24,07	53,13	< LoD	21,85

***** pôda_t – totálny rozklad pôdy, pôda_p – pseudototálny rozklad pôdy, < LoD – obsah kovu je pod hranicou dôkazu HR CS FAAS



Obr.3 Porovnanie účinnosti totálneho a pseudototálneho rozkladu pôdy pri rozdielnych teplotách

Obsahy všetkých kovov okrem Pb boli na merateľnej úrovni použitej metódy. Stanovené obsah Ni vykazovali veľké rozdiely vzhľadom na realizované paralelné rozklady a preto ich hodnoty berieme len ako orientačné. Smerodajné pre vyhodnotenie účinnosti rozkladu boli obsahy Cu a Zn. Obsah kovov v roztokoch po totálnom rozklade bol vyšší, prípadne rovnaký ako pri pseudototálnom rozklade, pričom s rastúcou teplotou narastal až do 210 °C. Zvýšením teploty na 220 °C účinnosť rozkladu klesala. Na základe tohto vyhodnotenia môžeme konštatovať, že najvhodnejšie podmienky a teda najvyššie získané obsahy kovov pre rozklad pôdy sú : teplota 210 °C a rozkladná zmes 6 cm^3 HCl + 2 cm^3 HNO_3 + 2 cm^3 HF (totálny rozklad).

APLIKÁCIA MW ROZKLADOV

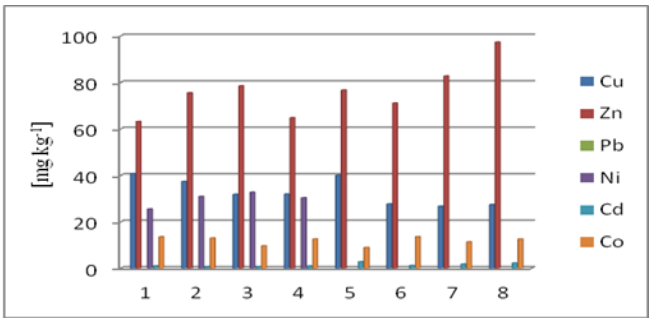
Na základe optimalizačných experimentov sme aplikovali mikrovlnový rozklad na vybrané vzorky poľnohospodárskych pôd za podmienok : 210 °C, doba rozkladu 15 minút a zmes rozkladných činidiel 6 cm^3 HCl + 2 cm^3 HNO_3 + 2 cm^3 HF. Obsahy ťažkých kovov po aplikácii rozkladov vyjadrené v mg kg^{-1} a ostatných kovov v hmotnostných percentách sú uvedené v Tab. 4. Grafické znázornenie obsahov ťažkých kovov je na Obr. 4 a obsahov hlavných (Fe a Al) a vedľajších (Mn) prvkov na Obr. 5.

Tab. 4 Obsah kovov po rozklade pôdy Jasov a pôdy z okoli a U.S.Steel, s.r.o.

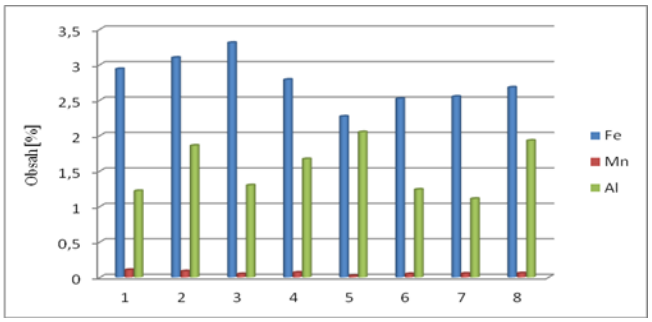
	Obsah/ mg kg^{-1}						Obsah / %		
Vzorka/Prvok	**Cu**	**Zn**	**Pb**	**Ni**	**Cd**	**Co**	**Fe**	**Mn**	**Al**
1.	40,68	63,10	< LoD	25,50	1,00	13,57	2,94	0,106	1,22
2.	37,33	75,55	< LoD	30,90	0,30	13,00	3,10	0,088	1,86
3.	31,82	78,47	< LoD	32,70	0,63	9,63	3,31	0,048	1,30
4.	31,92	64,80	< LoD	30,33	0,97	12,60	2,79	0,069	1,67
5.	40,00	76,70	< LoD	< LoD	2,80	8,93	2,27	0,022	2,05
6.	27,70	71,08	< LoD	< LoD	1,17	13,57	2,52	0,049	1,24
7.	28,68	82,70	< LoD	< LoD	1,80	11,33	2,55	0,055	1,11
8.	27,43	97,30	< LoD	< LoD	2,27	12,27	2,68	0,06	1,93

Celkové obsahy Cu a Zn boli v obidvoch typoch vzoriek rádovo na rovnakej úrovni. V pôdach zaťažených priesakmi zo skládky odpadov bol obsah Cu o niečo vyšší a obsah Zn nižší ako v pôdach zaťažených polutantmi hutníckej výroby. Najvyšší celkový obsah Cu v pôde z Jasova bol v tesnej blízkosti zdroja kontaminácie (1.) kde naopak bol zistený nižší obsah Zn. Podobný trend mala aj pôda z okolia U.S.Steelu kde najvyšší obsah Mn bol v tesnej blízkosti závodu (8.) pričom jeho obsah klesal so vzdialenosťou od zdroja. Sledované boli aj obsahy Cd a Co, ich najvyšší obsah bol zaznamenaný v pôde (1.) v tesnej blízkosti skládky odpadov.

Celkové obsahy Fe, Mn a Al potvrdzujú prítomnosť Fe a Mn oxidov a hlinitokremičitanov vo vzorkách. Výsledky poukazujú na fakt, že pôdy z okolia U.S.Steel sú chudobnejšie na obsah Fe ako pôdy z okolia skládky odpadov, čo je zaujímavá informácia, nakoľko vzhľadom na lokalizáciu pôd by sa dal očakávať opačný trend.



Obr.4 Obsah ťažkých kovov v pôdach 1-8



Obr.5 Obsah Fe, Mn a Al v pôdach 1-8

ZÁVER

Rozklad podporovaný mikrovlnovým žiarením predstavuje v analytickej chémii významný krok v príprave vzoriek na analýzu. Pri hľadaní podmienok rozkladu bola kľúčovým faktorom voľba najúčinnejšej rozkladnej zmesi. Z tejto etapy štúdia môžeme konštatovať, že najvhodnejšie podmienky pre MW rozklad pôd boli 210 °C, doba rozkladu 15 min a totálny rozklad. Pôdy z obidvoch vzorkovacích lokalít aj napriek odlišným zdrojom ich znečistenia majú zastúpenie sledovaných ťažkých kovov na rovnakej koncentračnej úrovni a ich celkový obsah klesá v poradí : Zn, Cu, Ni, Co, Pb.

POĎAKOVANIE

Autori ďakujú za podporu projektu VEGA 1/0631/17.

LITERATÚRA

[1] FLORES, E. M. M.: Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination, In: Elsevier, 2014, s.385.ISBN 978-0-444-59420-4.

[2] MARIN, B., CHOPIN, E. I. B., JUPINET, B., GAUTHIER, D.: Comparison of microwave - assisted digestion procedures for total trace element content determination in calcareous soils. In: Talanta 77, 2008, p. 282-288.

ANALÝZA VÝMENY TEPLA KONVEKCIOU PRI SPAĽOVANÍ S OBOHATENÝM OXIDAČNÝM ČINIDLOM

ANALYSIS OF HEAT TRANSFER BY CONVECTION AT OXYGEN ENRICHED COMBUSTION

Róbert Dzurňák, Ján Kizek
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Ústav metalurgie

ABSTRACT

The aim of the present article is to analyze the influence of increasing the concentration of oxygen in the combustion air on heat exchange by convection in experimental equipment. The change in composition and volume of flue gas was monitored, depending on the concentration of oxygen.

ÚVOD

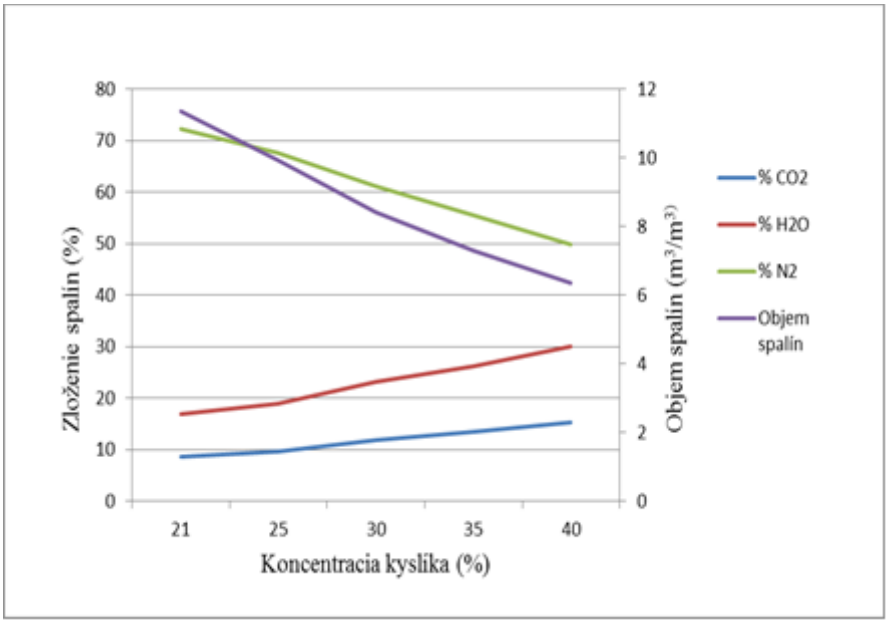
Proces spaľovania je charakterizovaný ako riadené uvoľňovanie tepla z chemických reakcií medzi zložkami paliva a oxidačného činidla. Jeho primárnym účelom je transformácia chemickej energie na tepelnú energiu ,ktorú vieme ďalej využiť. Vo väčšine spaľovacích procesoch, ktoré sa doposiaľ využívajú sa ako oxidačné činidlo používa vzduch. Vzduch pozostáva z 21% O_2 a 79% N_2, čo spôsobuje, že dusík ako balastná zložka sa nezúčastňuje chemickej reakcie, ale odoberá teplo pri svojom ohreve na teplotu spalín. Z uvedeného dôvodu sa v súčasnosti čoraz viac využívajú oxidačne činidlá obohatené o kyslík prípadne sa používa čistý kyslík.

Hlavnými reaktívnymi zložkami palív v ich molekulovej štruktúre sú vodík a uhlík. Stechiomeria spaľovania daných zložiek určuje pomer paliva k oxidačnému činidlu tak, aby po spálení prešli všetky reagujúce zložky (reaktanty) do výsledného produktu. Stechiometria spaľovania je určená priebehom oxidačných reakcií pre každú horľavú zložku, ktorú dané palivo obsahuje. Všeobecná rovnica stechiometrie spaľovania uhľovodíkov je daná nasledujúcim vzťahom [1]:

$$C_\alpha H_\beta + \left(\alpha + \frac{\beta}{4}\right).(O_2) \rightarrow \alpha.CO_2 + \frac{\beta}{2}.H_2O \qquad (1)$$

VPLYV KYSLÍKA NA ZLOŽENIE SPALÍN

Pre posúdenie vplyvu kyslíka na zloženie spalín, bol vypracovaný matematický model spaľovania plynného paliva s oxidačným činidlom. Základ daného modelu tvorí zemný plyn, ktorého zloženie je prevzaté od distribútora plynu v SR. Vplyv kyslíka na proces spaľovania sa v tomto článku zameriava na zloženie spalín a dosahované teploty, ktoré sú znázornené graficky na obr.1. V dôsledku závislosti znázornených parametrov na súčiniteli prebytku oxidačného činidla je tento súčiniteľ stanovený na m=1,1.

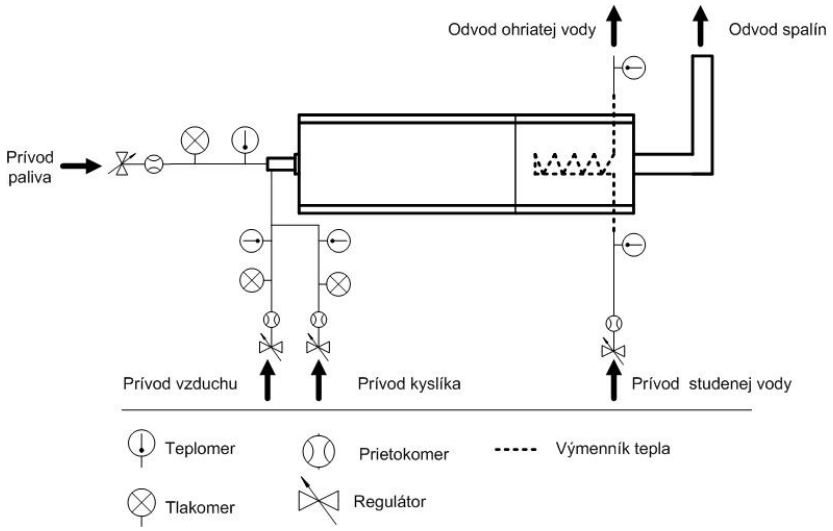


Obr. 1 Grafická závislosť zloženia a objemu spalín na koncentrácii kyslíka

Na hlavnej y-osi je znázornený grafický priebeh koncentrácie jednotlivých zložiek spalín pri zmene koncentrácie kyslíka v oxidačnom činidle. Sekundárna y-os zobrazuje priebeh množstva produkovaných spalín. Koncentrácie kyslíka, ktoré sú vynesené na osy x boli predmetom štúdia na experimentálnom zariadení (Obr.2). Rastom koncentrácie kyslíka dochádza k poklesu koncentrácie dusíka v spalinách, čo sa priaznivo prenáša do dosahovaných spaľovacích teplôt a do zníženia množstva produkovaných spalín.

EXPERIMENTÁLNE ZARIADENIE

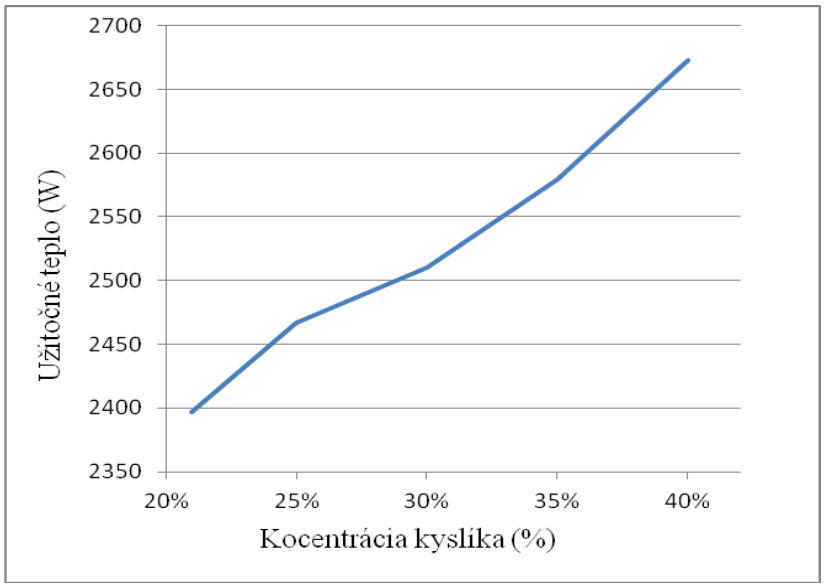
S cieľom posúdiť vplyv spomínaných vlastnosti oxidačného činidla na proces spaľovania, bolo skonštruované experimentálne zariadenie (Obr.2), na ktorom boli uskutočnené praktické merania pri ktorých bol použitý vírivý horák na ktorom bol spaľovaný zemný plyn s využitím oxidačného činidla pri koncentráciách kyslíka $\xi 1=21\%$, $\xi 2=25\%$, $\xi 3=30\%$, $\xi 4=35\%$ $\xi 5=40\%$. Pri jednotlivých meraniach bol udržiavaný konštantný prívod zemného plynu odpovedajúci príkonu horáka 9kW a prebytok oxidačného činidla m=1,1. Obohacovanie spaľovacieho vzduchu kyslíkom bolo prevádzané injektovaním kyslíka do prívodu spaľovacieho vzduchu. Teplo vytvorené spálením zemného plynu bolo odoberané cez výmenník tepla v ktorom prúdila voda.



Obr. 2 Schéma experimentálneho zariadenia

ANALÝZA VÝMENY TEPLA

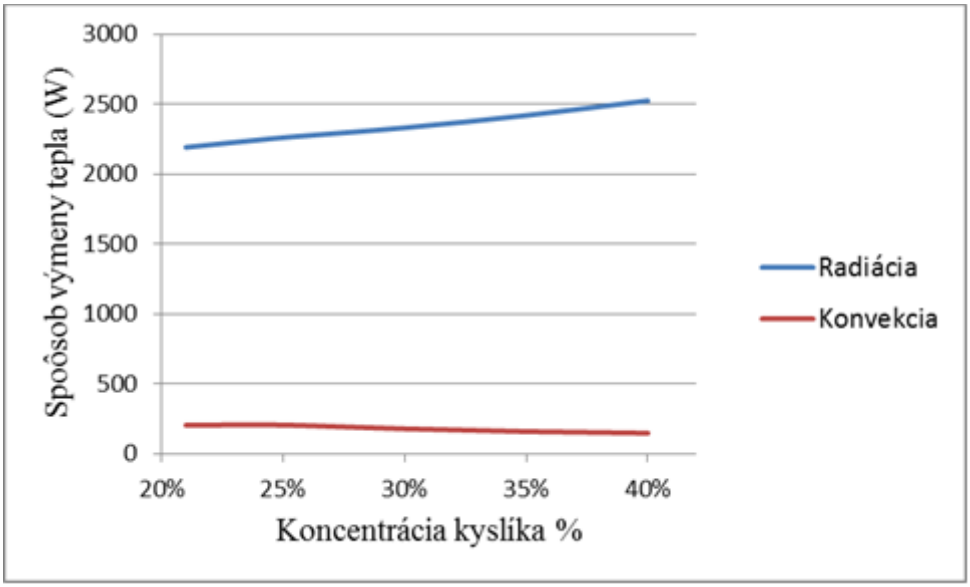
Ako bolo spomenuté vyššie, v experimentálnom zariadení bol umiestnený výmenník tepla v ktorom prúdila voda. Prietok vody vo výmenníku bol 110 l/hod. Pri zvyšovaní koncentrácie kyslíka v oxidačnom činidle dochádzalo k intenzifikácii výmeny tepla a k nárastu účinnosti výmenníka tepla. Na obr.3 je zobrazený graficky priebeh užitočného tepla dodaného do výmenníka tepla počas praktických meraní. Vypracovaním tepelnej bilancie pre dané experimentálne zariadenie sme zistili, že pri 40% koncentrácii kyslíka v oxidačnom činidle sme dosiahli o 10,31% väčšiu účinnosť výmenníka tepla.



Obr. 3 Grafická závislosť položky užitočného tepla na koncentrácii kyslíka

Analýzou tepelnej bilancie, sme určili spôsob výmeny tepla v experimentálnom zariadení. V rámci článku sa zameriam na hodnotenie výmeny tepla prúdením. Prenos tepla prúdením na povrch výmenníka bol spôsobený tokom spalín a bol definovaný ako funkcia f=(B,Nu,Re,Pr....).
Kde B- vyjadruje koncentráciu kyslíka v oxidačnom činidle, Nu- charakterizuje závislosť medzi intenzitou prestupu tepla a teplotovým poľom v medznej vrstve pri prúdení tekutín, Re- charakterizuje hydrodynamické pomery pri prúdení, Pr- je meradlom podobnosti teplotných a rýchlostných poli.
Z výsledkov tepelnej bilancie sme zistili, že prenos tepla konvekciou má zanedbateľný vplyv na výmenník tepla z dôvodu nízkej rýchlosti spalín v experimentálnom zariadení. Súčiniteľ prestupu tepla zo spalín na povrch výmenníka tepla bol v závislosti od koncentrácie kyslíka stanovený na 2,8– 2,06 W m^{-2} K^{-1}.

Na obr.4 je zobrazený vplyv jednotlivých spôsobov výmeny tepla na výmenník tepla v závislosti na koncentrácii kyslíka v oxidačnom činidle. Prenos tepla konvekciou klesá v dôsledku zníženia tvorby spalín, ako bolo zobrazené na obr.1. Prenos tepla radiáciou je dominantnou formou výmeny tepla, je to spôsobené nárastom koncentrácie zložiek CO_2 a H_2O.



Obr. 4 Spôsob ohrevu výmenníka tepla v experimentálnom zariadení

ZÁVER

Prenos tepla konvekciou, tvorí zanedbateľnú časť výmeny tepla v experimentálnom zariadení. Zvyšovanie koncentrácie kyslíka intenzifikuje proces výmeny tepla v tepelnom agregáte a zvyšuje tak rýchlosť ohrevu vsádzkového materiálu, čím rastie aj produktivita pece a klesá množstvo spotrebovaného plynu na jednotkové množstvo vsádzkového materiálu. Z ekologického hľadiska môžeme povedať, že zvýšená účinnosť vedie k zníženiu tvorby emisii emitujúcich do ovzdušia.

POĎAKOVANIE

Práca bola realizovaná v rámci finančnej podpory projektu *VEGA 1/0578/16* .

LITERATÚRA

[1] Ansys CFX Release16, User's Guide. Ansys Inc., USA, 2016.
[2] BAUKAL, E., C.: Industrial burners handbook. Washington, D.C.: CRC Press LLC, 2004. 790 s. ISBN 0-8493-1386-4
[3] FÍK, Jozef : Spalováni plynných paliv a plynové hořáky. 1. vyd. Praha : GAS 1998, 231s. ISBN 80-86176-01-0
[4] FÍK, Jozef : Zemný plyn. 1. Vyd. Praha : ČSTZ 2006, 355s. ISBN 80-86028-22-4
[5] VARGA, Augustin. KIZEK, Ján. Dudrik, Miroslav: Oxidačné činidlo v procese spaľovania, 1.vyd.,Košice,TUKE ,2015, ISBN:978-80-553-2393-0

TVRDOSTI CERMETOV NA BÁZE (Ti, Ta) (C, N)/Co A ICH LOMOVÁ HÚŽEVNATOSŤ

HARDNESS OF CERMETS BASED ON (Ti, Ta) (C, N)/Co AND THEIR FRACTURE TOUGHNESS

Róbert Džunda, Pavol Hvizdoš
Ústav materiálového výskumu, SAV, Košice

ABSTRACT

The main aim of this paper is investigation of macro and micro hardness evolution of (Ti, Ta) (C, N)/Co cermets with relation to used amount of sintering addition of graphite. Hardness and fracture toughness of the composites were measured by the indentation fracture method. Indentation modulus of elasticity E_{IT} and indentation hardness H_{IT} of individual constituents, ceramic particles and binder phases, were determined according to the instrumented indentation method.

ÚVOD

Cermety na báze Ti(C,N) nahrádzajú konvenčné rezné nástroje vyrábané z cementovaných karbidov a povlakovaných tvrdokovov kvôli lepším mechanickým vlastnostiam a stabilite pri vysokých teplotách. Vyznačujú sa vysokou odolnosťou proti opotrebeniu a tvrdosťou porovnateľnou, prípadne vyššou v porovnaní so spekanými karbidmi, sú ľahšie, majú vysokú chemickú stálosť, vysokú odolnosť voči oxidácii, vysokú tepelnú vodivosť. Húževnatosť a pevnosť cermetov sú v porovnaní s tvrdokovmi nižšie v dôsledku prítomnosti keramických fáz, čo je ich hlavné negatívum. Zo zdravotného hľadiska cermety v porovnaní s tvrdokovmi na báze WC-Co nespôsobujú pri vdychovaní fibrózy a taktiež nie sú karcinogénne. [1], [2] Cermety sú zložené z tvrdej keramickej fázy, najčastejšie z tuhého roztoku na báze (Ti,Mt1, Mt2,...)(C,N), kde Mt1 a Mt2 sú prechodné kovy z V.B a VI.B skupiny a kovovej fázy (Co, Ni), ktorá slúži ako spojivo. Tantal je do cermetov pridávaný na zvýšenie odolnosti voči oxidácii pri vysokoteplotných aplikáciách, kde je požadovaná tvrdosť za tepla, vysokoteplotná stabilita, odolnosť voči termickým šokom a odolnosť voči creepu. [3], [4] Obrábacie nástroje z cermetov sú vhodné na obrábanie ocelí, liatin, ocelí na odliatky, neželezných kovov a ľahko obrobiteľných zliatin a môžu pracovať pri vyšších rezných rýchlostiach v porovnaní so spekanými karbidmi a povlakovanými spekanými karbidmi.

Cieľom tejto práce je potvrdiť pokles krehkosti fáz spojív cermetov prostredníctvom poklesu ich tvrdosti a prostredníctvom nárastu lomovej húževnatosti cermetov v dôsledku pridávania grafitu ako spekacieho aditíva do Co spojiva, v dôsledku čoho dochádza k redukcii rozpustnosti karbonitridickej keramickej fázy v spojive počas spekania v tekutej fáze, čím dochádza k potlačeniu vzniku spojiva vo forme nežiadúcich krehkých intermetalických zlúčenín.

EXPERIMENTÁLNE MATERIÁLY

Experimentálne materiály, t. j. cermety na báze (Ti,Ta)(C,N)/Co s rozdielnymi percentuálnymi obsahmi spekacieho prídavku grafitu a Co spojiva, boli vyrobené z vysoko čistých práškov Ti, Ta, Co a C vo forme grafitu.

Prvým krokom bola výroba tuhého roztoku karbonitridu (Ti,Ta) o nominálnom zložení $Ti_{0,95}Ta_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$ syntézou vstupných surovín mechanochemickým *MSR* procesom za použitia planetárneho mlynu (Pulverisette 4, Fritsch), ktorý umožňuje udržiavanie konštantného tlaku a detekciu samovoľných, tzv. *selfpropagating* reakcií počas mletia. [5]
46,5g práškovej zmesi zloženej z Ti, Ta a C vo forme grafitu s atómovým pomerom 0,95 Ti: 0,05 Ta: 0,5 C bolo vloženej do 300ml nádoby z tvrdenej ocele (67HRC) spolu s trinástimi tvrdenými oceľovými guľami (Ø20mm, m=32,6g) a mletej v guľovom mlyne v 6atm N_2 pri 400 otáčkach/min. Po detekcii zážihu mletie pokračovalo ešte po dobu 5min kvôli zabezpečeniu plnej konverzie. [6]

Druhým krokom bolo zmiešanie tuhého roztoku karbonitridu suchým mletím v planetárnom mlyne (Pulverisette 7, Fritsch) spolu s 20 hm.% a 30hm.% Co a 0hm.%, 1,8hm.% a 2,2hm.% C vo forme grafitu. Pri mletí bolo použitých 7 gúľ z tvrdenej ocele (Ø15mm, m=13,7g) v 45ml nádobe z tvrdenej ocele

(67HRC) a mlelo sa v 6atm He (H_2O 3ppm, O_2 2ppm, C_xH_y 0,5ppm, Air Liquide) pri 600 otáčkach/min. Zmes bola mletá 30 minút, čo bol minimálny čas pre dosiahnutie optimálnej homogenizácie práškových cermetov požadovanej kvôli optimálnej denzifikácii po spekaní. [4], [6] Produktom 2. kroku je práškový cermet.

Práškové cermety boli následne tvarované jednoosovým lisom (2t/5min) v oceľovej matrici a následne kompaktizované technológiou *CIP* (200MPa/10min). Výlisky boli napokon spekané pri 1500°C po dobu 60min (ohrev a ochladzovanie=5°C/min) v ochrannej atmosfére Ar ($H_2O \leq 8$ppm, $O_2 \leq 2$ppm, Linde) v horizontálnej tubulárnej peci (IGM1360, model RTH-180-50-1H, AGNI). Výstupom tak boli vyspekané tablety cermetov o priemere 13mm a výške 9mm.

EXPERIMENTÁLNE METÓDY

TVRDOSŤ PODĽA VICKERSA

Tvrdosť experimentálnych cermetov bola stanovená pomocou Vickersovej metódy merania tvrdosti podľa normy *BS EN 843-4:2005*. [7] Bol použitý tvrdomer Wolpert Wilson 432 SVD Vickers Hardness Tester. Na každom type experimentálneho materiálu bolo urobených 10 vtlačkov do vylešteného povrchu pri záťaži 9,807N (HV1) a výdrži 10s pri izbovej teplote. Dĺžky uhlopriečok vtačku po Vickersovej skúške boli merané na inverznom svetelnom mikroskope Zeiss Axio Observer.D1.

LOMOVÁ HÚŽEVNATOSŤ

Na stanovenie lomovej húževnatosti bola z dôvodu počtu a rozmerov experimentálnych vzoriek zvolená tzv. *IF* (indentation fracture) indentačná metóda za použitia Vickersovho indentora, záťaže 98,07N (HV10) a výdrže 10s pri izbovej teplote. Bolo urobených 10 vtlačkov na vyleštenom povrchu. Zmerali sa dĺžky diagonál vtlačkov a dĺžky trhlín šíriacich sa z jednotlivých rohov vtlačkov, následne sa vypočítalo kritérium c/a pre stanovenie vzorca vhodného pre výpočet K_{IC}, pričom podľa *Niiharu* platí, že pri $0{,}25 \leq c/a \leq 2{,}5$ ide o *Palmqvistovu* trhlinu a preto bol pre výpočet K_{IC} použitý vzorec podľa *Shettyho*. [8]

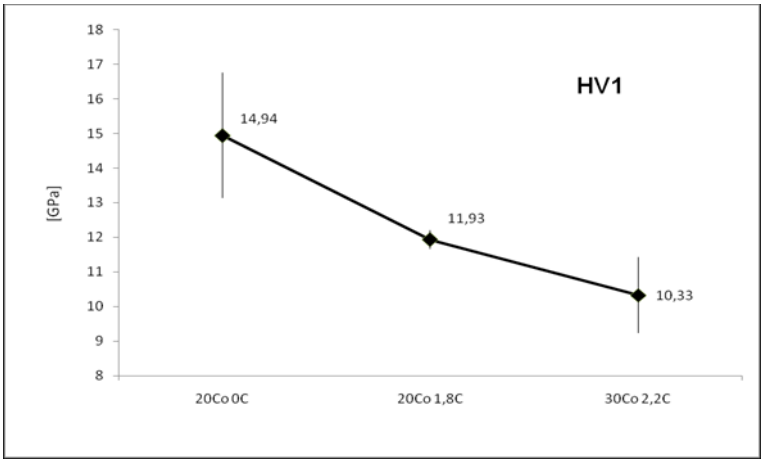
INŠTRUMENTOVANÁ INDENTÁCIA

Stanovenie indentačnej tvrdosti H_{IT} a indentačného modulu pružnosti E_{IT} bolo vykonané na zariadení Nano Indenter Agilent G200, použitý bol indentor typu *Berkovich*. Za účelom získania hodnôt indentačnej tvrdosti H_{IT} a indentačného modulu pružnosti E_{IT} jednotlivých fáz cermetov bola zvolená indentačná matrica o rozmiestnení a počte indentov 7x7, vzájomná vzdialenosť indentov bola 4µm. Bola aplikovaná lineárne zvyšovaná záťaž počas 10s s maximom na 5mN.

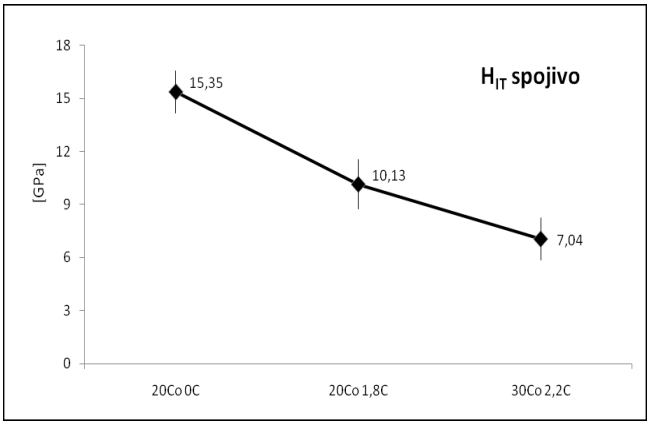
EXPERIMENTÁLNE VÝSLEDKY A DISKUSIA

Tvrdosť podľa Vickersa HV1 - s nárastom obsahu spekacieho prídavku grafitu a v prípade cermetu 30Co 2,2C aj s nárastom podielu spojiva dochádza k poklesu mikrotvrdostí cermetov, *obr. 1*.

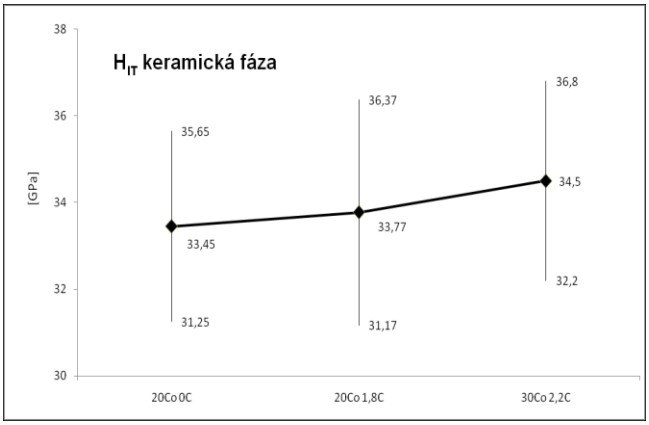
Inštrumentovaná indentácia - Priebehy H_{IT} a E_{IT} spojív a keramických fáz cermetov sú vyobrazené na *obr. 2-5*. Z uvedených nameraných hodnôt vyplýva, že narastajúci obsah grafitu ako spekacej prísady nemá zásadný vplyv na hodnoty H_{IT} a E_{IT} u keramických fáz cermetov, *obr. 3, 5*, v súlade s očakávaním. Keramické častice sú teda chemicky stabilné a prídavok uhlíka neovplyvňuje ich zloženie. Iná situácia nastáva pri spojivách cermetov, kedy s narastajúcim obsahom grafitu ako spekacej prísady a v prípade cermetu 30Co 2,2C aj s nárastom podielu spojiva dochádza k poklesu hodnôt H_{IT}, *obr. 2* a hodnôt E_{IT}, *obr. 4*, z čoho možno usudzovať, že s nárastom obsahu grafitu ako spekacej prísady dochádza k zníženiu tvrdosti a krehkosti spojív, tým k nárastu húževnatosti cermetov.



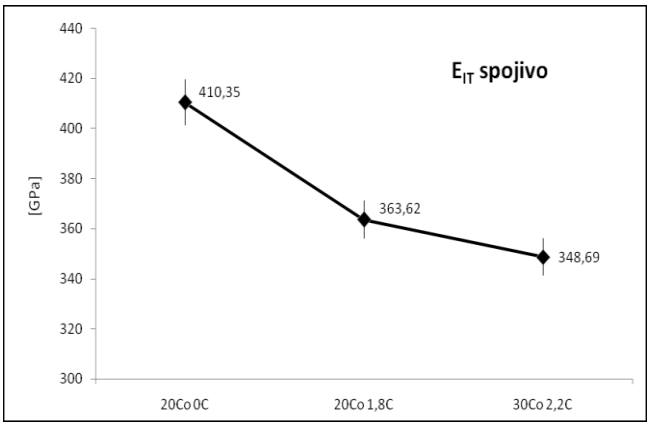
Obr. 1 Tvrdosť podľa Vickersa HV1



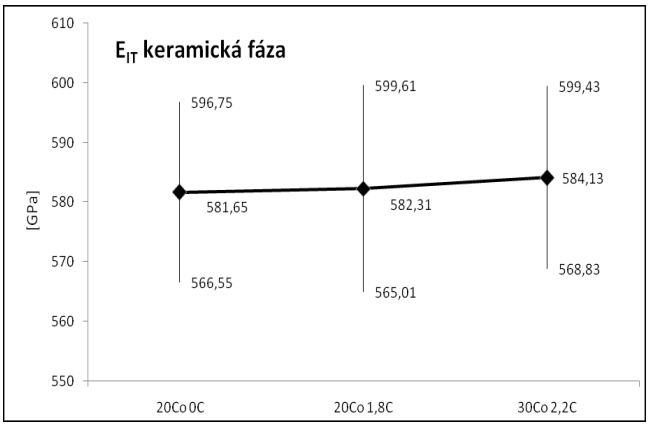
Obr. 2 H_{IT} spojiva pre záťaž 5mN



Obr. 3 H_{IT} keramickej fázy pre záťaž 5mN



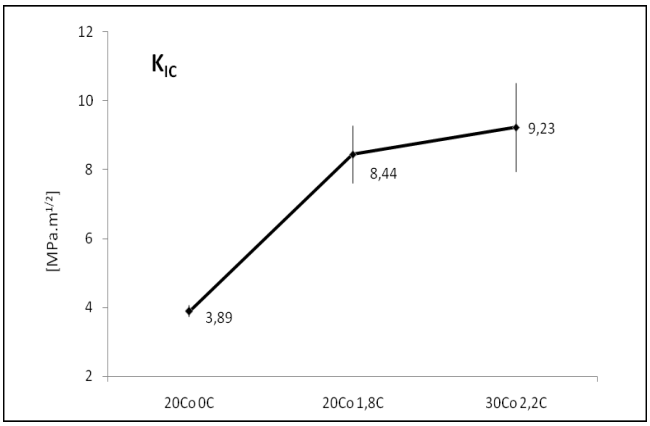
Obr. 4 E_{IT} spojiva pre záťaž 5mN



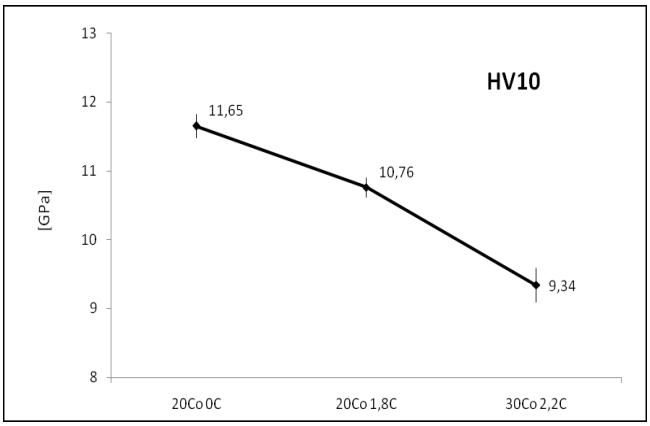
Obr. 5 E_{IT} keramickej fázy pre záťaž 5mN

Lomová húževnatosť K_{IC} - vplyv obsahu spekacej prísady na K_{IC} je znázornený na *obr. 6.* Najnižšiu hodnotu K_{IC} dosahuje cermet 20Co 0C, pri výrobe ktorého nebol použitý grafit ako spekacia prísada, v dôsledku čoho došlo počas výroby tohto cermetu k vzniku krehkej intermetalickej fázy spojiva $Ti_xTa_{1-x}Co_2$, tým došlo k zvýšeniu krehkosti a zníženiu pevnosti cermetu 20Co 0C. So zvyšujúcim sa obsahom grafitu ako spekacej prísady bola krehká intermetalická fáza spojiva $Ti_xTa_{1-x}Co_2$ nachádzajúca sa v cermete 20Co 0C nahradená húževnatou intermetalickou fázou spojiva $Ti_xTa_{1-x}Co_3$ nachádzajúcou sa v cermete 20Co 1,8C a húževnatým tuhým roztokom spojiva αCo nachádzajúcim sa v cermete 30Co

2,2C. [4] Použitie grafitu ako spekacej prísady je sprevádzané podstatným zvýšením lomovej húževnatosti K_{IC}, tým zvýšením pevnosti cermetov 20Co 1,8C a 30Co 2,2C. Najvyššiu hodnotu K_{IC} dosiahol cermet 30Co 2,2C aj vďaka zvýšenému obsahu spojiva, pričom platí, že cermetom udeľuje pevnosť spojivo a jeho použité množstvo. Pokles krehkosti cermetov s nárastom spekacieho prídavku grafitu potvrdzujú aj hodnoty makrotvrdostí cermetov HV10 na *obr. 7,* kedy s nárastom obsahu spekacieho prídavku grafitu dochádza k poklesu tvrdosti cermetov.



Obr. 6 Priebeh lomových húževnatostí K_{IC}



Obr. 7 Tvrdosť podľa Vickersa HV10

ZÁVER

Predmetom práce bolo potvrdiť pokles krehkosti fáz spojív cermetov na báze (Ti, Ta)(C, N)/Co v dôsledku prídavku grafitu ako spekacieho aditíva do Co spojiva, čím dochádza k znižovaniu rozpustnosti karbonitridickej keramickej fázy v Co spojive počas spekania v tekutej fáze, čo má za následok potlačenie vzniku spojiva vo forme nežiadúcich krehkých intermetalických zlúčenín. Zníženie krehkosti spojivových fáz cermetov a tým aj cermetov bolo potvrdené poklesom tvrdosti spojivových fáz cermetov, poklesom tvrdosti cermetov a nárastom lomovej húževnatosti cermetov. Z nameraných hodnôt bola preukázaná ich závislosť na množstve spekacieho prídavku grafitu, kedy najvyššie hodnoty tvrdosti fáz spojiva a mikro a makrotvrdosti cermetov dosahoval cermet 20Co 0C s nulovým prídavkom spekacieho prídavku grafitu. S rastúcim obsahom spekacieho prídavku grafitu dochádzalo k znižovaniu indentačnej tvrdosti spojivových fáz cermetov H_{IT}, a to o 34% v prípade 20Co 1,8C a o 54% v prípade 30Co 2,2C, ako aj k znižovaniu mikrotvrdosti cermetov HV1, a to o 20% v prípade 20Co 1,8C a o 31% v prípade 30Co 2,2C a taktiež k znižovaniu makrotvrdosti cermetov HV10, a to o 8% v prípade 20Co 1,8C a o 20% v prípade 30Co 2,2C, tým dochádzalo k znižovaniu krehkosti spojivových fáz a cermetov, čo malo za následok zlepšenie mechanických vlastností cermetov, čo bolo preukázané zvýšením hodnôt lomovej húževnatosti K_{IC} cermetov, pri výrobe ktorých spekací prídavok vo forme grafitu použitý bol. V prípade 20Co 1,8C došlo k nárastu K_{IC} o 217% a v prípade 30Co 2,2C o 237% v porovnaní s 20Co 0C. Pokles krehkosti spojivových fáz s prídavkom grafitu potvrdzujú aj indentačné moduly pružnosti E_{IT} spojív, a to poklesom E_{IT} o 11% v prípade 20Co 1,8C a o 15% v prípade 30Co 2,2C v porovnaní s 20Co 0C.

LITERATÚRA

[1] *Sprince, N. L., Chamberlin, R. I., Hales, C. A., Weber, A. L., Kazemi, H.: Respiratory disease in tungsten carbide production workers, Chest.* ***86*** *(4): 549–557, 1984.*

[2] 12th Report on Carcinogens", *National Toxicology Program,* Retrieved 2011-06-24.

[3] Chicardi, E., Gotor, F. J., Córdoba, J. M.: Enhanced oxidation resistance of Ti(C,N) based cermets containing Ta, Corrosion Science 84, 2014, 11-20.

[4] Chicardi, E., Torres, Y., Sayagués, M. J., Medri, V., Melandri, C., Córdoba, J. M., Gotor, F. J.: Toughening of complete solid solution cermets by graphite addition, Chemical Engineering Journal, 2015.

[5] Gotor, F. J., Achimovicova, M., Real, C., Balaz, P.: Influence of the milling parameters on the mechanical work intensity in planetary mills, Powder Technology 233, 2013, 1-7.

[6] Chicardi, E., Córdoba, J. M., Sayagués, M. J., Gotor, F. J.: Absence of the core-rim microstructure in $Ti_xTa_{1-x}C_yN_{1-y}$ based cermets developed from a pre-sintered carbonitride master alloy, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 33, 2012, 38-43.
[7] BS EN 843-4:2005: Advanced technical ceramics, Mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature, Vickers, Knoop and Rockwell superficial hardness, B. m.: BSI, 2007.
[8] Niihara, K., Morena, R., Hasselman, D. P. H.: Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack to indent ratios, Journal of Materials Science Letters, 1982, 1, 13-16, ISSN 0261-8028.

HODNOTENIE MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ AUSTENITICKEJ NEHRDZAVEJÚCEJ OCELE V KRYOGÉNNYCH PODMIENKACH

EVALUATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL UNDER CRYOGENIC CONDITIONS

Alica Fedoriková
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Ústav materiálov

ABSTRACT

The work is focused on thermoplastic factors affecting the resulting structure and mechanical properties of selected metal materials – modified austenitic stainless steel 316LN. Plastic deformation under cryogenic conditions represent a new direction in scientific research because it can be assumed a significant refinement of the resulting grain size, which can cause increasing of mechanical properties and after heat treatment recovery of plastic properties also.

ÚVOD

Ocele zaradené do tejto skupiny obsahujú chróm najmenej 16 hmot.% a 6 hmot.% niklu patria do skupiny s označením 300. Ďalšie legujúce prvky ako titán alebo meď zlepšujú niektoré vlastnosti týchto ocelí, ktoré sú potrebné pre aplikácie vo vysokých teplotách. Prítomnosť niklu umožňuje použitie ocelí aj v kryogénnych teplotách, čomu sa bude práca venovať neskôr [1].

Austenitické nerezové ocele majú mnoho výhod – napr. môžu byť dostatočne mäkké (pevnosť okolo 200 MPa) a tým pádom obrobiteľné a tvarovateľné bežnými postupmi, na druhej strane prostredníctvom tvárnenia za studena je možné ich pevnostné vlastnosti zvýšiť nad 2000 MPa. Ich plošne centrovaná asutenitická štruktúra je húževnatá a plastická až do oblasti kryogénnych teplôt. V opačnom prípade, pri zvýšených teplotách, nestrácajú svoje pevnostné vlastnosti tak rapídne ako objemovo centrované feritické zliatiny na báze železa [2]. Za nevýhody týchto ocelí možno považovať nižšiu odolnosť voči cyklickej oxidácii ako majú feritické typy nezerových ocelí, pretože vyšší koeficient tepelnej rozťažnosti má za dôsledok šupinkové porušenie ochrannej vrstvy oxidov. Ďalej je to možnosť výskytu korózneho praskania v dôsledku použitia v prostredí, v ktorom nie je materiál dostatočne odolný. Medza únavy týchto materiálov (30% pevnosti v ťahu) je v porovnaní s feritickými oceliami nižšia (50-60% pevnosti v ťahu). Táto medza únavy v kombinácii s vyšším koeficientom tepelnej rozťažnosti je príčinou náchylnosti na tepelnú únavu austenitických nerezových ocelí [3].

Austenitické nehrdzavejúce ocele nie je možné vytvrdzovať tepelným spracovaním, iba deformáciami za studena. V stave po žíhaní sú plne nemagnetické, avšak vplyvom deformácie za studena sa niektoré môžu stať mierne magnetické. Základnou oceľou tejto skupiny je oceľ 304, ktorá je aj najviac používaná [4].

Tvárniaci proces za studena sa obvykle vykonáva bez predošlého ohrevu materiálu pri izbovej teplote (RT = 20°C = 293K) alebo pri mierne zvýšených teplotách, ktoré spôsobuje deformačné teplo vznikajúce počas procesu tvárnenia. Dôvody praktického použitia tvárnenia za studena sú rôzne – dosahovanie malých hodnôt hrúbky, ktoré nie je možné dosiahnuť valcovaním za tepla, zvýšenie presnosti rozmerov výrobku (zmenšenie rozmerových tolerancií). Ďalej je to z dôvodu zvýšenia kvality povrchu - zlepšenie hladkosti povrchu, eliminácia nežiadúcich javov vznikajúcich pri ohrevoch a teplnom spracovaní ako je povrchové oduhličenie v prípade vysokouhlíkových ocelí [5]. V neposlednom rade sa dosahuje aj žiadúca smerová anizotropia fyzikálnych a mechanických vlastností tvárneného a následne tepelne spracovaného materiálu.

Vzhľadom k teplote, pri ktorých je tvárnenie za studena realizované, nedochádza k substitučnej difúzii atómov v mriežke kovu, ale môže dochádzať iba k difúzii intersticiálne rozpustených prvkov s veľmi malým atómovým priemerom. Preto na rozdiel od tvárnenia za tepla je tvárnenie za studena doprevádzané intenzívnym spevňovaním tvárneného kovu bez možnosti priebehu odpevňovacích dejov [6].

Za nízke teploty sú všeobecne považované teploty nižšie ako 273K (0°C). V prípade, ak sa teploty približujú teplote 0K (-273,15°C alebo absolútna nula), hovoríme o kryogénnych podmienkach. S pracovnými podmienkami pod bodom mrazu je potrebné počítať v oblasti stavebníctva, v doprave, v energetickom priemysle pri stavbe potrubí. Ocele určené do kryogénnych podmienok boli dizajnované na prepravu tekutých plynov. Avšak v neposlednom rade je dôležité spomenúť supravodivosť materiálov, ktorá je zabezpečovaná práve teplotnými podmienkami pod 273K.

V materiáloch deformovaných pri teplotách pod 273K dochádza k úplnému zabrzdeniu procesov dynamického zotavenia a vedie k hromadeniu porúch, dislokácií. So zvyšujúcou sa hustotou dislokácií je brzdený ich pohyb a koncentruje sa napätie. To spôsobuje spustenie mechanizmu plastickej deformácie tvorbou pásov a mechanickým dvojčatením, pričom pri konvenčných metódach tvárnenia je hlavný mechanizmus plastickej deformácie sklz dislokácií. Pri ďalšom zvyšovaní napätia je možné predpokladať, že dochádza k zjemňovaniu zrna až je možné dosiahnuť štruktúru s veľkosťou zrna rádovo v nanometroch. S veľkosťou zrna súvisia mechanické vlastnosti materiálov, z čoho vyplýva, že tvárnením v kryogénnych podmienkach je možné dosiahnuť zvýšenie hodnôt mechanických vlastností vybraných kovových materiálov [7].

EXPERIMENTÁLNY MATERIÁL A METODIKY

Ako experimentálny materiál bola použitá mofidikovaná austenitická oceľ 316LN, ktorej chemické zloženie je uvedené v Tab.1.

Tab. 1 Chemické zloženie modifikovanej austenitickej ocele 316LN

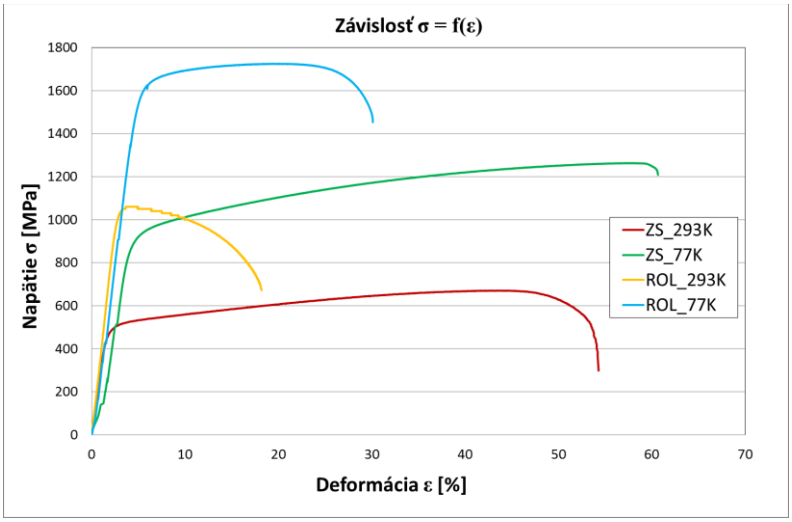
	C	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	P	S	V	Ti	Nb	N	B
316LN	0,06	18,76	13,73	1,5	1,87	0,5	0,007	0,003	0,02	0,004	0,02	0,13	<0,001

Materiál bol valcovaný v kryogénnych podmienkach, ktoré boli zabezpečené ponorením materiálu do tekutého dusíka (77K) na dobu 30min. Valcovanie prebehlo bezprostredne po vybratí materiálu z tekutého dusíka a po valcovaní sa teplota materiálu pohybovala v intervale od 233K do 253K, teplota bola meraná pomocou dotykového termočlánku. Vstupná hrúbka materiálu bola h_0 = 15mm. Materiál bol valcovaný s deformáciou 10% po každom prechode. medzi jednotlivými prechodmi bol materiál opäť ponorený do tekutého dusíka. Nameraná ýstupná hrúbka materiálu bola h_1 = 10,5mm, čiže celková deformácia materiálu dosiahnutá valcovaním bola ε = 30%.

Z materiálu pred valcovaním a po valcovaní boli vyrobené vzorky pre statickú skúšku ťahom podľa STN EN 10002-1. Statická skúška ťahom bola vykonaná v podmienkach teploty okolia (293K) a v kryogénnych podmienkach (77K). Výsledné hodnoty sú priemerom 5 testovaných vzoriek pre každý stav. Súčasťou experimentu je konštrukcia prípravku pre vykonanie statickej skúšky ťahom pri teplote 77K na univerzálnom testovacom zariadení Tinius Olsen na Oddelení plastických deformácií a simulácií procesov.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky dosiahnuté pomocou statickej skúšky ťahom sú znázornené na Obr. 1. Ako je možné vidieť z priebehu závislostí napätia – deformácie pre jednotlivé vzorky, materiál valcovaný v kryogénnych podmienkach vykazuje vyššie mechanické vlastnosti ako materiál bez deformácie. Používané označenie: ZS – základný stav, ROL – valcovaný materiál.



Obr. 1 Ťahové diagramy zo statickej skúšky ťahom ocele 316LN pri teplotách 293K a 77K

Červená krivka reprezentujúca priebeh ťahovej skúšky pri teplote okolia materiálu v základnom nedeformovanom stave. Medza klzu je 450 MPa, medza pevnosti 670 MPa a celková ťažnosť 55%. Žltá krivka predstavuje materiál po valcovaní v kryogénnych podmienkach a skúšaný pri teplote okolia. Ako vidieť, plasticita materiálu bola vyčerpaná počas valcovania, avšak hodnoty mechanických vlastností stúpli takmer dvojnásobne. Zelená krivka znázorňuje priebeh statickej skúšky ťahom pre základný materiál bez deformácie pri teplote skúšania 77 K. Plasticita tohto materiálu s klesajúcou teplotou narastá, materiál sa nestáva krehký. Modrá krivka s najvyššími dosahovanými hodnotami pevnostných mechanických vlastností predstavuje materiál valcovaný aj skúšaný v kryogénnych podmienkach. Aj v tomto prípade je možné vidieť nárast plasticity, keďže ťažnosť materiálu dosiahla v priemere hodnotu 31%. Pevnostné mechanické vlastnosti stúpli takmer dvojnásobne – medza klzu z 908 MPa na 1450 MPa a medza pevnosti z 1060 MPa na 1746 MPa. Všetky priemerné hodnoty dosiahnuté počas experimentu sú zhrnuté v Tab. 2.

Tab. 2 Dosiahnuté hodnoty mechanických vlastností ocele 316LN pri teplotách 293K a 77K

Teplota	**Materiál**	**Rp 0,2**	**Rm**	**A**	**Z**
[K]		[MPa]	[MPa]	[%]	[%]
293	ZS	450	670	55	31,5
	ROL	980	1060	19	39,3
77	ZS	870	1292	62	51
	ROL	1450	1746	31	44

ZÁVER

Na základe analýzy dosiahnutých výsledkov je možné sformulovať nasledujúce závery:

- S rastúcou veľkosťou deformácie a s klesajúcou teplotou skúšania, medza klzu a pevnosti rastie, zatiaľ čo dochádza k vyčerpávaniu plasticity.
- Danú austenitickú nehrdzavejúcu oceľ je možné výrazne spevniť pomocou plastickej deformácie v kryogénnych podmienkach tvárnenia.
- Pre zachovanie plasticity testovaného materiálu je potrebné vykonať dodatočne vhodné tepelné spracovanie. Avšak existujú aplikácie, kde sú zvýšenie požiadavky na pevnostné vlastnosti bez bližšej špecifikácie požiadaviek na plastické vlastnosti, ktoré je možné dosiahnuť tvárnením v kryogénnych podmienkach.
-

LITERATÚRA

[1] Barna Roy, et al.: Effect of cryorolling on the microstructure and tensile properties of bulk nano-austenitic stainless steel. Materials Science and Engineering A, Vol. 631, 2015, p. 241-247, DOI: 10.1016/j.msea.2015.02.050

[2] Ravi Kumar, et al.: Enhancement of mechanical properties of low stacking energy brass processed by cryorolling followed by short-annealing. Materials and Design, Vol. 67, p.637-643, DOI: 10.1016/j.matdes.2014.11.014

[3] Mizera J., Wyrzykowski J. W.:An Analysis of the Effect of Twin Boundaries on Mechanical Properties of Austenitic Steel.Materials Science and Engineering A, Vol. 112, 1989, p. 39-42. ISSN: 0921-5093, DOI: 10.1016/0921-5093(89)90341-9

[4] Yueling Guo, et al.: Effects of forging and heat treatments on the microstructure and oxidation behavior of 316LN stainless steel in high temperature water. Journal of Materials Science and Technology, Vol. 31, 2015, p. 403-412, DOI: 10.1016/j.jmst.2014.08.014

[5] Yi Xiong, et al.: Cryorolling effect on microstructure and mechanical properties of Fe-25Cr-20Ni austenitic stainless steel. Materials and Design, Vol. 88, 2015, p.398-405. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.09.029

[6] Jan Sas, el al.: The mechanical and material properties of 316LN austenitic stainless steel for the fusion application in cryogenic temperatures. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering , Vol. 102, 2015, DOI: 10.1088/1757-899X/102/1/012003

[7] Kvačkaj, T., et. al.: Influence of anealing conditions on structural development of cryo rolled FeSi Steel. Acta physica polonica, Vol. 126, No. 1, 2014.ISSN 0587-4246.

MIKROŠTRUKTÚRA A MECHANICKÉ VLASTNOSTI UHLÍKOVÉHO VLÁKNOVÉHO KOMPOZITU S MATRICOU EN AW 6082 PO PRIETLAČNOM LISOVANÍ

MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON FIBERS REINFORCED COMPOSITE WITH EN AW 6082 MATRIX AFTER HOT EXTRUSION

Miroslav Glogovský, Martin Fujda
Technická Univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Ústav materiálov

ABSTRACT

The effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of carbon fibers reinforced composite with EN AW 6082 matrix after hot extrusion was investigated. The distribution of carbon fibers in matrix was homogenous and their alignment was in the direction of extrusion. No porosity and other types of defects was observed in composite. The heat treatment (annealing at 550 °C for 1 hour, water quenching and artificial aging at 170 °C for 8 hours) caused dissolution of Mg_2Si particles and formation of fine solid solution grains of EN AW 6082 matrix. The 0.2 % yield strength and the ultimate tensile strength of hot extruded state of composite was increased (by 183 % and 109 %, respectively) by application of heat treatment probably due to precipitation of β´´- phase particles. On the other hand, ductility and contraction of extruded composite was decreased (by 12.4 % and 3.7 %, respectively).

ÚVOD

Pre mnohé konštrukčné aplikácie sú kompozitné materiály vhodnejšie ako konvenčné materiály a to z dôvodu ich priaznivejších mechanických vlastností, tepelnej stabilite a oteruvzdornosti. Spomedzi nich, kompozitné materiály s hliníkovou matricou spevnené uhlíkovými vláknami sú veľmi žiaducim materiálom. Uhlíkové vlákna sa vyznačujú vysokou špecifickou pevnosťou, vysokým modulom pružnosti, nízkym koeficientom tepelnej rozťažnosti a hlavne nízkou hustotou. Kvôli nízkej hustote, vysokej húževnatosti a vysokej špecifickej pevnosti, hliníkové zliatiny sú jedny z najvhodnejších matríc kompozitných systémov, predovšetkým používaných v leteckom a automobilovom priemysle [1-3].

Avšak, výrobné problémy limitujú priemyselné využitie týchto materiálov. V prípade, že počas výroby je matrica v tekutom stave, jej zmáčavosť s uhlíkovými vláknami je nedostatočná a to aj v prípade dlhšej časovej expozície. Navyše, výrobné procesy, ktoré zahrňujú matricu v tekutom stave, sú časovo a výrobne nákladné. Relatívne lacnou metódou výroby kompozitných materiálov je prietlačné lisovanie kompozitov z práškových polotovarov v tuhom stave, ktoré umožňuje výrobu produktov komplexných tvarov s vysokou geometrickou toleranciou. Je však potrebné zabezpečiť homogénnu distribúciu vlákien vo vstupnom práškovom polotovare a jeho kompaktizáciu pre prietlačným lisovaním. Výroba dlhých produktov presných tvarov touto technológiou môže v blízkej budúcnosti rozšíriť možnosti využitia kompozitných materiálov spevnených uhlíkovými vláknami aj v ďalších odvetviach priemyslu [4-5].

MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

Vstupnými komponentmi skúmaného kompozitu bola vytvrditeľná hliníková zliatina EN AW 6082 a mleté uhlíkové vlákna. Hliníková zliatina bola v podobe prášku s priemernou veľkosťou častíc 30 µm. Jej normované chemické zloženie je uvedené v tab. 1. Mleté uhlíkové vlákna na báze polyakrylonitrilu (PAN) boli použité ako spevňujúca fáza v predmetnom kompozitnom materiáli. Vlastnosti uhlíkových vlákien sú uvedené v tab. 2.

Hliníkový prášok spolu s uhlíkovými vláknami (10 obj. %) boli miešané v centrifugálnej miešačke pre tvorbu homogénnej zmesi. Tá sa lisovala izostatickým lisovaním za tepla (HIP) pri teplote 400 °C a tlaku 500 MPa z dôvodu tvorby kompaktného vstupného polotovaru o priemere 30 mm pre prietlačné lisovanie. Finálnym výrobným krokom bolo prietlačné lisovanie pri teplote 400 °C, tlaku 400 MPa a rýchlosti lisovania 0,75 ms^{-1}. Výliskom kompozitného materiálu bola tyč kruhového prierezu o priemere 6 mm (lisovací pomer 25:1).Vylisovaný produkt bol podrobený aj vytvrdzovaniu, ktoré pozostávalo z rozpúšťacieho žíhania pri teplote 550 °C počas 1 hod, kalenia do vody a následného umelého starnutia pri teplote 170 °C počas 8 hodín.

Tab. 1 Normované chemické zloženie zliatiny EN AW 6082 [hm. %] [6]

Si	Mg	Mn	Cu	Fe	Cr	Zn	Ti	Al
0,7-1,3	0,6-1,2	0,4-1,0	max. 0,1	max. 0,5	max. 0,25	max. 0,2	max. 0,1	bal.

Tab. 2 Vlastnosti mletých uhlíkových vlákien

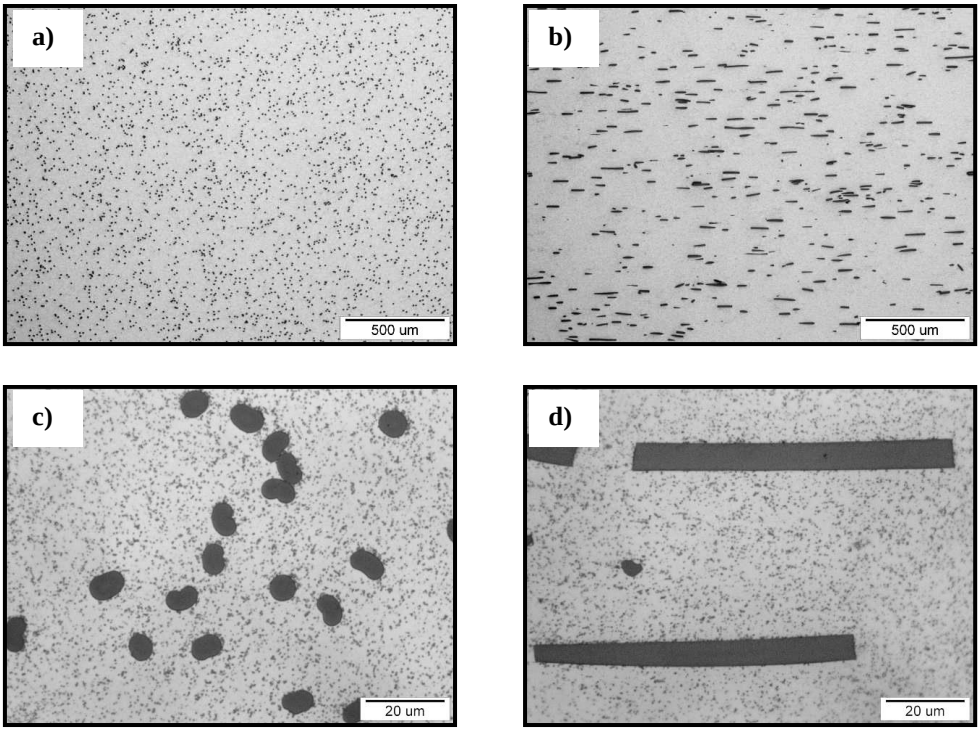
hustota [g.cm^{-3}]	priemerná dĺžka [µm]	priemer [µm]	pevnosť v ťahu [GPa]	modul pružnosti [GPa]	ťažnosť [%]
1,8	150	7	3	200	1,5

Mikroštruktúra predmetného kompozitu bola dokumentovaná svetelným mikroskopom na metalografických výbrusoch odobratých v smere lisovania v stave leštenom a po leptaní v leptadle Weck. Mechanické vlastnosti boli stanovené skúškou ťahom na vzorkách kruhového prierezu (L_0 = 8 mm, d_0 = 4 mm), pri rýchlosti deformácie 1 mm.min^{-1}. Hodnotenými charakteristikami boli technická medza klzu ($R_{p0,2}$), medza pevnosti (R_m), ťažnosť (A_2) a kontrakcia (Z).

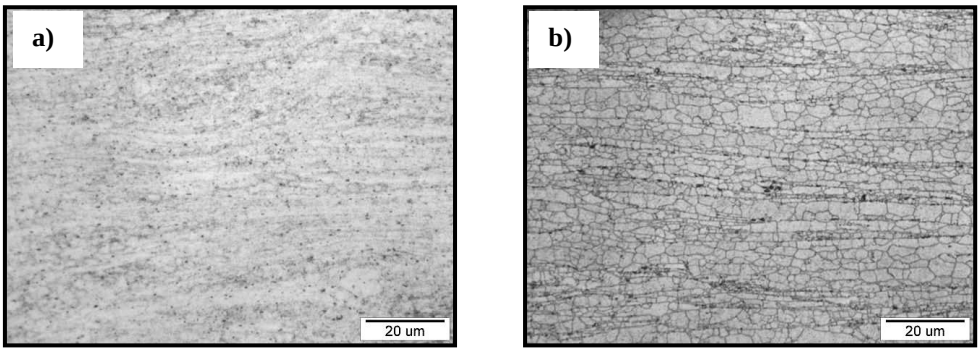
VÝSLEDKY EXPERIMENTOV A ICH DISKUSIA

Mikroštruktúra kompozitného materiálu po prietlačnom lisovaní je dokumentovaná na obr. 1. Možno pozorovať, že uhlíkové vlákna sú v matrici relatívne homogénne distribuované a usporiadané v smere lisovania. Detail mikroštruktúry (obr.1c-d) poukazuje na množstvo jemných častíc vyskytujúcich sa v matrici kompozitného materiálu. Ide pravdepodobne o častice spevňujúcej fázy Mg_2Si, častíc silicidov typu $Al_x(Fe, Mn)_ySi_z$, príp. oxidov vytvorených pri oxidácii povrchu častíc prášku matrice pri zvýšených teplotách pri jeho výrobe a spracovaní. Na rozhraní medzi spevňujúcimi vláknami a matricou nie sú prítomné defekty, čo naznačuje, že je zabezpečený dostatočný kontakt medzi vláknami a matricou zabezpečujúci prenos zaťaženia na vlákna pri namáhaní kompozitu. Je teda zrejmé, že počas výroby kompozitu prietlačným lisovaním a jeho tepelného spracovania nedošlo k tvorbe pórov ani iných typov defektov v štruktúre kompozitu. Avšak skrátenie priemernej dĺžky vlákien z pôvodnej dĺžky (150 µm) na 50 µm v stave po lisovaní naznačuje, že pri lisovaní dochádza k ich fragmentácii z dôvodu pôsobenia značných ťahových napätí v mieste zmeny prierezu polotovaru pri lisovaní (zoštíhlovací pomer 25:1). Detail mikroštruktúry matrice poukazuje, že častice a útvary tuhého roztoku tvoriace matricu sú deformované a usmernené v smere lisovania bez výrazne zviditeľnenia hraníc zŕn tuhého roztoku po naleptaní (obr. 2a). V mikroštruktúre boli viditeľné náznaky hraníc jemných zŕn tuhého roztoku. Hoci teplota rozpúšťacieho žíhania bola relatívne vysoká (550 °C), neovplyvnila morfológiu vlákien, nespôsobila nárast veľkosti nerozpustných častíc, ani zmenu ich usporiadania. Je však pravdepodobné, že došlo k rozpusteniu častíc Mg_2Si a rekryštalizácii a formovaniu rovnoosých zŕn tuhého roztoku matrice. Mikroštruktúra matrice bola veľmi jemnozrnná, pričom priemerná veľkosť zŕn bola 2,5 µm (obr. 2b).

Skúška jednoosovým ťahom preukázala, že kompozitný materiál spevnený uhlíkovými vláknami po prietlačnom lisovaní dosahoval pomerne nízke hodnoty technickej medze klzu ($Rp_{0,2}$ = 134 MPa) a medze pevnosti (Rm = 198 MPa). Aplikácia tepelného spracovania viedla k značnému nárastu pevnostných vlastností, a to technickej medze klzu $Rp_{0,2}$ o 183 %, na hodnotu 380 MPa a medze pevnosti Rm o 109 %, na hodnotu 414 MPa. Počas rozpúšťacieho žíhania pri teplote 550 °C dochádza ku kompletnému rozpusteniu častíc typu Mg_2Si v matrici kompozitu. Počas následného umelého starnutia dochádza k tvorbe pravdepodobne prevažne koherentných častíc spevňujúcej fázy β´´, ktoré spôsobujú nárast pevnostných vlastností predmetného materiálu. Naopak, vyvolané spevnenie kompozitu viedlo k poklesu jeho plasticity. Ťažnosť A_2 poklesla z hodnoty 26,2 % na hodnotu 13,8 % a kontrakcia Z z hodnoty 17 % na hodnotu 14,3 %.



Obr. 1 *Mikroštruktúra kompozitného materiálu po prietlačnom lisovaní; (a) priečny smer (b) pozdĺžny smer (c) detail v priečnom smere (d) detail v pozdĺžnom smere*

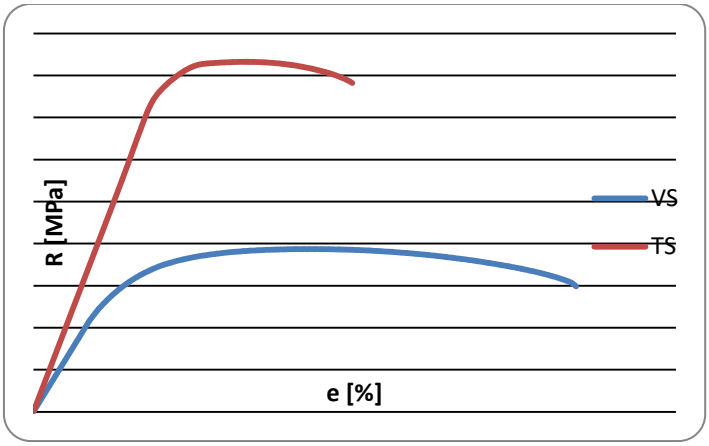


Obr. 2 *Detail matrice kompozitného materiálu; (a) východzí stav (b) tepelne spracovaný stav*

Jednotlivé hodnoty mechanických vlastností kompozitného materiálu v stavoch po prietlačnom lisovaní a po tepelnom spracovaní sú uvedené v tab. 3. Priebeh kriviek napätie – deformácia dokumentuje obr. 3. Z priebehu kriviek je viditeľný nárast pevnostných charakteristík a pokles ťažnosti kompozitu vyvolaný tepelným spracovaním lisovaného stavu. Je možné predpokladať aj zvýšenie modulu pružnosti v ťahu E.

Tab. 3 Základné mechanické vlastnosti uhlíkového vláknového kompozitu s matricou EN AW 6082

stav	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]	Z [%]
lisovaný	134	198	26,2	17
tepelne spracovaný	380	414	13,8	14,3



Obr. 3 *Krivky napätie - deformácia uhlíkového vláknového kompozitu s matricou EN AW 6082*

ZÁVER

Z výsledkov mikroskopickej analýzy vyplýva, že prietlačné lisovanie polotovaru kompozitu spevneného uhlíkovými vláknami, ktorý bol pripravený miešaním prášku zliatiny EN AW 6082 a mletých vlákien a ich izostatickým lisovaním za tepla, bolo vhodnou metódou výroby tohto typu materiálu. Distribúcia spevňujúcej fázy - vlákien v matrici predmetného kompozitu bola homogénna a boli usporiadané v smere lisovania. Štruktúra zliatiny EN AW 6082, tvoriacej matricu, bola čiastočne rekryštalizovaná, jemnozrnná a usmernená v smere deformácie. Kompozitný materiál neobsahoval žiadne výrazné defekty, dokonca ani na rozhraní vlákno – matrica. To naznačuje kontakt medzi jednotlivými komponentmi materiálu a prenos zaťaženia z matrice na vlákna. Proces prietlačného lisovania však spôsobil fragmentáciu uhlíkových vlákien. Aplikované tepelné spracovanie viedlo k rekryštalizácii tuhého roztoku, ktorého výsledkom bolo formovanie veľmi jemných zŕn tuhého roztoku priemernej veľkosti 2,5 µm.

Pevnostné charakteristiky kompozitného materiálu boli po aplikácii tepelného spracovania v porovnaní s lisovaným stavom väčšie. Medze klzu narástla o 183 % a medza pevnosti o 109 %. Naopak, plastické vlastnosti sa znížili. Ťažnosť poklesla o 12,4 % a kontrakcia o 3,7 %. Tieto zmeny mechanických vlastností sú výsledkom pravdepodobne tvorby precipitátov fázy β ´´, ktoré vznikali pri umelom starnutí.

POĎAKOVANIE

Práca bola realizovaná v rámci finančnej podpory projektu č. 1/0812/16 podporeného Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaŠ SR (VEGA).

LITERATÚRA

[1] CÖCEN, Ü., ÖNEL, K.: Ductility and strength of extruded SiC/ aluminium-alloy composites. In Composites Science and Technology, 2002, vol. 62, no. 2, p. 275-282

[2] O´DONNELL, G., LOONEY, L.: Production of aluminium matrix composite components using conventional PM technology. In Materials Science and Engineering:A, 2001, vol. 303, no. 1-2, p. 292-301

[3] YANG, Q., LIU, J., LI, S., WANG, F., WU, T.:Fabrication and mechanical properties of Cu-coatedwoven carbon fibers reinforced aluminium alloy composite. In Materials & Design, 2014, vol. 57, p. 442-448

[4] UREÑA, A., RAMS, J., ESCALERA, M.D., SÁNCHEZ, M.:Effect of copper electroless coatings on the interaction between a molten Al-Si-Mg alloy and coated short carbon fibres. In Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, vol. 38, no. 8, p. 1947-1956

[5] REISO, O.: Extrusion of AlMgSi alloys. In Materials Forum, 2004, vol. 28, p. 32-46

[6] EN 573-3: 2009: Aluminium and aluminium alloys. Chemical composition and form of wrought products. Chemical composition and form of products. 2009

PRÍPRAVA A ŠTRUKTÚRA SMBCO MASÍVNEHO SUPRAVODIČA

PREPARATION AND STRUCTURE OF SmBCO BULK SUPERCONDUCTOR

Petra Hajdová, Pavel Diko
Ústav experimentálnej fyziky, SAV, Košice

ABSTRACT

High temperature superconductors are highly attractive materials with significant potential for high magnetic field industrial applications. However, it has been found that several problems have to be solved before their practical application can be made. $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Sm123) is a rare-earth barium-cuprate (REBCO) high-temperature superconductor, it is characterised by high sensitivity for Sm/Ba substitution during the solidification, what can be a serious obstacle for fabrication of SmBCO single grains with homogenous superconducting properties. We prepared Sm123 single grain bulk superconductor with 2 wt. % BaO_2 and 1 wt. % CeO_2 addition, fabricated via the top-seeded melt growth (TSMG) process in air with slow cooling time–temperature profile.

TEORETICKÝ ROZBOR

Supravodiče sú perspektívne materiály ponúkajúce riešenia v rôznych oblastiach elektroniky a elektrotechniky, pretože v porovnaní s kovovými vodičmi dokážu prenášať podstatne vyššie elektrické prúdy. Avšak táto ich vlastnosť sa prejaví len pri ochladení pod určitú kritickú teplotu (T_C), pri ktorej dochádza k vymiznutiu elektrického odporu. Rovnako zaujímavá vlastnosť supravodičov je ich diamagnetizmus, kedy dochádza k vytláčaniu magnetického poľa zo svojho objemu pod kritickými teplotami.

Poznáme už mnoho supravodivých zlúčenín, avšak iba niekoľko z nich má význam z hľadiska praktického použitia. Hlavné nároky sú kladené na výrobné náklady a na udržanie pracovnej teploty v režime prevádzky supravodivého zariadenia, pretože práve teplota zabezpečuje požadované parametre supravodivého materiálu a s ňou spojené náklady na chladiace médium (tekutý dusík/tekuté hélium). Pri takto zvolenej teplote je rovnako rozhodujúcou charakteristikou supravodiča závislosť kritickej prúdovej hustoty od magnetického poľa, pretože so zvyšovaním magnetického poľa dochádza k poklesu schopnosti viesť elektrický prúd bez odporu.

Vysokoteplotné supravodiče typu $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (REBCO, RE123 pričom RE je prvok vzácnej zeminy alebo ytrium) sú supravodiče druhého druhu, čo znamená, že v pracovnom režime supravodivá fáza obsahuje nesupravodivé oblasti, ktoré slúžia ako efektívne centrá zachytávania magnetických tokočiar a zároveň ich teplota prechodu do supravodivého stavu je vyššia ako je teplota tekutého dusíka (77 K). Zatiaľ čo hranice zŕn a kryštálové defekty (napr.: vrstevné chyby, dislokácie) predstavujú dostatočne silné centrá pre uchytenie tokočiar v nízkoteplotných supravodičoch, aby sa pri vedení prúdu pod účinkom Lorentzovej sily nepohybovali, je pri vysokoteplotných supravodičoch nutné zaviesť efektívnejšie centrá kotvenia, tzv. pinning. Z toho vyplývajú dve požiadavky na technológiu výroby: odstránenie veľkouhlových hraníc zŕn a zavedenie efektívnych centier kotvenia magnetických tokočiar [1, 2].

Vyššie hodnoty T_C sú dosahované pri ľahkých prvkoch vzácnych zemín (LRE): Nd, Sm, Eu a Gd (tab. 1). Na druhej strane sa počas ich výroby vyžaduje znížený parciálny tlak kyslíka, aby sa zabránilo substitúcii bária prvkom vzácnych zemín, ktorá je hlavnou príčinou poklesu magnetických vlastností [3, 4].

Tab. 1 Kritické teploty prechodu REBCO supravodičov do supravodivého stavu [3]

REBaCuO	Y	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Yb
T_C [K]	92 vzduch	95 $\downarrow p_{O2}$	93,5 $\downarrow p_{O2}$	93 $\downarrow p_{O2}$	92,5 $\downarrow p_{O2}$	92 vzduch	92 vzduch	92 vzduch	92 vzduch

Substitúcia je umožnená veľmi blízkym atómovým priemerom medzi Ba a LRE v kryštáli. Aby sa predišlo nežiaducemu ovplyvneniu supravodivých vlastností substitúciou a zároveň, aby sa supravodiče

na báze LRE vyrábali v atmosfére vzduchu, začali sa do zloženia pridávať prekurzorové zlúčeniny bohaté na Ba (napr. BaO_2), ktoré potláčajú substitúciu bária vzácnou zeminou [4, 5].

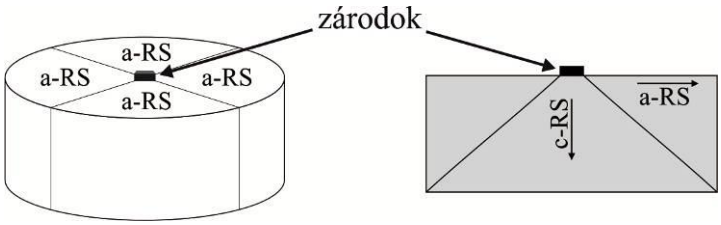
Na výrobu monokryštalických REBCO masívnych supravodičov bolo vyvinutých viacero metód. Najbežnejšia metóda je založená na epitaxiálnom raste monokryštálu zo zárodku, tzv. TSMG (Top Seeded Melt Growth) metóda, pri ktorej kryštál RE123 rastie v homogénnom teplotnom poli a hnacou silou rastu kryštálu je podchladenie taveniny pod peritektickú teplotu (T_{per}). Táto teplota sa mení pre rôzne REBCO supravodiče v intervale teplôt od 900 – 1090 °C (tab. 2).

Tab. 2 Peritektické teploty rozkladu rôznych RE123 fáz [5]

RE123	Y	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Yb
T_{per} [°C]	1020	1090	1070	1050	1047	1010	990	980	900

Kryštál rastie zo zmesi taveniny a RE_2BaCuO_5 (RE211) častíc. Nesupravodivé častice RE211 fázy sprostredkovávajú pinning magnetických tokočiar v REBCO masívnom supravodiči a majú výrazný vplyv na ich mikroštruktúru. Preto je dôležité kontrolovať ich veľkosť a distribúciu. Práve prídavkom CeO_2 je potlačovaný rast 211 častíc a súbežne zabraňuje vytekaniu taveniny počas rastu kryštálu. Pri TSMG metóde sa ako zárodok používa malý monokryštál s mriežkovými parametrami podobnými požadovanému výslednému monokryštálu RE123. Zárodok je umiestnený na hornom povrchu pelety a pri spekaní zabezpečuje nukleačné miesto pre homogénny rast zrna monokryštálu.

Mikroštruktúra REBCO supravodičov je výrazne ovplyvnená rastom RE123 monokryštálu v rastových sektoroch (RS). Tie sú od seba oddelené hranicami rastových sektorov (HRS), ktoré predstavujú trajektóriu rohov kryštálu počas rastu. Koncentrácia častíc RE211 fázy v RS je nehomogénna z dôvodu tlačenia týchto častíc kryštalizačným frontom. Od istého kritického rozmeru častica nie je tlačená frontom a namiesto toho je pohltená rastúcim kryštálom. REBCO supravodiče pripravené TSMG metódou pozostávajú z piatich rastových sektorov, a to zo štyroch a-RS a jedného c-RS (obr. 1) [2, 6].



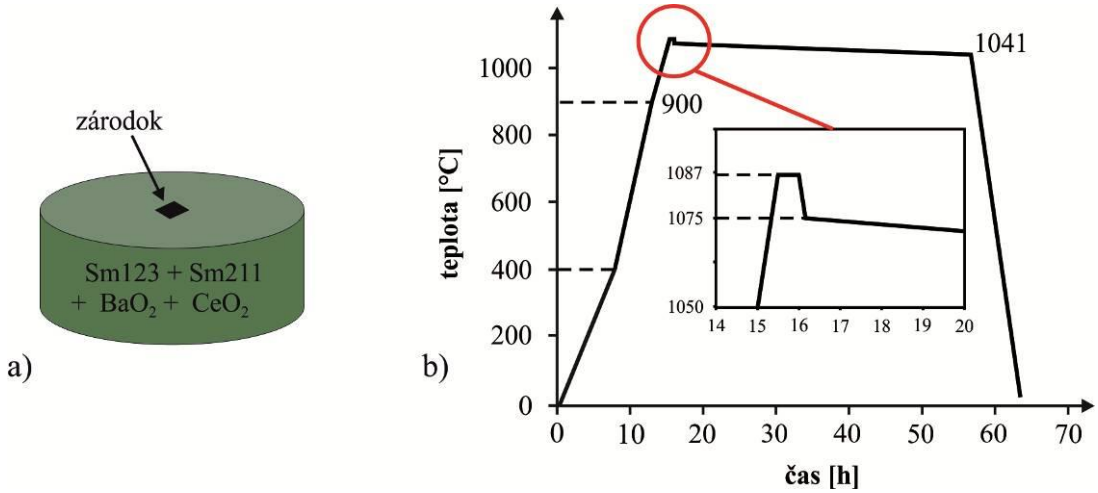
Obr. 1 Ilustračné obrázky rastových sektorov v REBCO supravodičoch [2]

Štruktúra $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ sa mení v závislosti od obsahu kyslíka. Ak sa δ blíži k jednotke, štruktúra fázy RE123 má tetragonálnu štruktúru, ktorá je nesupravodivá. Pri δ menšom ako 0,5 je štruktúra supravodivá, ortorombická. Tento prechod je spôsobený ortorombickou deformáciou mriežky z dôvodu nesymetrického usporadúvania sa atómov kyslíka. Pre dosiahnutie vysokej T_C je nutné, aby δ bolo redukované na hodnotu blízkej nule a to prostredníctvom žíhania supravodiča v kyslíku [2].

PRÍPRAVA A METODIKY EXPERIMENTOV

Pre prípravu vzoriek boli použité komerčné prášky Sm123, Sm211, BaO_2 a CeO_2 o nominálnom zložení: 75 hm. % Sm123 [30 μm] + 25 hm. % Sm211 [5-12 μm] + 2 hm. % BaO_2 [čistota 95 %] + 1 hm. % CeO_2 [čistota 99,9 %]. V prvom kroku bol prášok Sm211 zjemnený v planetárnom mlyne Planetary Mono Mill "pulversette 6" pomocou ZrO_2 guľôčok za pridania etanolu. Rozomletý prášok bol vysušený a presitovaný. Odvážené prášky boli zmiešané a mleté pomocou trecieho mlyna Fritzschanalysette 3 so ZrO_2 mlecou komôrkou i mlecím tŕňom po dobu 20 minút. Následne bola jednoosím tlakom, na ručnom hydraulickom lise pri použitom tlaku 6 MPa, z pripraveného prekurzoru vylisovaná 10 gramová peleta o priemere 20 mm. Zlisovaná peleta uložená na ZrO_2 podložke bola spolu s tenkovrstvovým zárod-

kom typu Nb123 (obr. 2a) podrobená tepelnému spracovaniu v komorovej peci L06V od firmy LAC s voleným časovo-teplotným režimom vykresleným na obr. 2b.



Obr. 2a) ilustračný obrázok pelety so zárodkom; b) schéma teplotného režimu pre rast SmBCO supravodiča TSMG metódou

Rastový proces pozostáva z ohrevu vzorky do teploty 1087 °C s výdržou 30 minút, podchladenia na teplotu 1075 °C rýchlosťou 75 °C/h, pomalým ochladzovaním s rýchlosťou 0,5 °C/h a pozvoľným ochladzovaním v peci. Následne bola vzorka podrobená oxidačnému žíhaniu v rúrovej peci LAC v prúde čistého kyslíka pri teplote 360 °C po dobu 10 dní.

Polovica pripravenej monokryštalickej vzorky rozdelenej paralelne s (101) rovinou bola zalisovaná do hmoty polyfast. Povrch zalisovanej vzorky bol brúsený a leštený pomocou automatického zariadenia AutoMet250. Pri brúsení za mokra bol použitý SiC brúsny papier rôznej zrnitosti a pri leštení bola použitá diamantová suspenzia rôznej veľkosti od 9 do ¼ µm.

Mikroštruktúra vzorky bola študovaná pomocou optického polarizačného mikroskopu Nikon, model ECLIPSE LV100POL v polarizovanom svetle.

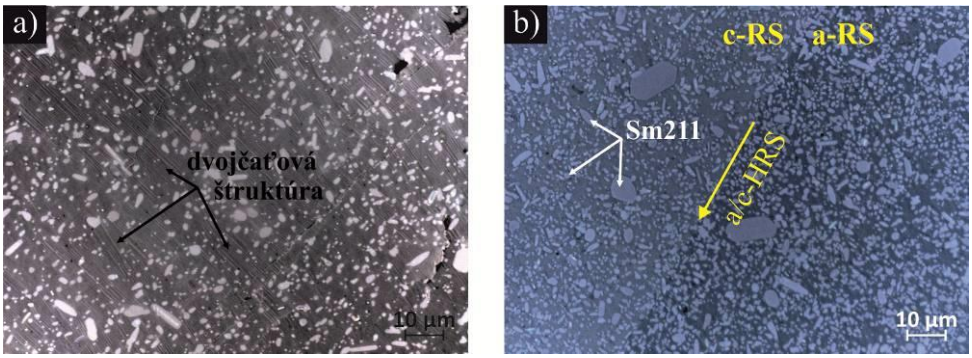
DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na obr. 3a je zdokumentovaná makroštruktúra povrchu vzorky. Označená lokalita zodpovedá kryštálu, rast ktorého bol spôsobený parazitným zárodkom. Mikroštruktúra prierezu vzorky je zobrazená na obr. 3b. Pre SmBCO supravodiče pripravené TSMG metódou sú charakteristické póry ako aj trhliny. Zdrojom pórovitosti masívnych monokryštalických supravodičov sú plyny prítomné v natavenej vzorke vo forme bublín. Je to najmä kyslík, ktorý sa vytvára pri peritektickom rozklade Sm123. K tvorbe bublín v natavenej vzorke prispieva aj vzduch prítomný vo vzorke zlisovaného prášku.

Obr. 3 a) makroštruktúra povrchu pripravenej vzorky b) mikroštruktúra prierezu vzorky

Hmotnosť vzorky bola zaznamenávaná pred a po tepelnom spracovaní, a rovnako aj po jej oxidácií. Peleta o 10 gramoch po spekaní vážila 8,6 g, čo predstavuje pokles hmotnosti o 14 %. Strata hmotnosti je zapríčinená vytečením taveniny v procese spekania. Hmotnosť vzorky sa po oxidácii zvýšila na 8,68 g a teda došlo k nárastu hmotnosti o 0,93 % prostredníctvom difúzie kyslíka do kryštalickej mriežky.

Mikroštruktúra vzorky po oxidácii je zdokumentovaná na obr. 4 a-b). Vhodnou orientáciou Sm123 kryštálu a vektoru polarizovaného svetla sa zviditeľnili častice Sm211 fázy ako aj dvojčaťová štruktúra typická pre ortorombickú Sm123 fázu (obr. 4 a). Na obr. 4 b) sú zvýraznené rastové sektory a hranica a/c-RS. Nakoľko je tlačenie Sm211 častíc kryštalizačným frontom intenzívnejšie v c-RS, je v a-RS zreteľne viditeľná vyššia koncentrácia menších častíc Sm211.



Obr. 4 Mikroštruktúra vzorky po oxidácii so zvýraznenou a) dvojčaťovou štruktúrou b) rastovými sektormi a a/c-hranicou rastového sektoru

ZÁVER

Bol pripravený SmBCO masívny monokryštalický supravodič s prídavkom BaO_2 a CeO_2. Polarizačnou mikroskopiou boli zviditeľnené častice Sm211 sekundárnej fázy a dvojčaťová štruktúra. Vzorka vykazuje vysokú prítomnosť pórov a zároveň aj značný podiel trhlín, čo sa v konečnom dôsledku prejavuje zvýšenou krehkosťou vzorky. V ďalšom experimentálnom programe sa zameriame na prípravu SmBCO a GdBCO supravodičov s prídavkom striebra, ktoré v podobe húževnatých častíc znižujú krehkosť tým, že bránia šíreniu trhlín.

LITERATÚRA

[1] KRABBES, G. et al.: High Temperature Superconductor Bulk Materialsw: Fundamentals - Processing - Properties Control - Appliacation Aspects. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006, 311 Pages. ISBN-10: 3-527-40383-3

[2] DIKO, P.: Microstructure of melt-grown $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconductors. In: Microstructural Studies of High T_C Superconductors and More on Quaternary Borocarbides (Studies of high temperature superconductors). Nova Science Publishers, 1999, 287 Pages. ISBN 1-56072-685-7

[3] CARDWELL, D. A. et al.: Processing and properties of single grain (RE)-Ba-Cu-O bulk superconductors. In: Physica C: Superconductivity and its Applications, Volumes 445-448, October 2006, Pages 1-7

[4] SHI, Y. et al.: Improving the superconducting properties of single grain Sm–Ba–Cu–O bulk superconductors fabricated in air by increased control of Sm/Ba substitution effects. In: Superconductor Science and Technology, Volume 26, Number 9, September 2013, 095012, Pages 7

[5] MURAKAMI, M. et al.: Melt-processed light rare earth element-Ba-Cu-O. In: Superconductor Science and Technology, Volume 9, Number 12, December 1996, Pages 1015-1032

[6] ZHAO, W. et al.: Comparison of the effects of platinum and CeO_2 on the properties of single grain, Sm–Ba–Cu–O bulk superconductors. In: Superconductor Science and Technology, Volume 29, Number 12, September 2016, 125002, Pages 11

MOŽNOSTI ELIMINÁCIE VÝRONKOV NA ODLIATKOCH

POSSIBILITIES OF VEINING ELIMINATION ON CASTS

Martina Hrubovčáková, Iveta Vasková
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Ústav metalurgie

ABSTRACT

The quality of castings produced is a decisive factor in their further use. In the manufacturing sector, the production of castings with no foundry defects is very difficult. The essence of this dissertation thesis is a mistaken mistake with the name vein/veining on the castings. It should be remembered that, with regard to prosecutions, we need to look at a complex view from multiple angles. This means that we always have to deal with multiple influential factors at the same time. Otherwise, it is possible to remove the outbursts from the surface of the casting, but other errors may occur, such as baking, bumps, bumps, and the like.

ÚVOD

Charakteristickou chybou odliatkov zo zliatin železa, ktorá sprevádza používanie Cold box-amínových jadier, sú výronky. Existuje mnoho faktorov, ktoré vplývajú na povrch odliatkov a tým aj na vznik výronkov. V posledných rokoch sa na trhu objavili produkty – aditíva, ktoré majú zabrániť vzniku výronkov na odliatkoch. Odliatky by s použitím týchto produktov mali mať hladký povrch, bez výronkov a ďalších zlievarenských chýb. Tieto produkty majú svoje nezastupiteľné miesto na zlievarenskom trhu, pretože často krát je potrebné eliminovať výronky na odliatkoch, ktoré nie je možné očistiť a teda vzniknuté výronky nemožno na týchto odliatkoch odstrániť. Prevažne sa jedná o odliatky pre automobilový priemysel, príp. odliatky pre železničný priemysel, a v prípade použitia nekvalitného odliatku v týchto odvetviach môžeme hovoriť o hazarde s ľudským životom. Preto je nutné venovať pozornosť výskytu výronkov na odliatkoch a eliminovať ich aj s použitím spomínaných aditív, no nesmieme zabúdať aj na mnoho ďalších faktorov, ktoré vznik tejto zlievarenskej chyby podporujú.

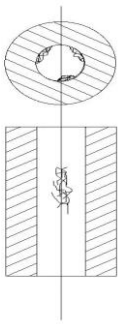
TECHNOLÓGIA COLD-BOX AMÍN

Metóda Cold–Box-Amín (CBA) umožňuje rýchlu strojovú výrobu jadier až do stredných veľkostí. Okrem toho, najviac poskytuje táto rýchla, hospodárna a automatická výroba výborné možnosti pre výrobu on-line. Jadrá je možné ihneď po vyrobení vkladať do kokilových alebo pieskových foriem a odlievať ich. Tento rýchly tok výroby je však možný len za predpokladu, že pri natieraní jadier vodným náterom sa okamžite usušia v peci. Výroba jadier môže prebiehať metódou CBA dvakrát rýchlejšie, ako je tomu pri výrobe metódou Croning [1,2].

Na výrobu jadier sú v dnešnej dobe kladené čoraz väčšie požiadavky. Cieľom je vyrábať čoraz zložitejšie jadrá za čo najkratší čas. Preto sa vo veľkej miere v poslednom desaťročí rozšírili vstreľovacie stroje,

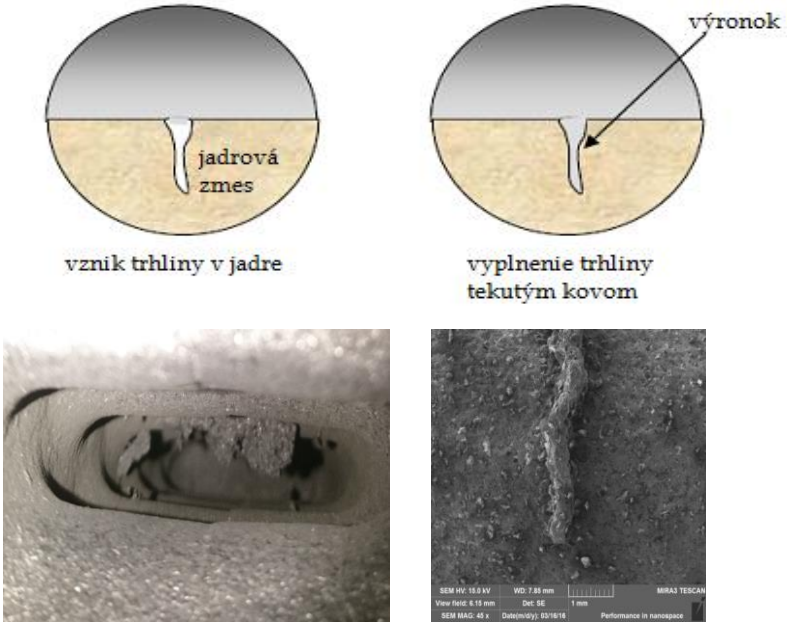
VÝRONKY A ICH VPLYV NA KVALITU ODLIATKOV

Podľa normy STN 42 1240 výronky *(Obr. 1.)* charakterizujeme ako rebrovité, alebo žilkovité sieťovie výrastkov na povrchu odliatku, ktoré vznikajú tým, že kov zateká do trhliniek, tvoriacich sa z dilatácie formovacieho materiálu. Vyskytujú sa predovšetkým na valcovitých plochách a zaoblených hranách jadier (formy) [1,3,4,5].



Obr.1 Schéma výronku

K najpoužívanejším prostriedkom k zamedzeniu vzniku výronkov patria oxidy železa a to v práškovom, aj zrnitom stave. Ich účinok je vysvetľovaný zvyšovaním tepelnej vodivosti zmesi, vznikom nízkotaviacich kremičitanov (fayalit) a pod. Oxidy medzi zrnami zvyšujú pevnosť zmesi, i keď živica dávno vyhorela. S jemnosťou oxidov železa rastie ich účinnosť, ale výrazne sa znižujú pevnostné charakteristiky vytvrdenej zmesi [6]. Výronky sa prejavia ako žilkovité výrastky na odliatku – *Obr.2*. Stane sa tak v dôsledku vytvorenia trhliny v pieskovom jadre alebo formy, do ktorej preniká tekutý kov. Po stuhnutí odliatku sú výronky na povrchu odliatku viditeľné [6,7,8].

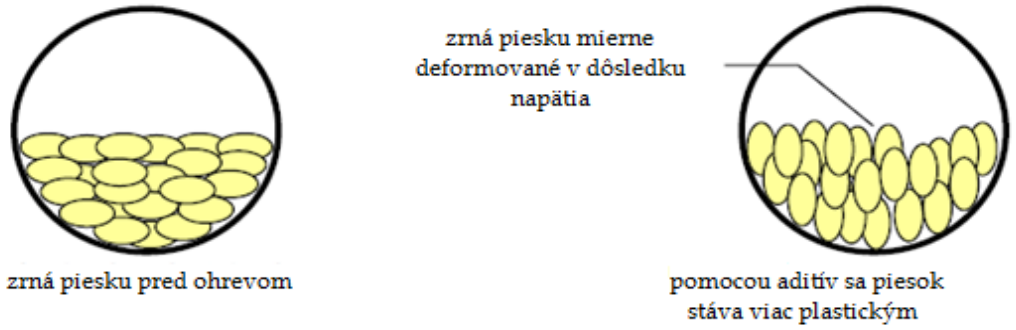


Obr. 2 Samostatné výronky

Samostatné výronky (Obr.2) majú žilkovitý tvar, vznikajú izolovane, alebo tvoria sieťovie na povrchu odliatku. Sú situované na valcových povrchoch a vpadlých častiach jadier do odliatku, kde dochádza k miestnej tepelnej expozícii. Dajú sa ľahko oddeliť od povrchu [1,9].

Počas štúdia tejto problematiky bolo vykonaných množstvo experimentov, kde bolo zohľadnených množstvo faktorov, ktoré môžu ovplyvniť povrch odliatkov a tým eliminovať vznik výronkov.

Najčastejší a najlepší spôsob pre tento účel je používanie aditív. Je už dlho známe, že zavedením železa v piesku vedie k zníženiu bodu topenia piesku. Je potrebné mať na pamäti, že piesok nemá zreteľný bod tavenia. Tento materiál spôsobí, že piesok sa stane mäkkým a pružným – *Obr.3,* to spôsobí že piesok sa svojimi vlastnosťami bude podobať plastickým vlastnostiam a to následne umožní väčšiu adsorbciu namáhania [10,11].

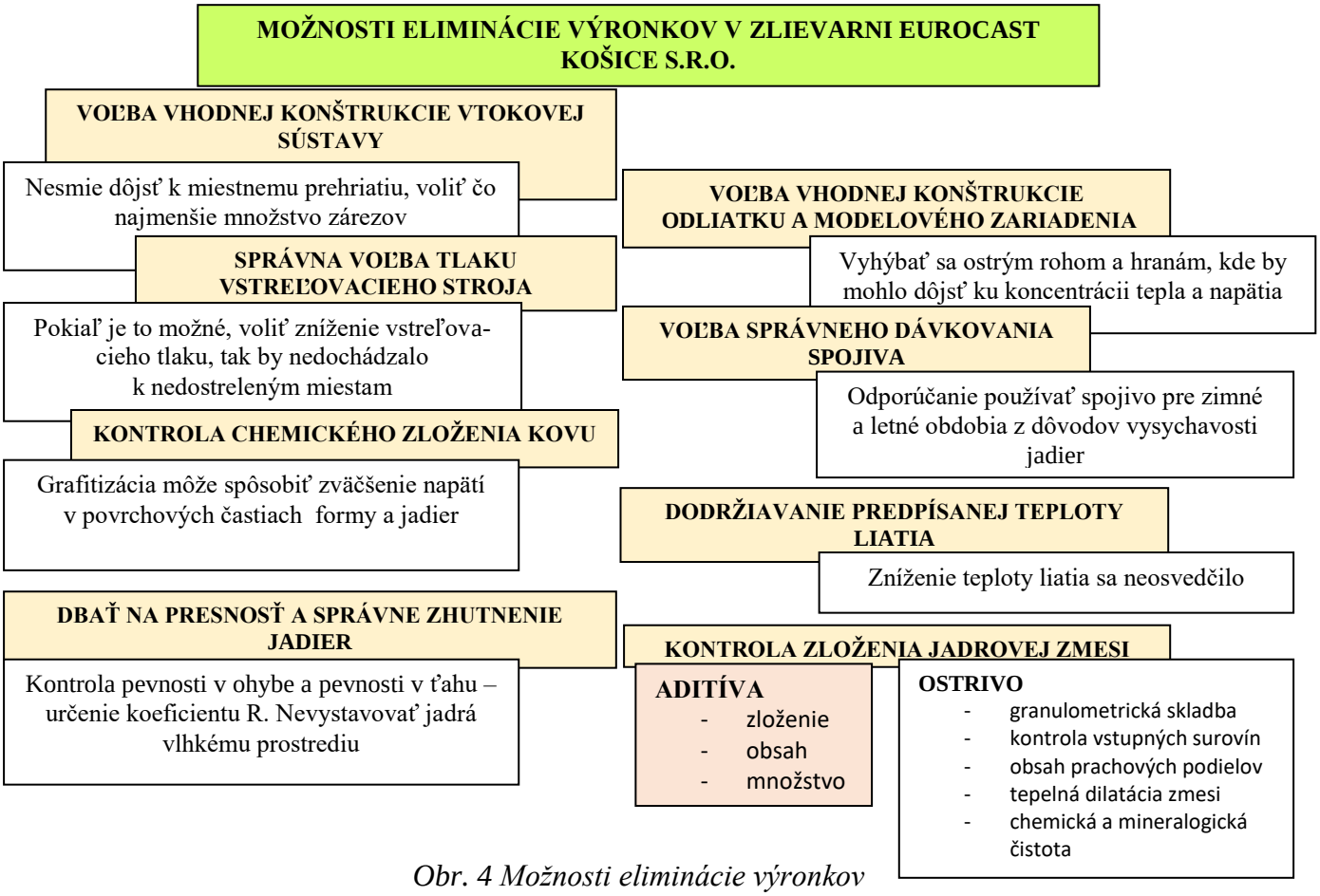


Obr.3 Pôsobenie aditív

Aditíva – znižujú teplotu, pri ktorej SiO_2 začína mäknúť a vytvárajú taveninu na povrchu zŕn, zvyšujú reaktivitu a znižujú teplotu prechodu na tridimit a cristobalit. Tieto prechody podporujú zvýšenie objemu podpovrchového napätia piesku a znižujú napätie pre vznik výronkov na povrchu jadra alebo formy. Tieto toky môžu tiež viesť k spekaniu piesku pri vysokých teplotách, účinne zvyšuje ich odolnosť voči ťahovým poruchám, ako je ukázané, že zvyšujú viskozitu viazaných pieskov [11].

Bolo preukázané, že všetok dostupný kyslík v dutine formy je pohltený krátko po naplnení tekutým kovom. V neprítomnosti kyslíka, sa organické látky rozkladajú pomocou predovšetkým uhlíka, ktorý sa viaže na povrchu pieskových zŕn zvyšujúce viskozitu a pevnosť v ťahu na povrchu piesku. Toto zvýšenie pevnosti v ťahu odoláva namáhaniu a znižuje výskyt výronkov [12].

V rámci štúdie tejto problematiky boli zohľadnené viaceré faktory, ktoré ovplyvňujú vznik výronkov. Na nasledujúcej schéme – *Obr. 4* sú zobrazené možnosti eliminácie výronkov v zlievarni Eurocast Košice s.r.o., kde boli vykonávané všetky experimenty.



Obr. 4 Možnosti eliminácie výronkov

ZÁVER

Výronky vznikajú primárne v dôsledku vytvoreného napätia z neplynulej tepelnej dilatácie kremenných ostrív. Je to neodškriepiteľný fakt, ktorý ale nezabráni zlievarňam používať kremenné ostrivo hlavne z dôvodu jeho dostupnosti a ekonomickej efektívnosti. Preto bolo nutné, hľadať ďalšie spôsoby ako eliminovať spomínané chyby na povrchu odliatkov, ktoré sa zvyčajne používajú pre automobilový priemysel príp. železničnú dopravu, kde hovoríme v prípade použitia nekvalitného odliatku o hazarde s ľudským životom.

Je nutné podotknúť, že odvetvie zlievarenstva je „krásne začarovaným“ kolobehom nie len surovín a teda čo platí v jednej zlievarni, to nemusí v druhej, príp. v tretej. V zlievarni Eurocast Košice s.r.o. sa pri eliminácii výronkov na povrchu odliatkov osvedčili nasledujúce operácie:

- Kontrolovať kvalitu vstupných surovín, ich chemickú a mineralogickú čistotu.
- Zvýšiť dávkovanie ostriva na 110 kg, čím dôjde k zvýšeniu pevnosti jadra.
- Používať náter na vyrobených jadrách, ktorý zabraňuje penetrácii tekutého kovu do formy a jadra.
- Používať kremenné ostrivo s granulometrickou skladbou, ktorá má vyššie podiely jemnejších častíc.
- Znížiť vstreľovací tlak stroja, čím nedôjde k takému zhutneniu jadier a zrná kremenného ostriva majú priestor pre svoju dilatáciu.
- Použitie nekremenných ostrív ostrív v jadrovej zmesi.

V neposlednom rade odporúčam používať aditíva v jadrovej zmesi, ktoré plnia svoj účel, no pri dodávaní aditív v dnešnej podobe – bez potrebných informácií v technickom liste je predpoklad, že môžu nastať v kolobehu zlievarne pri dlhodobom používaní komplikácie.

LITERATÚRA

[1] LIPTÁK R.: Praktické overenie vplyvu rôznych druhov aditív na tvorbu výronkov z jadier vyrábaných metódou Cold-Box-Amín, diplomová práca 2005 Košice
[2] JELÍNEK, P: Slévárenské formovací směsi /Díl II./, VŠB, Ostrava, 1996
[3] TEGEL, M. Pojivové systémy – výroba jader. Prezentace ASK Chemicals, 2016.
[4] Firemné listy Ashland - Sudchemie
[5] SANDTEAM s.r.o. – Obecné informace o postupu Cold Box – firemní materiál 2002
[6] BOENISCH D. – LOTZ W. : Cold box – Superior Core Quality at Reduced Binder Level. Giesserei 71, 1984 No. 5 a No. 13/14, Giesserei 72,1985 No. 4 a No.5
[7] VASKOVÁ, I., HRUBOVČÁKOVÁ, M. :Possibilities of burrs elimination from cores produced with cold-box-amine technology / Iveta Vasková, Martina Hrubovčáková - 2015.In: News of science and education : Pedagogical sciences medicine construction and architecture technical sciences. No. 11 (35) (2015), p. 103-111. - ISSN 2312-2773
[8] ELBEL, T. a kol.: Vady odlitků ze slitin železa. 1. vyd., MATECS Brno, 1992.
[9] OTÁHAL,V.: Vady odlitků Atlas Vad Železné a neželezné slitiny Brno 2008
[10] OTÁHAL,V.: Tvárná litina-Monografie, CD Rom, MCFC/TEP, Brno, 2006;
[11] STRAKOŠOVÁ, P.: Doktorandská dizertační práce, VŠB Ostrava, 2005.
[12] KVAŠA, F.S. a kol.: Litejnoje proizvodstvo. 1997, č, 10, s. 17.67

CHEMICKÁ PREDÚPRAVA VYRADENÝCH DOSIEK PLOŠNÝCH SPOJOV ZA ÚČELOM HYDROMETALURGICKÉHO SPRACOVANIA

CHEMICAL PRE-TREATMENT OF WASTE PRINTED CIRCUIT BOARDS FOR HYDROMETALLURGICAL TERATMENT

Ján Jaščišák
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Ústav recyklačných technológií

ABSTRACT

Waste printed circuit boards represent interesting secondary raw material due to their material composition. The production of printed circuit boards is one of the fastest growing industrial sectors, but their recycling still faces a number of complications. The problems associated with their recycling arise from their composite nature. Waste PCBs are a material in which metals in metallic form and compounds are hidden between organic materials and ceramics. In hydrometallurgical processing, these composites need to be disrupted to release the accessibility of the leaching solution to the individual metals.

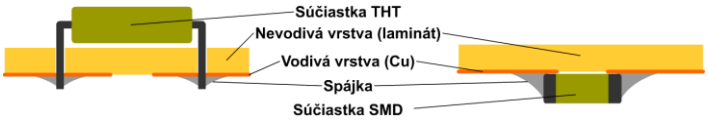
ÚVOD

Vyradené dosky plošných spojov (DPS) sú podľa smernice 2002/96/ES Európskeho parlamentu a Rady z 27. januára 2003 o odpade z elektrických a elektronických zariadení (OEEZ) [1] súčasťou, ktorá musí byť z elektrozariadenia odobratá a spracovaná samostatne. Len v Európskej únii sa ročne vyprodukuje 1.4 až 2.3 miliónov ton vyradených DPS [2]. Produkcia nových dosiek plošných spojov patrí k najrýchlejšie sa rozvíjajúcim sa priemyselným odvetviam pričom najväčším producentom je Čína. Z hľadiska recyklácie sa jedná o zaujímavý materiál hlavne kvôli jeho zloženiu a neustále sa zvyšujúcej produkcii. Spracovanie vyradených DPS je sprevádzané komplikáciami, ktoré vyplývajú z ich kompozitnej povahy a heterogenity zloženia. Heterogenita zastúpenia kovov vo vyradených DPS je zhrnutá v Tab. 1 porovnaním analýz viacerých autorov.

*Tab. **1** Porovnanie zastúpenia kovov vo vyradených DPS podľa rôznych autorov*

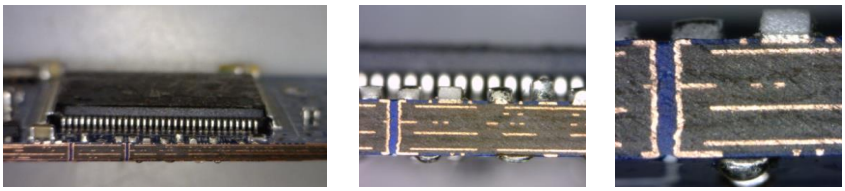
Kov	**Obsah kovu (hm. %)**						
	Havlik 2014 [3]	Yang 2011 [4]	Park 2009 [5]	Morf 2006 [6]	Oguchi 2012 [7]	Hadi 2014 [8]	**Priemer**
Cu	10.32	25.30	16	17	20	27	19.27
Sn	1.44	0.330	3	2.7	1.8	3	2.045
Pb	0.64	0.136	2	0.8	2.3	3	1.48
Fe	16.84	0.153	5	6.7	1.3	2	5.33
Zn	1.63	-	1	1.9	0.27	0.5	1.06
Al	5.8	-	5	2.7	1.8	1	3.26
Ag	0.01	0.001	0.1	-	0.057	0.04	0.042
Pd	-	0.004	0.01	-	0.015	-	0.009
Au	0.003	0.011	0.03	-	0.024	0.1	0.033

Kompozitná povaha materiálu vyplýva z jeho funkcie. Doska plošných spojov predstavuje pevne spojený celok, v ktorom sú vodivými cestami prepojené jednotlivé elektronické komponenty. Elektronické komponenty predstavujú tiež kompozitné materiály, ktoré v sebe ukrývajú čisté kovy, ich zlúčeniny a keramiku. Existujú dva hlavné typy elektronických komponentov – povrchovo osadené (SMD) a osadené cez dieru (THT). Na Obr. 1 je znázornený prierez doskou plošných spojov s osadenými súčiastkami.



*Obr. **1** Prierez vyradenou DPS osadenou dvoma typmi komponentov*

Samotná doska, na ktorej sú súčiastky osadené je tvorená nevodivou nosnou vrstvou a vodivými medenými cestami. Nevodivá vrstva je najčastejšie tvorená epoxidom vystuženým sklenými vláknami tzv. typ FR-4. Počet vodivých vrstiev môže byť od 1 do 48. Na Obr. 2 je znázornený prierez viacvrstvovou DPS.



20x 100x 200x

Obr. 2 Prierez viacvrstvovou DPS

SPRACOVANIE VYRADENÝCH DPS

Vyradené DPS je možné spracovať pyrometalurgicky, hydrometalurgicky alebo kombinovaným spôsobom. Hydrometalurgia má výhodu v selektivite a nízkej produkcii emisií. Pri lúhovaní vyradených dosiek plošných spojov však vzniká problém nedostatočného prístupu lúhovacieho média ku kovom ukrytým v jednotlivých vrstvách organických materiálov, sklených vlákien a keramiky. Aby bolo lúhovanie úspešné je nutné vykonať dôležitý krok predúpravy materiálu. Hydrometalurgickým spracovaním vyradených DPS sa zaoberalo množstvo autorov, ktorý používali rôzne metódy predúpravy. Medzi najčastejšie patria drvenie, mletie, strihanie, elektrostatická a magnetická separácia, gravitačné rozdružovanie, superkritická vodná oxidácia a tepelné metódy ako spaľovanie a pyrolýza [9-14].

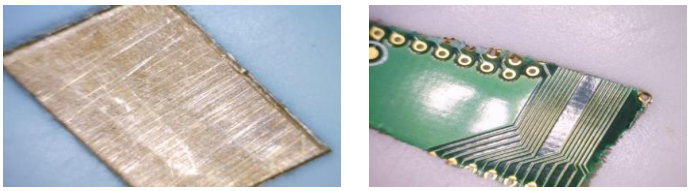
Po predúprave nasleduje krok lúhovania pri ktorom autori využívali najčastejšie vodné roztoky anorganických kyselín a zásad napr. HCl, HNO_3, NaOH, $(NH_4)_2S_2O_8$ a H_2SO_4 s prídavkom oxidačných činidiel ako H_2O_2 a O_2 [9-14]. Je preto vhodné uvažovať o týchto činidlách v kroku predúpravy alebo skúmať vplyv týchto bežne používaných činidiel na materiál priamo pri lúhovaní.

MATERIÁL A POUŽITÉ METÓDY

Sledovaný bol vplyv vybraných činidiel na štruktúru DPS. Použitým materiálom boli neosadené dosky s nevyleptanými cestami. Tento materiál bol zvolený z dôvodu štruktúrnej podobnosti s vyradenými DPS, a taktiež kvôli nízkej kontaminácii systému inými materiálmi. Ďalším použitým typom bola tenká DPS, ktorá obsahovala súvislú vrstvu epoxidového laku, ktorý sa bežne využíva na povrchovú úpravu dosiek plošných spojov (Obr. 3). Na neosadenej doske bol pozorovaný vplyv činidiel na vnútorné vrstvy laminátovej dosky a na lakovanej doske bol pozorovaný vplyv na povrchový lak. Za činidlá boli zvolené roztoky, ktoré by sa mohli použiť v ďalších krokoch hydrometalurgického spracovania vyradených DPS.

Vplyv média na materiál dosiek bol sledovaný po 24 hodinách pôsobenia roztoku pri teplote okolia (21°C). Ďalej bol sledovaný vplyv ozónu na materiál DPS v ktorom bol materiál lúhovaný v roztoku kyseliny sírovej s prídavkom ozónom obohateného kyslíka. Tento experiment prebiehal pri iných podmienkach ako ostatné: 4M H_2SO_4; prítok kyslíka obohateného ozónom bol $200 l.h^{-1}$; koncentrácia O_3 bola $40 g.m^{-3}$ ($8 g.h^{-1}$ O_3). Experiment prebiehal pri teplote 21°C po dobu 210 min.

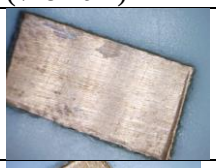
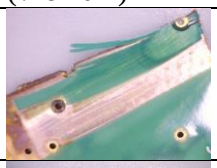
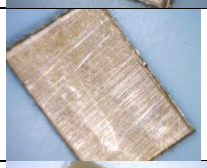
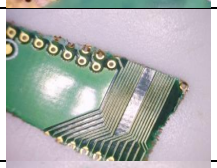
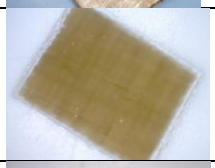
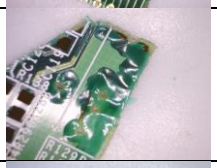
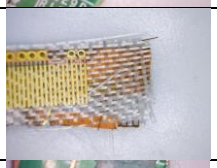
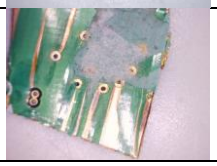
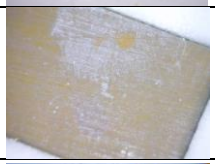
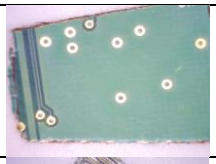
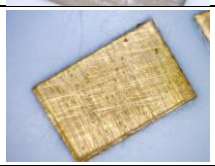
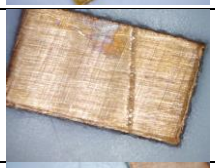
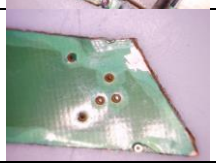
Výsledky pôsobenia médií na štruktúru dosiek boli vyhodnotené opticky pri 20 – 50-násobnom zväčšení. V Tab. 2 je zhrnutie vplyvu použitých médií na štruktúru DPS.



Obr. 3 Materiál použitý v experimentoch – neosadená doska (vľavo) a lakovaná doska (vpravo)

VÝSLEDKY A DISKUSIA

*Tab. **2** Výsledky experimentov*

Médium	Popis vplyvu na neosadenú dosku (vzorka 1)		Popis vplyvu na lakovanú dosku (vzorka 2)	
5M HCl		bez vplyvu		výrazné poškodenie lakovanej vrstvy
4M H_2SO_4		bez výrazného vplyvu		bez vplyvu
4M H_2SO_4 + H_2O_2		došlo k lúhovaniu Cu, však laminát ostal neporušený		Porušenie laku vplyvom odlúhovania Cu pod ním
konc. H_2SO_4		došlo k odlepeniu Cu vrstvy od nosnej dosky		Totálne odstránenie laku a aj nosnej dosky
1M HNO_3		bez vplyvu		výrazné poškodenie lakovanej vrstvy
Konc. HNO_3		veľmi výrazné poškodenie, oddelenie jednotlivých vrstiev laminátu		
2M NaOH		bez výrazného vplyvu na laminát		poškodenie laku naleptaním. Vrstva sa však neodlepila
35% H_2O_2		bez vplyvu		výrazné poškodenie a odlúpnutie vrstvy laku
1M $(NH_4)_2CO_3$		bez vplyvu		Slabé porušenie lakovanej vrstvy
4M H_2SO_4 + O_3		žiaden vplyv na laminát		Slabé porušenie laku vplyvom odlúhovania Cu

Z výsledkov je zrejmé, že najvýraznejší vplyv na sledovaný materiál majú koncentrované kyseliny – HNO_3 a H_2SO_4. Použitie týchto médií v procese je nevhodné hlavne z ekonomických a ekologických dôvodov. Pri sledovaní vplyvu médií na lak boli dobré výsledky zaznamenané použitím 5M HCl a 1M HNO_3, kde by v kombinácii s vhodne zvolenou metódou mechanickej úpravy došlo k úplnému odkrytiu

povrchovej medi a lakovaných súčiastok. Zaujímavý výsledok bol pozorovaný aj s použitím 35% H_2O_2, kde taktiež došlo k pomerne výraznému poškodeniu vrstvy laku. Účinok 2M NaOH nasvedčuje, že pri použití roztoku vyššej koncentrácie by mohlo dôjsť k dostatočnej deštrukcii lakovej vrstvy. Prídavok ozónu do roztoku 4M H_2SO_4 nemal výraznejší vplyv na laminát, či lak. Výsledky naznačujú, že povrchový lak DPS nepredstavuje výrazný problém a je možné ho dostatočne porušiť anorganickými médiami.

Horšie výsledky sa ukázali pri sledovaní vplyvu médií na vnútorné vrstvy laminátovej dosky. Táto sa ukázala ako dostatočne stabilná a odolná testovaným činidlám.

V ďalšej časti tohto výskumu by bolo vhodné sledovať vplyv iných činidiel na tento materiál a prípadne otestovať rôzne podmienky pôsobenia činidiel na materiál. V existujúcich výskumoch boli lepšie výsledky dosiahnuté chemickou predúpravou s použitím dimetylformamidu, dimetylacetamidu a dimetylsulfoxidu. Podobné výsledky boli dosiahnuté aj použitím metódy superkritickej vodnej oxidácie [15-17].

LITERATÚRA

[1] Smernica 2002/96/ES Európskeho parlamentu a Rady z 27. januára 2003o odpade z elektrických a elektronických zariadení (OEEZ)

[2] B. Gosh, M. K. Gosh, P. Parhi, P. S. Mukaherjee, B. K. Mishra, In: Journal of Cleaner Production, 2015

[3] T. Havlik, D. Orac, M. Petranikova, A. Miskufova, F. Kukurugya, Z. Takacova: Journal of Hazardous Materials, Vol. 183, 2010, 866-873

[4] H. Yang, J. Liu, J. Yang: Journal of Hazardous Materials, Vol. 187, 2011, p. 393 – 400

[5] Y. J. Park, D. J. Fray: Journal of Hazardous Materials, Vol. 164, Issues 2 – 3, 2009, p. 1152 – 1158

[6] L. S. Morf, J. Tremp, R. Gloor, F. Schuppisser, M. Stengele, R. Taverna: Waste Management, Vol. 27, 2007, p. 1306 – 1316

[7] M. Oguchi, H Sakanakura, A. Terazono: Science of the Total Environment, Vol. 463 – 464, 2013, p. 1124 – 1132

[8] P. Hadia, M. Xu, C. S. K. Lin, Ch. Hui, G. McKay: Journal of Hazardous Materials, Vol. 283, 2015, p. 234 – 243

[9] Ch. J. Oh, S. O. Lee, H. S. Yang, T. J. Ha, M. J. Kim, Selective Leaching of Valuable Metals from Waste Printed Circuit Boards, Air & Waste Management Association, 2003, 53, s. 897 – 902

[10] Y. Zhou, K. Qiu, A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards, Journal of Hazardous Materials 175 (2010), s. 823 – 828

[11] L. A. Castro, A. H. Martins, Recovery of tin and copper by recycling of printed circuit boards from obsolete computers, Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 26, No. 04, 2009, s. 649 – 657

[12] I. Masavetas, A. Moutsatsou, E. Nikolaou, S. Spanou, A. Zoikis – Karathanasis, E. A. Pavlatou, N. Spyrellis, Production of copper powder from printed circuit boards by electrodeposition, Global NEST Journal, Vol 11, No 2, 2009, s. 241 – 247,

[13] U. Jadhav, H. Hocheng, Hydrometallurgical Recovery of Metals from Large Printed Circuit Board Pieces, Scientific reports, 2015

[14] K. Liu, Z. Zhang, F.. Zhang, Direct extraction of palladium and silver from waste printed circuit boards powder by supercritical fluids oxidation-extraction process, Journal of Hazardous Materials, Vol. 318, 2016, 216-223

[15] H. R. Verma, K. K. Singh, T. R. Mankhand, Dissolution and separation of brominated epoxy resin of waste printed circuit boards by using di-methyl formamide, Journal of Cleaner Production, Volume 139, 15 December 2016, Pages 586-596

[16] H. R. Verma, K. K. Singh, T. R. Mankhand, Liberation of metal clads of waste printed circuit boards by removal of halogenated epoxy resin substrate using dimethylacetamide, Waste Management, Volume 60, 2017, s 652-659

[17] F. Xiu, Y.Qi, F. Zhang, Recovery of metals from waste printed circuit boards by supercritical water pre-treatment combined with acid leaching process, Waste Management, Volume 33, 2013, s. 1251-1257

ŠTATISTICKÁ REGULÁCIA PROCESOV S KRÁTKYM CYKLOM VÝROBY A MALÝMI ZMIEŠANÝMI DÁVKAMI

SHORT RUN SMALL BATCH MIXED PRODUCTION STATISTICAL PROCESS CONTROL

Darina Juhászová[1,2], Kristína Zgodavová[2]
[1]Rademaker Slovakia, s.r.o.
[2]Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Ústav materiálov

ABSTRACT

The purpose of this paper is to present a brief literary survey of the possibilities of applying specific control charts for short run production and small batch mixed production. Based on the application of Short Run Statistical Process Control (SR-SPC), it is possible to find out whether the monitored process is capable or not, or whether the process can be within tolerance limits after a new adjustment of the manufacturing equipment. And nevertheless, whether the impact of the time factor is significant or not. The original approach is, in addition to researching the possibilities of SR-SPC application, also in presenting the possibility of using other methods of statistical control, such as, for instance the less known approach of a systematic plan for the quantitative evaluation of factors affecting product quality SPAN (Systematic Procedure for Attaining Necessary Capability), adapted for short run and small batch mixed production.

ÚVOD

Konkurenčný tlak na trvalé zlepšovanie výkonnosti organizácií je v súčasnom, neustále meniacom sa okolí veľmi veľký. V podnikateľskom prostredí sa zvyšuje potreba všestrannosti a flexibility výroby vo vysoko efektívnych výrobných systémoch. Tieto systémy nepotrebujú mať zásoby, ale vyžadujú produkty, resp. ich komponenty dostávať a dodávať práve načas „just-in-time“ v štíhlych „Lean[1]“ organizáciách. Organizácie preto musia byť schopné vyrábať väčší sortiment produktov v menších dávkach a v krátkych výrobných cykloch. Výrobné systémy musia byť pružné, pripravené na prestavenia, zmeny a následné zmeny zmien.

Príležitosť pre výskum je v menej prebádanej a literárne zdokumentovanej oblasti, ktorá sa týka zamerania sa na procesy s krátkymi výrobnými cyklami „short run“ (SR) a malými zmiešanými dávkami. Jedná sa o takú výrobu, kde dĺžka trvania výroby vyžadovaného počtu kusov umožňuje na základe supermalých výberov uskutočniť vopred definovaný počet spätnoväzobných riadiacich zásahov do zlepšenia kvality produkcie. Potom aj implementácia štatistickej regulácie procesov „Statistical Process Control“ (SPC) sa musí zamerať na súvisiace procesy.

Rôzne produkty, ktoré sú generované jedným alebo viacerými podobnými procesmi, sa považujú za od-lišné entity. V dôsledku toho sa pri analýze kontrolného diagramu „control chart“ organizácie často zameriavajú na produkt a prehliadajú zdroje zmien procesu. Vzhľadom k tomu, že pri krátkych výrobných cykloch s malým počtom rovnakých produktov sa nedá získať dostatočné množstvo informácií pre SPC, je potrebné zamerať sa na spoločný prvok, proces.

Sledované procesy pri takejto výrobe trvajú príliš krátko nato, aby generovali dostatok údajov na použitie štandardných regulačných diagramov.

Na základe osvedčených postupov pre aplikáciu diagramov štatistickej regulácie procesov pre dlhé vý-robné cykly s jedinou charakteristikou výrobku je všeobecne odporúčané, aby sa zhromaždilo najmenej 25 podskupín údajov, a tieto údaje sa mohli použiť pre vytvorenie akéhosi základu pre regulačný diagram so štandardnými premennými [1].

[1] „Lean“ je označenie pre organizáciu, ktorá je schopná vyrábať produkty v krátkych cykloch so zameraním na neustále zlepšenie. Tento termín je historicky spojený s štíhlou výrobou a Six Sigma (alebo Lean Six Sigma) kvôli štíhlemu princípu, ktorý spoločnosť Toyota popularizovala v automobilovom priemysle a následne aj v elektronickom a softvérovom priemysle.

Na základe našich predchádzajúcich skúseností prezentovaných v [2], [3], [4] a literárneho prieskumu v publikáciách [5], [6], [7], [8] tento článok opisuje možnosti uplatňovania regulačných diagramov pre procesy s krátkym výrobným cyklom a malými zmiešanými dávkami, kde veľkosť sledovanej vzorky je často obmedzená na jednu.

Z uvedených zdrojov vyplýva, že je možné použiť SPC-SR ako nástroj pre zlepšovanie takýchto procesov a môže poslúžiť aj na pochopenie zdrojov variácií v procesoch, aby sa tieto variácie dali lepšie riadiť.

LITERÁRNY PRIESKUM

Výskum v tejto oblasti bol v minulosti zameraný hlavne na produkty a menej na procesy, čiže aj imple-mentácia SPC sa týkala najmä produktov. V literárnych zdrojoch a odbornej praxi sa do konca minulého storočia používali termíny „kusová výroba“ a „malosériová výroba“, ktoré boli charakterizované najmä počtom vyrobených kusov v dávke. Príkladom sú aj publikácie [7] v ktorom sa používa termín „one off and small batch production“ a [2] „kusová a malosériová výroba“.

V súčasnosti, keď sa stále viac a viac uplatňuje potreba možnosti modifikovania výroby podľa individu-álnych špecifikácií a preferencií zákazníka a paradigma štíhlej „Lean“ a agilnej výroby [9], organizácie sa musia zamerať na zlepšovanie procesov s krátkymi výrobnými cyklami a malými zmiešanými dávkami. Toto vedie k potrebe vhodnejšie charakterizovať takúto výrobu a to na základe doby trvania cyklu vzhľadom k určitému počtu kusov.

Podľa novej normy ISO 7870-8: 2017 pod pojmom „short run“ (SR) – krátke trvanie cyklu sa rozumie, že sa vyrobí iba niekoľko kusov a prechádza sa na iný kus alebo položku (charakteristiku). Myslí sa tým, že výrobný cyklus je veľmi krátky, opakovateľnosť dávky je nízka a v dávke je veľmi malý počet kusov.

Pojem zmiešaná dávka sa používa vtedy, keď v dávke sú rôzne produkty, ale na základe niektorých cha-rakteristík sa dajú spoločne skúmať.

Podľa [2] takáto špecifická výroba sa dá charakterizovať aj podľa dĺžky trvania výroby určitého počtu kusov malej série n, ktoré umožňujú na základe supermalých výberov uskutočniť k počet spätnoväzob-ných riadiacich zásahov vyjadrené vzorcom (1):

$$n = \frac{t_v}{t_z} \geq k \qquad (1)$$

t_v je doba trvania výroby
t_r – doba trvania kontroly supermalého výberu
k – minimálny počet efektívnych spätnoväzobných zásahov (2 až 10)

Veľkosť série môže mať potom veľké číslo k, ale podstatné je, že má umožniť toľko spätnoväzobných zásahov, koľko je v konkrétnom prípade hospodárne a uskutočniteľné na celej výrobnej sérii. Keď počet spätnoväzobných zásahov rastie, tak sa dá hovoriť o väčších sériách. V prípade, keď výroba prebieha veľmi rýchlo a kontrola s riadiacim zásahom trvá naopak dlho, nemusí podmienke (1) vyhovieť ani výroba veľmi veľkého počtu produktov.

Na základe podrobnejšieho prieskumu sa dá podľa [7], [10], [11], [3], [7], [12], [9], [1] sa za krátke výrobné cykly a malé zmiešané dávky dajú považovať napr. nasledovné situácie: (a) malé množstvo rovnakých produktov v dávke; (b) jeden proces výroby je realizovaný na rôznych výrobkoch; (c) viacero operátorov využíva rovnaké stroje, resp. zariadenia; (d) nedostatok dielov v jednom výrobnom procese na vytvorenie a zachovanie regulačných medzí procesu; (e) dostatok údajov sa nedá získať kvôli krátkemu cyklu výroby; (f) mnoho rôznych častí sa vyrába pre mnohých rôznych zákazníkov.

Pri krátkych výrobných cykloch a malých zmiešaných dávkach nastáva pár obmien oproti klasicky používanej metóde štatistického riadenia procesov (SPC) v sériovej, resp. hromadnej výrobe, kedy riešenie zmeny v procese je nastavené iným spôsobom, ako sme zvyknutí. Prvým rozdielom je nedostatočný počet výberu pre stanovenie odhadu parametrov rozdelenia a pre výpočet regulačných medzí. V dôsledku

veľkého množstva samostatných regulačných diagramov, a tým nepružný systém SPC, nám vytvára druhý rozdiel [13]. Pomocou regulačných diagramov, ktoré sú podľa ISO 7870-8 nazývané „short run“ (SR), vieme zabezpečiť správny výpočet a náležitý výsledok pre riadenie kvality. Pre rôzne druhy produktov, znakov kvality, alebo operácií vieme vytvoriť jeden, alebo skupinu dvoch diagramov. Najprv však namerané údaje musíme transformovať, aby boli prevedené na rovnakú škálu umožňujúcu skúmať rozdelenie. Takto potom môžeme použiť jeden diagram s aplikovaním rovnakých, transformovaných regulačných medzí. Transformácia údajov sa uskutočňujú na princípe odčítania nameraných hodnôt od hodnoty danej špecifikáciou.

Pri krátkych výrobných cykloch a malých zmiešaných dávkach môžeme využiť napríklad: (a) cieľové SPC diagramy; (b) štandardizované SPC diagramy.

Cieľové diagramy SR diagramy

Cieľové diagramy podľa [9] sú založené na odchýlkach nameraných hodnôt X od cieľovej hodnoty pre z-tý výrobok vzorec (2)

$$y = X - T(z) \qquad (2)$$

Tento typ diagramu sa veľmi ľahko aplikuje, ale jeho správne využitie je iba za predpokladu ak platí, že:

- rozptyl je rovnaký pre všetky časti merania,
- transformované hodnoty majú normálne rozdelenie,
- namerané údaje sú nezávislé.

Štandardizované SR regulačné diagramy

Ak neexistuje rozdiel medzi typmi súčastí v rámci logickej skupiny, môže byť premenná štandardizovaná. Transformácia údajov sa musí previezť tak, aby sa z nej stala bezrozmerná veličina (Tošenovský, Noskievičová, 2000). Ich vhodným využitím je situácia, keď variabilita procesu výroby rôznych výrobkov nie je jednotná. Pri tomto type diagramov vieme sledovať viacero procesov naraz.

Pre reguláciu meraním sa dajú podľa využiť štandardizované diagramy: (Xi, MR); ($\bar{X}$,R); ($\bar{X}$,S) a pre reguláciu porovnávaním: (p); (c); (u). Musíme však zabezpečiť, aby predpoklady aplikácie cieľových diagramov boli splnené.

Zatiaľ čo nominálne charakteristiky výrobku sa nevyhnutne menia podľa typu aj veľkosti, výrobný proces konkrétneho výrobku často zostáva rovnaký.

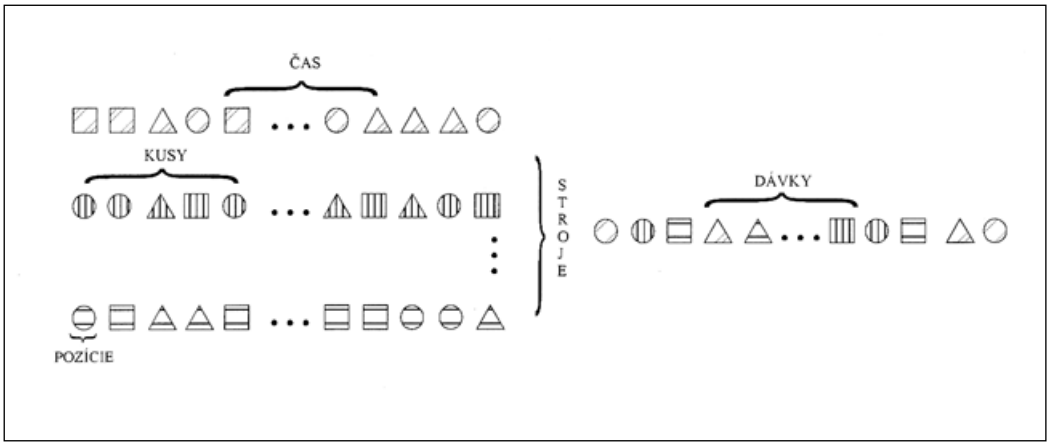
Pre aplikáciou regulačných diagramov je vhodné pripraviť aj vizualizáciu procesov, produktov strojov a vypočítať štatistické charakteristiky pre jednotlivé skupiny údajov podľa metódy Sedler & Covey [14] Systematic Procedure for Attaining Necessary Capability (SPAN) upravenej podľa [2] obr. 1.

Postup pre zoskupovanie podobných procesov

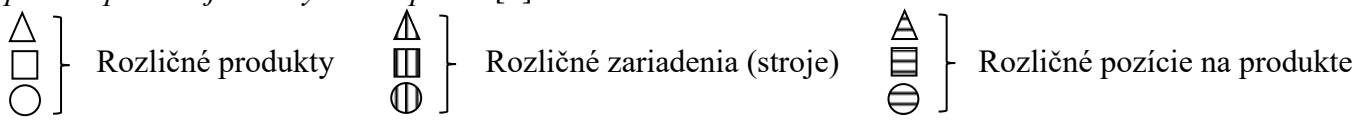
Pre efektívne zoskupovanie charakteristík je potrebný postup, ktorý zabráni tomu, aby sa údaje pochádzajúce z výrazne odlišných procesov sledovali pomocou tej istej kontrolnej tabuľky.

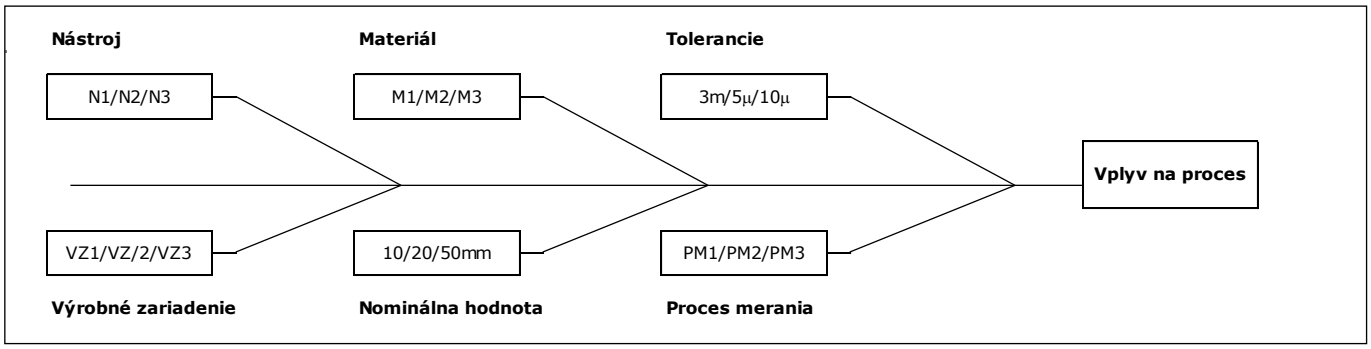
Postup, ktorý kombinuje odborné vedomosti a analýzu dát na vytvorenie skupín a podľa potreby ich upraví sa dá opísať v troch krokoch:

Krok 1: Identifikácia procesu → Formalizácia procesu → Stanovenie a vyhodnotenie ovplyvňujúcich parametrov. Ako prvé je potrebné identifikovať procesy, ktoré sú potenciálne “zoskupiteľné”. Môže ísť o rôznorodé procesy, ktoré sa riadia rovnakým postupom, ale rôznymi charakteristikami. Napríklad: nominálna/ cieľová hodnota, tolerancia, materiál, proces merania, výrobný stroj, nástroj, podmienky prostredia, atď. Charakteristiky, ktoré sa medziprocesne líšia, sú vynesené do diagramu príčin a následkov spolu s príslušným parametrom (obr. 2).



Obr. 1 Aplikácia systematického plánu kvantitatívneho vyhodnocovania faktorov pôsobiacich na kvalitu podľa upravenej metódy SPAN podľa [2]





Obr. 2 Diagram príčin a následkov na vytvorenie rozdielnych skupín v rovnakých procesoch podľa [1]

Krok 2: Na základe výstupu z kroku 1 alebo/a odborných znalostí alebo analýz existujúcich údajov je postup nasledovný: Identifikovanie systematických vplyvov → grupovanie charakteristík. Ak chceme zistiť, či rozdiel v určitých charakteristikách spôsobuje, že sa dva alebo viacero procesov správajú odlišne, môžeme tieto informácie získať napríklad prostredníctvom: (a) odborných vedomostí, pracovných stretnutí; (b) simuláciou; (c) pokusmi a/alebo (d) štatistickou analýzou existujúcich údajov o procesov.

Ak neexistujú žiadne významné rozdiely alebo sú tieto rozdiely systematické, môžu byť kompenzované normalizáciou hodnôt na pomyslenú jednotnú škálu. Charakteristiky sa potom môžu zoskupiť a dá sa použiť spoločný regulačný diagram.

Krok 3: Na základe výstupu z kroku 2 je postup nasledovný: Použitie regulačného diagram → Periodická a poplachová kontrola skupiny. V prípade zistenia systematického vplyvu sa vracia do kroku 2.

V priebehu aplikácie regulačných diagramov sa zhromažďuje množstvo údajov a množstvo vedomostí sa získava aj o procesoch. Preto je rozumné pravidelne overovať, či sú podmienky zoskupenia stále platné. To platí predovšetkým v prípade, ak sa často vyskytujú varovné signály, pri ktorých nie je možné nájsť priraditeľnú príčinu. Aby bolo možné flexibilne zoskupovať a reorganizovať procesy, je dôležité zaznamenať charakteristiky ako sú meta-údaje spolu s nameranými údajmi tak, aby každá nameraná hodnota bola spojená so skupinou procesov.

Techniky SPC sú aplikovateľné v akejkoľvek krátko trvajúcej výrobe v malých zmiešaných dávkach, ktoré sú akokoľvek opakovateľné.

ZÁVER

Implementácia diagramov SR-SPC pre procesy s krátkymi výrobnými cyklami a s malými zmiešanými dávkami sa približuje k neštandardným aplikáciám regulačných diagramov, pretože takto charakterizovaná výroba vedie k potenciálnym komplikáciám a predstavuje množstvo výziev.
Úlohou ďalšieho výskumu bude na základe prípadových štúdií:

- Vybrať vhodný typ regulačného diagramu pre konkrétne aplikácie a posúdiť, či je proces štatisticky zvládnutý a regulovateľný.
- Zistiť spôsobilosť procesu.
- Zistiť početnosť a trvanie spätnoväzobných riadiacich zásahov a posúdiť ich ekonomickú efektívnosť.

LITERATÚRA

[1] ISO 7870-8:2017, Charting techniques for short runs and small mixed batches, Brussel: ISO, 2017.
[2] ZGODAVOVA, K. „Príspevok k totálnemu riadeniu kusovej a malosériovej produkcie. Dizertačná práca," Technická univerzita v Košiciach, Košice, 1994.
[3] ZGODAVOVA, K. „Contribution toward the total quality management of piece and small batch production," Kosice, 1995.
[4] FRYZELKOVA, K. „Projekt štatistického riadenia procesov v dodávateľskej organizácií automobilového priemyslu. Diplomova praca," Technicka univerzita v Kosiciach, Kosice, 2017.
[5] HE, F. „Improved Self-Starting Control Charts for Short Runs," Quality Technology and Quantitative Management, zv. 5, č. 1. vyd.3, p. 289−308, 2008.
[6] HILLIER, F. „X-bar and R-chart Control Limits Based on a Small Number of Subgroups," Journal of Quality Technology, zv. 1, č. 1. vyd.1, p. 17−26, 1969.
[7] CULLEN, J. „The use of statistical process control in one - off and small batch production," rev. Proceedings of the 8th AIPC, Chicago, 1987.
[8] ZHU, Y. „Framework of a Compter Aided Short Run SPC Planing System," Journal of Advanced Manufacturing Technology, zv. 34, p. 362−377, 2007.
[9] JAROŠOVÁ, E. a NOSKIEVIČOVÁ, D. „Pokročilejší metody statistické regulace procesu", Praha: Grada Publishing, a.s., 2015.
[10] FOSTER, G. „Implementing SPC in low volume manufacturing," rev. ASQC Quality Congress Transactions, Dallas, 1988.
[11] NUGET, B. „SPC in short run processess productivity", Dayton: Quality Systems, Inc., 1990.
[12] ELAM, M. „Control Charts for Data-Limited Situations," International Journal of Business, zv. 5, č. 1. vyd.1, p. 49−66, 2012.
[13] TOSENOVSKY, J. a NOSKIEVICOVA, D. „Statistické metody pro zlepšování jakosti", Ostrava: Montanex a.s. Vydavatelství, 2000.
[14] JURAN, J. Handbook of Quality Control, New York: McGraw-Hill, 1962.

MOŽNOSTI SPRACOVANIA ODPADOV ELEKTROCHEMICKÝMI PROCESMI

POSSIBILITIES OF WASTE TREATMENT BY ELECTROCHEMICAL PROCESSES

Jakub Klimko, Dušan Oráč
Technická Univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Ústav recyklačných technológií

ABSTRACT

The main aim of this paper is study of electrochemical processes and its possibilities for metal recovery from waste leaching solutions. The parameters affecting electrolysis are described in this paper, such as power supply settings, the properties of the electrolyte and the properties of the electrodes used. In the second part of the study are described properties of solutions after leaching of gold-containing concentrate and in the final part of paper are summarized planned experiments, which will be realized.

ÚVOD

Elektrochemické deje poskytujú mnoho výhod v porovnaní s iným konvenčným metódami získavania kovov z roztokov. Najvýznamnejšou výhodou je vysoká selektivita a veľký počet premenných, ktoré je možné meniť s cieľom získania produktu požadovaných vlastností, chemického zloženia a štruktúry. Hnacou silou v týchto procesoch je elektrická energia ktorej použitím je možné nahradiť iné drahé a environmentálne neprijateľné chemické činidlá. Ďalšou výhodou je získavanie kovov aj zo zriedených roztokov. Výhoda nízkych investičných nákladov môže byť negovaná vysokou cenou elektrickej energie v niektorých typoch elektrolýzy. Cieľom tohto príspevku je štúdium vplyvov elektrochemických procesov a určenie možnosti spracovania roztokov získaných lúhovaním odpadov.

TYPY ELEKTROCHEMICKÝCH PROCESOV

Elektrochemické procesy sa zaoberajú technickými aspektmi depozície kovov z roztokov. Podľa princípu sa rozdeľuje do 4 základných kategórií a to na: vylučovaciu elektrolýzu, elektrolytickú rafináciu, elektrolytické pokovovanie a elektroplastiku [1].

Extrakčná elektrolýza spočíva v depozícii kovu z vodných roztokov, respektíve z roztokov roztavených solí. Elektrolytická rafinácia slúži na čistenie kovov elektrolýzou. Kov s obsahom nežiaducich prímesí sa anodicky rozpúšťa a následne sa z roztoku vylúči cieľový kov na katóde, pričom nečistoty ostávajú v elektrolyte, poprípade v anódovom kale. Elektrolytické pokovovanie je možné charakterizovať ako spôsob povrchovej úpravy zväčša kovového materiálu bez zmeny vlastností základného kovu. Vzniknutá vrstva kovu mení vzhľad, zlepšuje odolnosť voči korózii, oteru a podobne. Elektroplastika je elektrolytický proces, pri ktorom vzniká depozit s nízkou priľnavosťou ku katóde. Takto vzniknutý depozit v tvare katódy je po ukončení depozície možné ľahko od elektródy oddeliť, čím vzniká nový produkt v želanom tvare. Pre spracovanie odpadov sú dôležité najmä vylučovacia elektrolýza pre selektívne získavanie zložiek z roztokov a elektrolytická rafinácia pre čistenie získaných poloproduktov [1].

ASPEKTY ELEKTROCHEMICKÝCH PROCESOV

Zatiaľ čo v kovových vodičoch zabezpečujú prevod náboja voľné elektróny, v elektrolytoch to sú to disociované ióny. Elektrolytický článok vzniká zapojením dvoch kovových elektród ponorených do elektrolytu najčastejšie k zdroju jednosmerného a v ojedinelých prípadoch striedavého napätia. Na fázovom rozhraní elektróda a elektrolyt prebiehajú elektrochemické reakcie pričom na anóde prebiehajú reakcie oxidácie a na katóde reakcie redukcie. Z Faradayovho vzťahu (rovnica 1) je možné určiť množstvo deponovaného kovu, pričom hmotnosť kovu je priamoúmerne závislá od času elektrolýzy a od prúdu prechádzajúceho elektrolytickou jednotkou [2].

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F} \qquad (1)$$

- **m** je hmotnosť deponovaného kovu [g] **I** je elektrický prúd [A]

- **t** je doba elektrolýzy [s]
- **z** je mocenstvo iónu kovu
- ***U*** *napätie [V]*

M je mólová hmotnosť kovu [g·mol^{-1}]
F je Faradayová konštanta [A·s·mol^{-1}]
R *odpor [Ω]*

Prúd je ovplyvnený napätím a odporom, čo vyplýva z Ohmovho zákonu uvedenom v rovnici č. 2. Vzťah medzi odporom a vodivosťou je uvedený v rovnici č. 3 a dosadením vzťahu vodivosti do ohmového zákonu vzniká rovnica č. 4, z ktorej vyplýva, že prúd v obvode je priamo úmerný súčinu napätia a vodivosti. Pre zabezpečenie prevodu náboja je teda nutné vytvoriť napätie medzi elektródami pomocou elektrického zdroja a tiež je nutné použiť elektrolyt s dostatočnou vodivosťou [2].

$$I = U / R \qquad (2)$$

$$R = 1 / G \qquad (3)$$

$$I = U \cdot G \qquad (4)$$

Cieľom elektrolýzy avšak nie je len zabezpečenie deponovania veľkého množstva kovu, zvýšením vodivosti elektrolytu a nastavením vysokého napätia sa síce môže zvýšiť množstvo získaného kovu, avšak depozity nemusia zodpovedať požadovaným kritériám a vlastnostiam. Z toho dôvodu je pre tieto metódy nutné nájsť optimálne podmienky elektrolýzy. Na celkový proces elektrolýzy vplýva viacero faktorov, ktoré je možné rozdeliť do 3 skupín a to na elektrické nastavenia zdroja, vlastnosti elektrolytu a vlastnosti elektród [1].

NASTAVENIE ELEKTRICKÝCH VELIČÍN

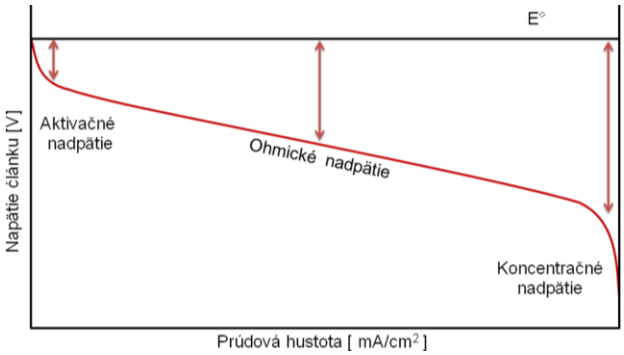
Základný vzťah závislosti množstva deponovaného kovu od prúdu bol spomenutý v úvode tejto kapitoly. Pre vylúčenie kovu na katóde je nutné zvoliť správne napätie. V prípade ak sa kov elektródy dostane do kontaktu s iónom elektrolytu toho istého prvku, na medzifázovom rozhraní nastane rozdiel potenciálov inak nazývaný štandardný elektródový potenciál E°. Jednotlivé hodnoty potenciálov sú uvedené v tabuľke č. 1. Na katódach prebiehajú redukcie kovov s najvyšším E° skôr ako ostatné a na anóde prebiehajú reakcie s najviac pozitívnym E° v smere vzniku produktov [1].

Tab. 1 Štandardné elektródové potenciály niektorých kovov, prvkov a zlúčenín pri 25°C [2,3]

Reakcie na katóde	E° (V)	Reakcie na katóde	E° (V)
$Li^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Li(s)$	-3.04	$Sn^{2+}(aq) + 2e- \rightarrow Sn(s)$	-0.14
$K^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow K(s)$	-2.93	$Pb^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Pb(s)$	-0.13
$Na^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Na(s)$	-2.71	$Fe^{3+}(aq) + 3e^{-} \rightarrow Fe(s)$	-0.04
$Mg^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Mg(s)$	-2.38	$2H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Al^{3+}(aq) + 3e^{-} \rightarrow Al(s)$	-1.66	$Sn^{4+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15
$Mn^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Mn(s)$	-1.19	$Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$	0.34
$2H_2O(l) + 2e^{-} \rightarrow H_2(g) + 2OH^{-}(aq)$	-0.83	$Cu^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Cu(s)$	0.52
$Zn^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Zn(s)$	-0.76	$Fe^{3+}(aq) + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)}$	0.77
$Fe^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Fe(s)$	-0.41	$Ag^{+}(aq) + e- \rightarrow Ag(s)$	0.80
$Cd^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cd(s)$	-0.40	$Hg^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Hg(l)$	0.85
$Ni^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Ni(s)$	-0.23		

Pre získanie kovu z elektrolytu je nutné zabezpečiť minimálny potenciál elektrolytického článku blízky štandardnému elektródovému potenciálu vylučovaného kovu, avšak v reálnych podmienkach je nutné pri nastavení potenciálu zahrnúť aj straty napätia. Tie sú tvorené aktivačnou polarizáciou, koncentračnou polarizáciou a súčtom odporov elektrolytu, elektród, vodičov a kontaktov. Strata v dôsledku aktivačnej polarizácie je spôsobená najpomalšou z reakcií prebiehajúcich na anóde, pričom tento jav je pozorovateľný najmä pri nízkych prúdových hustotách. Koncentračná polarizácia predstavuje pokles napätia elektrochemického článku v dôsledku difúzie iónov v tesnej blízkosti katódy, na ktorú už nemá vplyv ani miešanie elektrolytu. V prípade vysokých prúdových hustôt sa ióny v tesnej blízkosti katódy redukujú rýchlej-

šie ako je rýchlosť difúzie nových iónov prichádzajúcich z objemu premiešavaného elektrolytu. To má za následok vznik o ióny ochudobnenej oblasti. Maximálny možný prúd elektrolytického článku je v prípade, kedy sa rýchlosť tvorby produktov rovná rýchlosti difúzie iónov ku povrchu katódy. Pri dodatočnom navyšovaní napätia klesá prúd a sním aj celková účinnosť elektrolýzy. Súčtom týchto 3 typov strát dostávame hodnotu napätia, o ktorú je nutné navýšiť hodnotu napätia nastavenú na samotnom zdroji. Tento parameter sa volá nadpätie [1,3].



Obr. 1 Diagram závislosti napätia článku vzhľadom na prúdovú hustotu

Nadpätie vplýva aj na výslednú štruktúru depozitov pričom [1]:

- Procesy **veľmi vysokých** prúdových hustôt majú pri nízkych hodnotách nadpätia na katóde guľočkovité depozity a pri vysokých hodnotách nadpätia vznikajú dendrity.
- Pre **vysoké** hodnoty prúdovej hustoty a nízke hodnoty nadpätia sa na katóde vytvárajú špongiovité depozity a pre vysoké hodnoty nadpätia rovnakej prúdovej hustoty sa opäť tvoria dendrity.
- V prípade **stredných** a **nízkych** hodnôt prúdovej hustoty je pre nízke hodnoty nadpätia možné predpokladať vznik kompaktných depozitov a pre vyššie hodnoty nadpätia môžu vznikať dendritické prípadne pórovité depozity.

Viac sofistikované elektrolytické zdroje umožňujú okrem konštantného napätia/prúdu nastavovať aj periodicky sa meniace elektrické parametre elektrolýzy. Potenciostatická elektrolýza umožňuje pomocou prídavnej elektródy merať celkový potenciál elektrolyzéra a v reálnom čase tak reagovať na zmeny potenciálu zmenou napätia. Udržiavaním konštantného potenciálu je možné dosiahnuť vyššiu selektivitu procesu získavania kovov. Reverzný prúd, pulzujúci prúd, sínusový prúd a sínusovo sa meniace nadpätie sú ďalšie možnosti, ktoré môžu pozitívne ovplyvňovať výslednú štruktúru a zloženie depozitov [1].

VLASTNOSTI ELEKTROLYTU

Na celkové množstvo, štruktúru a zloženie depozitov vplývajú aj vlastnosti elektrolytu. V prípade viaczložkových elektrolytov sa na katóde vylučuje ako prvý prvok s vyššou hodnotou štandardného redukčného potenciálu E°. Avšak, ak je koncentrácia prvku s nižším štandardným redukčným potenciálom vyššia, proces depozície oboch kovov môže nastať súčasne. Prítomnosť iných iónov kovov s nižším potenciálom môže v elektrolyte pozitívne ovplyvniť vodivosť bez rizika znečistenia finálneho depozitu.

Miešanie elektrolytu zohráva podstatnú úlohu v kontrolovaní negatívneho vplyvu koncentračnej polarizácie. Ďalším typom miešania je použitie rotujúcej elektródy [1].

VLASTNOSTI ELEKTRÓD

Elektródy môžu byť buď aktívne, zúčastňujúce sa procesu elektrolýzy anodickým rozpúšťaním, alebo pasívne slúžiace len na prenos elektrického náboja elektrolytickým obvodom. Zväčšením ponorenej plochy elektród je možné dosiahnuť vyššiu prúdovú hustotu a tým pádom aj zvýšiť celkové množstvo deponovaného kovu za rovnaký čas. V prípadoch, kde sa vyžaduje vytvorenie hrubšej vrstvy deponovaného kovu je možné použiť anódy s väčšou plochou v porovnaní s katódou. Zmenou povrchu elektród je možné modifikovať počet zárodkov. Tie sa prioritne vytvárajú na hranách a na poruchách kryštalizačnej mriežky - dislokáciách [1].

SPRACOVANIE ROZTOKU PO LÚHOVANÍ ELEKTRONICKÝCH KONTAKTOV

Na základe spomenutých faktorov elektrochemických procesov je ďalším krokom overenie získavania kovov z roztokov po spracovaní pozlátených kontaktov získaných z Odpadov elektrických a elektronických zariadení. Proces lúhovania prebiehal pri podmienkach uvedených v tab. 2. Po procese lúhovania nasledovala separácia fáz. V tuhej forme ostalo zlato a v dôsledku prítomnosti silného oxidačného činidla sa vytvorila aj nerozpustná fáza SnO_2.

Tab. 2 Podmienky lúhovania zlatonosného koncentrátu

Hmotnosť vstupnej vzorky	40g	**K:P**	20
Lúhovacie činidlo	4M HNO_3	**Teplota**	25°C
Objem roztoku	800 ml	**Otáčky**	300 ot./min

Z výsledkov chemickej analýzy uvedenej v tabuľke č. 3 vyplýva, že roztok je z väčšej časti tvorený iónmi medi, ale v roztoku sa nachádza aj nikel, olovo, železo, cín a kobalt. Porovnaním štandardných elektródových potenciálov redukcie katiónov jednotlivých kovov prítomných vo vzorke vyplýva, že meď by sa mala na katóde vylučovať ako prvá.

Tab. 3 Chemická analýza AAS roztoku po lúhovaní

	Cu	**Ni**	**Sn**	**Pb**	**Fe**	**Co**
Koncentrácia [µg/ml]	53290	1124	17.43	4084	141.8	16.2
E° [V]	0.337	-0.25	-0.14	-0.36	-0.44	-0.27
Poradie depozície podľa E°	1.	3.	2.	5.	6.	4.

Nasledujúcim krokom štúdie bude určenie optimálneho napätia elektrolytického článku a stanovenie vplyvu nežiaducich kovov prítomných v roztoku na účinnosť elektrolytickej depozície medi. Vplyvy prímesí budú určené porovnaním výsledkov cyklickej voltampérometrie syntetických roztokov a reálneho roztoku. Z výsledkov sa taktiež určí optimálna hodnota napätia elektrolytického článku. V prípade negatívneho vplyvu prímesí sa budú študovať možnosti rafinácie roztokov s účelom odstránenia daných prímesí. Následne sa bude realizovať experimentálne štúdium vplyvov jednotlivých parametrov na elektrolýzu medi. Pre účel získavania medi elektrochemickými metódami bude použitá medená katóda a inertná anóda.

ZÁVER

Elektrochemické procesy majú široké spektrum použitia. Okrem výroby, rafinácie a úpravy povrchu kovov ich môžeme použiť aj pre rafináciu roztokov, výrobu odliatkov a pre kvantitatívnu analýzu kvapalných vzoriek. Tieto procesy sa vyznačujú vysokou selektivitou, pričom na katóde sa prioritne vylučujú kovy s najvyššou koncentráciou a s najvyšším E°. Na finálnu štruktúru deponovaných kovov vplýva najmä prúdová hustota a nadpätie, pričom pre získanie kompaktného a jednozložkového depozitu je potrebné tieto hodnoty udržiavať tesne nad počiatočnými hodnotami priebehu depozície. Nízka hodnota prúdovej hustoty avšak negatívne vplýva na rýchlosť elektrolýzy a z toho dôvodu je nutné zvoliť optimálne nastavenia elektrických veličín. Cieľom ďalšej práce bude overenie uskutočniteľnosti separácie medi z roztokov po lúhovaní OEEZ a hľadanie optimálnych podmienok elektrolýzy.

LITERATÚRA

[1] Popov I. Konstantin: Fundamental Aspects of Electrometallurgy, ISBN: 0-306-47564-2, rok 2002
[2] Oráč D., Havlik T.: Hydrometalurgické procesy – návody na cvičenia, ISBN 978-80-8143-008-4, rok 2014, strany 98 - 156
[3] Jagoš J.: Elektrochémia pre Hutníkov, Slovenská technická škola v Bratislave, rok 1962

VÝVOJ FÁZ V ZLIATINÁCH Al-Pd-Co

EVOLUTION OF PHASES IN Al-Pd-Co ALLOYS

Karol Kovaľ, Jozef Janovec
Ústav materiálového výskumu, SAV, Košice

ABSTRACT

The $Al_{68}Pd_{14.6}Co_{17.4}$ and $Al_{69.8}Pd_{13.8}Co_{16.4}$ alloys were investigated after continuous cooling and/or annealing at 700°C for 2000 h. In the investigation light microscopy, scanning electron microscopy including energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), electron backscatter diffraction (EBSD), and differential thermal analysis (DTA) were used. In the as-annealed near-equilibrium conditions of the $Al_{68}Pd_{14.6}Co_{17.4}$ and $Al_{69.8}Pd_{13.8}Co_{16.4}$ alloys U+β+ Al_5Co_2 and U+ $A_{l5}Co_2$ were identified, respectively. The U-phase in a majority of investigated samples was found to consist of 2-3 mutations differing from each other in metal composition, but exhibiting the same crystal structure. The mutations showed compositional features of their parent phases (liquid, V, and β).

ÚVOD

Komplexné kovové zliatiny alebo v skratke CMA sú kryštalické zlúčeniny rodiny intermetalík, ktoré sú charakterizované:

a) veľkou elementárnou bunkou, zloženou až z tisícov atómov

b) výskytu dobre definovaných zhlukov, najčastejšie z ikosaedrickou symetriou

c) čiastočnou neusporiadanosťou, pretože ikosaéder nevyplňuje Euklidovský trojrozmerný priestor [1,2]

Tieto zliatiny sa tvoria v mnohých kovových systémoch, zmiešaných s metaloidmi alebo kovmi vzácnych zemín. CMA majú špecifické vlastnosti, ktoré vyplývajú z ich atómovej štruktúry. Kombináciou exotických rozmiestnení atómov s hybridizáciou má za výsledok nezvyčajné elektrónové a fonónové štruktúry, ktoré sa prejavujú rôznymi spôsobmi:

- elektróny sa nemôžu voľne pohybovať, elektrónová vodivosť je preto nízka

- atómy nemôžu súčasne oscilovať a vymieňať energiu bežným spôsobom, tepelná vodivosť je malá

- atómy sú vzájomne pospájané pomocou elektrónov, konštanta elasticity je veľmi vysoká aj pri teplote okolia

- neprítomnosť usporiadania na malú vzdialenosť spôsobuje vznik vakancií veľmi špecifickej elektrónovej štruktúry, vhodnej na veľmi selektívne adsorpčné reakcie.

Príklady komplexných kovových zliatin:

Intermetaliká: (10) atómov v elementárnej bunke

Taylorova fáza: 3Mn, 156 atómov na elementárnu bunku

Samsonova fáza: β - Mg_2Al_3, 1168 atómov na elementárnu bunku

Paulingova fáza: $NaCd_2$, 1152 atómov na elementárnu bunku

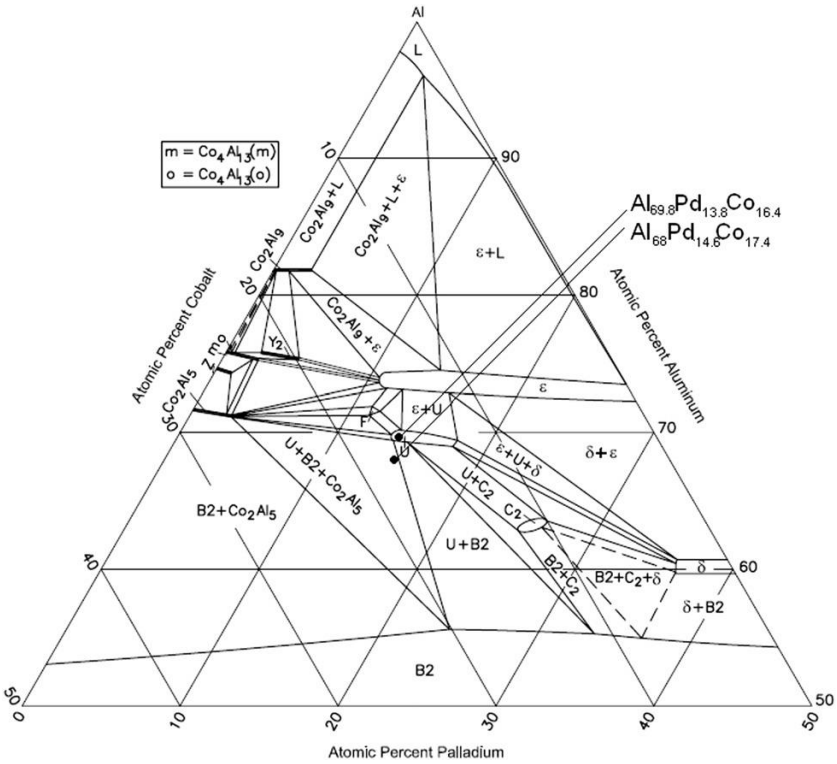
Begmanova fáza: $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$, 162 atómov na elementárnu bunku

Kvázi kryštály: ∞ atómov na elementárnu bunku

V súčastnosti sa skúmajú tri hlavné oblasti použitia a to aplikácie pre energetiku (uskladnenie vodíka), inžinierstvo povrchov (nízky koeficient trenia, nízka zmáčavosť) a špeciálne materiály pre elektroniku, optiku a magnetické aplikácie (Peltierove články, solárne panely) ale tiež nové druhy kompozitných materiálov pre všestranné použitie v priemysle a výrobe.

EXPERIMENTÁLNE MATERIÁLY

Cieľom tejto práce je prispieť k lepšiemu pochopeniu vzniku fáz v zliatinách $Al_{68}Pd_{14.6}Co_{17.4}$ a $Al_{69.8}Pd_{13.8}Co_{16.4}$. Boli pripravené dva typy vzoriek a to $Al_{68}Pd_{14.6}Co_{17.4}$ (vzorka A) a $Al_{69.8}Pd_{13.8}Co_{16.4}$ (vzorka B). Tieto zliatiny boli pripravené tavením z východiskových práškov s čistotou 99,95 % wt v argónovej atmosfére. Pre zlepšenie homogenity boli prášky znovu premleté. Časť obidvoch typov ingotov bola určená k ďalšiemu skúmaniu ako liaty stav (označenie 1). Druhá časť ingotov bola po rozrezaní na menšie časti umiestnená do kremičitých kapsulí a zavákuovaná, pričom pred samotným zavákuovaním bol prevedený preplach kapsulí argónom. Následne boli tieto vzorky žíhané 2000h pri teplote 700°C (označenie 2). Po žíhaní boli vzorky rýchlo ochladené vo vode z dôvodu zachovania vysokoteplotnej mikroštruktúry. Ternárny fázový diagram systému Al-Pd-Co pri 790°C je uvedený na obrázku č.1. V uvedenom fázovom diagrame sa pozornosť sústreďuje na identifikáciu fáz jednak v liatom stave a tiež po žíhaní a to pri obidvoch typoch zliatin. S prihliadnutím na predchádzajúce výsledky [3] v zliatine $Al_{68}Pd_{14.6}Co_{17.4}$ je možno očakávať pri teplote 1050°C výskyt jednak tekutej fázy a tiež fázy V a β. Pri chladnutí z teploty 1050°C na 1000°C sa predpokladá ich výmena za fázy U a β. Pri ďalšom chladnutí zliatiny až do teploty okolia by tieto fázy mali byť stabilné. Taktiež sa môže vytvoriť nepatrné množstvo Al_5Co_2 fázy. V prípade zliatiny $Al_{69.8}Pd_{13.8}Co_{16.4}$ sa pri teplote 1050°C tvorí tekutá fáza, V a β fáza. Pri teplotách pod 1000°C ostáva v stabilnom stave iba U fáza.



Obr. 1: Ternárny diagram systému Al-Pd-Co pri teplote 790°C [4]

EXPERIMENTÁLNE METÓDY

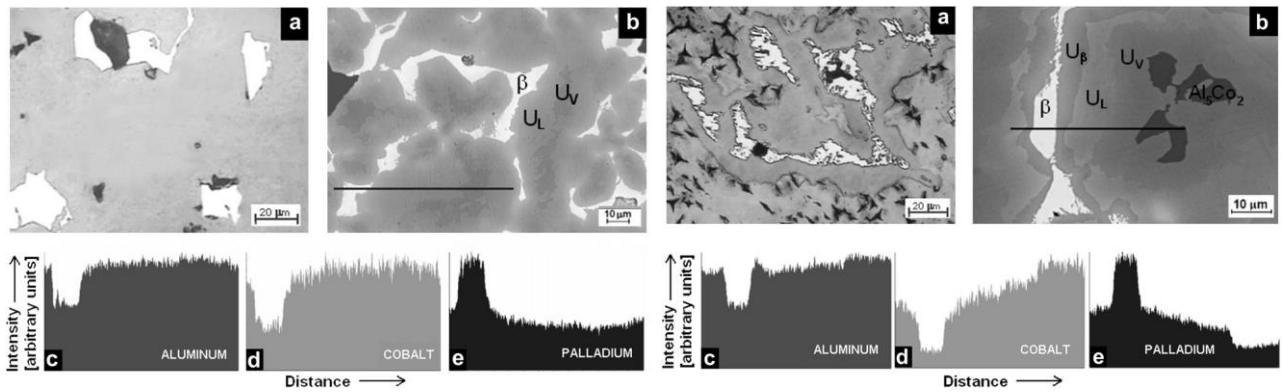
Pri skúmaní týchto komplexných kovových zliatin boli použité tieto metódy a zariadenia:

1. Pozorovanie mikroštruktúry (SM) – svetelný mikroskop Neophot 30
2. Mikroštruktúrne, chemické a fázové analýzy – elektrónový mikroskop JEOL JSM-7600F s 3 analyzátormi fy Oxford Instruments, pozorovanie v režimoch sekundárnych elektrónov (SE+BSE), chemické analýzy pomocou energiovo disperzného a vlnovo disperzného spektometra (EDX+WDX) so softvérom INCA, fázové analýzy s využitím difrakcie spätne odrazených elektrónov (EBSD)
3. RTG difrakcia – difraktometer Philips PW1830 v Bragg-Brentanovom usporiadaní, uhol rozptylu (2Θ) 3°-70°, veľkosť kroku 0,02° a expozičný čas 10s/krok.

EXPERIMENTÁLNE VÝSLEDKY A DISKUSIA

Mikroštruktúra liateho stavu vzoriek A1 a B1 je prezentovaná na obrázku 2. Čierne oblasti znázorňujú póry, pričom vo vzorke A1a B1 boli prostredníctvom SM nájdené biele a šedé oblasti (obr. 2a-A1,B1). V prípade vzorky B1 sa v šedej časti nachádzali svetlejšie a tmavšie plochy (obr.2b-B1), ktoré boli analyzované SEM/EDX vo forme čiarovej analýzy (obr.2c-e-B1). Podobne sa podrobila analýze aj vzorka A1 (obr.2c-e-A1), pričom sa v prípade bielych oblastí jednoznačne preukázal vyšší obsah Pd (obr.2e-A1,B1)

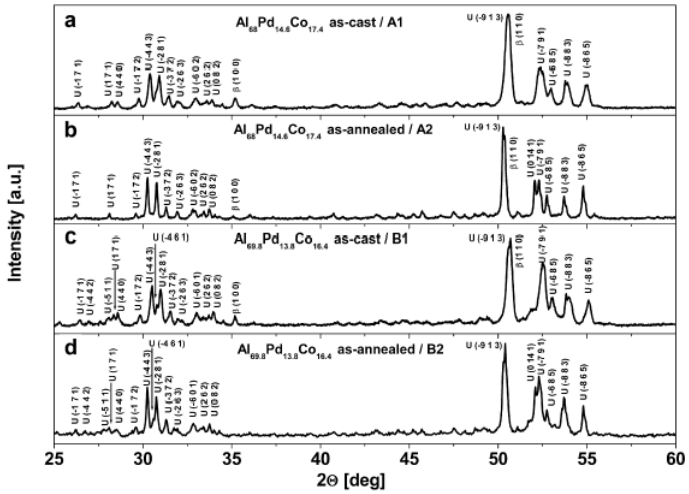
$Al_{68}Pd_{14.6}Co_{17.4}$ (A1) **$Al_{69.8}Pd_{13.8}Co_{16.4}$ (B1)**



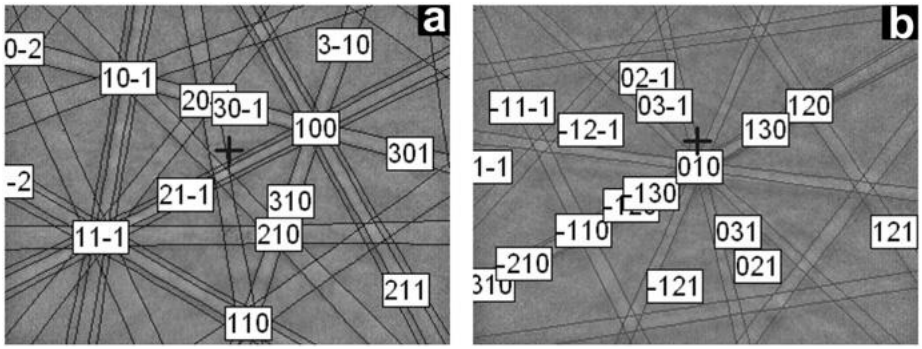
Obr.2: Mikroštruktúra zliatin A1 a B1 (liaty stav), SM(a), SE/BSE(b), čiarová analýza (LINESCAN) pre Al(c), Co(d), Pd(e)

- EBSD analýza (obr.4) potvrdila prítomnosť β fázy, pričom v tmavých oblastiach bola dokázaná prítomnosť Al_5Co_2 fázy.

- XRD spektrá zo vzoriek A1, A2, B1 a B2 sú zobrazené na obr.3. Pri porovnaní týchto spektier z difrakčnými dátami [4] sa preukázalo, že U-fáza je dominantná vo všetkých 4 vzorkách, okrem toho sa vo vzorkách A1, A2 a B1 dokázala aj prítomnosť fázy β, ďalšie fázy identifikované neboli.



Obr.3: Difrakčný záznam zo vzoriek A1, A2, B1, B2



Obr.4: EBSD analýza žíhaného stavu zliatiny $Al_{68}Pd_{14.6}Co_{17.4}$, β fáza (a), Al_5Co_2 fáza (b)

ZÁVER

Skúmaním obidvoch typov zliatin v liatom a žíhanom stave sme získali tieto poznatky:

- V žíhanej zliatine $Al_{68}Pd_{14.6}Co_{17.4}$ boli identifikované fázy U, β a Al_5Co_2, s obsahom dominantnej U fázy 92,85%
- V žíhanej zliatine $Al_{69.8}Pd_{13.8}Co_{16.4}$ boli identifikované fázy U a Al_5Co_2, pričom dominantná bola opäť U fáza
- V plynulo chladených obidvoch zliatinách sa preukázala prítomnosť fázy B, fáza Al_5Co_2 sa vyskytovala iba v zliatine $Al_{69.8}Pd_{13.8}Co_{16.4}$

LITERATÚRA:

[1] Urban K, Feuerbacher M. Structurally complex alloy phases. J Non-cryst Solids 2004; 334&335:143-50.
[2] Dubois JM. An introduction to complex metallic alloys and to the CMA network of excellence. In: Belin-Ferré E, editor. Basics of thermodynamics and phase transitions in complex intermetallics. Book Series on complex metallic alloys, Vol. 1; 2008. p. 1-29.
[3] Yurechko M, Grushko B, Velikanova T, Urban K. Isothermal sections of the Al-Pd-Co alloy system for 50-100 at.% Al. J Alloy Compd 2002; 337:172-81.
[4] Raghavan V. Al-Co-Pd (aluminum-cobalt-palladium). J Phase Equilib 2008; 29: 54-6.

POROVNANIE VLASTNOSTÍ MAGNETICKY MÄKKÝCH KOMPOZITOV SPEKANÝCH V JEDNO A VIAC - MÓDOVOM MIKROVLNNOM SPEKACOM ZARIADENÍ

COMPORATION PROPERTIES OF SOFT MAGNETIG COMPOSITES SINTERED IN A SINGLE AND MULTI - MODE MICROWAVE SINTERING DEVICES

Pavel Kurek, Radovan Bureš
Ústav materiálového výskumu, SAV, Košice

ABSTRACT

In this paper, we deal with the issue soft magnetic composites based on mixture of micro particles Fe and nano particles MgO. Samples were prepared by uniaxial pressing and then sintered by single or multi mode microwave furnace.We measured the mechanical properties and observed the microstructure at sintered samples by single and multi mode microwaves furnace. In this work is analyze the microstructure and mechanical properties of Fe - MgO composite in order to study the impact of sintering parameters in single or multi mode microwave proces on the resulting properties of composite.

ÚVOD

Vzhľadom na moderný trend šetrenia energii v spojení s rastúcim dopytom po vysoko frekvenčných elektrických motoroch magnetických obvodov je vo vedeckej obci veľký záujem o výskum materiálov vhodných pre dané aplikácie. Konvenčné materiály nie sú pre dané aplikácie najvhodnejšie či už z hľadiska vysokých hysteréznych strát ako je to u kremíkových plechov [1,2], tak z hľadiska nízkej permeability ako je to u feritov. Amorfné materiály (kovové sklá) sú vhodné pre dané aplikácie z hľadiska mechanických a funkčných vlastnosti, ale ich zásadne nevýhody sú vysoká cena a veľký podiel odpadu. Použitím magneticky mäkkých kompozitov (SMC) pripravených pomocou práškovej metalurgie je možné rapídne znížiť cenu základného materiálu a zároveň eliminovať problém materiálového odpadu [3,4].

Jedným z hlavných procesov práškovej metalurgie je spekanie. V súčastnosti existujú progresívne metódy spekania, ktorých hlavnou výhodou je priame ohrievanie vzorky [5,6]. Spekanie s priamym ohrevom znižuje energetickú náročnosť spekacieho procesu a umožňuje zvýšiť rýchlosť ohrevu a ochladzovania. Jednou z progresívnych metód spekania je mikrovlnné spekanie (MW) [7-9]. Difúzne procesy prebiehajúce v mikrovlnnom spekacom zariadení sú urýchlené vyššou intenzitou kmitania molekúl vplyvom mikrovlnného žiarenia. Urýchlenie difúznych procesov vedie ku skráteniu potrebnej doby výdrže na teplote skoro až o 80% [6,10,11]. Mikrovlnné spekacie zariadenia je možne rozdeliť z hľadiska konštrukcie na jedno a viac módove.

Tento príspevok sa zameriava na analýzu mikroštruktúrnych a mechanických vlastností kompozitu Fe - MgO s cieľom študovať vplyv parametrov spekania v jedno a viac módovom mikrovlnnom zariadení .

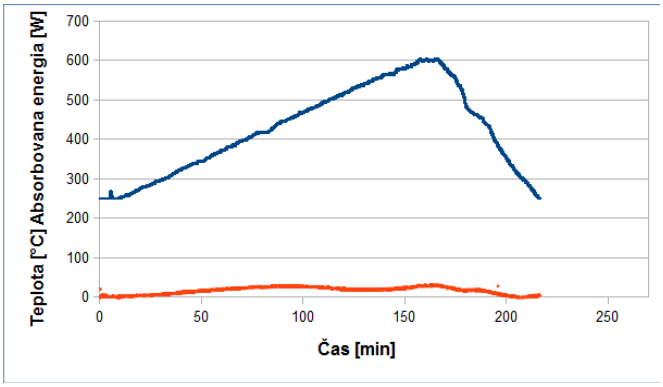
EXPERIMENTÁLNY MATERIÁL A METODIKY

Ako experimentálny materiál bolo použité technicky čisté práškové železo ASC 100.29 (Höganäs AB) s veľkosťou častíc d0,5=98 µm a nano-prášok MgO s veľkosťou častíc 30 nm (MTI Corp). Zmes Fe s 13,85 hm.% MgO bola homogenizovaná v akustickom rezonančnom mixéri LabRAM a vzorky prstencového (24 x 18 x 3 mm), hranolového (5 x 4 x 20 mm) a valčekového (10 x 3 mm) tvaru boli lisované na hydraulickom lisovacom skúšobnom zariadení LabTest 5.600ZL tlakom 600 MPa. Spekanie sa realizovalo pri teplote 600ºC s výdržou na teplote 15 min v atmosfére vzduchu v jedno a viac módovom mikrovlnnom spekacom zariadení. Jedno módové mikrovlnné spekacie zariadenie (SMW) je konštruované tak, aby v ňom odrazom vznikla iba jedna oblasť rezonancie mikrovlnného žiarenia a jeho súčasťou je impedančný analyzátor (s možnosťou merania absorbovanej energie) [7-9]. Meranie teploty v SMW je zabezpečované pyrometrom OPTRIS s presnosťou snímania teploty na vzorke ± 0,2ºC. Viac módove mikrovlnné zariadenie (MMW) je konštruované tak, aby v ňom vzniklo niekoľko oblastí rezonancie mikrovlnného žiarenia [7-9] a meranie teploty v spekacej komore zabezpečoval pyrometer RAYTEC s presnosťou snímania teploty na vzorke ± 0,2ºC.

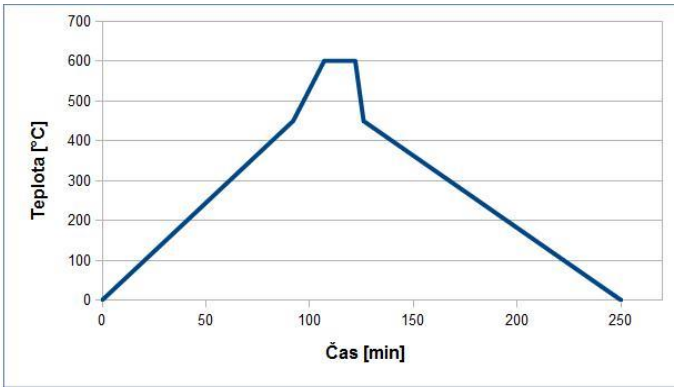
Na vzorkách prstencového a hranolového tvaru bol meraný Youngov modul na zariadení Buzz-o-sonic. Meranie bolo vykonané v súlade s normou ASTM E 1876-09 (MPIF Standard 41) impulznou excitačnou metódou. Hustota bola meraná na He pyknometri AccuPyc II 1340 a výpočtom z rozmerov. Na vzorkách hranolového typu bola vykonaná skúška pevnosti v trojbodovom ohybe (TRS) na univerzálnom testovacom zariadení Tiratest 2100, podľa normy ISO 3325. Tvrdosť bola meraná na tvrdomeri TUKKON 1102, podľa normy ISO 6507-1. Mikroštruktúry boli pozorované na optickom mikroskope (LOM) Nikon ECLIPSE LVDIA-N a strereomikroskope Nikon SMZ 18.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pripravené vzorky Fe-MgO boli spekané v SMW a MMW a časovo teplotný režim spekania vzoriek je zaznamenaný na obr. 1 a 2 (modrá krivka). Na obr. 1 je zaznamenaná absorpcia mikrovlnného žiarenia vzorkou (červená krivka).

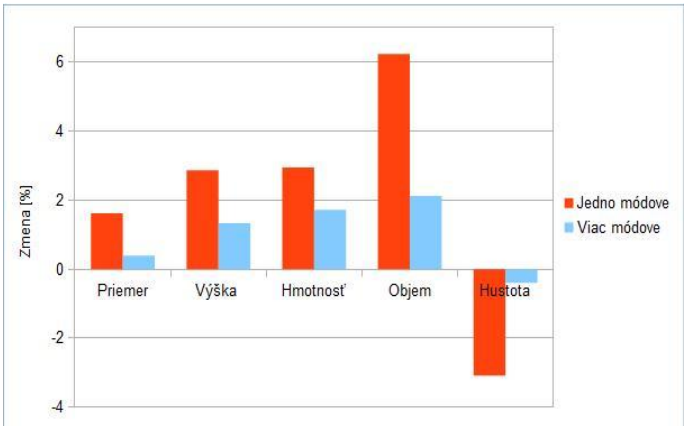


Obr.1: Teplotný záznam procesu spekania vzoriek Fe- MgO v SMW

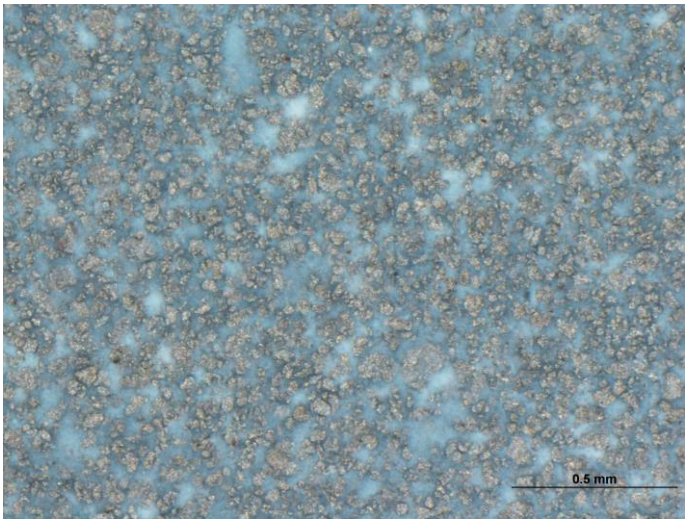


Obr.2: Teplotný režim spekania vzoriek Fe- MgO v MMW

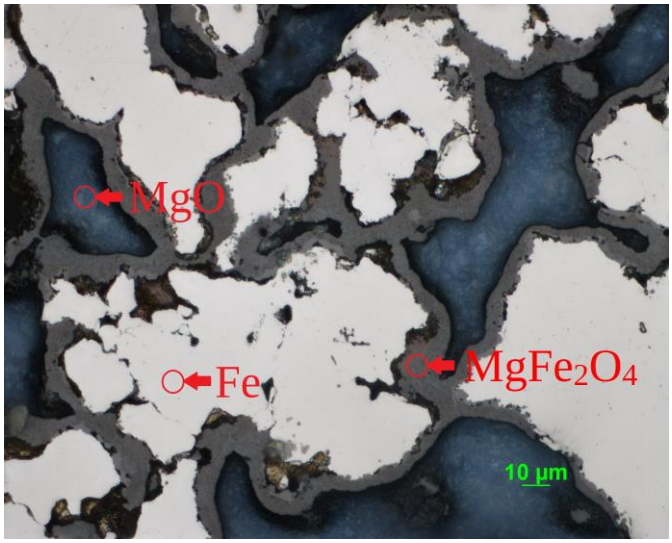
Relatívne zmeny rozmerov, hmotnosti, objemu a hustoty valčekových vzoriek systému Fe - MgO po spekaní v SMW a MMW sú na Obr. 3. Z Obr. 3. je viditeľný rozdiel v náraste rozmerov a hmotnosti vzoriek spekaných v SMW a MMW.



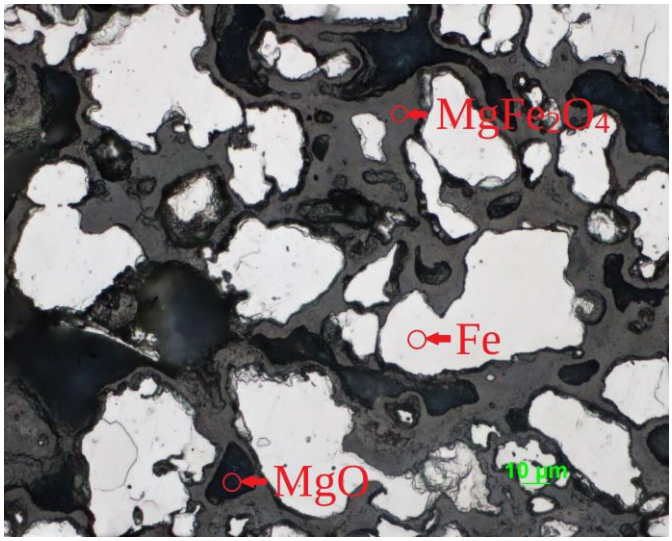
Obr. 3: Zmeny rozmerov, hmotnosti, objemu a hustoty valčekových vzoriek s obsahom Fe- MgO po spekaní v SMW a MMW [12].



Obr. 4: Mikroštruktúra surového výlisku vzoriek Fe-MgO, stereomikroskop.



Obr.5: Mikroštruktúra vzoriek Fe- MgO po spekaní v SMW, LOM.



Obr.6: Mikroštruktúra vzoriek Fe- MgO po spekaní v MMW, LOM.

Na obr. 4 je mikroštruktúra surového výlisku, kde vidieť rovnomerné rozmiestnenie práškových častíc MgO medzi častice Fe. Na obr. 5 a 6 je mikroštruktúra vzoriek po spekaní v SMW a MMW. Na mikroštruktúrach pozorujeme častice Fe, na ktorých sa nachádza vrstva povlaku $MgFe_2O_4$ a zvyškový MgO. Povlak sa vytváral počas spekania vzoriek, kedy reagovali nanočastice MgO s povrchom častíc železa a za prístupu vzduchu sa vytváral ferit $MgFe_2O_4$ [12,13]. $MgFe_2O_4$ ferit je pre magneticky mäkké kompozity žiadúci na rozhraniach ako magnetický mäkký elektrický izolant na rozdiel od diamagnetických nanočastíc MgO. Z mikroštruktúry na obr. 5 a 6 je zrejmé, že pri spekaní vzoriek v MMW sa vytvára väčšie množstvo prechodovej feritovej fázy. Môže to byť zapríčinené tým, že pri spekaní v SMW je energia mikrovlnného žiarenia presne sústredená na vzorku a vytvára sa len jedno maximum, kde dochádza k spekaniu vzorky. Na rozdiel od spekania v MMW, kedy sa vytvára viac maxím hustôt mikrovlnného žiarenia. Maximá nie sú v čase stabilné vznikajú a zanikajú. Táto disipácia mikrovlnnej energie je príčina rozptylu spekacej teploty v MMW. Lokálne maximá spekacej teploty môžu dosiahnuť vyššie hodnoty ako je priemerná spekacia teplota. To sa asi stalo u našich vzoriek, kde na mikroštruktúre vidieť vyšší podiel feritickej fázy, čo znamená že došlo k takémuto prekročeniu teploty. V tomto prípade je žiadúce

vytváranie feritovej vrstvy na rozhraniach, pretože to zlepšuje funkčné vlastnosti kompozitného materiálu [12,13]. V dôsledku týchto procesov dochádza aj k zvyšovaniu hmotnosti a rozmerov vzoriek po spekaní v jednotlivých spekacích zariadeniach.

V Tab. 1 sú mechanické a elastické vlastnosti vzoriek Fe - MgO po lisovaní a spekaní v SMW a MMW. Vzorky spekané v MMW majú vyššie hodnoty elastických vlastností, na rozdiel od hodnôt pevnosti v trojbodovom ohybe, kde sa prejavuje zvýšený podiel feritickej fázy, ktorá na rohraniach pôsobí krehko. Meranie tvrdosti HV10 vzoriek spekaných v MMW potvrdzuje, že na rozhraniach sa vytvára hrubšia vrstva feritu, ktorá spôsobuje vyššiu tvrdosť ale zároveň spôsobuje skrehnutie vzoriek. Nakoľko sa jedná o kompozitný materiál na tvrdostiach sú dve oblasti tvrdostí.

*Tab. **1** Mechanické a elastické vlastnosti vzoriek spekaných* v SMW a MMW

Mikrovlnné spekacie zariadenie	Výdrž na teplote [min]	E [GPa]	G [GPa]	TRS [MPa]	HV10
Jedno módove	15	33.6	12.9	39.2	177, 368
Viac módove	15	48.1	15.2	34.6	439, 555

ZÁVER

Spekanie vzoriek bolo realizované v jedno módovom a viac módovom mikrovlnnom spekacom zariadení. Napriek rovnakému priebehu spekacieho procesu mikroštruktúra a následne aj namerané mechanické a elastické vlastnosti vykazovali rozdielnu tendenciu. V mikroštruktúre vzoriek spekaných v MMW bol viditeľný vyšší podiel feritickej $MgFe_2O_4$ fázy, ktorý sa pri spekaní vytváral na povrchu železa. Tento mal vplyv na elastické vlastnosti, ktoré sa pri spekaní v MMW zvýšili na rozdiel od pevnosti v trojbodovom ohybe, kedy vyššia krehkosť feritickej fázy na rozhraní spôsobovala skrehnutie vyspekaných vzoriek. Tento rozdiel je pravdepodobne spôsobený v dôsledku lokálneho prehrievania spekaných vzoriek. Vznikajúce a zanikajúce lokálne maximá hustoty mikrovlnnej energie v MMW môžu spôsobovať zvyšovanie teplotnej oscilácie v priebehu spekania, čo nemusí dostatočne korektne spracovávať a detektovať snímač teploty v MMW.

LITERATÚRA

[1] H. Shokrollahi, K. Janghorban, *J. Mater. Process. Technology* 189, 1 (2007). ISSN 09240136.
[2] L. Svensson, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 324, 717 (2012). ISSN 03048853.
[3] Y.H. Leng, et al., *J. Phys. Chem. C* 113, 16681 (2009).
[4] H. Shokrollahi, et al., *Material. Chem. Phys.* 114, 588 (2009).
[5] D. Demirskyi, et al., *J. Alloys Compo*. 523, 1 (2012). ISSN 09258388.
[6] M. Oghbaei, O. Mirzaee, *J. Alloys Compo* 494, 8211 (2010). ISSN 09258388.
[7] A. Borrell, et al., *Current Nanoscience* 10, 32 (2014). ISSN 15734137.
[8] STEIN, D.F. Microwave Processing of Materials. 1994. ISBN 0309586305.
[9] R.R. Thridandapani, *The Effect of Microwave Energy on Sintering* - dissertation Virginia. 2010, s. 1.
[10] G.B. Dudley, R. Richert, E. Stiegman, *Chem. Sci.* 6, 2152 (2015). ISSN 2041-6520.
[11] R.R. Menezes, P.M. Souto, R.H.G.A. Kiminami, *Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques* 1, 2012. ISBN 978-953-51-0017-1
[12] R. Bureš, et al., In: *EURO PM 2015 - Sintering, Reims (France)*, EPMA, 2015.
[13] R. Bureš, et al., *Acta phys. Pol. A* . 131, 780 (2016). ISSN 1898794X

TERMODYNAMIKÉ ŠTÚDIUM LÚHOVANIA CHRÓMU V KYSLÝCH ROZTOKOCH Z TROSKY Z VÝROBY OCELE

TERMODYNAMICS STUDY OF CHROMIUM LEACHING FROM STEEL SLAG IN ACID SOLUTIONS

Patrik Kuruc, Andrea Miškufová
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Ústav recyklačných technológií

ABSTRACT

The main aim of this paper is to study and to implement basic research in field of hydrometallurgical metals recovery mainly from industrial waste. Main focus is on the waste that does not find application nor is accordingly recycled. Some of these materials can contain elements that are responsible for classification of this waste as hazardous. Thus, they are not allowed to be used in other industry, i.e. in road construction, even when their mechanical properties satisfy the needs of this application. A part of the research is the application and testing of progressive leaching methods. Experimental material in this work will be the steel slag, from stainless steel production. Primary objected metal was chromium. The thermodynamic aspects of Cr leaching from compounds usually present in stainless steel slag in acid solution without/with the presence of oxidants ($H_2O_{2(l)}$, $O_{3(g)}$, $O_{2(g)}$) were studied. Results based on calculations of the standard Gibbs energy change of selected reactions and E-pH diagrams of acid leaching systems shows that leaching of Cr from predicted phases will be most efficient in acidic medium (H_2SO_4) with addition of hydrogen peroxide. Due to its chemical activity, H_2O_2 is not suitable for these type of experiments. Thus, ozone is chosen as the best option for Cr leaching under given conditions. Chromium from steel slag should be extracted into solution in the form of Cr^{3+} under given conditions (20°C, presence of oxidant $O_{3\,(g)}$, pH below 1 and electrochemical potential over 1 V).

ÚVOD

Ročne vznikajú veľké množstvá trosiek z výroby železa a ocele (Tab.1). Tieto trosky sa môžu líšiť nielen v závislosti od technológie a agregátu, v ktorom vznikajú, ale tiež v závislosti od požadovanej kvality vyrábanej ocele. Okrem zložiek, uvedených v Tab.2, sa v troske môžu nachádzať prvky, ktoré môžu byť v istých formách nebezpečné pre životné prostredie a človeka, v niektorých krajinách je tento odpad preto zaradený medzi nebezpečný. Najviac ocele sa v roku 2016 vyprodukovalo v Číne, Japonsku, Indii a v Spojený štátoch amerických (808,104, 95 a 78 mil. ton). V rámci Európskej únie patria k najväčším producentom Nemecko, Taliansko, Francúzsko a Španielsko (42, 23, 14 a 13,6 mil. ton za rok 2016) [1]. Okrem skládkovania, ktoré patrí k najrozšírenejším spôsobom nakladania s troskou, nachádza troska využitie v stavebnom priemysle, kde slúži najmä ako podkladový materiál pri stavbe ciest [2]. Ďalšie spôsoby využitia trosky sú napríklad pri výrobe cementu, hnojív alebo opätovné použitie v metalurgii.

Tab. 1: Publikované množstvá vyrobeného surového železa a ocele na svete a na Slovensku [3]

Vedľajší produkt	Svetová produkcia [ton]	Produkcia na Slovensku [ton]
Surové železo	1.15 mld	3.738 mil
Oceľ	1.6 mld	4.562 mil
Vysokopecná troska*	254.1 – 427.3 mil	0.822 – 1.38 mil
Oceliarenska troska*	176 – 192 mil	0.502 – 0.547 mil

vypočítané na základe predpokladu, že 1 tona vyrobeného surového železa vyprodukuje 220-370 kg vysokopecnej trosky a 1 tona vyrobenej ocele produkuje 110-120 kg* **oceliarenskej *trosky*

Menej rozšíreným spôsobom nakladania je použitie trosky ako druhotnej suroviny pre hydrometalurgické získavanie kovov. Tu prichádza do úvahy zásadité alebo kyslé lúhovanie a prípadne oxidačné lúhovanie. Chróm sa v zvýšených obsahoch nachádza najmä v troskách z výroby ušľachtilej ocele, resp. z výroby FeCr. Podľa literatúry sa v troskách nachádza najmä vo forme komplexných oxidov - spinelov

(Fe, Mn, Mg, Ca, Zn)O.Cr_2O_3. Tieto fázy sa potvrdili aj v prvotných experimentoch a analýzach. Okrem oxidov Cr troska obsahuje železo vo forme FeO, Fe_2O_3 prípadne Fe_3O_4. V troske sú tiež obsiahnuté rôzne prímesi vo forme zlúčenín ako napríklad: CaO, Al_2O_3, SiO_2, MgO, $Ca(OH)_2$, $Ca_2(SiO_4)$, $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ a pod . V závislosti od parametrov procesu a agregátu, z ktorého troska pochádza, sa môže chemické zloženie trosiek vzájomne výrazne líšiť. V tab.2 sú uvedené príklady zloženia trosiek z vybraných štúdií.

Tab. 2: Zloženie vybraných trosiek

Typ trosky	**SiO_2**	**Cr_2O_3**	**Al_2O_3**	**CaO**	**MgO**	**FeO**	**Fe_2O_3**	**Zdroj**
EOP troska	31.7	4.7	4.6	47.4	7.0	1.2	-	[4]
Fero chrómová troska	12	5	12	36	24	-	11	[5]
Troska z ušľachtilej ocele	30	4	4.5	45	10	-	6.5	[5]

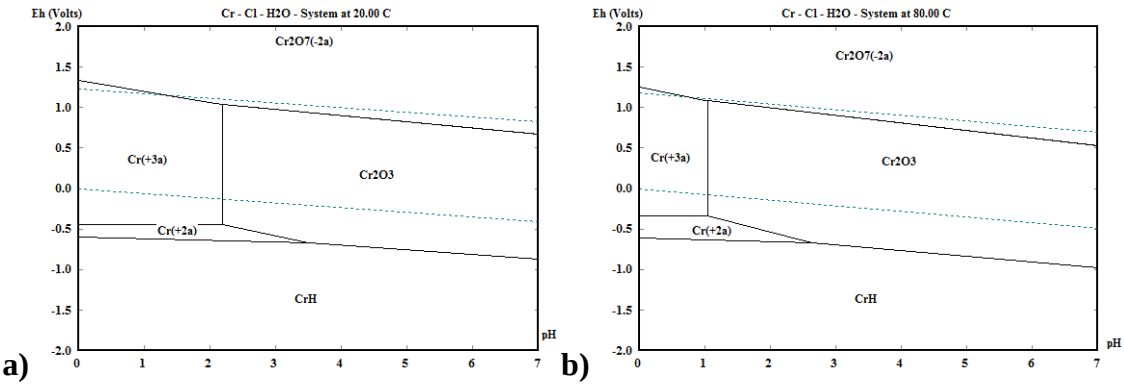
TERMODYNAMIKA LÚHOVANIA Cr V KYSELINE CHLOROVODÍKOVEJ

V rámci štúdia termodynamiky lúhovania Cr z trosky boli zostavené rovnice (1-20). Podľa zmeny štandardnej Gibbsovej energie sa chróm nebude lúhovať v kyseline chlorovodíkovej (Tab.2). Jedine v prípade prídavku ozónu (reakcia 3) sa hodnota zmeny štandardnej Gibbsovej energie posúva do záporných hodnôt. Hodnota -1,8 kJ/mol je pravdepodobne nedostačujúca a je málo pravdepodobné, že reakcia prebehne.

Tab.3 Reakcie lúhovania chrómu v HCl s prídavkom oxidačných činidiel

#	**Reakcia**	**$\Delta G°_{293}$ [kJ/mol]**
1	$Cr_2O_3 + 6HCl(a) = 2CrCl_2 + 3H_2O + 2Cl(g)$	606.128
2	$2Cr_2O_3 + 8HCl(a) + O_2(g) = 4CrCl_2 + 4H_2O + 2O_2(g)$	376.877
3	$1.5Cr_2O_3 + 9HCl(a) + O_3(g) = 3CrCl_3 + 4.5H_2O + 1.5O_2(g)$	-1.866
4	$Cr_2FeO_4 + 6HCl(a) = 2CrCl_3 + FeO + 3H_2O$	163.814
5	$6Cr_2FeO_4 + 36HCl(a) + O_3(g) = 12CrCl_3 + 3Fe_2O_3 + 18H_2O$	11,701

Na Obr.1 je zobrazený E-pH diagram systému Cr – Cl – H_2O pri teplotách 20 a 80°C (Obr.1). Oblasť stability trojmocného katiónu chrómu (Cr^{3+}) pri teplote 20 °C sa nachádza do pH 2 a nad touto hodnotou vzniká tuhá fáza Cr_2O_3, pričom pri vyššom potenciáli (E = ~1 V) sa nachádza oblasť stability aniónu $Cr_2O_7^{2-}$. To znamená, že v prípade, že je použité lúhovacie činidlo s vysokým oxidačným potenciálom, v celom rozmedzí pH sa bude nachádzať len ión $Cr_2O_7^{2-}$ a nebude dochádzať k precipitácii Cr. Pri vyšších teplotách sa oblasť stability Cr^{3+} zužuje.



Obr.1 E-pH diagramy pre systém Cr-Cl-H_2O pri 20(a) a 80(b) °C

TERMODYNAMIKA LÚHOVANIA Cr V KYSELINE SÍROVEJ

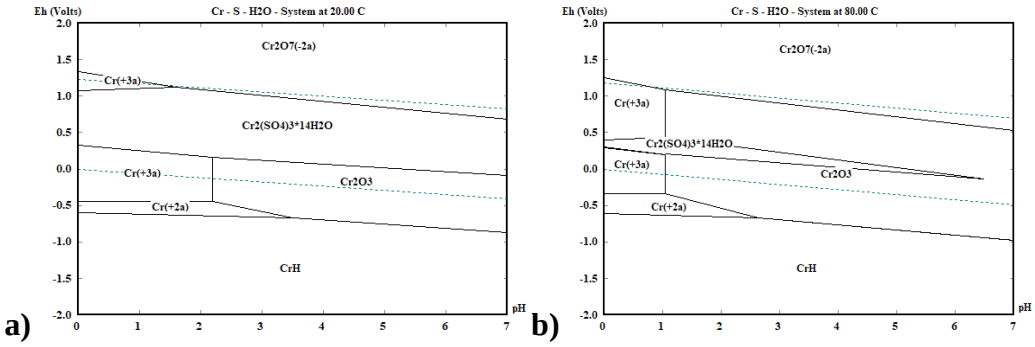
Napriek tomu, že sa nepredpokladá prítomnosť vyššieho množstva elementárneho Cr v troske, v menšom množstve sa môže v troske nachádzať, a preto sa tiež preštudovali možné reakcie lúhovania

elementárneho Cr v kyseline sírovej (Tab.4). Je zrejmé, že proces lúhovania elementárneho Cr by mal prebiehať aj bez prídavku oxidačných činidiel. Intenzifikáciou procesu (prídavkom O_2, O_3, H_2O_2) sa pravdepodobnosť priebehu reakcií ešte zvyšuje. Ako najvhodnejšie činidlo s termodynamického hľadiska sa javí peroxid vodíka.

Tab. 4 Reakcie lúhovania kovového Cr v H_2SO_4 s prídavkom oxidačných činidiel

#	Reakcia	$\Delta G°_{293}$ [kJ/mol]
6	$2Cr + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2(g)$	-253.916
7	$2Cr + 3H_2SO_4 + 1.5O_2(g) = Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O$	-610.854
8	$2Cr + 3H_2SO_4 + O_3(g) = Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O$	-691.827
9	$2Cr + 3H_2SO_4 + 3H_2O_2(l) = Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O$	-785.467
10	$2.667Cr + H_2SO_4 = 1.333Cr_2O_3 + H_2S(g)$	-279.975
11	$4Cr + 4H_2SO_4 + O_2(g) = 2Cr_2O_3 + 4H_2O + 4SO_2(g)$	-373.238
12	$6Cr + 6H_2SO_4 + O_3(g) = 3Cr_2O_3 + 6H_2O + 6SO_2(g)$	-400.229
13	$2Cr + 2H_2SO_4 + H_2O_2(l) = Cr_2O_3 + 3H_2O + 2SO_2(g)$	-431.443

Podľa E-pH diagramov systému Cr – S – H_2O (Obr.2), sa Cr môže v kyslom roztoku nachádzať vo forme trojmocného katiónu alebo tvoriť zlúčeniny Cr_2O_3, $Cr_2(SO_4)_3$*$14H_2O$. Ako už bolo spomenuté, pri teplote 80°C sa oblasť stability Cr^{3+} nachádza v oblasti do pH 1 a nad touto hodnotou sa tvorí Cr_2O_3. Na rozdiel od systému Cr – Cl – H_2O (Obr.1) pri teplotách nižších ako 80°C tu vzniká $Cr_2(SO_4)_3$*$14H_2O$; tento rozdiel možno pozorovať na Obr.2b (v porovnaní s Obr.1b). Oblasť stability vznikajúceho síranu chromitého sa s klesajúcou teplotou zväčšuje, na úkor oblasti stability Cr^{3+}. Pri teplote 20°C (Obr.2a) a nízkom pH (0-1) sa oblasť stability $Cr_2(SO_4)_3$*$14H_2O$ nachádza práve v oblasti potenciálu kyseliny sírovej (0,5-1 V). Z tohto dôvodu je v prípade lúhovania v kyseline sírovej potrebné pre vylúhovanie Cr do roztoku nastaviť podmienky lúhovania a prídavky oxidačných činidiel tak, aby sa zamedzilo vzniku tejto zlúčeniny.



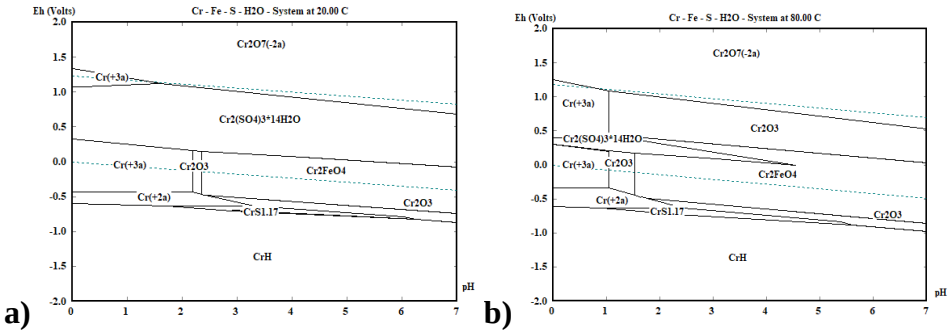
Obr.2 e-pH diagramy pre systém Cr-S-H_2O pri 20(a) a 80(b) °C

Ako naznačujú štúdie a prvotné analýzy vzoriek oceliarenských trosiek, chróm sa v troske bude nachádzať najmä vo forme oxidov. V ďalšej časti štúdie sa preto skúmali reakcie lúhovania Cr_2O_3 resp. Cr_2FeO_4 v H_2SO_4 (Tab.3) s/bez prídavku oxidačných činidiel.

Tab.3 Reakcie lúhovania chrómu v H_2SO_4 s prídavkom oxidačných činidiel

#	Reakcia	$\Delta G°_{293}$ [kJ/mol]
14	$Cr_2O_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O$	-167.229
15	$1.5Cr_2O_3 + 4.5H_2SO_4 + O_3(g) = 1.5Cr_2(SO_4)_3 + 4.5H_2O + 1.5O_2(g)$	-275.193
16	$Cr_2O_3 + 3H_2SO_4 + 2H_2O_2(l) = Cr_2(SO_4)_3 + 5H_2O + O_2(g)$	-400.046
17	$Cr_2FeO_4 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + FeO + 3H_2O$	-110.134
18	$4Cr_2FeO_4 + 12H_2SO_4 + O_2(g) = 4Cr_2(SO_4)_3 + 2Fe_2O_3 + 12H_2O$	-235.257
19	$6Cr_2FeO_4 + 18H_2SO_4 + O_3(g) = 6Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2O_3 + 18H_2O$	-262.248
20	$2Cr_2FeO_4 + 6H_2SO_4 + H_2O_2(l) = 2Cr_2(SO_4)_3 + Fe_2O_3 + 7H_2O$	-293.461

Rovnako ako v prípade kovového Cr, proces lúhovania v H_2SO_4 by mal prebiehať s prídavkom oxidačných činidiel (O_2, O_3, H_2O_2) sa pravdepodobnosť priebehu reakcií zvyšuje. Podobne ako v predošlých prípadoch, najvhodnejším z pohľadu zmeny štandardnej Gibbsovej energie je peroxid vodíka. Ďalším študovaným E-pH systémom je Cr – Fe – S – H_2O, keďže v troske sa pravdepodobne bude nachádzať aj železo. V tomto systéme (Obr.3) sa v porovnaní s Cr – S – H_2O (Obr.2) od pH 2,5 pri 20 °C a od pH 1,5 pri teplote 80 °C a pri potenciáli do 0,5 V nachádza oblasť stability Cr_2FeO_4. So zvyšujúcou sa teplotou sa zväčšuje oblasť stability Cr^{3+}, pričom oblasť tvorby tuhého hydratovaného síranu chromitého sa zmenšuje, podobne ako v systéme bez Fe. Vyšší potentiál (nad cca 1 V) a pH hodnoty pod 1 by mali zaručiť stabilitu Cr^{3+} a teda z termodynamického hľadiska aj lúhovanie Cr z trosiek. Na druhej strane v ďalšej práci je potrebné odskúšať experimentálne aj kinetiku lúhovania zložiek, aby sa potvrdila schodnosť tohto postupu v reálnom čase.



Obr.3 e-pH diagramy pre systém Cr-Fe-S-H_2O pri 20(a) a 80(b) °C

ZÁVER

Práca sa venuje termodynamickému štúdiu lúhovania chrómu z trosiek z výroby ocele v kyslých roztokoch. Zistilo sa, že tento materiál sa bude pravdepodobne efektívnejšie lúhovať v kyseline sírovej. Z dôvodu prítomnosti Ca a Fe bude pravdepodobné potrebná predúprava materiálu (viac stupňové lúhovanie, praženie). Peroxid vodíka je z pohľadu zmeny štandardnej Gibbsovej energie najvhodnejším kandidátom spomedzi skúmaných oxidačných činidiel. Avšak z praktického hľadiska nebude tým najvhodnejším oxidačným činidlom, najmä pre jeho nestabilitu a rozklad pri vyšších teplotách. Na druhej strane ozón, je možné do roztoku kontinuálne privádzať počas celej doby lúhovania a na rozdiel od kyslíka a peroxidu vodíka je možné ho vyrábať na mieste za použitia vzduchu ako zdroja kyslíka. Navyše má ozón silnejšie oxidačné účinky ako čistý kyslík. Ďalším krokom v práci je preskúmanie možnosti zásaditého lúhovania, prípadne predúprava materiálu, napr. pražením, a to najmä kvôli rozrušeniu stabilnej matrice trosiek a uvoľneniu Cr z trosky.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla vďaka programu Európskej únie pre výskum a inovácie Horizont 2020 v rámci dohody o grante č. 730471.

LITERATÚRA

[1] Worldsteel Association, MONTHLY CRUDE STEEL PRODUCTION; dostupné na internete : <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:44ae2d3d-62ff-4868-9f60-e17a43e75092/Crude+steel+production_March+2017.pdf>

[2] Position Paper on the Status of Ferrous Slag, The European Slag Association, 2012, Dostupné na internete: <http://www.euroslag.org/fileadmin/_media/images/Status_of_slag/ Position_Paper_April _2012.pdf>

[3] Takáčová Z., Miškufová A.: Základne informácie o odpadoch, Equilibria, s.r.o., 2011, 236s, ISBN 978-80-89284-78-8

[4] Saman Mostafaee, A Study of EAF High-Chromium Stainless Steel making Slags Characteristics and Foamability, Doctoral Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2011, ISBN 978-91-7415-968-4

[5] Kevin M.Fox, et.al: Advances in Materials Science for Environmental and Nuclear Technology, 2010, 300, ISBN 9780470930977

KINETIKA LÚHOVANIA MAGNEZITU KONCENTROVANÝMI ROZTOKMI KYSELÍN

LEACHING KINETICS OF MAGNESITE IN CONCENTRATED SOLUTIONS OF ACIDS

Maryna Kyslytsyna, Pavel Raschman
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Ústav metalurgie

ABSTRACT

The main aim of this paper is to analyse the current state-of-art in the field of the kinetics of leaching of magnesite with concentrated solutions of acids where CO_2 is formed as a gaseous product. This process is of great importance in relation to the chemical processing of Slovak magnesite.

ÚVOD

Magnezit je významnou surovinou pre výrobu magnézie, kovového horčíka a horečnatých zlúčenín. Tieto produkty sa široko využívajú v mnohých oblastiach, od výroby ocele až po výrobu liečiv, katalyzátorov a hnojív. Slovenské ložiská kryštalického magnezitu patria k najväčším a najvýznamnejším na svete. Kvôli trvalému poklesu spotreby žiaruvzdorných materiálov v Európe aj vo svete sa rozvíjajú alternatívne spôsoby využitia magnezitu a spolu s nimi aj nové výrobné technológie.

Pre získanie horčíka alebo čistých horečnatých zlúčenín z magnezitových surovín sa používajú hydrometalurgické a chemické postupy, ktoré sa začínajú lúhovaním. Ako lúhovacie činidlá sa obvykle používajú roztoky anorganických a organických kyselín alebo hydrolyzujúcich solí. Preto sa rozpúšťanie magnezitu v anorganických aj organických kyselinách intenzívne študuje. Organické kyseliny – na rozdiel od anorganických – vykazujú dobrú selektivitu ale ich rozpúšťacia schopnosť je slabšia. Limitujúcim faktorom v prípade organických kyselín je tiež ich relatívne nízka teplota varu, resp. rozkladu [1].

TEORETICKÁ ČASŤ

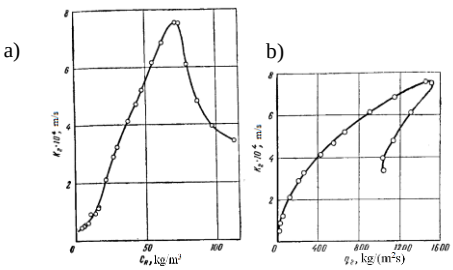
Bolo publikovaných veľa prác, ktoré sú venované rozpúšťaniu surového a/alebo žíhaného magnezitu v anorganických aj organických kyselinách. Výsledky experimentov uskutočnené so surovým magnezitom vo viacerých prácach ukázali na zaujímavý vplyv koncentrácie kyseliny. Pri rozpúšťaní magnezitu v kyseline dusičnej [2] bola na začiatku experimentu rýchlosť rozpúšťania $MgCO_3$ vyššia v 1M a 2M kyseline ako v 3M. Po hodine experimentu sa však v 3M kyseline rozpustilo viac ako 80% horčíka, pričom v 1M a 2M kyselinách menej ako 80%. Vplyv ďalšieho zvyšovania koncentrácie kyseliny dusičnej nebol študovaný. V práci [3] rozpúšťanie $MgCO_3$ prebiehalo v kyseline glukónovej. S rastúcou koncentráciou od 0,5M do 1,25M sa rýchlosť rozpúšťania zvyšovala, ale pri vyšších koncentráciách už rýchlosť klesala. Taký istý účinok koncentrácie bol zaznamenaný v práci [4] pri rozpúšťaní surového magnezitu v kyseline mliečnej. Pri koncentráciách 1M až 2M s rastúcou koncentráciou rástla rýchlosť rozpúšťania, pri koncentráciách 2M až 4M rýchlosť klesala. Vypočítaná hodnota aktivačnej energie bola 50,3 kJ/mol, z čoho autori vyvodili záver, že rýchlosť procesu bola riadená chemickou reakciou. Taktiež v práci [1] rýchlosť rozpúšťania surového magnezitu s rastúcou koncentráciou kyseliny octovej rástla iba do určitého maxima, ktoré sa dosiahlo pri koncentrácii kyseliny 3M. Autori práce [1] uvádzajú možnosť vzniku značného množstva plynu CO_2 pri väčšom rozsahu experimentov, ale jeho vplyv na kinetiku lúhovania nebol študovaný. Vypočítaná aktivačná energia bola 78,4 kJ/mol, čo viedlo k záveru, že rýchlosť procesu určovala chemická reakcia. V prácach [5, 6] bola študovaná kinetika rozpúšťania surového magnezitu v kyseline chlorovodíkovej. Maximálna použitá koncentrácia HCl bola 2M a so zvyšujúcou sa koncentráciou rýchlosť rozpúšťania rástla. Autori prace [7] rozpúšťali magnezit vo vode nasýtenej plynným chlórom (Cl_2) a sledovali vplyv rýchlosti toku plynu na proces rozpúšťania. S zvýšením toku Cl_2 zvyšovala sa rýchlosť rozpúšťania do určitého maxima, a pri ďalšom zväčšovaní toku plynu rýchlosť zostala konštantná. Pri 12-40°C proces bol kontrolovaný povrchovou chemickou reakciou (E_a=66,47kJ/mol), pri 40-70°C - difúziou cez kvapalný film (E_a=14,88kJ/mol).

V doteraz publikovaných prácach sa existencia maxima na závislosti rýchlosti rozpúšťania od koncentrácie lúhovacieho činidla vysvetľuje dvoma spôsobmi:

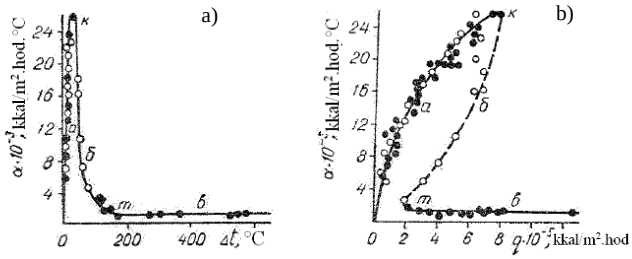
1. prekročenie určitej hodnoty koncentrácie kyseliny vyvoláva zníženie počtu vodíkových iónov v roztoku v dôsledku zníženia obsahu vody;
2. pri vysokých koncentráciách kyseliny rastie rýchlosť tvorby produktu, čo môže viesť k nasýteniu roztoku a vzniku ťažko rozpustného filmu okolo pevnej častice. Tým sa spomalí prenos reaktantov a produktov vo filme pri fázovom rozhraní a následne klesne rýchlosť rozpúštania [1,3].

Pri lúhovaní môžu vo všeobecnosti spolu s rozpustnými reakčnými produktmi vznikať aj nerozpustné produkty alebo produkty s obmedzenou rozpustnosťou, vrátane plynov. Vznik týchto interferujúcich fáz (najmä tuhých a plynných) výrazne ovplyvňuje výslednú rýchlosť procesu. Vplyvom tvorby a uvoľňovania bublín plynného produktu z reakčného povrchu sa detailne zaoberali G.A. Akseľrud a A.D. Molčanov vo svojich prácach [8, 9]. Autori vychádzali z analógie medzi varom kvapaliny a priebehom chemickej reakcie (1) medzi časticami tuhej látky (A) a lúhovacím činidlom (R), pri ktorej vzniká popri kvapalnom produkte (P) aj plyn, ktorý sa uvoľňuje na reakčnom povrchu vo forme bublín (Obr.1, 2) [9]:

$$A(s) + R(aq.) = P(aq.) + G(g), \qquad (1)$$



Obr. 1 Závislosť súčiniteľa prestupu hmoty pre chemickú reakciu (1) od koncentrácie lúhovacieho činidla (a) a od intenzity toku lúhovacieho činidla k reakčnému povrchu (b)[9]

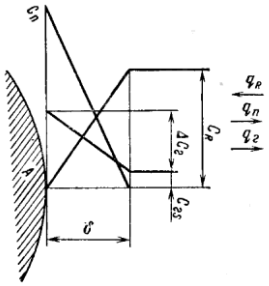


Obr. 2 Závislosť súčiniteľa prestupu tepla od rozdielu teplôt (a) a intenzity tepelného toku (b)[8]

Analógia medzi varom kvapaliny a lúhovaním s tvorbou plynného produktu však nie je úplná, čo je spôsobené dvoma okolnosťami:

a) Pri prestupe tepla môže existovať limitný filmový režim (pre veľké hnacie sily), pri ktorom je tuhý povrch oddelený od kvapaliny súvislým filmom pary, cez ktorý sa prenáša teplo. Pri prestupe hmoty však filmový režim nemôže existovať, pretože by došlo k prerušeniu reakcie (kontaktu tuhej látky s kvapalným lúhovacím činidlom).
b) Pri výmene tepla sa smer pohybu bublín zhoduje so smerom voľnej (prirodzenej) konvekcie ("zdola nahor"). Pri prenose hmoty sú tieto smery opačné. Prirodzenú konvekciu zvyčajne vyvoláva tvorba rozpustného produktu reakcie. Napríklad v reakcii $MgCO_3$ s HCl je rozpustným produktom $MgCl_2$. Roztok nasýtený chloridom horečnatým prúdi zhora nadol po zvislom povrchu $MgCO_3$, v opačnom smere ako bubliny CO_2 [9].

Akseľrud a Molčanov ďalej predpokladali, je, že lúhovanie prebieha v difúznej oblasti, tj. že vlastná povrchová reakcia (1) je výrazne rýchlejšia ako prestup hmoty cez kvapalný film v blízkosti povrchu častíc. Koncentračné profily reaktantov a produktov pre tento prípad sú znázornené na obr. 3.



Obr. 3 Schematické znázornenie koncentračných profilov reagujúcich látok v blízkosti povrchu tuhej častice [9]

Autori navrhli postup výpočtu celkového súčiniteľa prestupu hmoty pri lúhovaní (KR) pomocou súčiniteľov prestupu hmoty pre niektoré limitné prípady:

a) Najprv sa pomocou kriteriálnych vzťahov (2) vypočíta súčiniteľ prestupu hmoty pri voľnej (prirodzenej) konvekcii, $\boldsymbol{K_P}^*$:

$$Nu_P = 0{,}6\sqrt[4]{Pr_P Gr_P}\,; \qquad Nu_P = \frac{K_P^* d}{D_P}\,; \qquad Pr_P Gr_P = \frac{\rho(C_P)-\rho}{\rho}\cdot\frac{g d^3}{\nu_P D_P}\,. \tag{2}$$

b) Potom sa určí súčiniteľ prestupu hmoty pri voľnej konvekcii sprevádzanej tvorbou bublín plynného produktu, $\boldsymbol{K_R}^{**}$:

$$\frac{K_R^{**}}{K_P^*} = 75\left(\frac{q_G}{\rho_G w_P}\right)^{0{,}65}\,, \tag{3}$$

kde K_R^{**} je hľadaný koeficient prenosu hmoty v bublinkovom režime, $q_G/\rho_G w_P$ je bezrozmerná premenná veličina: ρ_G je hustota plynu, w_P je rýchlosť prúdenia kvapaliny, q_G/ρ_G je priemerná rýchlosť vzniku plynu.

c) Nakoniec sa pomocou rovnice (4) odhadne výsledný súčiniteľ prestupu hmoty, $\boldsymbol{K_R}$, ktorý zahŕňa vplyv premiešavania roztoku miešadlom a súčasne aj bublinami uvoľňujúceho sa plynu:

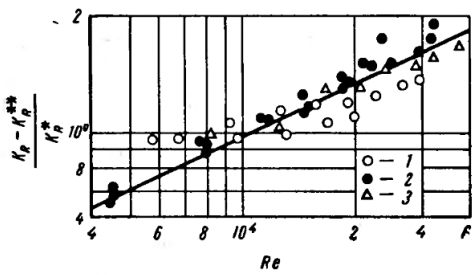
$$K_R = K_R^{**} + E K_R^* \tag{4}$$

Vzťah (4) vyjadruje celkový účinok prúdenia kvapaliny ako súčet účinkov bublín uvoľňujúceho sa plynu (K_R^{**}) a mechanického miešania. Hodnotu veličiny E,

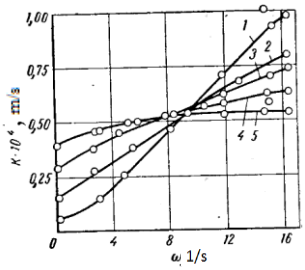
$$E = \frac{K_R - K_R^{**}}{K_R^*}\,, \tag{5}$$

môžeme určiť pomocou grafu na obr. 4. K_R^* označuje koeficient prenosu hmoty pre rozpúšťanie častíc tuhej látky bez uvoľňovania plynu.

Na obrázku 5 sú znázornené namerané závislosti K_R od rýchlosti otáčania miešadla (ω) pri rôznych koncentráciách kyseliny.



Obr. 4 Kinetika rozpúšťania za podmienok vzniku plynu pri prúdení kvapaliny okolo tvrdých častíc: 1. Mg+HCl, 2. Mn+HCl, 3. CaCO3+HCl [9]



Obr. 5 Kinetika rozpúšťania uhličitanu sodného v roztoku HCl pri mechanickom miešaní. Použitá koncentrácia HCl: 1-0,07M, 2-0,14M,3-0,23M, 4-0,33M, 5-1,12M [9].

Z obrázku 5 je zrejmé, že K_R významne závisí od ω len pri nízkych koncentráciách HCl, kedy je príspevok bublinového režimu k turbulencii hraničnej difúznej vrstvy malý. Hlavný vplyv na difúznu

vrstvu má rýchlosť prúdenia roztoku okolo častice. Pri vysokých koncentráciách kyseliny ovplyvňujú charakter prúdenia kvapaliny v blízkosti reakčného povrchu najmä vznikajúce plynové bubliny. Zvýšenie otáčok miešadla v takom prípade nemá výraznejší vplyv, pretože povrch častíc je čiastočne pokrytý bublinami plynu.

ZÁVER

Napriek tomu, že bolo publikovaných veľa prác venovaných štúdiu kinetiky lúhovania magnezitu roztokmi kyselín, závery autorov sa líšia pokiaľ ide o určenie povahy riadiaceho deja. Vplyv uvoľňujúceho sa plynu na priebeh lúhovania systematicky študovali len Akseľrud a Molčanov, ktorí vychádzali z analógie medzi varom kvapaliny a chemickým rozpúšťaním tuhých látok za vzniku plynného produktu. Nimi odvodené vzťahy však možno aplikovať len na tie prípady, keď lúhovanie prebieha v difúznej oblasti, t.j. keď je povrchová chemická reakcia oveľa rýchlejšia ako prestup hmoty cez kvapalný film pri reakčnom povrchu. Hodnoty aktivačných energií prezentovaných inými autormi ale naznačujú, že lúhovanie môže často prebiehať v kinetickej oblasti, t.j. za podmienok, keď chemická reakcia je najpomalším krokom. Otvorenou témou teda zostáva štúdium vplyvu uvoľňujúceho sa CO_2 na rýchlosť lúhovania v kinetickej oblasti. Ďalším krokom preto bude návrh experimentov pre štúdium kinetiky rozpúšťania $MgCO_3$ v HCl a HNO_3 pri lúhovaní prírodného magnezitu, v súvislosti s možnosťami jeho chemického spracovania a prípravy čistých horečnatých solí.

POĎAKOVANIE

Táto práca je výsledkom riešenia projektu “Centrum excelentného výskumu získavania a spracovania zemských zdrojov (ITMS 26220120017)", ktorý bol podporený OP Výskum a vývoj z prostriedkov EFRR.

LITERATÚRA

[1] LAÇIN O., DÖNMEZ B., DEMIR F.: Dissolution kinetics of natural magnesite in acetic acid solutions. In: Int. J. Miner. Process. 75 (2005) 91– 99

[2] KÖSE T. E.: Dissolution of magnesium from natural magnesite ore by nitric acid leaching. In: Journal of Engineering and Architecture Faculty of Eskişehir Osmangazi University, Vol : XXV, No: 2, 2012

[3] BAYRAK B., LAÇIN O., BAKAN F., SARAÇ H.: Investigation of dissolution kinetics of natural magnesite in gluconic acid solutions. In: Chemical Engineering Journal 117 (2006) 109-115

[4] BAKAN F., LAÇIN O., BAYRAK B., SARAÇ H.: Dissolution kinetics of natural magnesite in lactic acid solutions. In: Int. J. Miner. Process. 80 (2006) 27–34

[5] ÖZDEMIR M., ÇAKIR D., KIPÇAK İ.: Magnesium recovery from magnesite tailings by acid leaching and production of magnesium chloride hexahydrate from leaching solution by evaporation. In: Int. J. Miner. Process. 93 (2009) 209–212

[6] HOŞGÜN H. L., KURAMA H.: Dissolution Kinetics of Magnesite Waste in HCl Solution. In: Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51, 1087−1092

[7] ÖZBEK H., ABALI Y., ÇOLAK S., CEYHUN I., KARAGÖLGE Z.: Dissolution kinetics of magnesite mineral in water saturated by chlorine gas. In: Hydrometallurgy 51 _1999. 173–185

[8] AKSEĽRUD G.A.: Massoobmen v sisteme tvjordoje telo—židkosť. Lv. Univ., 1970. s. 186.

[9] AKSEĽRUD G.A., MOLČANOV A.D.: Rasstvorenije tverdych veščestv. Chimija, Moskva, 1977.

VPLYV NÁHRADY PRACHOVÉHO KOKSU DREVNÝM UHLÍM A DREVNÝMI PILINAMI V AGLOMERAČNOM PROCESE NA PRODUKCIU POLUTANTOV

IMPACT OF SUBSTITUTION OF COKE BREEZE WITH CHARCOAL AND WOOD SAWDUST IN IRON ORE SINTERING PROCESS ON PRODUCTION OF POLLUTANTS

Jaroslav Leško
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Ústav metalurgie

ABSTRACT

This study describes the origins of the pollutants in the production of iron ore sinter using charcoal and sawdust and their impact on the environment. For analysis of the effects of coke breeze substitution by charcoal, pine and oak sawdust there were sinterings performed in a laboratory sintering pan with substitution ratios of 14 % and 20 %. Based on laboratory sintering it can be concluded that the properties of charcoal are the closest to those of coke breeze. This is also confirmed by the emissions of CO_2, CO, NOx and NO, which differed only minimally in comparison with the sintering without the addition of biofuels. In the case of sawdust use, the emissions were still at comparable level. Slight variations in the gas emissions might have been affected by physical and chemical properties of the input materials. It is important to take into account the technological parameters of sintering, which also to some extent influence the amount of emissions produced. Therefore, it can be concluded that significant decrease of harmful gas emissions and thus the burden on the environment can not be achieved by substitution of coke breeze by biomass in the agglomeration process. However, it is important and necessary to look for other methods and raw materials, using which it would be possible to optimize the production of emissions and to protect the environment.

ÚVOD

Aglomerácia železných rúd sa vo všeobecnosti považuje za prevádzku, ktorá v rámci hutníckeho podniku najviac znečisťuje životné prostredie. Je to spôsobené predovšetkým vypúšťaním polutantov do ovzdušia. Súčasne však treba poznamenať, že práve aglomerácia umožňuje opätovne využívať celý rad odpadov z hutníckej výroby, ktoré by inak znamenali ďalšiu environmentálnu záťaž pre životné prostredie [1].

Produkcia plynu sa pri súčasnom objeme vyrábaného aglomerátu pohybuje na úrovni 1500 – 2500 Nm^3 na tonu aglomerátu. Pozornosť pri obsahu škodlivých látok v emisiách sa zameriava na oxidy uhlíka (CO_2 a CO), oxidy síry (SOx), dusíka (NOx), prítomnosť ťažkých a alkalických kovov. Tvorba oxidu uhličitého a uhoľnatého je priamo spojená s horením paliva v spekanej vrstve. Približne štvrtina z celkového množstva CO_2 vzniká v dôsledku disociácie uhličitanov vo vsádzke. Množstvo vznikajúcich emisií CO_2 záleží aj od technologického postupu pri výrobe konkrétneho druhu aglomerátu, či už kyslého alebo vysokozásaditého. Pri zabezpečení konštantného prídavku týchto prísad sú podmienky horenia paliva v spekanej vrstve dôsledkom nárastu alebo poklesu CO_2 v plyne. Väčšina emisií CO vzniká pri nedokonalom horení paliva, pričom zoxidovať stihne ešte pred výstupom zo spekanej vrstvy, preto je vypočítaná účinnosť spaľovania relatívne vysoká [2].

V dôsledku neustále sa meniacich požiadaviek z hľadiska množstva a kvality energetických potrieb, sa trend súčasnej doby sústreďuje na hľadanie obnoviteľných zdrojov energie [3].

Používanie biomasy ako alternatívneho paliva nepredpokladá výrazné zníženie tvorby skleníkových plynov. Hlavným prínosom je zníženie záťaže na životné prostredie prostredníctvom CO_2 vzniknutého z obnoviteľného fosílneho zdroja [3].

Tvorbu oxidov síry v aglomeračnom procese ovplyvňuje síra v kovonosnej, troskotvornej aj palivovej časti vsádzky. Síra v sulfidickej či sulfánovej forme je počas spekania vďaka vysokej teplote dobre odstrániteľná. Väčšina síry, ktorá je obsiahnutá v palive, vyhorí na oxid siričitý [4]:

$$S + O_2 = SO_2 \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = -296{,}8 \text{ KJ/mol S} \qquad (1)$$

Síra obsiahnutá v palive je pre jej záťaž na životné prostredie nežiaduca, no tým že jej obsah je vo väčšine druhov biomasy výrazne nižší ako v prachovom kokse, možno pri použití týchto palív očakávať aj nižšie množstvo vznikajúcich emisií SOx [4].

Vďaka vysokým dosahovaným teplotám je spekaná vrstva vhodným prostredím aj pre vznik oxidov dusíka. Tie sa tvoria hlavne oxidáciou dusíka prítomného v palive. Výsledným produktom je oxid dusnatý [4]:

$$\frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2 = NO \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = 90{,}25 \text{ KJ/mol NO} \qquad (2)$$

Oxid dusnatý (NO) pochádzajúci zo spaľovania paliva môže tvoriť až 80 % všetkých oxidov dusíka, ktoré pri spekaní vznikajú. Keďže obsah dusíka sa v biomase v porovnaní s prachovým koksom vyskytuje na výrazne nižšej úrovni, možno s narastajúcim podielom biopaliva očakávať pokles množstvá emisií NOx [5].

EXPERIMENTÁLNE MATERÁLY A METÓDY

Hodnotenie vplyvu substitúcie prachovom kokse alternatívnym palivom pri aglomerácii železných rúd na produkciu emisií bolo realizované na laboratórnej spekacej panvičke. Realizovaných bolo celkovo 7 spekaní. Pre substitúciu prachového koksu bolo použité ako biopalivo drevené uhlie, piliny z borovicového a dubového dreva. Podiel substitúcie biopalivom bol určený na základe výhrevnosti dreveného uhlia a drevných pilín. Dôležitým faktorom bolo zabezpečenie dostatočného tepla pre horenie paliva a podmienok vzniku kvalitného aglomerátu.

Analýza a porovnanie výsledkov bolo uskutočnené pre spekanie s označením 0 % bez prídavku biopaliva, a spekania so 14 a 20 % substitúciou prachového koksu dreveným uhlím, borovicovými a dubovými pilinami. V rámci analýzy spalín sa merala objemová koncentrácia PZL (CO, CO_2, O_2, NOx) v plyne. Pomocou termočlánkov bola meraná teplota v troch miestach po výške spekacej panvičky. Zosnímané veličiny sa zhromažďovali v meracej ústredni. Po vykonaní každého z experimentov sa namerané dáta pretransformovali do elektronickej podoby. V Tab. 1 je znázornená chemická analýza použitých materiálov.

Tab. 1 Analýza použitých materiálov

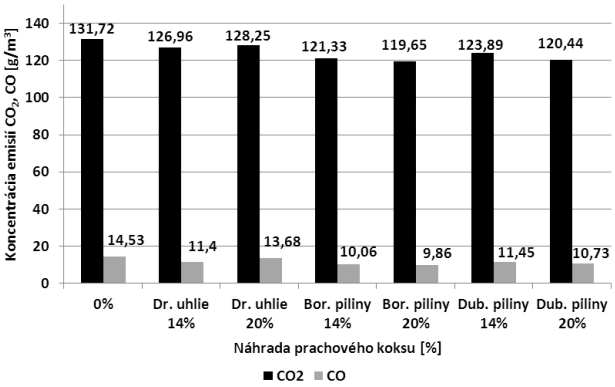
Analyzovaná zložka (Označenie) [Jednotka]	Prachový koks	Drevné uhlie	Borovicové piliny	Dubové piliny
Vlhkosť (W) [%]	0,80	1,80	4,50	7,10
Popol (A) [%]	14,50	2,30	0,90	1,50
Prchavá horľavina (V^{daf}) [%]	3,50	6,40	85,60	83,4
Síra (S^{d}) [%]	0,59	0,05	0,051	0,052
Vodík (H^{daf}) [%]	0,79	1,39	6,15	5,96
Uhlík (C^{daf}) [%]	96,90	94,40	50,30	50,60
Dusík (N^{daf}) [%]	0,84	0.44	0,08	0,19
Výhrevnosť (Q_i^{d}) [MJ/kg]	28,39	32,66	18,81	18,00
Fosfor (P^{d}) [%]	0,044	0,031	0,001	0,001
Chlór (Cl^{d}) [%]	0,03	0,001	0,001	0,001

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Koncentrácie CO_2 a CO emisií pre spekanie bez prídavku biopaliva a so 14 % a 20 % náhradou drevným uhlím, pilinami z borovicového a dubového dreva sú znázornené na obr. 1.

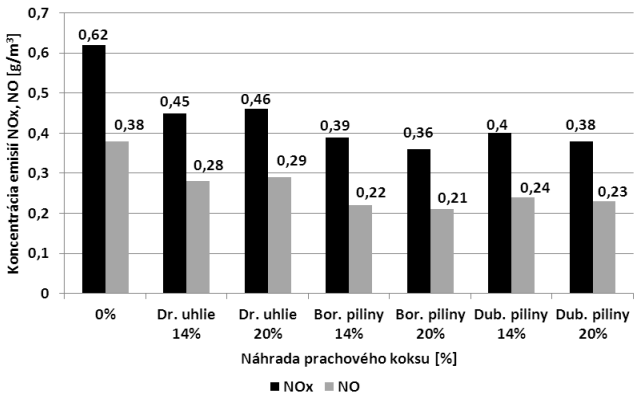
V prípade CO_2 a CO emisií v plyne so 14 a 20 % substitúciou prachového koksu drevným uhlím došlo k ich poklesu o približne 4 %. Minimálny pokles týchto emisí možno odôvodniť tým, že drevné uhlie sa z energetického hľadiska, fyzikálnych a chemických vlastností najviac približuje k prachovému koksu. Taktiež z hľadiska priedušností a vlhkostí týchto aglomeračných zmesí možno hovoriť len o veľmi malých rozdieloch. Priedušnosť aglomeračnej zmesi bez prídavku biopaliva a s použitím drevného uhlia sa pohybovala v rozmedzí 0,18 – 0,20 m^3/min. Minimálne rozdiely mohli byť ovplyvnené aj procesmi prípravy vsádzky – peletizáciou a vlhčením. V rámci spekaní s použitím borovicových a dubových pilín

sa hodnoty emisií CO_2 v plyne pohybovali na úrovni 119,65 – 123,89 g/m^3 spalín. Hodnoty emisií CO v plyne sa pohybovali na úrovni okolo 11,45 – 9,86 g/m^3 spalín. Pokles emisií CO_2 v porovnaní so spekaním bez biopaliva predstavoval okolo 10 % a v porovnaní s drevným uhlím okolo 5 %. Redukcia CO bola podľa obr. 1 na úrovni cca 20 – 30 %. Tieto rozdiely mohli byť ovplyvnené nižšou hodnotou priedušností aglomeračných zmesí u oboch druhov pilín ako aj technologickými faktormi. Možno teda konštatovať, že substitúcia prachového koksu vybranými druhmi biopalív sa vo výraznejšej miere neprejavila v nadprodukcii alebo redukcii emisií CO_2 a CO v spalinách.



Obr. 1 Koncentrácia emisií CO_2 a CO v plyne [g/m^3]

Množstvá emisií NOx a NO v rámci spekaní s použitím dreveného uhlia sa v porovnaní so spekaním bez biopaliva znížili o približne 30 %, znázornené na obr. 2. Množstvá emisií NOx a NO v plyne sa pohybovali na úrovni okolo 0,45 – 0,46 g/m^3 a 0,28 – 0,29 g/m^3 v uvedenom poradí. V prípade spekaní s borovicovými a dubovými pilinami boli namerané o čosi nižšie množstvá emisií NOx a NO v plyne. V rámci spekaní so substitúciou borovicovými a dubovými pilinami sa hodnoty emisií NOx pohybovali na úrovni okolo 0,36 – 0,40 g/m^3 a NO v rozmedzí 0,21 – 0,24 g/m^3 spalín. V porovnaní so spekaním bez biopaliva došlo k ich poklesu o približne 35 - 45 %. Nižšie množstvá emisií NO_x a NO v plyne mohli byť zapríčinené výrazne nižším obsahom dusíka obsiahnutého v pilinách. Táto skutočnosť je z ekologického hľadiska pre technológiu výroby aglomerátu dôležitá, keďže možno hlavne pri vyšších náhradových pomeroch týmito biopalivami očakávať nižšiu záťaž na životné prostredie v dôsledku nižšieho množstva vyprodukovaných emisií NOx a NO.



Obr. 2 Koncentrácia emisií NOx a NO v plyne [g/m^3]

Z hľadiska dosahovania teplôt v spekanej vrstve možno v rámci spekaní so substitúciou prachového koksu drevným uhlím konštatovať jeho pozitívny vplyv. Výhrevnosť dreveného uhlia sa pohybuje na úrovni okolo 32,05 MJ/kg v porovnaní s prachovým koksom o výhrevnosti 28,16 MJ/kg. Drevené uhlie sa z energetického hľadiska v porovnaní s drevnými pilinami najviac približuje prachovému koksu. Tým pádom aj tepelný efekt v rámci spekaní s požitím dreveného uhlia je podobný, znázornené v Tab. 2. Nižšie namerané teploty pri spekaní so 14 % substitúciou drevným uhlím v porovnaní so spekaním bez bio-

paliva, mohli byť ovplyvnené vlastnosťami a vyššou vlhkosťou danej aglomeračnej zmesi. Substitúcia prachového koksu borovicovými a dubovými pilinami mala negatívny vplyv na teploty dosahované v rámci spekanej vrstvy. Nižšie namerané teploty v rámci spekaní s drevnými pilinami o asi 200 - 400ºC, mohli byť zapríčinené nižšou výhrevnosťou pilín. Výhrevnosť borovicových a dubových pilín sa v porovnaní s prachovým koksom pohybuje na približne polovičnej úrovni, a to 16 – 18 MJ/kg. Rovnako vyšší obsah vody obsiahnutej v dubových a borovicových pilinách mal vplyv na nižšie dosahované teploty v spekanej vrstve vzhľadom na endotermický charakter procesu odparovania vody.

Tab. 2 Teplota v spekanej vrstve

Teplota v spekanej vrstve [ºC]	Náhrada prachového koksu biopalivom						
	0 %	Drevné uhlie 14 %	Drevné uhlie 20 %	Borovicové piliny 14 %	Borovicové piliny 20 %	Dubové piliny 14 %	Dubové piliny 20 %
T_1 (max.)	1152	1020	1056	791	826	882	937
T_2 (max.)	1375	1170	1177	984	893	761	1129
T_3 (max.)	1076	867	1239	922	725	919	706

ZÁVER

Z overenia laboratórnych spekaní s náhradou prachového koksu drevným uhlím, borovicovými a dubovými pilinami v objeme 14 a 20 % vyplýva, že na podmienky spaľovania biomasy v aglomeračnej vrstve vplýva predovšetkým množstvo presávaného vzduchu a vlhkosť aglomeračnej vsádzky a chemické zloženie biomasy. Výraznejší vplyv na obsah emisií CO_2, CO, NOx a NO v plyne majú fyzikálne a chemické vlastnosti použitého paliva, ako aj jeho podiel vo vsádzke. Na obsah emisií v plyne a dosahované teploty v spekanej vrstve vplývajú prebiehajúce exotermické a endotermické reakcie, zvlášť oxidačno – redukčné reakcie. Hodnoty emisií CO_2 a CO sa v prípade spekaní s drevným uhlím pohybovali na podobnej úrovni ako pri spekaní bez biopaliva a to 126,96 – 128,25 g/m^3 a 11,4 – 13,68 g/m^3 spalín v uvedenom poradí. U borovicových a dubových pilín boli namerané o čosi nižšie hodnoty, v porovnaní so spekaním bez biopaliva o približne 10 % a v porovnaní s drevným uhlím o asi 5 %. Rozdielne hodnoty obsahov emisií v plyne boli do značnej miery ovplyvnené vlastnosťami aglomeračných zmesí, predovšetkým ich priedušnosťou. Z hľadiska emisií NOx a NO boli o čosi nižšie hodnoty namerané v prípade spekaní s použitím borovicových a dubových pilín. Súvisí to s výrazne nižším obsahom dusíka obsiahnutého v pilinách. Táto skutočnosť je z hľadiska technológie výroby aglomerátu dôležitá, keďže možno hlavne pri vyšších náhradových pomeroch očakávať pozitívny vplyv na životné prostredie v dôsledku nižšieho množstva vyprodukovaných emisií NOx a NO. Nižšie dosahované teploty v rámci spekanej vrstvy u pilín boli spôsobené ich vyšším obsahom vlhkosti a nižšou výhrevnosťou. Časť tepla sa spotrebovala na odstránenie tejto vlhkosti, čo sa prejavilo v poklese teplôt v spekanej vrstve. Celkovo možno konštatovať, že problematika náhrady prachového koksu palivami z biomasy v rámci aglomeračného procesu má svoje opodstatnenie. Stále je tu však priestor i pre ďašie štúdie s cieľom optimalizovať produkciu emisií s použitím aj iných druhov biomasy.

POĎAKOVANIE

Táto štúdia bola podporená Agentúrou na podporu vedy a výskumu (APVV), Slovenská republika, No. APVV – 0405 – 11.
Táto štúdia bola podporená grantom No.1/0847/16 agentúry VEGA, Slovenská republika.

LITERATÚRA

[1] J. Legemza, M. Fröhlichová, R. Findorák: Thermodynamic study of utilization of charcoal in the iron-ore sintering process, In.: Science and technologies in geology, exploration and mining, Albena, Andrey Lyapchev Blvd., 2013, p. 649-655, DOI: 10.5593/sgem2013

[2] T. CH. Ooi, D. Thompson, D.R. Anderson, R. Fischer, T. Fray, M. Zandi: The effect of charcoal combustion on iron-ore sintering performance and emission of persistent organic pollutants, In.: Minerals Engineering, Vol. 158, 2011, p. 979-987, DOI: 10.1016/j.combustflame.2011.01.020
[3] M. Zandi, M. Martinez-Pacheco, T. A.T. Fray.: Biomass for iron ore sintering, In.: Minerals Engineering, Vol. 22, 2010, No.14, p. 1139-1145, DOI: 10.1016/j.mineng.2010.07.
[4] J. Adison de Castro: Modeling Sintering Process of Iron Ore, Engineering -Federal Fluminense University, Brazilia, 2012
[5] J. Hudák, M. Butkovská, J. Leško: Effect of biomass as a replacement fuel on iron ore agglomerate quality, In.: Acta Metallurgica Slovaca, Vol. 4, 2014, p. 47-55, ISSN 1338-1660

STATICKÉ A DYNAMICKÉ VLASTNOSTI LASEROVO ZVÁRANEJ OCELE DC06EK

STATIC AND DYNAMIC CHARACTERISTIC OF LASER WELDED DC06EK STEEL

Anna Lišková, Mária Mihaliková
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Ústav materiálov

ABSTRACT

The main aim of this paper is study the influence of material characteristic under static and dynamic loading laser welded interstitial free steel sheets type DC06EK. Static and dynamic tensile testing of sheet steel is becoming more important due to the need for more optimised vehicle crashworthiness analysis in the automotive industry. IF steel sheets is suitable for large complicated shape such as fenders, doors, bumpers and roofs. Fracture surfaces of the samples after the static and dynamic tests were evaluated by scanning electron microscopy. The character of fracture differed, depending on the structure of steel assess.

ÚVOD

Optimálne využitie každého materiálu vyžaduje predovšetkým znalosť jeho vlastností v daných podmienkach namáhania. Základné mechanické vlastnosti ako sú pružnosť, pevnosť, plastickosť a húževnatosť sa zisťujú štandardnými skúškami statickou skúškou v ťahu a skúškou vrubovej húževnatosti. Okrem toho musí mať kov v reálnych podmienkach zaťaženia aj dobrú odolnosť proti mechanickému namáhaniu [1,2]. Medzi najčastejšie spôsoby mechanického namáhania patrí: statické, dynamické a cyklické namáhanie. Mnoho priemyselných aplikácií, ako sú karosérie automobilov vyžadujú ocele s dobrou tvárnosťou a vysokou pevnosťou [3,4]. IF (Interstitial free) ocele sú zväčša legované malým percentom nióbu, titánu, fosforu, bóru, prípadne ich kombinácie. Práve tieto prvky sú schopné vyviazať atómy dusíka a uhlíka na stabilné precipitáty. Mikroštruktúra IF ocele je jednofázová, feritická. Ocele bez interstícii sa používajú na extrémne hlboké ťahanie [5]. Vysoká miera tvárniteľnosti je zabezpečená vyviazaním intersticií (C a N) z tuhého roztoku do disperzných častíc prvkami Ti a Nb, čo má za následok menšie hodnoty medze klzu (180–260 MPa), medzu pevnosti (250-500 MPa), vyššie hodnoty ťažnosti (35–45 %), vysoký koeficient normálovej anizotropie (1,0-1,57) a taktiež vysokú hodnotu exponentu deformačného spevnenia (0,09-0,27) [5,6,7].

MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

Experimentálnym materiálom boli laserovo zváraná automobilová oceľ IF. Označenie tejto ocele podľa Európskej normy EN 10209/96 je DC06EK [8]. Chemické zloženie ocele je uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Chemické zloženie ocele DC03EK v hm. %

C	S	N	Mn	P	Si	Al	Ni	Sn	Nb	V	Ti
0,001	0,011	0,002	0,082	0,011	0,006	0,055	0,013	0,003	0,001	0,002	0,040

V priebehu laserového zvárania dochádza v tuhých látkach ku zložitým fázovým premenám, preto je nutné zvoliť vhodné parametre zvárania. Zváranie experimentálnych materiálov bolo realizované na Slovenskej technickej univerzite v Bratislave, so sídlom v Trnave. Medzi základné parametre laserového zvárania ocele DC06EK patrí výkon laserového lúča (2000 W), rýchlosť pohybu laserového lúča (40 mm.s^{-1}), poloha ohniska bola vo vzdialenosti 1 mm nad povrchom materiálu, priemer optického vlákna (200 µm) a ako ochranný plyn bol zvolený hélium.

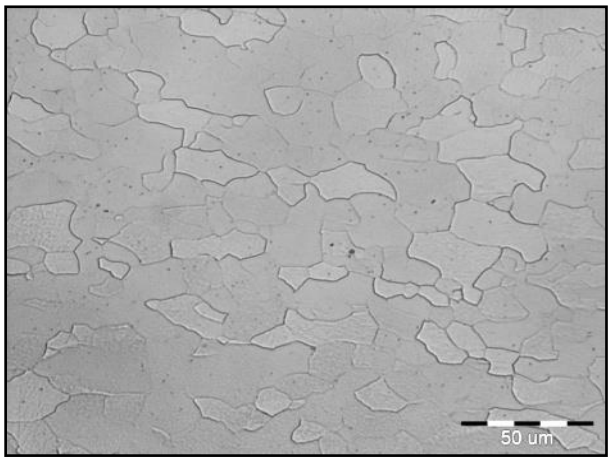
Na metalografickú analýzu boli pripravené výbrusy základného materiálu a laserovo zváranej ocele DC06EK, zhotovené štandardným postupom: brúsením na brúsnych papieroch o zrnitosti 200 až 1500 s následným leštením diamantovou pastou a emulziou OP-S Suspension. Na vyvolanie štruktúry v oboch prípadoch bol použitý 2 % roztok Nitalu. Na dokumentáciu takto pripravených vzoriek bol použitý svetelný mikroskop typu OLYMPUS VANOX-T. Mechanické vlastnosti, medza klzu (R_e), pevnosť (Rm), ťažnosť (A) ocelí boli merané podľa normy STN EN ISO 6892-1 skúškou jednoosím ťahom pri

teplote okolia na trhacom stroji ZWICK 1387 [9]. Skúšobná rýchlosť bola 1 mm.min^{-1}. Skúška ťahom pri vysokých rýchlostiach deformácie je normalizovaná podľa STN EN ISO 26203-1 [10]. Dynamické skúšky boli realizované na rotačnom kladive RSO. Rotačný disk má priemer 600 mm a šírku 100 mm. Pracovné rýchlosti sa pohybujú v rozmedzí 5-20 m.s^{-1} a poskytujú energiu nárazu v rozmedzí 1,4-40 kJ. Experimentálny materiál zváraných IF ocelí bol skúšaný pri rýchlostiach deformácie 6 a 18m.s^{-1}.

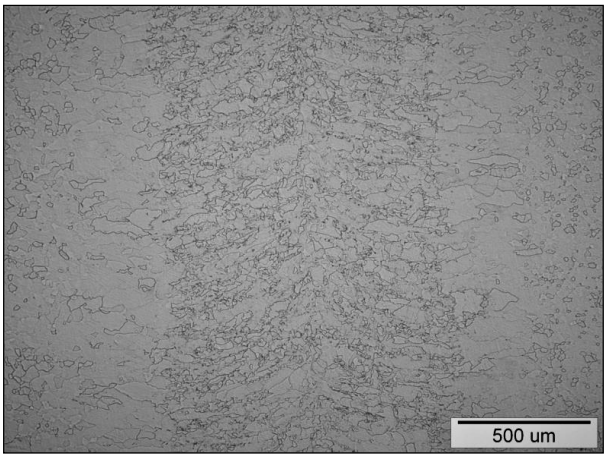
Po skúškach v statických a dynamických podmienkach zaťažovania boli odobraté vzorky na analýzu lomových plôch pomocou REM (rastrovací elektrónový mikroskop). Lomové plochy laserovo zváraných automobilových ocelí boli pozorované na rastrovacom elektrónovom mikroskope JEOL JSM7000 F.

VÝSLEDKY EXPERIMENTOV A ICH DISKUSIA

Mikroštruktúra základného materiálu IF ocele je jednofázová, feritická so strednou veľkosťou feritického zrna ≈ 20 µm. Veľkosť zŕn je však nerovnomerná a pohybovala sa v intervale 12–33 µm (obr. 1). Mikroštruktúra laserovo zváranej ocele je tvorená zmiešanou štruktúrou, hrubým a jemnozrnným acikulárnym feritom a polyedrickým feritom (obr. 2). V mieste prechodu ZM (základný materiál) do TOO (tepelne ovplyvnená oblasť) je možné vidieť hrubozrnnú feritickú štruktúru, v ktorej sú feritické zrná predĺžené v smere rýchleho odvodu tepla do ZK (zvarový kov). ZK je tvorený zmesnou štruktúrou, t.j. hrubým a jemnozrnným acikulárnym feritom a polyedrickým feritom (obr. 2). Takáto štruktúra poskytuje vysokú pevnosť pri zachovaní dobrej húževnatosti, ktorá je potrebná k zabezpečeniu odolnosti proti plastickej deformácii počas nárazu automobilu.

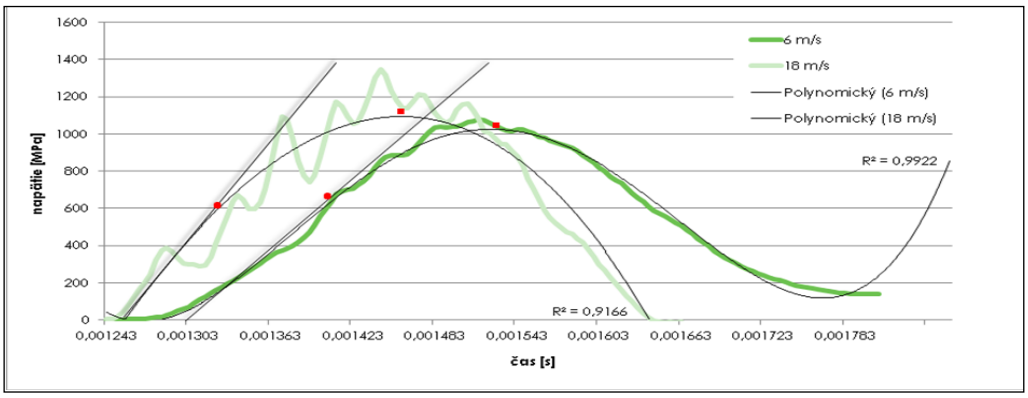


Obr. 1 Mikroštruktúra ocele DC06EK



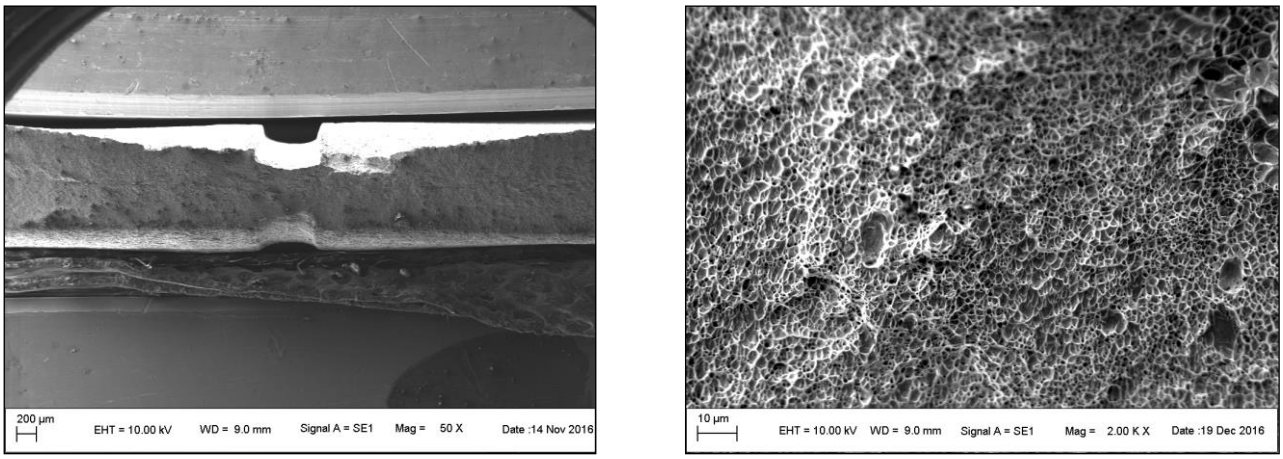
Obr. 2 Mikroštruktúra zvarového spoja DC06EK

V statických podmienkach zaťaženia ocele DC06EK boli namerané hodnoty R_e~198 MPa, R_m~348 MPa a hodnoty A~38 %. Výsledné diagramy pre jednotlivé rýchlosti deformácie sú na obr. 3. Pri úprave výsledných kriviek bol použitý polynomický rád, ktorý doporučuje norma. Pri rýchlostiach deformácie 6 m.s^{-1} boli namerané hodnoty R_e~697 MPa, R_m~1080 MPa a pri rýchlostiach deformácie 18 m.s^{-1} boli namerané hodnoty R_e~628 MPa, R_m~1129 MPa.

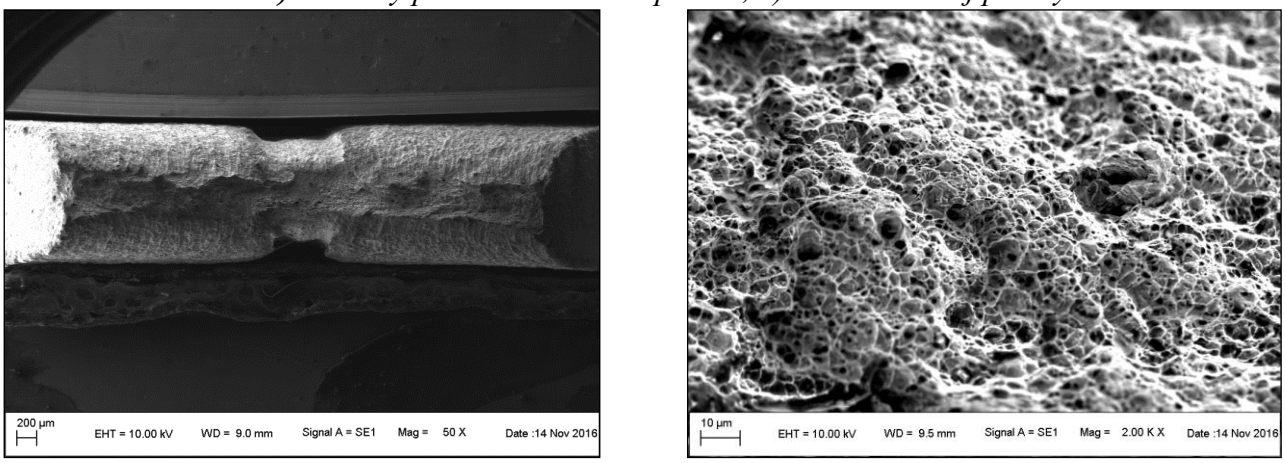


Obr. 3 Krivka zaťaženia zvarového spoja DC06EK

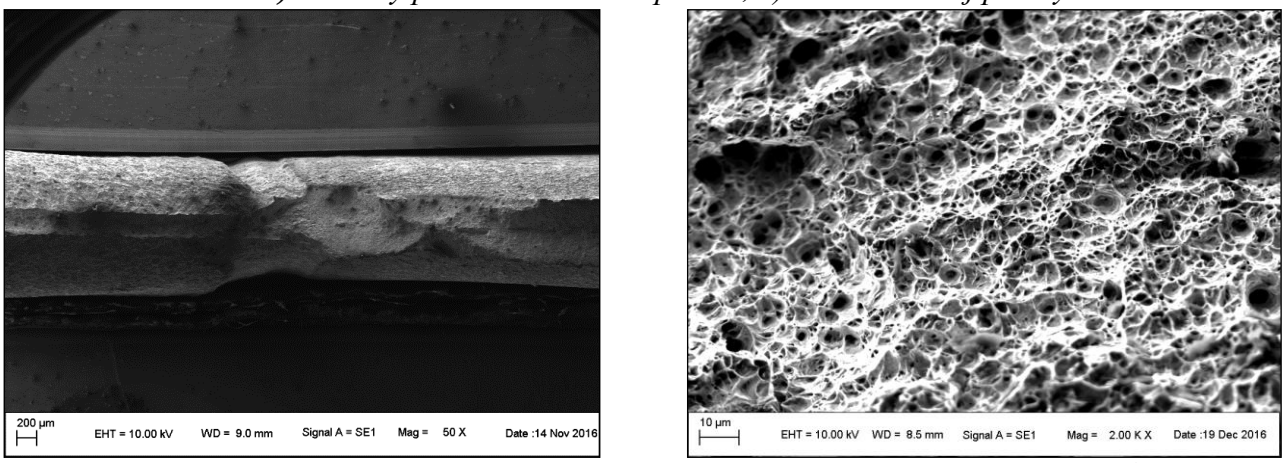
Morfológia lomových povrchov vzoriek po statických (obr. 4a, obr. 4b) a dynamických (obr. 5a, obr. 5b a obr. 6a, obr. 6b) zaťaženiach bola charakteristická transkryštalickým tvárnym porušením. Detail lomovej plochy poukazuje na plytké jamky (obr. 4b, obr. 5b, obr. 6b). V oboch prípadoch došlo k tvárnemu porušeniu v dôsledku nukleácie a koalescencie dutín. Lomy vzoriek, ktoré boli zaťažené v dynamických podmienkach zaťaženia poukazujú na väčšiu členitosť lomovej plochy (obr. 5a, obr. 6a).



Obr. 4 REM analýza po statickej skúške ťahom zvarového spoja DC06EK (1 mm.min^{-1}),
a) celkový pohľad na lomovú plochu, b) detail lomovej plochy



Obr. 5 REM analýza po dynamickej skúške zvarového spoja DC06EK (6 m.s^{-1}),
a) celkový pohľad na lomovú plochu, b) detail lomovej plochy



Obr. 6 REM analýza po dynamickej skúške zvarového spoja DC06EK (18 m.s^{-1}),
a) celkový pohľad na lomovú plochu, b) detail lomovej plochy

ZÁVER

Na základe výsledkov možno konštatovať, že rýchlosť deformácie významne ovplyvňuje vlastnosti skúmaných materiálov. Pri zvýšených rýchlostiach deformácie sa na RSO kladive, ktoré meralo napätia vytvorili okrem napäťových oscilácii aj nevyhnutné pružné reakcie testovaného materiálu v dôsledku náhleho zaťaženia. Preto sa na základe odporučenia normy pri úprave výsledných kriviek použil polynomický rád. Pri rýchlostiach deformácie 6 $m.s^{-1}$ došlo k zvýšeniu R_e o 252 % a R_m o 210 % v porovnaní so statickým zaťažením. Pri rýchlostiach deformácie 18 $m.s^{-1}$ došlo k zvýšeniu R_e o 217 % a zvýšeniu R_m o 224 %. Výrazné zvýšenie pevnostných vlastností pri dynamickom namáhaní, takmer o trojnásobok oproti statickému, je možné vysvetliť zvýšením odporu mriežky proti pohybu dislokácií. Je možné predpokladať, že pri dynamickom zaťažení ocele nie je dostatok času na jej realizáciu po najvýhodnejšie orientovaných rovinách {110} a sklzy môžu prebiehať i v systémoch rovín s nižším než je kritické šmykové napätie. V prípade vzoriek, ktoré boli zaťažované pri statických a dynamických podmienkach zaťaženia boli sledované lomové plochy. V oboch prípadoch prevláda na lomoch tvárne porušenie s jamkovou morfológiou. Lomy vzoriek, ktoré boli zaťažené v dynamických podmienkach zaťaženia poukazujú na väčšiu členitosť lomovej plochy. So zvyšujúcou sa rýchlosťou zaťaženia boli jamky plytšie.

LITERATÚRA

[1] VLK, F.: Karosérie motorových vozidel. Brno, Nakladatelství a vydavatelství VLK, 1th edition, 2000, s. 243, ISBN 80-238-5277-9.

[2] MIHALIKOVÁ, M. - GIRMAN, V. - LIŠKOVÁ, A.: Static and dynamic tensile characteristics of S420 and if steel sheets. In: Materiali in Technologije, 2016. Vol. 50, no. 4, p. 543-546.

[3] MOMENI, A., DEHGHANI, K. et al.: Bake Hardening of a Low Carbon Steel for Automotive Application. In Metalurgija – Journal of Metallurgy, 2007, pp 132-138.

[4] MIHALIKOVÁ, M. – LIŠKOVÁ, A. – KOVALČÍKOVÁ, A. - MICHEĽ, J.: The Analysis of automotive steels at different strain rate. In Materials Today: Proceedings : DAS 2015. - S.l. : Elsevier, 2016 Vol. 3, no. 4, pp. 1064–1068.

[5] KAMIKAWA, N. – TSUJI, N. – MINAMINO, Y.: Microstructure and texture trought thickness of ultralow carbon IF steel sheet severely deformed by accumulative rool-bonding. In Science and Technology of Advanced Materials, 2004, 5, 1-2, pp. 163–172.

[6] KIMA, S.I. – CHOI, S.H. – YOO, Y.C.: Influence of boron on mechanical properties and microstructures of hot-rolled interstitial free steel. In Materials Science Forum, 2005, 495-497, pp. 537-542.

[7] ZIMOVČÁK, P. – MILKOVIČ, O. et al.: Vplyv fosforu na lokálne mechanické vlastnosti a vývoj štruktúry IF ocelí. In Chemické listy, 2011, 105, pp. 223-226.

[8] EN 10209:2013 Cold rolled low carbon steel flat products for vitreous enamelling - Technical delivery conditions.

[9] EN ISO 6892-1:2016, STN EN ISO 6892-1:2017 Kovové materiály – Skúška ťahom – Časť 1: Skúška ťahom pri teplote okolia.

[10] ČSN EN ISO 26203-2:2012 Kovové materiály – Metoda zkoušení tahem při vysokých rychlostech deformace – Část 2: Servohydraulické a další zkúšební systémy.

PRÍPRAVA VÁPENATÝCH FERITOV NA BÁZE Ca2(Ca,Fe,Mg,Al)6(Fe,Si,Al)6O20 V LABORATÓRNYCH PODMIENKACH

PREPARATION OF $Ca_2(Ca,Fe,Mg,Al)_6(Fe,Si,Al)_6O_{20}$ CALCIUM FERRITES IN LABORATORY CONDITIONS

Roland Mežibrický
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Ústav metalurgie

ABSTRACT

Aluminosilicoferrite of calcium $Ca_2(Ca,Fe,Mg,Al)_6(Fe,Si,Al)_6O_{20}$ is the key bonding phase in current industrially produced iron ore sinter a thus the most important factor determining the quality of the sinter. For advanced research of properties of this phase, it is necessary to synthesize massive crystals in laboratory conditions. In this paper, the peculiarities of formation such crystals are presented. For successful crystallization, the optimal thermal regime must be selected – in other case, the crystals will not form in desired habits by the crystallization from melt and there will be high amounts of glass in the microstructure.

ÚVOD

Železorudné aglomeráty, produkt spekania prachovej železnej rudy na spekacích pásoch, sú hlavnou kovonosnou vsádzkou vysokých pecí vo väčšine krajín sveta. Pórovitá, ale navonok jednotne pôsobiaca hmota aglomerátu je v skutočnosti súborom minerálnych fáz: primárnych, ktoré sú pozostatkom pôvodných neasimilovaných rudných zŕn; a sekundárnych, ktoré vznikajú reakciami medzi jemnozrnnými časticami rúd a bázických prísad. Práve sekundárne minerálne fázy plnia úlohu spojiva a od ich kvalitatívnych vlastností závisia vlastnosti celého aglomerátu.

Najväčší význam v súčasných bázických aglomerátoch je prikladaný vápenatým feritom, teda väzbovým fázam vzniknutých reakciou hematitu Fe_2O_3 a voľného vápna CaO. Výskyt jednoduchých binárnych vápenatých feritov $Ca_2Fe_2O_5$ a $CaFe_2O_4$ je limitovaný na miesta s vysokou koncentráciou Ca^{2+}, čo je obvykle len v miestach asimilácie väčších kusov vápenca alebo dolomitu [1], preto je pozornosť venovaná komplexným vápenatým feritom – aluminosilikoferitom vápnika. V závislosti od chemického zloženia, pomeru a zrnitosti surovín v aglomeračnej zmesi a samozrejme od podmienok počas spekania môžu aluminosilikoferity vápnika tvoriť 10 – 60 hm.% aglomerátu [2], preto je výskum týchto chemických zlúčenín s cieľom zvýšiť kvalitu aglomerátov plne opodstatnený.

Aluminosilikoferity vápnika tvoria viaccčlennú homológovú sériu; pre aglomeráciu železných rúd sú dôležité prvé dve popísané modifikácie: tzv. nízkoželezitá modifikácia so zaužívaným akronymom SFCA, stechiometrickým usporiadaním $M_{14}O_{20}$ a chemickým vzorcom $Ca_2(Ca,Fe,Mg,Al)_6(Fe,Si,Al)_6O_{20}$; a tzv. vysokoželezitá modifikácia SFCA-I so stechiometrickým usporiadaním $M_{20}O_{28}$ (chemický vzorec zatiaľ nebol odvodený) [3]. Obe modifikácie sa líšia chemickým zložením ale aj kryštálovými habitmi, ktoré v aglomerátoch majú – SFCA kryštalizuje vo forme priziem a SFCA-I hlavne ako platničky, veľmi časté sú ale ich vzájomné prerastania a kombinácie.

Pre dôkladnú analýzu vlastností aluminosilikoferitov vápnika nepostačuje skúmanie železorudných aglomerátov vyrobených priemyselne, kde je hlbší výskum feritov značne limitovaný prítomnosťou iných minerálnych fáz – dôležité vlastnosti je potrebné odvodzovať z laboratórne pripravenej chemickej zlúčeniny. Cieľom tohto príspevku je predstaviť laboratórnu prípravu komplexných vápenatých feritov, priblížiť jej špecifickosť a poukázať na osobitosti tvorby a konečnej kryštalizácie fáz SFCA.

MATERIÁLY A METODIKA

Na účely prípravy minerálnej fázy SFCA boli použité prírodné železné rudy a vápenec získané z hutníckych prevádzok. Prehľad chemického zloženia použitých surovín je v Tab 1.

Tab. 1 Chemické zloženie vstupných surovín (suchý stav) [hm. %]

Zložka	ruda A	ruda B	ruda C	ruda D	ruda E	ruda F	vápenec
Fe_{celk}	65,15	65,78	62,72	62,41	61,94	48,41	NA
FeO	0,26	0,26	0,63	1,15	0,30	NA	NA
Fe_2O_3	92,86	93,76	88,99	87,96	88,22	69,22	NA
CaO	0,06	1,41	0,23	0,69	0,10	0,07	46,37
SiO_2	1,40	3,38	7,82	8,54	10,28	17,40	2,51
Al_2O_3	0,67	0,17	1,65	1,09	0,77	0,75	1,30
MgO	0,11	0,26	0,24	0,32	0,10	0,73	4,28

NA - neanalyzované

Jemnozrnné rudy aj vápenec boli miešané v pomeroch pre dosiahnutie chemického zloženia SFCA v súlade s analýzami aglomerátov vyrobených v 3 vybraných krajinách: v Brazílii, Indii a na Slovensku. Brazílsky model je typický najvyšším zastúpením Fe_2O_3, indický vysokým podielom Al_2O_3 a slovenský vysokým podielom SiO_2 a súčasne veľmi nízkou bázicitou. Prehľad chemického zloženia zmesí je v Tab. 2. Po namiešaní boli zmesi kolektívne mleté v laboratórnom mlyne, čím sa okrem jemnozrnnosti dosiahla aj chemická homogenita zmesí.

Tab. 2 Chemické zloženie modelových zmesí [hm.%]

Model	Fe_{celk}	FeO	Fe_2O_3	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO/SiO_2
Brazília (BRA)	52,93	0,38	**75,26**	14,28	6,03	1,03	1,43	2,37
India (IND)	50,39	0,44	71,55	13,47	5,82	**5,59**	1,38	2,31
Slovensko (SLO)	50,09	0,66	70,89	13,34	**9,19**	1,35	1,52	**1,45**

Zmesi boli žíhané v laboratórnej Marshovej peci s otvorenou horizontálnou trubicou nasledovne:

I. séria: brazílsky a slovenský model na maximálnu teplotu 1340°C, indický model na teplotu 1380°C. Po 10-minútovej výdrži na max. teplote boli spečené zmesi voľne na vzduchu ochladené na teplotu okolia.

II. séria: brazílsky model na maximálnu teplotu 1306°C. Po dosiahnutí tejto teploty bola zmes regulovane ochladzovaná rýchlosťou 1°C/min po teplotu 1200°C, ďalej 5°C/min po teplotu 1000°C, následne 10°C/min po teplotu 650°C a na teplotu okolia bola vzorka ochladená bez regulácie v pecnej trubici.

Vzorky spečených zmesí boli pripravené metalografickou preparáciou zalisovaním do hmoty PolyFast a vybrúsené pre pozorovanie svetelným mikroskopom.

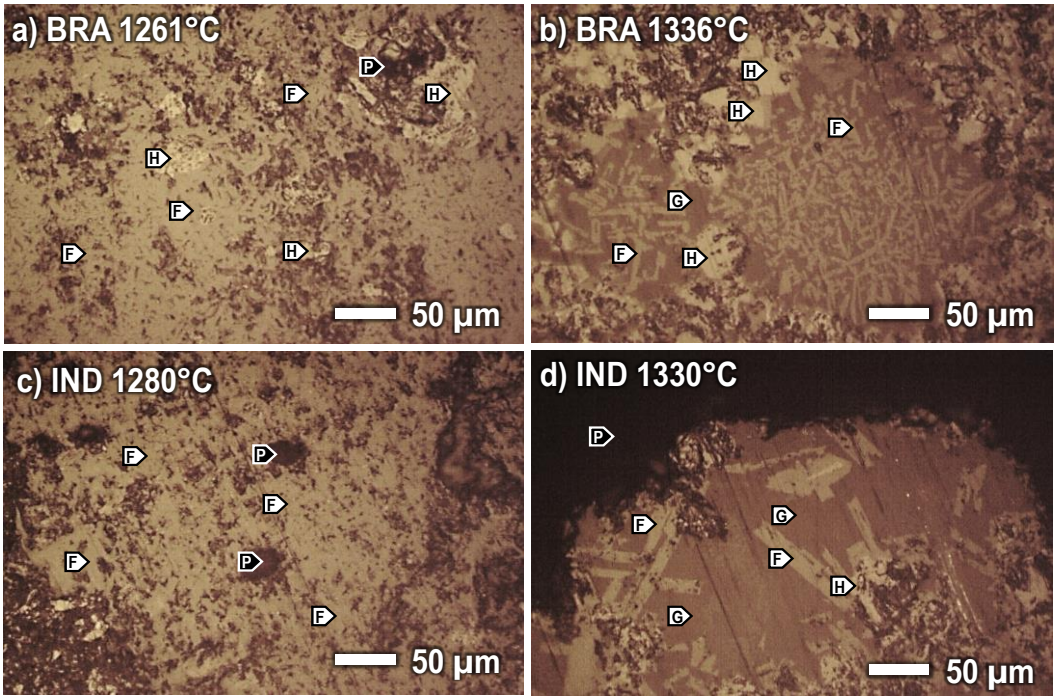
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Tvorba sekundárnych minerálnych fáz pri priemyselnom spekaní trvá len niekoľko minút, pričom počiatočné nahriatie materiálov v spekanej vrstve je veľmi rýchle. Po prechode frontu horenia sú sekundárne fázy a rovnako tak aj tavenina intenzívne ochladzované presávaným vzduchom, teplotný režim tak možno pokojne označiť za extrémny. Podobne aj v prvej sérii laboratórnych spekaní boli namiešané zmesi vystavené rýchlemu ohrevu a po 10-minútovej výdrži na max. teplote ochladené voľne na vzduchu, pričom je potrebné poznamenať, že proces ochladzovania bol veľmi rýchly – už vizuálne bolo možné pozorovať rapídnu zmenu jasne svietiacej žltej hmoty na čiernu v priebehu niekoľkých sekúnd.

Aluminosilikoferity vápnika sa v spekanej vrstve formujú prostredníctvom prvotne vzniknutých prekurzorových minerálov $Ca_2(Fe,Al)_2O_5$ a $CaFe_2O_4$ pretrvávajúcou asimiláciou Fe_2O_3 a SiO_2; tieto reakcie prebiehajú v tuhom stave a pri vhodne zvolenom pomere vstupných surovín dochádza po krátkom čase takmer k úplnej premene prekurzorov na aluminosilikoferit vápnika SFCA [4]. Tento stav dokumentujú zábery mikroštruktúry vzoriek BRA a IND na Obr. 1 a), resp. c). V oboch prípadoch je prevažná časť hmoty tvorená práve kryštálmi SFCA, prítomné sú zostatkové zrná hematitu. Pretože pri týchto teplotách absentovala taveninová fáza, kryštály SFCA sú veľmi malé a oddelené sú od seba značným počtom medzier a pórov. Príliš malé rozmery kryštálov SFCA nedovoľujú vykonávať mechanické skúšky tohto materiálu (napr. meranie mikrotvrdosti).

Limitujúcim faktorom stability SFCA je teplota a rýchlosť ochladzovania. Aluminosilikoferity vápnika sa totiž tavia inkongruentne, tzn. pri zvýšenej teplote sa rozpadávajú na vápenato-silikátovú taveninu a hematit [4]. Pri spätnom ochladzovaní tak nenastáva obnova stavu pred rozpadom – kryštály novovzniknutého hematitu zostávajú zachované a z taveniny kryštalizuje len malé množstvo SFCA. Zvyšná časť hmoty tuhne vo forme skla. Dôkazom sú zábery na Obr. 1 b), resp. d), kde sú v sklenenej matrici kryštály hematitu a slabo vyvinutých kryštálov SFCA. Z Obr. 1 ďalej vyplýva, že podobný stav kryštalizácie pri reakciách v tuhom stave a následne aj pri výskyte taveniny sa v indickom modeli dosahuje pri vyšších teplotách, než pri brazílskom. Vysoký obsah Al_2O_3 v modeli IND posúva teplotu solidus k vyšším hodnotám a zároveň aj počas prítomnosti taveniny znižuje jej viskozitu, kvôli čomu je opäť potrebné teplotu zvyšovať. Pozorovaná mikroštruktúra spečených hmôt prvej série je veľmi podobná mikroštruktúram priemyselne vyrábaných aglomerátov, hlavne čo sa veľkosti kryštálov týka. Týmto je jasne viditeľný súvis s teplotným režimom – rýchlym zohriatím a následne aj rýchlym ochladením spekanej hmoty.

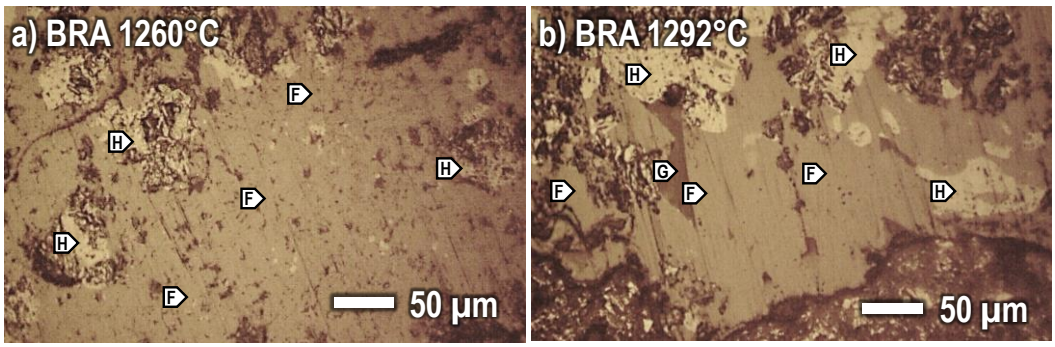
Napriek pomeru miešania zmesi zvolenému podľa analýz SFCA v slovenských aglomerátoch sa pri testovaní zmesi SLO neobjavili vápenaté ferity, a to ako pri reakciách v tuhom stave, tak ani po vzniku taveniny. Tento fakt treba prisúdiť veľmi nízkej zásaditosti, ktorá preferovala vznik železnato-vápenatých silikátov a skla spolu so značným zachovaním hematitu v mikroštruktúre. Formovanie SFCA je ale veľmi osobité a preto nemožno vylúčiť vznik fáz SFCA s nízkou bázicitou v zmesi, kde bude bázicita nastavená vyššie.



Obr. 1 Mikroštruktúra vzoriek po žíhaní, prvá séria (svetelný mikroskop)
F – aluminosilikoferit vápnika; H – hematit; G – sklo; P - pór

Zmena teplotného režimu v druhej sérii žíhania zmesi namiešanej podľa brazílskeho modelu priniesla očakávané zlepšenie kryštalizácie. Pomalé regulované ochladzovanie podnietilo masívnejší rast kryštálov SFCA, čo je veľmi dobre vidno na Obr. 2. Prvá snímka mikroštruktúry (Obr. 2 a)) zobrazuje stav tesne pred vznikom taveniny. Už na prvý pohľad je pri porovnaní s Obr. 1 a) zreteľný masívnejší tvar prizmatických kryštálov SFCA. Výrazné zlepšenie kryštalizačného procesu však najlepšie dokumentuje Obr. 2 b), kde kryštály SFCA na jednej strane vytvorili masívne habity, ktorých ďalší rast bol obmedzený vzájomným dotykom, na strane druhej ale zostalo stále dobre rozoznateľné medzifázové rozhranie, dá sa tak identifikovať aj os prizmatických kryštálov. Oproti prvej sérii je vo výsledných mikroštruktúrach aj omnoho menej zostatkového skla. Je ale dôležité dodať, že popísaný stav bol pozorovaný len na okrajoch

a povrchu skúmanej hmoty, teda na miestach, kde bola táto priamo a najdlhšie vystavená vysokým teplotám. Hlbšie oblasti sa vyznačovali prvkami charakteristickými pre nedostatočný ohrev a výdrž na teplote. Značná časť hmoty síce bola prereagovaná a vytvorilo sa veľké množstvo feritov, ich kryštály ale boli len veľmi málo vyvinuté a na účely ďalšieho výskumu nevhodné. Z uvedeného vyplýva potreba dlhodobej výdrži na maximálnej teplote pre teplotnú homogenitu v celom priereze žíhaných zmesí alebo obmedzenie výskumu na povrchové oblasti, kde sa nachádza dostatočný počet vhodne vyvinutých habitov kryštálov SFCA.



Obr. 2 Mikroštruktúra vzoriek po žíhaní, druhá séria (svetelný mikroskop)
F – aluminosilikoferit vápnika; H – hematit; G – sklo

ZÁVER

Žíhanie zmesí namiešaných podľa chemických zložení aluminosilikoferitov vápnika v priemyselných aglomerátoch je metóda úspešne použiteľná na simuláciu tvorby týchto fáz v laboratórnych podmienkach. Limitujúcimi faktormi sú predovšetkým bázicita a zvolený teplotný režim, od ktorého závisí proces konečnej kryštalizácie a zachovanie fázy SFCA vo vychladenej hmote. Pomalým regulovaným ochladzovaním zmesi s prítomnosťou taveniny sa podarilo vytvoriť mikroštruktúru s masívnymi prizmatickými kryštálmi aluminosilikoferitu vápnika, ktoré sú svojou povahou vhodné na ďalšie mechanické skúšanie. Pre dosiahnutie rozvinutej kryštalizácie v celom priereze žíhanej hmoty je ale potrebné optimalizovať teplotný režim smerom k dlhodobej výdrži na maximálnej teplote.

LITERATÚRA

[1] MEŽIBRICKÝ, R.; FRÖHLICHOVÁ, M.; MAŠLEJOVÁ, A.: Phase Composition of Iron Ore Sinters Produced with Biomass as a Substitute for the Coke Fuel. In *Archives of Metallurgy and Materials*, 2015, 60.4: 2955-2964.

[2] HSIEH, L.; WHITEMAN, J. A.: Effect of Raw Material Composition on the Mineral Phases in Lime-fluxed Iron Ore Sinter. In *ISIJ International*, 1993, 33.4: 462-473.

[3] MUMME, W. G.; CLOUT, J. M. F.; GABLE, R. W.: The crystal structure of SFCA-I, $Ca_{3.18}Fe^{3+}_{14.66}Al_{1.34}Fe^{2+}_{0.82}O_{28}$, a homologue of the aenigmatite structure type, and new crystal structure refinements of ß-CFF, $Ca_{2.99}Fe^{3+}_{14.30}Fe^{2+}_{0.55}O_{25}$ and Mg-free SFCA, $Ca_{2.45}Fe^{3+}_{9.04}Al_{1.74}Fe^{2+}_{0.16}Si_{0.6}O_{20}$. In *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*, 1998, 93-117.

[4] WEBSTER, N. A. S., et al.: Silico-ferrite of calcium and aluminum (SFCA) iron ore sinter bonding phases: new insights into their formation during heating and cooling. In *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2012, 43.6: 1344-1357.

HODNOTENIE PÓROVITOSTI MATERIÁLOV PRIPRAVENÝCH ADITÍVNOU VÝROBOU

EVALUTION OF POROSITY OF MATERIALS PREPARED BY ADDITIVE MANUFACTURING

Patrik Petroušek
Technická Univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Ústav materiálov

ABSTRACT

The specimens manufactured using Mlab cusing R (Concept Laser, Germany) - principe SLM (selective laser melting) by the additive manufacturing technologies from the Ti-6Al-4V (Grade 5) titanium alloy is investigated. The powder Ti-6Al-4V is well-known for it slightness and high strength. Metal additive manufacturing processes can produce parts with porosity. The possibility of changes in a porosity during an additive manufacturing build may also be an indication of an problematic points during the process. This paper are investigated our work to monitoring of part porosity during an additive build. Also the development and detailed characterization of microstructures were carried out.

ÚVOD

Aditívna výroba z anglického slova Additive Manufacturing (ozn. AM), je proces materializácie 3D predlôh do hmotných 3D objektov. Táto technológia sa často označuje aj ako 3D tlač z anglického 3D printing.AM zahŕňa celý rad procesov a technológií, ktoré ponúkajú celé spektrum možností pre výrobu dielov a výrobkov z rôznych materiálov. Aplikácie AM sa objavujú čoraz častejšie a táto technológia stále viac preniká od priemyselného cez výrobné až po spotrebiteľské odvetvie [1-5].

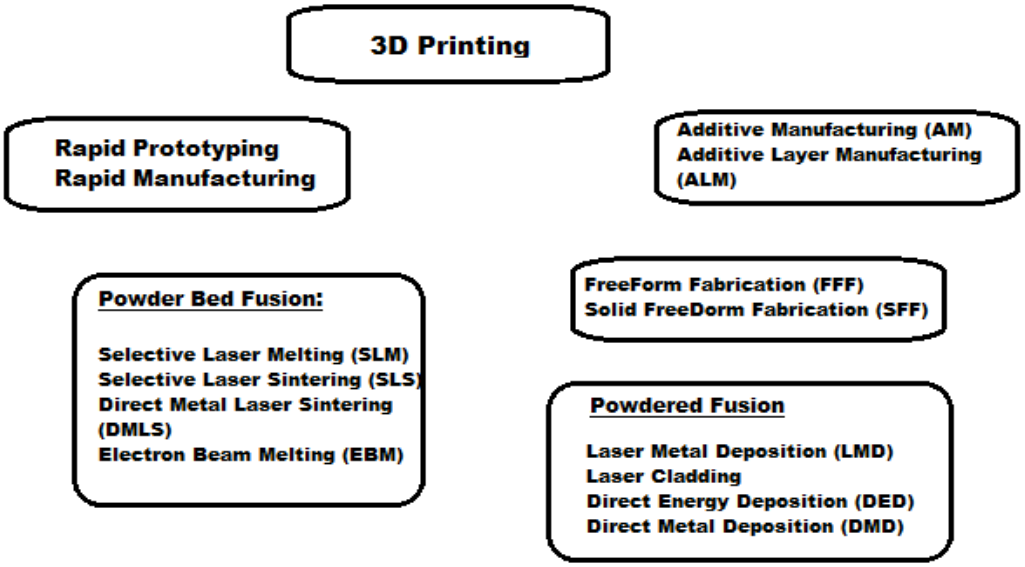
Metóda AM predstavuje nové technológie pre výrobu presných dielov priamo z CAD modelu v krátkom čase a s minimálnou potrebou ľudského zásahu a ide teda o takmer automatizovaný proces. Technológia AM umožňuje výrazne skrátiť čas a znížiť náklady, ktoré sú potrebné na vyhotovenie nového návrhu, na výrobný proces [6].

V podstate, čo všetky AM technológie majú spoločné, je spôsob, akým je výroba vykonávaná. V procese samotnej tlače je pridávaná vrstva po vrstve, čím je táto metóda rozdielna od tradičných metód výroby. Základný rozdiel AM je to, že je to výrobný proces založený na princípe pridávania materiálu. Je to zásadne odlišná technológia od akýchkoľvek existujúcich tradičných výrobných postupov, pretože AM je založená na modernej technológii. AM je technológia založená na tom, že sa model vytvorí v 3D programe. 3D model je najčastejšie výstupom niektorého z CAD (Computer-Aided Design) programov [3,7].

Odvetvia v ktorých AM nachádza uplatnenie sa stále rozširujú. Medzi hlavné odvetvia patria - letecký priemysel, energetika, medicína v podobe rôznych implantátov a dentálnych náhrad, automobilový priemysel a i.[8].

Vďaka zdokonaľovaniu technológie a poklesu cien sa čoraz častejšie 3D tlačiarne začínajú objavovať nielen vo výrobe. Tým sa otvára nová etapa ich využitia a ďalšieho vývoja. Predstavuje silný a zaujímavý nástroj nielen na optimalizáciu produkcie a vývoja profesionálnych riešení. V závislosti od využitej technológie je možné uspokojiť veľmi rôznorodé potreby a požiadavky jednotlivých odvetví a tým uspokojiť konkrétne požiadavky zákazníkov. Rýchlo sa stáva ekonomicky výhodnou alternatívou k tradičnému spôsobu výroby v čoraz väčšom počte oblastí a aplikácií. Táto technológia môže spôsobiť revolučné zmeny v rôznych priemyselných odvetviach [5,6,8].

Podľa normy ASTM F2792-10 je AM charakterizovaná ako proces spájania materiálov z navrhnutých 3D modelov [9]. Druhy aditívnych technológií sú veľmi početné. Preto sa zaužívali skratky týchto technológií ktoré sú odvodené od ich anglických názvov, ako je to dokumentované na Obr. 1. Avšak termín AM je viac zaužívaný v priemyselných odvetviach a 3D tlač je termín využívaný skôr v spotrebiteľskom sektore [7].



Obr. 1 Zoznam najčastejšie používaných označení jednotlivých spôsobov 3D tlače [7]

POUŽITÝ MATERIÁL A METODIKY

Ako experimentálny materiál bol použitý kovový prášok na báze Ti6Al4V. Chemické zloženie podľa dodaného materiálového listu je zobrazené v Tab. 1.

Tab. 1 Chemické zloženie prášku Ti6Al4V(rematitan® CL powered by Dentaurum) v %.obs

Komponenty	Ti	Al	V
	90	6	4
Iné prvky s % obs. < 1% : N, C, H, Fe, O			

Vzorky boli vyrobené na zariadení Mlab cursing R (Concept Laser, Germany), ktoré pracuje na princípe SLM. Pracovný priestor pre prípravu vzoriek je 90x90x80 mm3 (x, y, z). Zariadenie je vybavené laserom o výkone 100 W. Vzorky boli navrhnuté na základe normy MPIF Standard Test Methods Edition 2007. Vzorky boli po vytlačení tepelne spracované podľa dodaných kriviek, za účelom zníženia vnútorných pnutí v materiáli. Tepelné spracovanie prebiehalo v Ar - atmosfére. Chladnutie vzoriek prebiehalo na vzduchu.

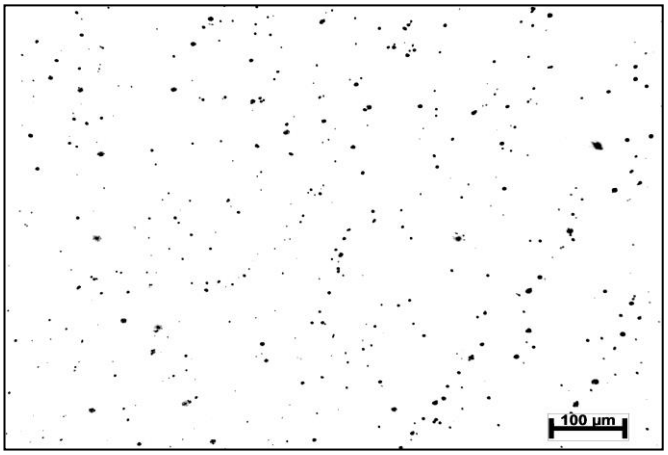
Pórovitosť bola meraná pomocou snímok z optickej mikroskopie ale aj metódou vážením, kedy sa na základe hmotnosti určila hustota. Recipročná hodnota hustoty je výsledná pórovitosť. Digitálne hodnotenie pórovitosti sa vykonalo v softvéri ImageJ. Vytvorené snímky z optickej mikroskopie boli nahraté do pracovného prostredia softvéru. Tieto mikroštruktúry boli v nenaleptanom stave, aby nedochádzalo k ovplyvneniu výsledku zlou indikáciou alebo zámenou či už štruktúrnych zložiek alebo hraníc zŕn s pórmi. Výhodou softvéru je, že deteguje každý jeden pixel (v osiach x, y), ktorý je v kontraste s bielou farbou. Niektoré tmavé body nie sú póry, a preto je potrebné ich manuálne odznačiť. Takto vyznačené obrázky sú skalibrované z pix na µm. Z týchto obrázkov sú následne pomocou programu vypočítavane rozmerové charakteristiky v 2D poli.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

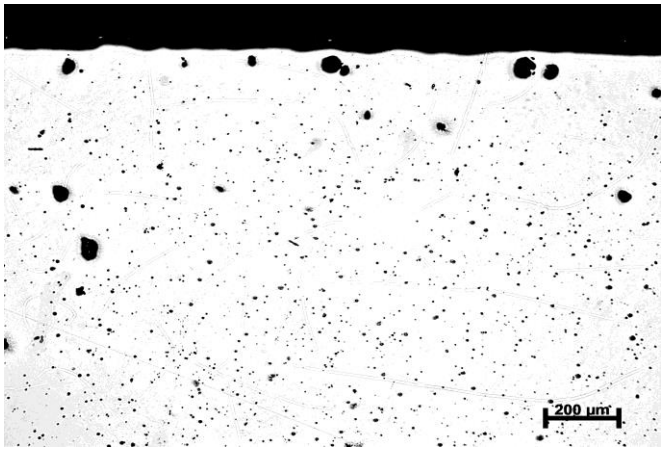
Pri výpočte pórovitosti sa vychádzalo z hodnôt 100% hustoty, ktorá je daná materiálovým listom. Kde pre: $\rho_{Ti6Al4V\ (100\%)}$ - 4,5 g.cm^{-3}. Výsledná hodnota pórovitosti bola 4,4%.

Na Obr. 2 je mikroštruktúra Ti - zliatiny. Distribúcia pórov je relatívne homogénna a v štruktúre sa teda nevyskytujú výrazne nehomogenity, ako napr. zhluky pórov, spojenia pórov, abnormálne veľkosti

pórov, ostré hrany pórov a podobne. Tento trend bol sledovaný v celom objeme vzoriek. Výraznejšie odchýlky boli sledované len na okrajoch vzorky ako je to možné vidieť na Obr. 3.



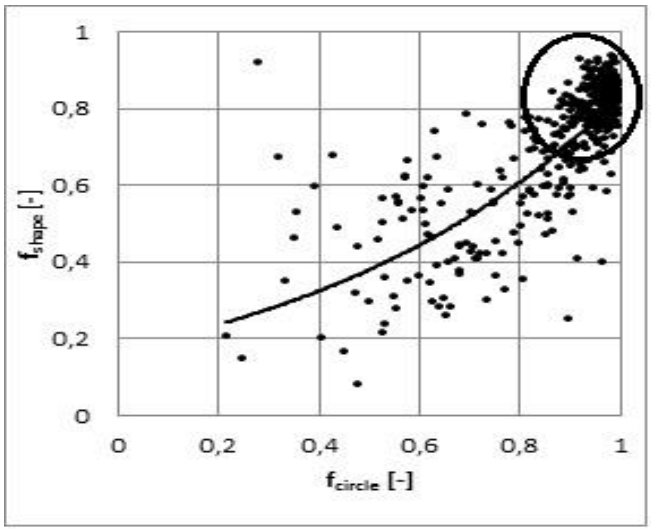
Obr. 2 Mikroštruktúra Ti6Al4V - 100x zväčšenie - nenaleptaná



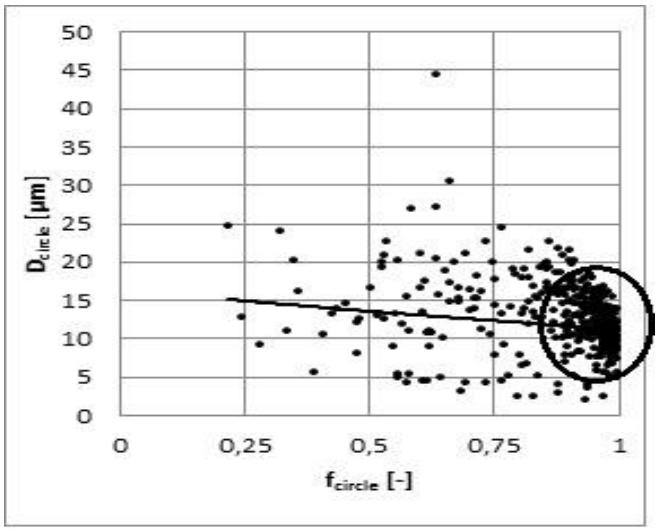
Obr. 3 Mikroštruktúra Ti6Al4V - 50x zväčšenie - nenaleptaná - detail na okraj vzorky

Zo získaných mikroštruktúr bola pomocou softvéru hodnotená morfológia pórovitosti. Výsledky sú zobrazené v nasledujúcom grafe. Na Obr. 4 je grafická závislosť medzi f_{circle} a f_{shape}. Táto závislosť udáva aké je tvarové zastúpenie pórov v štruktúre. Ideálny tvar (kruhový) sa dosahuje, ak je f_{circle}= 1 a f_{shape}= 1 (autori [10-12] detailnejšie popisujú metodiku hodnotenia morfológie pórov na základe parametrov f_{circle}, f_{shape} a D_{circle}). U tejto Ti - zliatiny je 95% pórov nad hranicou 0,8 pre f_{circle} aj f_{shape} (vyznačené body v krúžku). Z toho vyplýva, že tvar pórov je vhodný a tieto póry nebudú ovplyvňovať mechanické vlastnosti z pohľadu morfológie.

Na Obr. 5 je grafická závislosť f_{circle} na D_{circle}. V tomto porovnaní sú za ideálne póry považované také, ktoré sú rozmerovo čo najmenšie a zároveň sa ich tvar približuje ku guli (v 2D hodnotení kruhu). Takýchto pórov bolo v hodnotenej mikroštruktúre viac ako 93%. Priemerná veľkosť týchto pórov bola 12 µm. Body, ktoré sa vymykajú od priemerných hodnôt smerom k vyšším hodnotám sú potencionálnymi iniciátormi trhlín.



Obr. 4 Grafická závislosť f_{circle} - f_{shape} pre zliatinu Ti6Al4V



Obr. 5 Grafická závislosť f_{circle} - D_{circle} pre zliatinu Ti6Al4V

V Tab. sú vypočítané štatistické ukazovatele nameraných hodnôt R_V, S^2 a S pre morfologické parametre f_{shape}, f_{circle} a D_{circle}.

Tab. 2 Štatistické ukazovatele nameraných údajov

	f_{shape}	f_{circle}	D_{circle}
R_V (variačné rozpätie)	0,797	0,665	64,7
S^2 (rozptyl)	0,021	0,014	32,01
S (smerodajná odchylka)	0,146	0,12	5,66

ZÁVER

Na základe vykonaných skúšok je možné dosiahnuté výsledky zhrnúť do nasledujúcich bodov:

- Celková pórovitosť bola u Ti6Al4V zliatiny – 4,4%. Tieto hodnoty sa od digitálne meranej pórovitosti odlišujú o ± 0,1%.
- Priemerná veľkosť Ti6Al4V pórov bola 13 µm ± 1µm.
- 93% pórov v Ti6Al4V zliatine malo „ideálny“ tvar pórov.

LITERATÚRA

[1] 3D Printing Industry. 3D Printing Basics [online]. Dostupné na internete: <http://3dprintingindustry.com/3d-printing-basics-free-beginners-guide/>

[2] Chua, C. K., Leong, K. F., Lim, C. S: Rapid Prototyping: Principles and Applications. World Scientific Publishing. USA: World Scientific Publishing, 2010. ISBN 9812778977.

[3] Barnatt, CH.: 3D Printing: Second Edition. United Kingdom: Explaining Computers, 2014. ISBN 978-1502879790.

[4] Barnatt, Ch.: 3D Printing: The Next Industrial Revolution, United Kingdom: Crea Space Independent Publishing Platform, 2013. ISBN: 9781484181768.

[5] Živčák, J., Šarik, M., Hudák,R.: FEA simulation of thermal processes during the direct metal laser sintering of Ti64 titanium powder. Measurement, vol. 94, 2016, p. 893-901. DOI: 10.1016/j.measurement.2016.07.072

[6] Tóth, T., Živčák, J.: A Comparison of the Outputs of 3D Scanners. Procedia Engineering, vol. 69, 2014, p. 393-401. DOI: 10.1016/j.proeng.2014.03.004

[7] Gibson, I., Rosen, D, Stucker B.: Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing,Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing. Springer. USA, 2014. ISBN: 978149392112-6.

[8] Newman, J.: Standardizing Additive Manufacturing Process Terminology. [online] [cit. 2016-15-11]. Dostupné na internete: <http://www.rapidreadytech.com/2012/06/the-art-of-simplicity-standardized-process-terminology/>

[9] ASTM F2792-10, Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010

[10] Bidulská, J., Bidulský, R., Actis Grande, M.: Microstructure, fracture and mechanical properties of ECAPed aluminum P/M alloy with respect to the porosity. Materials Science Forum, vol. 783-786, 2014, p. 108-113

[11] Bidulský, R., Bidulská, J., Kvačkaj, T., Actis Grande, M.: Analysis of the fracture surfaces of new development insulated iron powder compounds. Acta Physica Polonica A, vol. 126, no. 1, 2014, p. 154-155

[12] Bidulský, R., Bidulská, J., Actis Grande, M.: Role of microstructure discontinuities in the soft magnetic composites with aluminium alloy addition. Archives of Metallurgy and Materials, vol. 58, no. 2, 2013, p. 365-370

POTENCIÁLNE VYUŽITIE SÍRAN REDUKUJÚCICH BAKTÉRIÍ PRI ODSTRAŇOVANÍ ORGANICKÝCH POLUTANTOV

POTENTIAL UTILIZATION OF SULPHATE REDUCING BACTERIA FOR REMOVAL OF ORGANIC POLLUTANTS

Dominika Rudzanová
Ústav geotechniky, SAV, Košice

ABSTRACT

Sulphate reduction is a part of natural cycle of sulphur in nature and plays an important role in environmental protection methods. Microorganisms responsible for the microbial sulphate reduction are sulphate-reducing bacteria. SRB use sulphates as the final acceptor of electrons and gain energy from oxidation of organic compounds as lactate and simple organic compounds contained in wastewaters. In recent years several bioremediation processes based on the use of SRB have been developed for the treatment of acid mine drainage or other sulphate rich effluents. The new research line is focused on the utilization of SRB in removal of organic compounds from contaminated environment because they have ability to metabolize various organic compounds, including aliphatic, aromatic hydrocarbons.

ÚVOD

Hlavný zdroj kontaminácie vodných ekosystémov predstavuje ľudská aktivita v podobe industralizácie, urbanizácie a poľnohospodárskej činnosti. Kontaminácia organickými znečisťujúcimi látkami (uhľovodíky, fenoly, pesticídy, oleje, tuky, bifenyl a mnohé ďalšie) predstavuje veľké riziko hlavne kvôli vlastnostiam ako sú perzistencia, mutagénnosť, toxicita či ich karcinogénna povaha. Typickými zdrojmi organických látok môžu byť priemyselné odpadové vody z ropného priemyslu, ťažobného a hutníckeho priemyslu, farmaceutického priemyslu, textilného priemyslu, potravinárskeho priemyslu, garbiarni a poľnohospodárstva. Oxidácia, reverzná osmóza, iónová výmena, elektrolýza alebo adsorpcia sú vhodnými metódami pri odstraňovaní organických látok, z ktorých každá má pozitíva aj negatíva. Biologické metódy sú skvelou alternatívou k týmto konvenčným metódam. Jeden z možných biologických spôsobov predstavuje aj využitie SRB, ktoré používajú sírany, tiosírany ako akceptory elektrónov na úplnú alebo neúplnú degradáciu organických látok. Organické látky predstavujú pre SRB zdroj uhlíka a energie. Anaeróbna redukcia síranov pomocou SRB zohráva dôležitú úlohu v procesoch ochrany životného prostredia, pri čistení kontaminovaných území ťažkými kovmi, síranmi alebo organickými látkami.

SÍRAN REDUKUJÚCE BAKTÉRIE

Síran redukujúce baktérie (SRB) predstavujú skupinu chemoorganotrofných a striktne anaeróbnych baktérií, ktoré prispievajú k nevyhnutným procesom v anaeróbnych prostrediach. Zohrávajú dôležitú úlohu v kolobehu síry a uhlíka v prírode, podieľajú sa na rozklade organických látok, biodegradácií aromatických polutantov v anaeróbnych pôdach, sedimentoch a vodách [1]. Prvý dôkaz o výskyte a aktivite SRB pochádza z roku 1895, kedy Beijerinck objavil, že sírany môžu byť redukované na sulfidy v procese anaeróbnej respirácie [2]. Neskôr boli podrobne popísané reakcie celého metabolického okruhu, a boli potvrdené dve metabolické cesty redukcie síranov. Prvá je spojená s neúplnou oxidáciou organických látok na acetát, a druhá metabolická cesta zodpovedá úplnej oxidácii na CO_2. Na základe analýzy rRNA sekvencií môžeme SRB rozdeliť do 4 skupín: gram-negatívne mezofilné SRB, gram-pozitívne SRB tvoriace spóry, termofilné SRB a termofilné archebaktérie [1,3,4]. Tvar buniek síran redukujúcich baktérií je rozmanitý. Vyskytujú sa vo forme kokov, malých oválnych tyčiniek, malých oválnych tyčiniek v agregátoch, vo forme vibrií, veľkých tyčiniek s endospórami alebo bez nich. Optimálne rastové hodnoty predstavujú: pH od 6,5 do 7,3, oxidačno-redukčný potenciál od -100 mV do –200 mV, rozmedzie teplôt pre mezofilné druhy 30–37°C a termofilné druhy od 50°C do 70°C [4]. Tieto baktérie boli detekované a izolované z morských sedimentov, pôdy, najmä v oblasti rizosféry, termálnych aj netermálnych sírnych

prameňov, vôd z ložísk ropy a zemného plynu, nádrží na naftu a benzín, morí a oceánov, banských vôd zo sulfidických ložísk, bahna vyhnívajúcich nádrží, stôk a kanálov, priemyselných odpadových vôd [3,4,5].

BIOLOGICKÁ ANAERÓBNA REDUKCIA SÍRANOV

Mikrobiálna redukcia síranov, ktorá je súčasťou biologického kolobehu síry v prírode, zohráva čoraz dôležitejšiu úlohu v ochrane životného prostredia. Pôsobenie SRB na ekosystém je obmedzené anaeróbnymi podmienkami. Činnosť týchto baktérií je do značnej miery podmienená dodávaním organického substrátu a prítomnosťou síranov [7]. Anaeróbna redukcia alebo inak aj anaeróbna respirácia je proces, kde dochádza k oxidácii organického substrátu prenosom vodíka a elektrónov na kyslík viazaný v molekule anorganickej látky. Organický substrát a donor vodíka a elektrónov predstavuje laktát, pyruvát, furmarát, malát, acetát, taktiež metanol, etanol, glycerol, acetón, nižšie mastné kyseliny a plynný vodík [3,4]. Vzhľadom k tomu, že zdroj energie pre SRB môže byť anorganickej alebo organickej povahy poznáme dva typy anaeróbnej respirácie síranov: autotrofnú redukciu síranov – zdroj energie predstavuje plynný vodík a heterotrofnú redukciu síranov, kde zdrojom energie sú jednoduché organické látky. V závislosti od konečného produktu pochádzajúceho z oxidácie organického substrátu poznáme neúplná heterotrofná oxidácia organického substrátu, kde konečný produkt je acetát. Neúplnej oxidácie sa zúčastňujú druhy SRB z rodov *Desulfovibrio, Desulfomicrobium, Desulfobotulus, Desulfofustis,* a úplnú heterotrofnú oxidáciu organického substrátu, kde konečným produktom je CO_2 a H_2O [2]. Na úplnej oxidácii sa podieľajú druhy z rodov *Desulfobacter, Desulfobacterium, Desulfococcus, Desulfosarcina* [4].

AKCEPTOR A DONOR ELEKTRÓNOV

Síran redukujúce baktérie využívajú veľké množstvo akceptorov elektrónov vrátane anorganických zlúčenín síry (okrem síranov aj siričitany a tiosírany) a rôznych ďalších organických a anorganických zlúčenín. Niektoré druhy síran redukujúcich baktérií môžu rásť za prítomnosti elementárnej síry. Síran redukujúce baktérie sú schopné využiť aj akceptory elektrónov, ktoré neobsahujú síru (dusičnany, dusitany, trojmocné železo, arzeničnany, chróm a urán) [3,4]. Tieto baktérie využívajú veľké spektrum látok (viac ako 100 druhov) ktoré predstavujú potenciálne donory elektrónov a zároveň zdrojov energie v procese anaeróbnej respirácie. Okrem cukrov (fruktóza, glukóza) ďalšími látkami môžu byť aminokyseliny (glycerín, serín, alanín), monokarboxylové kyseliny (fumarát, malát, sukinát), alkoholy (metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol a glycerol), aromatické zlúčeniny (fenol, benzoát) a nasýtené uhľovodíky. Vhodný organický donor a zdroj uhlíka by mal stimulovať aktivitu SRB, na dosiahnutie čo najlepšieho priebehu procesu redukcie síranov [5].

VYUŽITIE REDUKCIE SÍRANOV V ENVIRONMENTÁLNYCH BIOTECHNOLÓGIÁCH

V súčasnosti sa SRB úspešne využívajú v biotechnológiách pri odstraňovaní a opätovnom získavaní ťažkých kovov precipitáciou z podzemných a odpadových vôd. Taktiež sa výraznou mierou podieľajú na čistení kyslých banských vôd. Sírovodík produkovaný síran redukujúcimi baktériami reaguje s katiónmi kovov prítomnými v kyslých banských vodách za vzniku nerozpustných sulfidov týchto kovov [6]. Tento koncept už bol aplikovaný na imobilizáciu kovov z povrchových vôd a vôd z ťažobného priemyslu [5]. V posledných rokoch sa pozornosť vedcov sústreďuje na využitie SRB v oblasti odstraňovania organických látok z kontaminovaných oblastí životného prostredia. Stále väčšia pozornosť sa upriamuje na možnosti využitia SRB pre ich schopnosť využiť organické látky ako potenciálne donory elektrónov pri bioremediácii [8].

ŠTÚDIUM VYUŽITIA SÍRAN REDUKUJÚCICH BAKTÉRIÍ PRI ODSTRAŇOVANÍ ORGANICKÝCH LÁTOK

Záujem o remediáciu životného prostredia podnietil vedcov, aby zvážili použitie baktérií pri rozličných remediačných technikách a metódach. SRB predstavujú vhodných kandidátov, pretože sú schopné využiť organické zlúčeniny ako zdroj energie a donor elektrónov. Anaeróbna biodegradácia uhľovodíkov za síran redukujúcich podmienok môže zohrávať dôležitú úlohu pri biotransformácii, kedy v prirodzenom prostredí potreba kyslíka prevyšuje ponuku [2, 5]. Veľmi dlho sa predpokladalo, že aromatické uhľovodí-

ky sú rezistentné voči mikrobiálnej degradácii za anoxických podmienok. V posledných rokoch, bolo preukázané, že aromatické zlúčeniny ako fenantrén, naftalén a benzén sú veľmi dobre degradovateľné po pridaní anaeróbnych akceptorov elektrónov. Záujem o možnú oxidáciu uhľovodíkov pomocou síran redukujúcich baktérií vyplynul zo zistenia, že tieto baktérie sa bežne vyskytujú na naftových poliach, kde tieto baktérie produkujú sulfidy so značnými nežiaducimi účinkami [7]. Prehľad 38 území kontaminovaných uhľovodíkmi pochádzajúcimi z petrochemického priemyslu ukázal, že pomocou aplikácie SRB na týchto postihnutých územiach došlo v priemere k potlačeniu účinkov uhľovodíkov o 70% [8]. V súčasnosti je známe, že síran redukujúce baktérie využívajú okolo 125 organických látok, vrátane niektorých uhľovodíkov [8, 9]. SRB sú schopné využiť *n*-hexán, *n*-oktán, *n*-dekán z podzemných vôd. Dva mezofilné rody Hxd3 (izolované z ropného rezervoáru) a Pnd3 (izolované z morských sedimentov) sú schopné využívať *n*-alkány C_{12}-C_{20}, pričom dochádza k redukcii síranov na sulfidy. Najlepší rast Hxd3 bol pozorovaný v médiu s obsahom alkánov C_{15}-C_{18} a pri rode Pnd3 v médiu s obsahom C_8-C_{12}. Oba rody dokážu kompletne oxidovať organické látky nachádzajúce sa v médiu. Mezofilný rod AK-01, ktorý využíva *n*-alkány C_{13}-C_{18} bol izolovaný zo sedimentov na dne rieky kontaminovanej ropnými produktami [8]. SRB sú taktiež schopné využívať aromatické zlúčeniny. Termofilné konzorcium ALK-1 a LLNL-1 izolované z naftových polí na Aliaške boli použité na biodegradáciu benzénu, toluénu, etylbenzénu a xylénu. Zatiaľ sú známe 2 druhy a niekoľko rodov síran redukujúcich baktérií schopných využívať toluén ako výhradný zdroj uhlíka. Rod PRTOL 1, izolovaný z pôd kontaminovaných pohonnými látkami, využíva toluén a jeho medziprodukty fenylpropionát, fenylacetát, benzoán, p-krezol, p-hydroxybenzoán ako zdroje uhlíka. Doposiaľ je známy iba jeden rod síran redukujúcich baktérií, ktorý dokáže úplne oxidovať etylobenzén. Tento rod bol izolovaný z morských sedimentov v Gulf v Californii. Okrem etylbenzénu, tento rod taktiež oxiduje naftalén a *m*-xylén. Mnoho druhov spomínaných baktérií je schopných využívať ďalšie aromatické zlúčeniny, ako fenol, katechol, krezol. *Desulfobakter iumcatecholicum* izolované z bahna v Delaware Bay na Novom Zélande, využíva katechol, ktorý oxiduje na CO_2. Mezofilný druh *Desulfotomaculum gibsoniae* z riečnych sedimentov využíva fenol, katechol, metylkatechol, *m*-krezol a *p*-krezol ako výhradné zdroje uhlíka a sírany, sulfidy a tiosírany ako akceptory elektrónov. Rod HHQ20, izolovaný z morských sedimentov metabolizuje viac ako 90% 1,2,4-trihydroxybenzén pri koncentrácii 2mM, pri množstve 30mM síranov nachádzajúcich sa v médiu [8]. Niekoľko výskumov potvrdilo, že niektoré druhy síran redukujúcich baktérií sú schopné degradovať deriváty amín-, metyl-, a hydroxybenzénov. Druh *Groll* z rodu *Desulfotomaculum* využíva benzoát *a 4*-hydroxy-benzoát tak rýchlo, že lag fáza rastu nebola počas experimentu vôbec pozorovaná, kým na degradáciu *3*-hydroxy-benoátu a 3,4-dihydroxy-benzoátu bolo potrebných viac ako 60 hodín. Využitie ďalších zlúčenín, medzi nimi aj fenol, *o*-dihydroxybenzén, *m*-a *p*-kresol a hydroxy-benzylalkohol si vyžadovalo 8 dní [9]. Rasool a kol. (2010) študovali odstraňovania COD a farbív Direct Red 80 pomocou kultúry síran redukujúcich baktérií. Počiatočná koncentrácia DR-80 sa pohybovala v rozmedzí od 50-800 $mg.l^{-1}$. Po 53 a 70 hodinách došlo k biodegradácii od 50 $mg.l^{-1}$ and 300 $mg.l^{-1}$. Úplná dekolorizácia bola pozorovaná pri počiatočnej koncentrácii farbiva 800 $mg.l^{-1}$ po 140 hodinách. Viac ako 95% farbiva bolo odstránených počas 31 hodín, pri koncentrácii farbiva nižšom ako 300 $mg.l^{-1}$. Koncentrácia azo farbív sa v textilných odpadových vodách zvyčajne pohybuje v rozmedzí od 150-250 $mg.l^{-1}$. Počas tohto experimentu síran redukujúce baktérie preukázali vynikajúce výsledky pri rýchlom odstraňovania farbív. Metabolity ktoré vznikli počas degradácie farbív boli analyzované pomocou GC-MS a analýzou boli identifikované ako anilín a 1,4 di-aminobenzén, čím sa potvrdili vynikajúce biodegradačné schopnosti síran redukujúcich baktérií [10]. Tsai a kol. (2009) študovali anaeróbnu biodegradáciu fluorénu a fenantrénu. Experimenty boli vykonané s fluorenom (5 $mg.l^{-1}$), fenantrénom (5 $mg.l^{-1}$) a ich kombináciou (10 $mg.l^{-1}$). Po 21 dňoch inkubácie došlo k biotransformácii 88% florénu a 65% fenantrénu. Plynovou chromatografiou boli identifikované metabolity *p*-kresol and fenol [11].

ZÁVER

Síran redukujúce baktérie sú veľmi dôležitou skupinou anaeróbnych organizmov, ktoré sa podieľajú na kolobehu síry a uhlíka v prírode. Tieto baktérie využívajú sírany ako akceptory elektrónov pri degradácií organických látok, ktoré pre nich predstavujú vhodný zdroj uhlíka a energie. Význam SRB spočíva v ich širo-

kom uplatnení v priemysle, najmä pri čistení a ochrane životného prostredia. Úspešne sa používajú pri čistení kyslých banských vôd a priemyselných odpadových vôd s obsahom ťažkých kovov a síranov. V posledných rokoch sa vedci venujú štúdiu a využitiu SRB v oblasti odstraňovania organických látok z kontaminovaných oblastí životného prostredia. Stále väčšia pozornosť sa upriamuje na možnosti využitia SRB pre ich schopnosť využiť organické látky ako potenciálne donory elektrónov pri bioremediácii, avšak výskumy v tejto oblasti sú ešte iba nazačiatku. Výsledky z niekoľkých pilotných experimentov naznačujú, že SRB predstavujú sľubnú cestu do budúcnosti s veľkým potenciálom.

POĎAKOVANIE
Táto práca je podporená projektom VEGA 2/0145/15 a projektom No APVV-10-0252-WATRIP.

LITERATÚRA

[1] CASTO, H.F., WILLIAMS, N.W., OGRAM, A.: Phylogeny of sulfate – reducing bacteria. In.: FEMS Microbiology Ecology 31, 2000, s. 1–9.
[2] HAO,T.W., XIANG, P, MACKEY, H.R., CHI, K., LU, H., CHUI, H.K., CHEN, G.H.: A review of biological sulfate conversions in wastewater treatment.: In.: Water research 65, 2014, s. 1 – 21.
[3] LUPTÁKOVÁ, A., KUŠNIEROVÁ, M., FEČKO, P.: Minerálne biotechnológie II. Sulfuretum v prírode a v priemysle. VŠB – Technická univerzita Ostrava, Ostrava, 2002, s. 152, ISBN: 80-248-0114-0.
[4] LUPTÁKOVÁ, A.: Importanceof sulphate – reducingbacteria in environment. In: Nova Biotechnolo gica VII – I, 2007, s. 17 – 22.
[5] MUYZER, G., STAMS, A.: The ecology and biotechnology of sulphate – reducing bacteria.In.: Natu re reviews, 2008, s. 441 – 454.
[6] TANG, K., BASKARAN, V., NEMATI, M.: Bacteria of the sulphur cycle: A nover view Of microbio logy, biokinetics and their role in petroleum and mining industries.: In: Biochemical Engineering jo urnal 44, 2009, s. 73 – 94.
[7] LIAMLEAM, W., ANNACHHATRE, A.P.: Electron donors for biological sulfate reduction.: In: Bio technology Advances 25, 2007, s. 452 – 463.
[8] WOLICKA, D., BORKOWSKI, A .: The geomicrobiological role of sulphate-reducing bacteria in environments contaminated by petroleum products.: In: Geomicrobiology journal 24, 2007, s. 599 – 607.
[9] PAWLOWSKA D., CWIEK, L., PADO, R.: The role of benzoate secreted by *Desulfotomaculum ace toxidans* DSM 771 in sulfate uptake. In: Acta Biochimica Polonica 52, 2005, s. 797-802.
[10] RASOOL, K., WOO, S.H., LEE, D. S.: Simultaneous removal of COD and Direct Red 80 in a mixed anaerobic sulphate-reducing bacteria culture. Chemical Engineering Journal223, 2003, s. 611-616
[11] TSAI, J. CH., KUMAR, M., LIN, J. G.: Anaerobic biotransformation of fluorine and phenanthrene by sulphate-reducing bacteria and identification of biotransformation pathway. Journal of Hazardous Materials 164, 2009, s. 847-855.

ROZPADAVOSŤ MANGÁNOVÝCH RÚD POUŽÍVANÝCH NA VÝROBU Mn FEROZLIATIN V PROCESE ICH OHREVU

DISINTEGRATION OF MANGANESE ORES USED IN Mn FERROALLOYS PRODUCTION IN THE PROCESS OF THEIR HEATING

Zuzana Semanová, Jaroslav Legemza
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Ústav metalurgie

ABSTRACT

This article deals with the assessment of properties of Mn ores and their impact on the technological process of Mn ferroalloy production. The quality of manganese ores plays an important role in the production of Mn ferroalloys, either technologically or economically. Therefore, it is important to evaluate the ores not only on the basis of their chemical composition but also on the basis of other properties such as the Mn disintegration in the process of heating, because the generated small particles significantly negatively affect the production process. The four types of manganese ores (Ore 1, Ore 2, Ore 3, Ore 4) with varied chemical and mineralogical composition were analysed. Using the given methodology, the ores were heated and their disintegration index was determined at 700 ^{o}C, 1000 ^{o}C and 1200 ^{o}C. Differences related to the different values of the disintegration indexes of the given ores may be attributed mainly to their mineralogical composition, which significantly impedes the obtained values.

ÚVOD

Mangánová ruda tvorí hlavnú surovinu pri výrobe mangánových ferozliatin [1]. Voľba použitia rúd závisí na chemických a fyzikálnych vlastnostiach ako aj na ekonomických faktoroch. Úžitná hodnota rudy je daná jej fyzikálno-chemickými vlastnosťami, ktoré sú potrebné pre jej použitie resp. spracovanie v danej technológii. Pri hodnotení priority rúd sa v konečnom dôsledku porovnávajú ekonomické ukazovatele ako je energetická náročnosť procesu (náklady na palivo, náklady na úpravu rudy, a i.), ako aj ekologické hľadisko (množstvo výhozu resp. TZL, produkcia emisií). [2]. Z tohto hľadiska sú najhodnotnejšie kusové rudy s vysokým obsahom mangánu bez škodlivých prímesí, s malým intervalom mäknutia až pri vysokých teplotách a ľahko redukovateľné [2]. Voľba vhodnej zmesi rúd a hlavne kusovosti vsádzky na výrobu mangánových ferozliatin je preto veľmi dôležitá [3]. Po vsadení zmesi rúd do pece dochádza vplyvom vysokých teplôt a pôsobenia redukčného plynu k zmenám kusovosti vsadených rúd. Kritické je hlavne pásmo predredukcie elektrických pecí, kde sa tuhé suroviny zahrievajú pri zostupe do pece [4]. Teplota v tomto pásme sa pohybuje medzi 500 °C a 1100 °C. Vlhkosť sa odparí a mangánové oxidy sa začínajú redukovať v dôsledku stúpajúcej koncentrácie CO. Vzhľadom k účinnosti procesu, priepustnosť vsádzky pre plyny by mala byť vo vnútri pece vysoká a homogénna [4]. Ak bude vytvorené alebo vsadené veľké množstvo jemných častíc v predredukčnej zóne, priepustnosť vsádzky sa môže značne znížiť, horúce plyny budú presmerované, a vytvoria si prednostné dráhy vnútri pevnej vsádzky. Za týchto podmienok sa vsádzka nebude homogénne ohrievať; časť vlhkosti nebude odstránená a veľké množstvo oxidov nebude kompletne predredukované. Výstupný plyn bude mať vysokú teplotu a bude bohatý na CO, čo bude naznačovať nárast spotreby energie na tonu vyrobenej zliatiny [5][6]. V tejto súvislosti je dôležité preskúmať vlastnosti, ako sú rozpad Mn rúd.

METODIKY

Analyzované boli 4 vzorky mangánových rúd označené Ruda 1, Ruda 2, Ruda 3 a Ruda 4. Na vzorkách bolo analyzované ich chemické a mineralogické zloženie a následne boli podrobené skúške rozpadavosti ich zahrievaním na dané teploty, kde bol hodnotený ich index rozpadu. Na stanovenie vlhkosti bolo použité sušenie danej vzorky rudy (1000 g) v odporovej peci pri teplote 110 ^{o}C, tlaku 101 325 Pa do konštantnej zmeny hmotnosti. Chemické zloženie vstupných Mn rúd bolo realizované kombináciou analytických metód AAS prvkovej analýzy pripravených roztokov a optickými kvantifikačnými metódami v podmienkach OFZ Istebné a. s. Fázové zloženie sa stanovilo RTG difrakčnou analýzou pomocou rtg. difrakčného spektrometra PANalyticalX'Pert PRO MRD. Vzorky Mn rúd pred vysokoteplotným experi-

mentom sa odvážili. Vzorky pozostávali z pripravených kúskov Mn rúd o približne rovnakej veľkosti - 30 až 40 mm. Návažky testovaných vzoriek boli podrobené teplotnému režimu ohrevu na teploty 700-1000-1200°C s dobou výdrže 1h v odporovej peci bez úpravy pecnej atmosféry. Po voľnom vychladnutí vzoriek boli tieto následne odvážené a boli stanovené indexy rozpadu – pod 10 mm (% podiel granulometrických tried pod 10 mm). Semikvantitatívna EDX mikroanalýza vzoriek mangánových rúd sa uskutočnila rastrovacím elektrónovým mikroskopom TESCAN MIRA 3, pomocou plošnej prvkovej analýzy vybraných mikroštruktúr. Priestorové rozloženie prvkov sa vyhodnocovalo pomocou prvkových máp príslušných mikroštruktúrnych plôch sledovanej vzorky (EDX analýza).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pri výrobe Mn ferozliatin je dôležité dodržiavať kusovosť rúd či už z pohľadu priedušnosti vsádzky alebo z pohľadu ich redukovateľnosti. Aj pri dodržiavaní kusovosti pri vsádzaní rúd do pece, môže dochádzať pri ich zahrievaní k ich rozpadu a s tým súvisiacim vznikom jemných podielov, ktoré zhoršujú technologický proces výroby. Cieľom experimentov bolo porovnanie štyroch typov Mn rúd z pohľadu ich termickej stability a fyzikálno chemických vlastností. Chemické analýzy naznačujú, že sa jednalo o výrazné rozdiely v bohatosti týchto rúd (od 34.3 do 59.4 hm.% Mn_{celk}) pričom chudobnejšie rudy obsahovali prirodzene zvýšený obsah hlušinových podielov (Tab. 1). V prípade Rudy 3 sa jednalo o Mn rudu s výrazne vyšším podielom železitých zložiek. Z daného môžeme predpokladať rôzne zastúpenie mineralogických zložiek, ktorých fázové zloženie bude vykazovať rozdielnu termickú stabilitu.

Tab. 1 Chemické zloženie Mn rúd

Označenie rudy	**Obsah (hm. %)**								
	Mn_{celk}	**Fe_{celk}**	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**CaO**	**MgO**	**P**	**Na_2O**	**K_2O**
Ruda 1	59.400	0.970	0.500	2.700	0.290	0.033	0.062	0.073	0.900
Ruda 2	52.500	1.380	4.460	6.310	0.109	0.056	0.049	0.058	0.760
Ruda 3	36.100	14.100	5.900	0.340	9.790	3.013	0.021	0.16	0.019
Ruda 4	34.300	1.110	6.520	1.380	3.390	4.380	0.065	0.28	0.230

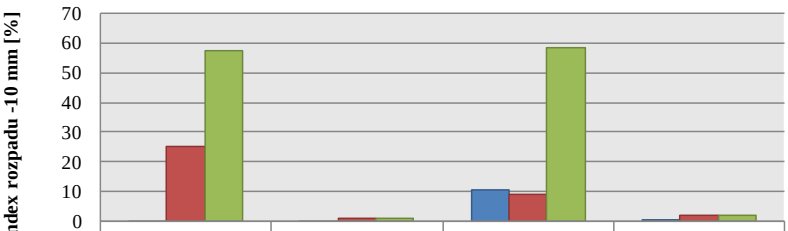
Z porovnania fázového zloženia jednotlivých rúd (Tab. 2) vyplýva, že Mn sa v nich nachádza v rôznych formách. V rude 1 sa nachádza vo forme hydroxidu, hydrátu a komplexného kremičitanu. V rude 2 sa nachádza vo forme vyššieho oxidu, hydroxidu a vo forme komplexného kremičitanu. V rude 3 sa nachádza vo forme komplexného kremičitanu a v rude 4 sa nachádza vo forme uhličitanu. RTG fázová analýza potvrdila okrem detekovaných zložiek aj prítomnosť nevykryštalizovaných fáz (tzv. amorfných fáz). Stanovovanie mineralogických fáz mangánových rúd pomocou rtg. difraktometrie, mikroskopie alebo pomocou morfologických znakov je značne obtiažne nakoľko rovnaké minerálne fázy sa vyskytujú v prírodných podmienkach vo forme rôznych morfologických typoch a môžu tvoriť zrnité, doskové, vláknové a ďalšie agregáty.

Tab. 2 Identifikované fázové zloženie Mn rúd

Ruda 1	**Ruda2**	**Ruda 3**	**Ruda 4**
$H_2Mn_8O_{16}.2.4H_2O$	MnO_2	Fe_2O_3	$MnCO_3$
$Mn(OH)_2$	SiO_2	$CaMn_{14}{}^{+3}SiO_{24}$	SiO_2
$Mn_{1.9}Al_{3.8}Si_{8.3}O_{24}$	$Mn(OH)_2$	$CaCO_3$	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
-	Fe_3O_4	$Mg_3Al_2(SiO_4)_3$	$K_{1.14}Mg_{0.57}Si_{1.43}O_4$
-	$Mn_{1.9}Al_{3.8}Si_8.3O_{24}$	$K(AlSi_2O_6)$	-

Určovanie minerálov pomocou ich optických vlastností je tiež ťažké. Oxidy a hydroxidy mangánu v odrazenom svetle majú podobnú farbu (bielu, bielo-žltú alebo sivú), vykazujú určité odchýlky v závislosti od chemického zloženia fáz, ktoré väčšinou predstavujú nestechiometrické fázy.

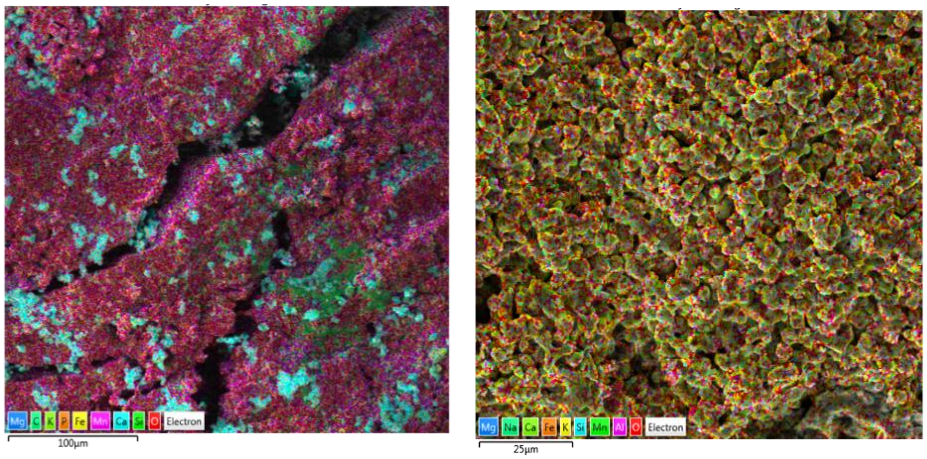
Stanovené indexy rozpadu pre testované vzorky (Obr.1) potvrdzujú predpoklad rozdielností termickej stability, vzhľadom na ich mineralogickú povahu. Najvyššiu stabilitu vykazovala Ruda 2 a 4, kde boli zaznamenané indexy v celom meranom rozsahu iba cca do 1% (pre Rudu 2) resp. 2% (pre Rudu 4). Rozdielne správanie vzhľadom na teplotu vykazovali ostatné dve rudy, pričom do 1000°C vykazuje Ruda 3 menšiu rozpadavosť ako Ruda 1 (približne o viac ako polovicu). V oblasti maximálnych teplôt ohrevu boli však dosahované identické hodnoty indexu rozpadu.



	Ruda 1	Ruda 2	Ruda 3	Ruda 4
700 oC	0.38	0.19	10.81	0.69
1000 oC	25.2	0.81	9.03	2.03
1200 oC	57.4	1.05	58.45	1.99

Obr. 1 Indexy rozpadu Mn rúd

Ruda 1 je ruda hydrátová – vplyvom teploty dochádza k rozkladu týchto fáz - vznikajúci $H_2O_{(g)}$ vytvára pnutia v štruktúre rudy a ruda sa vplyvom týchto napätí rozpadá. Ruda 3 je na základe mineralogického zloženia ruda kremičitanová (Mn vo forme kremičitanov) ale ruda obsahuje aj $CaCO_3$ – identifikovaný na základe fázového zloženia. Vápenec sa vplyvom teploty rozkladá na CaO + $CO_{2(g)}$. Vznikajúci CO_2 vytvára pnutia v rude – ruda sa rozpadá. Navyše boli pomocou EDX analýzy identifikované zrnká SiO_2 po rozpade komplexu $CaMn_{14}{}^{+3}SiO_{24}$. Rozpad tohto komplexu mal taktiež za následok vznik pnutí, vplyvom ktorých sa v rude vytvárali trhliny (Obr. 2 a). Najnižšie indexy rozpadu boli zaznamenané u Rudy 2 a Rudy 4. Ruda 2 je z hľadiská mineralogického zloženia oxidická – Mn vo forme vyšších oxidov mangánu, hydroxidov ale aj vo forme hlinitokremičitanov mangánu. Hlinitokremičitany mangánu sa počas ohrevu vzorky začali natavovať, pričom vznikajúca tavenina pôsobila ako spojivo a ruda sa vplyvom ohrevu nerozpadla (Obr. 2 b).



a) *b)*

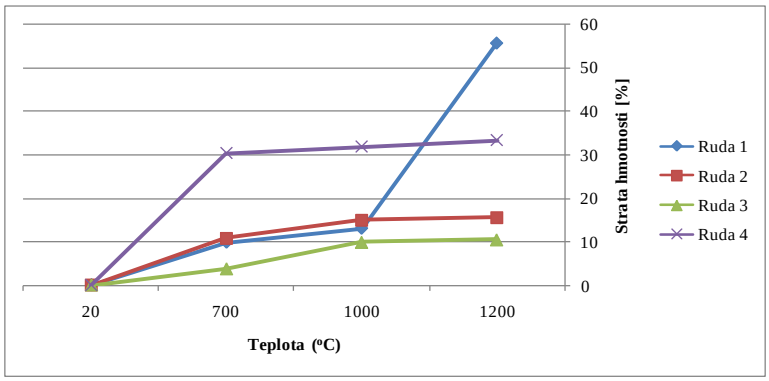
Obr. 2 EDX analýza; a) Ruda 3 po analýze rozpadavosti pri teplote 1200 °C; b) Ruda 2 po analýze rozpadavosti pri teplote 1200 °C

Ruda 4 je na základe fázového zloženia uhličitanová ruda. Ruda sa počas ohrevu nerozpadla, pretože obsahuje SiO_2 (6,520 %) pričom pri zahrievaní tejto rudy vznikali vo vzorke kremičitanové fázy, ktoré sa počas ohrievania natavovali, tým pádom slúžila tavenina ako spojivo, ktoré držalo rudu pohromade. Počas analýzy hodnotenia indexov rozpadu jednotlivých rúd boli vzorky počas experimentov vážené a bol sledovaný úbytok ich hmotnosti (Obr. 3). Najvýraznejšie zmeny hmotnosti nastali u Rudy 1 pri teplote 1000-1200 ^{o}C s čím súvisia aj analyzované indexy rozpadu. Do teploty 700 ^{o}C dochádzalo k zmene hmotnosti pravdepodobne len vplyvom odstraňovania voľnej vody (Tab. 3) a vplyvom rozkladu $Mn(OH)_2$, ktorý pri daných podmienkach prebieha pri teplotách do 500 ^{o}C. Výrazná strata hmotnosti pri teplotách okolo 1000 ^{o}C a nad ňou súvisí hlavne s odstraňovaním chemicky viazanej vody z hydrátu $H_2Mn_8O_{16}.2.4H_2O$.

Tab. 3 Vlhkosť analyzovaných Mn rúd

Vlhkosť (%)	**Ruda 1**	**Ruda 2**	**Ruda 3**	**Ruda 4**
	2	8	1	0.8

Ďalšia výrazná zmena hmotnosti bola zaznamenaná u vzorky rudy 4, kde už pri teplote 700 ^{o}C bola zaznamenaná strata hmotnosti 30 %. Súvisí s rozkladom $MnCO_3$ prítomného vo vzorke, kde začiatok disociácie tohto uhličitanu začína od teploty približne 200 ^{o}C. Najnižšia strata hmotnosti bola zaznamenaná u vzorky rudy 3, pričom u tejto rudy boli zaznamenané najvyššie indexy rozpadu. Výrazný vplyv na rozpad tejto rudy má pravdepodobne rozpad spomínaného komplexu $CaMn_{14}^{+3}SiO_{24}$ a vysoké disociačné napätie rozkladu $CaCO_3$.



Obr.3 Strata hmotnosti počas analýzy rozpadavosti Mn rúd

ZÁVER

Analýzou rozpadavosti Mn rúd boli zistené výrazné rozdiely indexov rozpadu medzi jednotlivými rudami. Rozdielne indexy rozpadu boli zapríčinené hlavne mineralogickou podstatou analyzovaných Mn rúd. Najvyšší index rozpadu bol zaznamenaný u Rudy 1 a Rudy 3, ktorá sa rozpadala hlavne vplyvom disociácie $CaCO_3$ a vplyvom rozpadu komplexu. Najnižšie indexy rozpadu boli zaznamenané u Rudy 2 a Rudy 4, ktoré sa nerozpadli z dôvodu vzniku taveniny, ktorá pôsobila ako spojivo. Získané výsledky poukazujú nato, že Mn rudy netreba hodnotiť len na základe ich chemických vlastnosti, ale dôležité sú aj ich fyzikálne vlastnosti. Príkladom je Ruda 1, ktorá má najvyšší obsah Mn_{celk} spomedzi analyzovaných Mn rúd, ale počas ohrevu sa výrazne rozpadá, generuje sa množstvo častíc pod 10 mm, ktoré výrazne ovplyvňujú priedušnosť vsádzky a tým zhoršujú technologické a ekonomické ukazovatele výroby Mn ferozliatin.

POĎAKOVANIE

Výskum publikovaný v tomto článku bol podporený grantom č. 1/0847/16 agentúry VEGA, Slovensko a Agentúrou na podporu vedy a výskumu No. APVV-0405-11, Slovensko

LITERATÚRA

[1] MEHILDO, D.: Characterization And Beneficiation Of Iranian Low-Grade Manganese Ore. In: Physicochemical Problems of Mineral Processing. Roč. 49, č. 2 (2013), s. 725. ISSN 1643-1049.

[2] TANGSTAD, M.: Chapter 7- Manganese Ferroalloys Technology. In: Handbook of Ferroalloys, edited by Michael Gasik, Elsiever Ltd., United Kingdom, 2013. s. 221-266. ISBN - ISBN : 9780080977539.

[3] HOOPER, R.T. : The Optimum Utilization of Raw Materials in Manganese Smelting. In. Infacon I, Ferroalloys conference, Johanessburg, South Africa, 1974. Dostupné na internete: <http://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconI/101-Hooper.pdf>.

[4] TATHAVADKAR, V. et al.: Effect of manganese ore blends on performance of submerged arc furnace for ferromanganese production. In: Ironmaking and Steelmaking. č. 37 (2010). ISSN 0301-9233.

[5] OLSEN, S. E. et al. : Production of Ferromanganese Alloys in the Submerged Arc Furnace, Trondheim, Norway. 2007, s. 247.

[6] TANGSTAD, M. et al.: The Ferromanganese Process –Material and Energy Balance. In: INFACON 7, 1995, s. 621-630, ISBN 82-595-8649-5.

ELECTROSPINNING - UNIVERZÁLNA TECHNOLÓGIA PRE PRÍPRAVU NANOMATERIÁLOV

ELECTROSPINNING - UNIVERSAL TECHNOLOGY FOR NANOMATERIALS PREPARATION

Ivan Shepa, Ján Dusza
Ústav materiálového výskumu, SAV, Košice

ABSTRACT

Development of electrospinning as one of the most perspective technologies for nanomaterials preparation has begun in times when nanoscale world almost wasn't known. Based on the principles invented almost a century ago, it got a "new breath" due to needs and opportunities of nowadays. It became possible after a hard work on the edge of different disciplines, like polymer science, biology, electroengineering and material science. Improving the existed classic needle electrospinning and developing the multinozzle, multi-jet and needleless electrospinning techniques allowed to achieve an industrial high production rates and productivities.

INTRODUCTION

Electrospinning (ES), as we know it now, a perspective technique for nanomaterials (nanofibers) preparation, has attracted a lot of interests recently, although it has a long history. Basic principles of it were invented near a century ago. The precise year of its invention is still not clear, because the different sources have diverging views on this date. Commonly supposed to think that development of ES as an individual technology began with works of Anton Formhals in 1930s. But in work of CV Boys in far 1887 there was a mention about technology of drawing fibers from liquid by electrostatic force which was already known in the middle of 18th century [1]. During next 120 years ES was developed and improved by engineers as a perspective technology for producing cheap synthetic fibers, yarns and textiles. A lot of devices for commercial ES were invented and now they are protected by patents and trademarks.

The "new breath", new wave of interest, this technique has received with work of J. Doshi, D. H. Reneker in 1995, in which authors introduced the terms "electrospinning" and "electrospun" [2]. Now ES is a most promising technique for production of polymeric and ceramic nanofibers and nanostructures for applications in medicine, pharmacy, water treatment, filtration, membrane distillation, electronics, energy harvesting and storage devices, sensors and in a wide range of other not the less important fields.

THEORETICAL BACKGROUND

Electrospinning of polymer solutions is probably the simplest way to obtain nanofibers. It doesn't require some sophisticated devices, chemicals, tools or equipment. Nowadays it is presented with a broad range of realization modes: from single needle, multi-nozzle to free liquid surface ES devices.

The simplest basic setup for ES consists of a syringe needle connected to a high voltage power supply and a grounded collector (in a simplest design – an any flat conductive surface – aluminum foil, copper mesh etc) as shown on Fig 1.

To provide a constant feed rate of the polymer solution a syringe pump is used (this is a very important parameter during nanofibers production, what will be discussed later). During ES process a high electric voltage is applied to the syringe needle, on the end of which a polymer solution droplet is formed. It provides an accumulation of electric charges on the droplet surface [3]. When charges concentration is reaching the certain level, electric forces deforms the droplet toward the opposite electrode, forming a conical shape, commonly known as a "Taylor cone" (also shown on the Fig. 1.) [3]. When electric force overcomes the polymer solution surface tension, on the tip of "Taylor cone" a polymer solution jet is formed. This charged jet is then stretched by the strong electric force into a very fine filament. During this stretching the solvent evaporation takes place and dry polymer fibers are collected on the collector. De-

pending on the collector design and the presence of other special electrodes, aligned or randomly oriented fiber mats can be obtained.

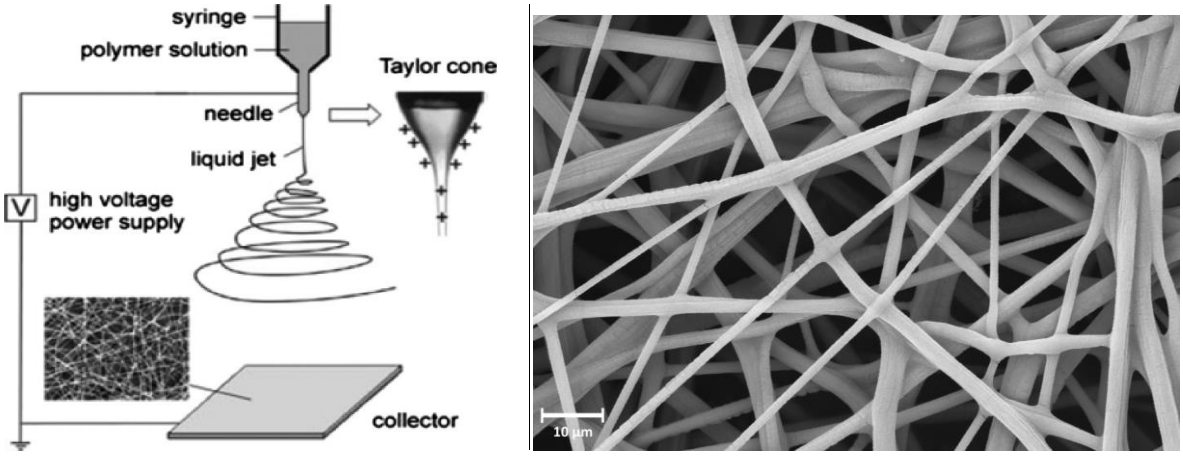


Fig. 1. Illustration of basic electrospinning setup [3](left) and PVA nanofibers prepared by this technology (right).

OPTIMISING THE PARAMETERS FOR POLYMER SOLUTION ELECTROSPINNING

Setup is relatively simple, but there is a wide range of parameters which has a great influence on the ES process, like: solution concentration, viscosity, temperature, electric field strength, conductivity, solvent vapor pressure, ES atmosphere humidity and etc [4]. Due to nature, they can be divided in three groups, presented in Table 1 [5].

Tab. 1. Main parameters which are affecting the electrospinning process [5]

Feedstock properties	**Experimental setup**	**Environmental conditions**
Concentration	*Electrostatic potential*	*Temperature*
Viscosity	*Electric field strength*	*Humidity*
Surface tension	*Electrostatic field shape*	*Pressure*
Conductivity	*Feed rate*	*Local atmosphere flow*
Permittivity	*Orifice diameter (drop diameter)*	
Vapour pressure		

Feedstock properties. *Solution concentration* is probably the most studied parameter. It is known, that solution *viscosity* depends on the polymer concentration (and on its temperature). The solution concentration (also the viscosity) has a straight proportional effect – the higher it is – the higher the viscosity is – and the obtained fibers has a bigger diameter. For low concentrations: sometimes beads-on-fibers can be obtained or if the concentration (viscosity) is too low – electrospraying can be observed [6]. *Molecular weight* of the dissolved polymer has the same effect on the ES as its concentration: with increasing the M_w (at the constant concentration) solution viscosity is also increasing. In case for solution *conductivity* – it has an opposite effect: higher it is – thinner fibers will be formed, due to some intermolecular electrostatic interactions.

Experimental setup. For stable ES process a constant droplet shape is needed. So the *flow rate* is required to be constant and near equal to a fibers formation rate. If the flow rate is too high – droplet will be unstable, what can increase the fibers diameter or even cause dripping. In case of too low flow rate, clogging of the needle can happen.

The *electrostatic potential (electric field strength)* have a great effect on fibers diameter. Because it affects the fluid volume, ejected from the Taylor cone, which determines diameter of the resultant fibers [6].

Environmental conditions. As it was mentioned above, increasing of *temperature* will decrease the solution viscosity, what can sufficiently affect the fibers diameter. Also it has an effect on the solvent evaporation – fast solvent evaporation can cause clogging of needle or spinneret, if solvent will evaporate too slowly, – "wet" fibers on the collector can fuse to each other and even form a film, without saving the morphology.

Atmosphere *humidity* during ES has almost no influence on the resulting fibers diameter, but it affects on their surface morphology. Changing the humidity during ES process can result in the presence of pores on the surface of the fibers: from smooth in a dry conditions to a deeply porous at a high humidity [7].

EVOLUTION OF ELECTROSPINNING SETUPS

The classic one-needle setup has a very low production rate, which is not applicable to industrial scales. That's why a lot of scientific teams were working on improving the basic setup. The straightforward way to improve its efficiency is to use multi-nozzle (multi-jet) devices [8,9]. But it has a lot of drawbacks and realization difficulties, for example. Different constructions of nanofibers generators were suggested to increase the throughput, for example: porous or perforated tubes [10,11], stationary and rotating wire coils [12,13], plate's edge [14], metal roller [15], rotary cone [16], double slit, gas bobbles on a fluid surface or even two-layer-fluid [17, 18]. One of the latest and most effective projects were based on using a rotating roller as a nanofiber generator. Roller was partially immersed into a bath with a polymer solution and slowly rotates. The polymer solution, because of the rotation, was loaded onto the upper roller surface. After applying the high voltage a number of polymer solution jets are generated upward from the rollers surface (Fig. 2). This kind of setup has been patented and commercialized by Elmarco Co under the brand name "Nanospider™" [19].

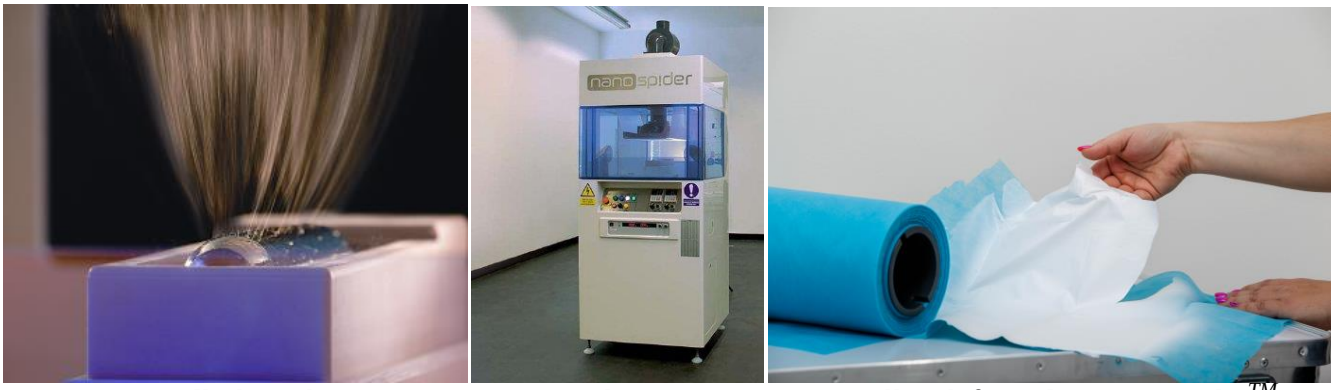


Fig. 2. Needle-less electrospinning process by using a rotating roller (left) and a "Nanospider™" machine NS LAB 200 (center)[19] and nanofiber mat produced by this device (right)

CONCLUSIONS

Electrospinning had become the most perspective technology in a last 2 decades due to numerous application of nanofibers, especially in the fields of biotechnology, medicine and electronics. But the classic needle technique despite all of its advantages and possibilities, has limited productivity, so it can't fully meet the needs of today's market. Developing the techniques for convenient industrial large-scale production of nanofibers is a very important question. New needleless setups are able to change the picture of actual nanomaterials production, since upward needless electrospinning setups, like Nanospider™, can be designed and upgraded according to industrial needs to produce a large scale nanofiber mats.

REFERENCES

[1] Boys C. V.: On the production, properties, and some suggested uses of the finest threads. In Proceedings of the Physical Society 9, London, 1887, 8-18.
[2] Doshi J., Reneker D. H.: Electrospinning process and applications of electrospun fibers. In Journal of Electrostatics 35, 1995, 151-160.
[3] Li D., Xia Y.: Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? In Advanced Materials 16, 2004, 1151-1170.
[4] Thompson C. J., Chase G. G., Yarin A. L., Reneker D. H.: Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model. In Polymer 48, 2007, 6913-6922.
[5] Coles S. R., Jacobs D. K., Meredith J. O., Barker G. C., Clark A. J., Kirwan K., J. Stanger, Tucker N.: A design of experiments (DoE) approach to material properties optimization of electrospun nanofibers. In Journal of Applied Polymer Science 117, 2010, 2251-2257.
[6] Deitzel J.M., Kleinmeyer J., Harris D., Beck Tan N.C.: The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. In Polymer 42, 2001, 261-272.
[7] Huang L., Bui N.-N., Manickam S. S., McCutcheon J. R.: Controlling electrospun nanofiber morphology and mechanical properties using humidity. In Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 49, 2011, 1734-1744.
[8] Varesano A., Carletto R. A., Mazzuchetti G.: Experimental investigations on the multi-jet electrospinning process. In Journal of Materials Processing Technology 209, 2009, 5178-5185.
[9] Varesano A., Rombaldoni F., Mazzuchetti G., Tonin C., Comotto R.: Multi-jet nozzle electrospinning on textile substrates: observations on process and nanofiber mat deposition. In Polymer International 59, 2010, 1606-1615.
[10] Dosunmu O.O., Chase G.G., Kataphinan W., Reneker D. H.: Electrospinning of polymer nanofibers from multiple jets on a porous tubular surface. In Nanotechnology 17, 2006, 1123-1127.
[11] Varabhas J. S., Chase G. G., Reneker D. H.: Electrospun nanofibers from a porous hollow tube. In Polymer 49, 2008, 4226-4229.
[12] Wang X., Niu H.T., Lin T., Wang X.: Needleless electrospinning of nanofibers with a conical wire coil. In Polymer Engineering & Science 49, 2009, 1582-1586.
[13] Wang X., Niu H.T., Lin T., Wang X.: Large-scale electrospinning of polymer nanofibers using needleless nozzle. In Proceedings of the 38th Textile Research Symposium, 2009, 117-122.
[14] Thoppey N. M., Bochinski J. R., Clarke L. I., Gorga R. E.: Unconfined fluid electrospun into high quality nanofibers from a plate edge. In Polymer 51, 2010, 4928-4936.
[15] Tang S., Zeng Y., Wang X.: Splashing needleless electrospinning of nanofibers. In Polymer Engineering & Science 50, 2010, 2252-2257.
[16] Lu B., Wang Y., Liu Y., Duan H., Zhou J., Zhang Z., Li X., Wang W., Lan W., Xie E.: Superhigh-throughput needleless electrospinning using a rotary cone as spinneret. In Small 6, 2010, 1612-16.
[17] Yarin A. L., Zussman E.: Upward needleless electrospinning of multiple nanofibers. In Polymer 45, 2004, 2977-1980.
[18] Varabhas J.S., Tripatanasuwan S., Chase G.G., Reneker D.H.: Electrospun jets launched from polymeric bubbles. In Journal of Engineered Fibers and Fabrics 4, 2009, 46-50.
[19] Jirsak O., Sanetrnik F., Lukas D., Kotek VMartinova ., L., Chaloupek J.: A method of nanofibers production from a polymer solution using electrostatic spinning and a device for carrying out the method. 2005, WO 2005/024101 A1.

POROVNANIE ASYMETRICKÉHO VALCOVANIA S TRADIČNÝM SYMETRICKÝM VALCOVANÍM

COMPARISON OF ASYMMETRIC ROLLING WITH TRADITIONAL SYMMETRIC ROLLING

Dušan Šimčák
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Ústav materiálov

ABSTRACT

The main aim of this project is to show effect of asymetric rolling (ASR) as severe plastic deformation (SPD) method on microstructure and mechanical properties of CuCrZr alloy as model material. In our case the asymmetric condition was introduced by using different diameters of upper and bottom roll. Also mechanical properties of selected materials processed at room temperature and cryo conditions was compared.

ÚVOD

Metódy intenzívnej plastickej deformácie (IPD) vytvárajú ultrajemné zrnité materiály, ktoré ponúkajú mimoriadne vlastnosti, ako veľmi vysoká pevnosť a vysoká ťažnosť [1]. Asymetrické valcovanie ako nekonvenčný spôsob valcovania, priťahuje v poslednej dobe čoraz väčšiu pozornosť pre možné zlepšenie mikroštruktúry, ako aj mechanických vlastností. Asymetrické valcovanie je možné realizovať viacerými spôsobmi: 1. obvodové rýchlosti dvoch pracovných valcov sú odlišné, to môže byť dosiahnuté rôznymi polomermi valcov v rovnakej rýchlosti otáčania; 2. rôznou obvodovou rýchlosťou valcov s rovnakým polomerov; 3. jedným hnacím valcom; 4. odlišným trením valcov. Vďaka asymetrickému valcovaniu môžeme získať takisto výhody, ako napríklad menšie rozloženie tlaku, valcovaciu silu, valcovací krútiaci moment a veľmi tenkú hrúbku materiálu s veľkou valcovacou presnosťou [2]. V doterajšom priebehu boli vykonané experimenty prevažne na hliníkových vzorkách, kde asymetrické valcovanie bolo využité z hľadiska deformačnej textúry. [3, 4]. Asymetrické valcovanie ponúka zníženie valcovacej sily a umožňuje zlepšiť mechanické vlastnosti materiálov. V tradičných valcovacích procesov, hrúbka pásu nemôže byť znížená pod teoretickú minimálnu valcovaciu hrúbku, ani na úkor väčšej valcovacej sily alebo pridaním ďalších valcovacích prechodov. Asymetrické valcovanie umožňuje prekročiť minimálnu valcovaciu hrúbku, čím je možné vyrábať tenšie valcované pásy [5]. Meď a zliatiny medi priťahujú v poslednej dobe čoraz väčšiu pozornosť, obzvlášť zliatina CuCrZr a to z dôvodu jej vysokej elektrickej vodivosti a vysokej pevnosti. Táto zliatina CuCrZr je pre svoje vlastnosti považovaná za sľubný materiál so širokým priemyselným využitím [6]. Vhodným tepelným spracovaním je možné dosiahnuť optimálne hodnoty odporu/vodivosti [7]. Zatiaľ čo väčšina metód na spracovanie zliatiny CuCrZr využíva hlavne konvenčné techniky, nedostatok pozornosti sa venuje účinku ASR na vlastnosti tejto zliatiny.

EXPERIMENTÁLNE METODIKY A MERANIA

Pre stanovený experiment asymetrického valcovanie bola ako materiál použitá zliatina medi CuCrZr ktorej zloženie je uvedené v Tab. 1. Tento materiál sa používa v elektrotechnike a tepelnej energetike ako napríklad vo fúznom reaktore.

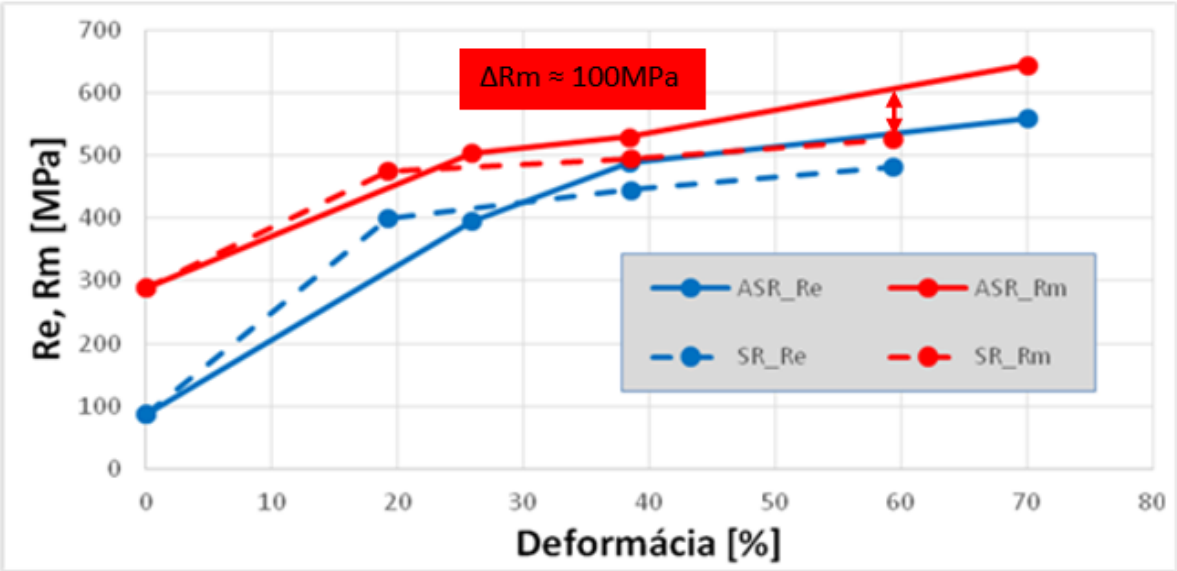
Tab. 1 Chemické zloženie zliatiny CuCrZr

Zn (%)	Sn (%)	Si (%)	Mn (%)	Al (%)	Ni (%)	Fe (%)	Cr (%)	Zr (%)	S (%)	P (%)	Mg (%)	As (%)	Sb (%)	Cu (%)
0,094	0,102	0,06	0,005	<0,003	<0,003	0,09	0,96	0,06	0,01	0,03	<0,003	0,027	0,074	98,47

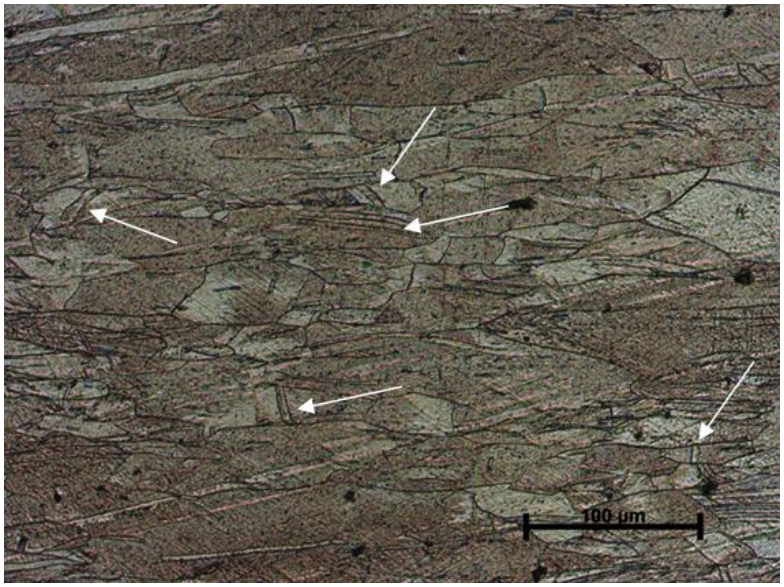
Vzorky boli pred valcovaním tepelne spracované rozpúšťacím žíhaním pri teplote 1020 °C a dobou výdrže 30 min. Následne boli vzorky kalené vo vode. Pre valcovanie boli vyrobené vzorky v tvare malých tyčiek s rozmerom h_0 = 5mm a šírkou b_0 = 11 mm. Asymetrické podmienky valcovania boli zabezpečené rozdielnym priemerom dolného a horného valca. Vzorky boli valcované rovnakou deformáciou pri konvenčnom valcovaní na valcovacej stolici DUO 210 s priemerom valcov 210mm a asymetricky s pomerom valcov 2,4. Po jednotlivých deformáciách boli realizované mechanické skúšky podľa normy EN ISO 6892-1 na zariadení Tinius Olsen H300KU. Optickou mikroskopiou boli analyzované vybrané stavy na zariadení ZEISS AXIO vert A1.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

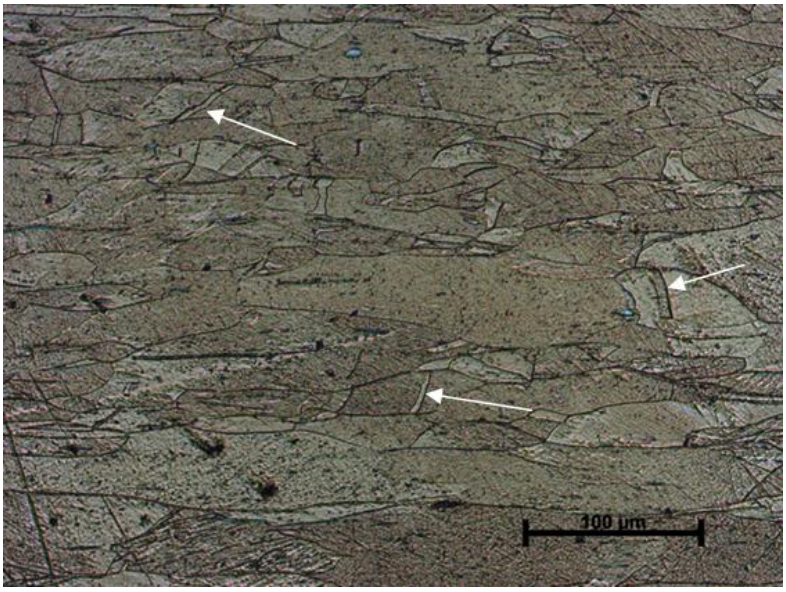
Mechanické vlastnosti boli stanovené po jednotlivých deformáciách ε = 20, 40 a >50%. Zo statickej skúšky v ťahu bola stanovená medza klzu a medza pevnosti. Pre zistenie prínosu ASR sa porovnali mechanické vlastnosti zliatiny CuCrZr valcované asymetrickým a klasickým symetrickým spôsobom. Porovnaním asymetrického a symetrického valcovania môžeme skonštatovať, že lepšie pevnostné vlastnosti získame asymetrickým valcovaním ako je to dokumentované na Obr. 1. Po aplikácii plastickej deformácii bola zliatina CuCrZr dodatočne spevnená precipitačným žíhaním, kde teplota žíhania bola 550 °C s dobou výdrže 15 min. a následným ochladzovaním na vzduchu. Pri 60% deformácii je rozdiel asymetrického valcovania v porovnaní so symetrickým takmer 100 MPa. Mikroštruktúra zliatiny CuCrZr pri 40% deformácii po ASR pri teplote okolia je zobrazená na Obr. 2. Mikroštruktúra je mierne elongovaná zrno je viac predĺžené v smere valcovania a po hrúbka jeho rozmer v priemere klesol na 14,7 µm. Je pozorovaný aj väčší výskyt deformačných dvojčiat. Na Obr. 3 môžeme vidieť že mikroštruktúra zliatiny v žíhanom stave obsahuje menšie množstvo deformačných dvojčiat. Štruktúra je čiastočne zregenerovaná kde zrno narástlo v oboch smeroch.



Obr. 1 Porovnanie mechanických vlastností zliatiny CuCrZr po ASR a SR



Obr. 2 40% deformácia zliatiny CuCrZr valcovanej asymetricky pri teplote okolia



Obr. 3 40% deformácia zliatiny CuCrZr valcovanej asymetricky pri teplote okolia v žíhanom stave

ZÁVER

Z nameraných výsledkov je možné formulovať nasledovné závery:

1. So zvyšujúcim sa stupňom deformácie medza pevnosti a medza klzu narastá pričom kontrakcia klesá.

2. Medza pevnosti zliatiny CuCrZr pri 60% deformácii po symetrickom valcovaní bola 500MPa, po asymetrickom valcovaní dosiahla medza pevnosti hodnotu až 600MPa.

3. V porovnaní so symetrickým valcovaním pri teplote okolia ASR dosahuje lepšie pevnostné vlastnosti.

4. V žíhanom stave je mikroštruktúra čiastočne zregenerovaná čo môžeme sledovať v poklese výskytu deformačných dvojčiat a nárastu zrna.

LITERATÚRA

[1] R.Z. VALIEV, R.K. ISLAMGALIEV, I.V. ALEXANDROV: Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation, Progres in Materials Science, Vol. 45, 2000, pp. 103-189

[2] S.H. LEE, D.N. LEE: Analysis of deformation textures of asymmetrically rolled steel sheets, International Journal of Mechanical Science, Vol. 43, No. 9, 2001, pp. 1997-2015

[3] M. SALIMI, M. KADKHODAEI: Slab analysis of asymmetrical sheet rolling, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 150, No. 3, 2004, pp. 215-222

[4] K.H. KIM, D.N. LEE: Analysis of deformation textures of asymmetrically rolled aluminum sheets, Acta Materialia, Vol. 49, No. 13, 2001, pp. 2583-2595

[5] P.P. GUDUR, M.A. SALUNKHE, U.S. DIXIT: A theoretical study on the application of asymmetric rolling for the estimation of friction, International Journal of Mechanical Science, Vol. 50, No. 2, 2008, pp. 315-327

[6] K. ABIB, J.A.M. BALANOS, B. ALILI, D. BRADAI: On the microstructure and texture of Cu-Cr.Zr alloy after severe plastic deformation by ECAP, Materials Characterization, Vol. 112, 2016, pp. 252-258

[7] I. SAGLAM, D. OZYUREK, K. CETINKAYA: Effect of ageing treatment on wear properties and electrical conductivity of Cu-Cr-Zr alloy, Bulletin of Material Science, Vol. 34, No. 7, 2011, pp.1465-1470

ROZKLAD ŽELEZITÝCH MINERÁLOV PÔDNYMI A SEDIMENTÁRNYMI HETEROTRÓFNYMI BAKTÉRIAMI

IRON MINERALS DECOMPOSITION BY SOIL AND SEDIMENT HETEROTHROPIC BACTERIA

Jaroslav Šuba, Iveta Štyriaková
Ústav Geotechniky, SAV, Košice

ABSTRACT

The purpose of this study was to investigate bacterial activity in the dissolution of iron minerals as a natural sink for sorbed contaminants by indigenous heterotrophic bacteria from contaminated soil and sediment. Therefore, the bioleaching process via flasks bioleaching has been examined. The samples of indigenous bacteria were collected from contaminated studied localities Krompachy with the soil contamination and from the reservoir Ružín with the sediment contamination. Different dilutions may select for bacteria that can increase the reductive dissolution of ferrihydrite. These experiments showed a maximal concentration of 377 mg/l Fe after 28 days at dilution 10^3 CFU/g of the soil sample. The inverse association between cell numbers and reductive iron dissolution was dependent on growth of the indigenous bacterial community isolated from the sediment samples in the ferrihydrite bioleaching experiment. In comparison with soil bacterial dissolution of ferrihydrite, iron dissolution from the sediment was relatively fast as the concentration of dissolved Fe was 500 mg/l after 10 days. The reductive dissolution of Fe from the sediment was proportional to the inoculum size in the range of 10 to 19 days.

The contamination of sediments and soils play an important role in biological systems, both as environment where contaminants can affect the abilities of indigenous bacteria. Reductive dissolution and transformation of Fe hydroxides by bacterial population are two dominant processes controlling heavy metals retention in soils and sediments.

ÚVOD

Sedimenty sú jednou z najvýznamnejších súčastí prirodzeného prostredia. Sú ovplyvňované antropogénnou činnosťou, horninovým prostredím a jeho erózno – transportačnou činnosťou a taktiež biogénnymi procesmi prebiehajúcimi v každej zložke životného prostredia. Budovanie vodných diel a nádrží vedie k výraznému znižovaniu prietokových rýchlostí, čo je spojené so zmenou hydraulických podmienok. Tieto zmeny vedú k zníženiu schopnosti prúdu transportovať unášané čiastočky, čo v konečnom dôsledku znamená, že dochádza k ich hromadeniu v nádrži. Ich následné využitie je problém, nakoľko tieto sedimenty sú kontaminované ťažkými kovmi. V takýchto podmienkach sedimentujú najmä íly a organické častice, ktoré vďaka svojmu vysokému absorpčnému povrchu patria medzi významných sorbentov potenciálne toxických prvkov. Z environmentálneho hľadiska nie je až tak dôležitý ich celkový obsah v sedimentoch, ako možnosť ich uvoľnenia do vodného toku a následnej kontaminácie povrchových vôd. Na Slovensku sú nánosy riek kontaminované najmä ťažkými kovmi ako Hg, Cd, Cr, Ni, Cu, Zn, Mn, As a Pb. Obsah týchto kontaminantov v sedimentoch a pôde sa pokladá za hlavné kritérium ich kvality. Práve v dôsledku týchto obsahov môžeme sedimenty vodných nadrží zaradiť medzi odpady podľa MŽP [1].

Prítomné autochtónne baktérie vo vzorkách sedimentu a pôdy boli využité na určenie podielu biologickej aktivity v mobilite vybraných kovov Cu, Zn, As a Fe. V zložení sedimentov a pôd predstavujú železité minerály nezanedbateľný podiel a môžu byť významným sorbentom sledovaných kovov, hlavne arzénu. Z tohto dôvodu bola sledovaná aktivita bakteriálnych druhov izolovaných z pôdy a sedimentu na synteticky pripravenom ferihydrite z dôvodu zistenia charakteristických vlastnosti bakteriálnych druhov ovplyvnených kontaminovaným prostredím v ktorom žijú autochtónne baktérie. Baktérie patria k významným biogeochemickým činiteľom, ktorý je zodpovedný za kolobeh kovov v prírode. Overoval sa účinok bakteriálneho druhu rodu *Bacillus* na extrakciu Fe.

MATERIÁL A METÓDY

VZORKY PÔDY A SEDIMENTU

Vzorky sedimentu (S) a vzorky pôdy (P) použité v tejto práci boli odobrané z areálu podniku Kovohuty Krompachy (označené ako pôda P) a z povrchovej vrstvy nánosov v mieste prítoku rieky Hornád do vodného diela Ružín I (označené ako sediment S). Vzorky boli odobraté ručne a hermeticky uzavreté v plastových vreckách a po prinesení do laboratória boli stabilizované zmrazením na teplotu -15°C. Nasledovnými chemickými (Tab. 1), mineralogickými a mikrobiologickými analýzami (Tab. 2) sme získali nové poznatky o vzorkách, čo nám umožnilo zvoliť experimentálne testy s využitím kontaminovaných vzoriek pôdy a sedimentu.

Tab. 1 Koncentrácie sledovaných kovov v pôde a sedimente

Kovy (mg/kg)	As	Cu	Zn	Fe
Pôda	1184	9710	7200	54900
Sediment	162	444	361	44600

Tab. 2 Koncentrácia biogénnych prvkov v pôde a sedimente

Vzorka	N (%)	C (%)	S (%)
Pôda	0.65	17.85	0.378
Sediment	0.36	4.48	0.133

METÓDA BIOREMEDIÁCIE

Laboratórny test bioremediácie bol uskutočnený v statických biolúhovacích podmienkach 250 ml fliaš s 50g vzorky a 150 ml média o zložení 2.0g K_2HPO_4, 1.0g $(NH_4)_2SO_4$, 0.1g $CaCl_2$, 0.75g Na_2EDTA, 0.2g NaCl, 0.085g $NaNO_3$, 0.2g močovina a 0.1g kvasničný extrakt, s prídavkom a bez prídavku 20g glukózy na liter média. Laboratórny test sledovania koncentrácie kovov v roztoku trval 21 dní počas biolúhovania pri 24°C. Proces bioremediácie pevných fáz skončil po 40 dňoch biolúhovania vzoriek S a P. Po odbere výluhu vo fľašiach boli v pravidelných intervaloch odobraté vzorky výluhu na chemické analýzy, centrifugované pri 5000 otáčkach 10 minút, následne filtrované cez filtre o veľkosti pórov 2 µm. Výluh bol potom zafixovaný super čistou kyselinou HNO3 (1ml HNO3 do 50 ml výluh) pre analýzu Fe, Cu, As, Zn.

Sledovanie aktivity rozpúšťania železitého syntetického ferihydritu baktériami rodu *Bacillus* bolo uskutočnené v statických podmienkach 100 ml fľašiach s navážkou ferihydritu 5g na 50 ml média. Amorfný ferihydrit bol pripravený podľa pokynov autorov Schwertmann a Taylor [2].

Každá inokulovaná vzorka mala okrem abiotickej kontroly paralelnú inokulovanú vzorku biolúhovanú za rovnakých podmienok s rovnakými vstupnými parametrami. Paralelné vzorky preukazujú možné odchýlky pokusov pri zabezpečení rovnakých podmienok a tým sa stanoví rozdielnosť správania izolovaných baktérií. Pri extrakcii Fe zo syntetického ferihydritu sa odchýlka koncentrácie Fe v roztoku pohybovala v hodnote 20 mg/l pri baktériách izolovaných zo sedimentov a pri baktériách izolovaných z pôdy bola odchýlka v hodnote 30 mg/l.

CHEMICKÉ ANALÝZY

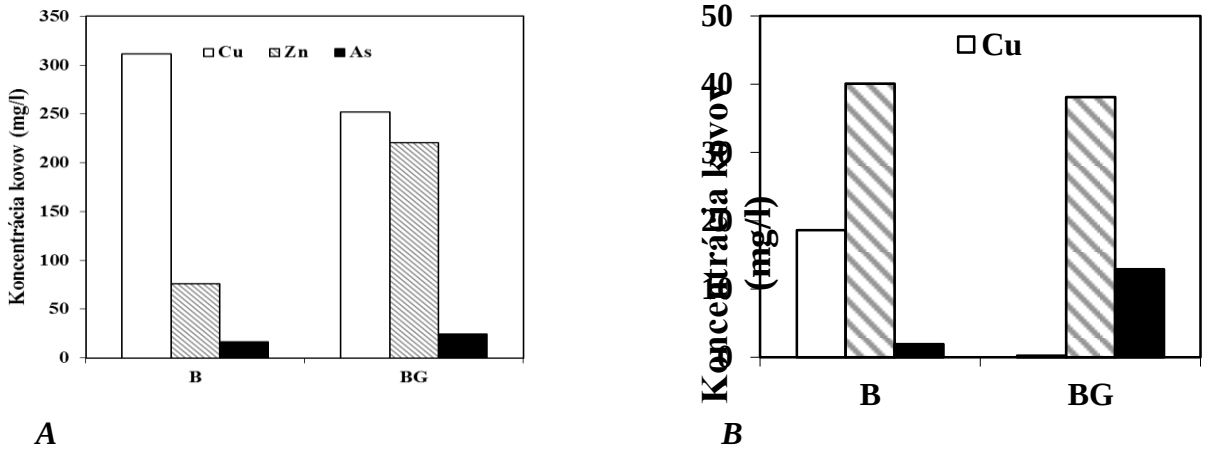
Kvantitatívne zmeny sledovaných kovov vo výluhoch počas biolúhovania a pevných fázach po biolúhovaní boli merané atómovým absorpčným spektrometrom, Model 30 Varian (Varian, Inc., Melbourne, Vic., Austrália).

Chemická analýza Fe^{2+} a Fe^{3+} v roztoku bola realizovaná spektrofotometricky použitím *o*-phenantrolinóvej metódy [3].

VÝSLEDKY

LABORATÓRNY TEST BIOLÚHOVANIA V STACIONÁRNYCH PODMIENKACH

Procesom biolúhovania pôdy z areálu podniku Kovohuty Krompachy (P) a sedimentov z oblasti prítoku rieky Hornád do vodnej nádrže Ružín (S) sa zisťovala schopnosť autochtónnych baktérií mobilizovať Cu, Zn, As a Fe v stacionárnych podmienkach .



Obr. 1 Extrakcia kovov Cu, Zn, As z pôdy S (A) a sedimentu R (B) biolúhovaním v stacionárnych podmienkach v médiu bez glukózy (B) a s glukózou (BG)

Pri biolúhovaní pôdy v stacionárnych podmienkach v bankách k najvýraznejšej extrakcii Cu dochádzalo bez pridávania organického zdroja do média, ale pri dodaní glukózy sa extrakcia Cu znížila, pričom extrakcia Zn bola trojnásobne vyššia, extrakcia As bola takmer dvojnásobne vyššia (Obr. 1 A).

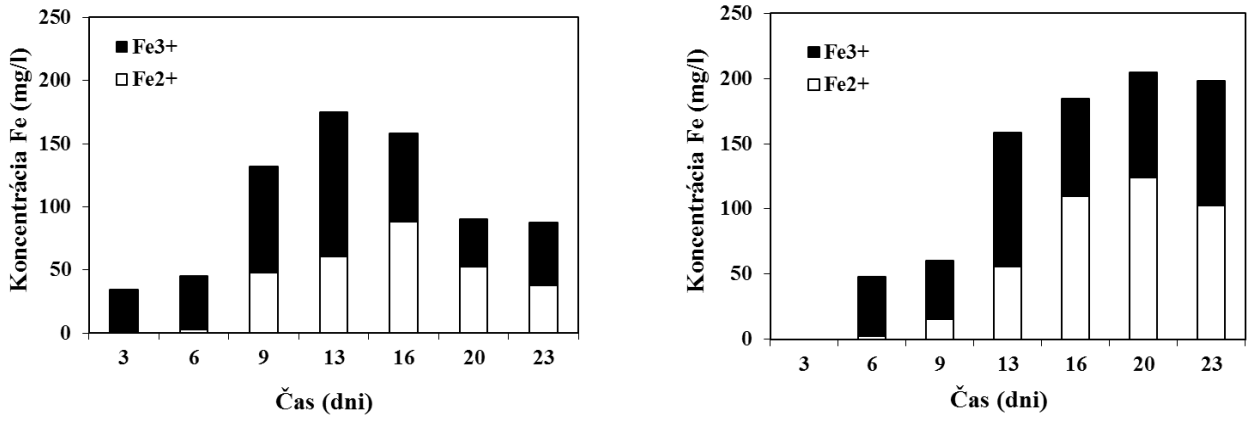
Cu bolo extrahované hlavne z pôdy, zo sedimentov bolo Cu extrahované len v médiu bez pridania glukózy, ale pridaním glukózy sa extrakcia Cu zastavila (Obr. 1 B). V sedimentoch Ružína sa pridaním glukózy pri biolúhovaní vzorky vo vodnom prostredí iniciovala len extrakciu As. V sedimentoch došlo predĺžením biolúhovacieho času k vyššej extrakcii kovov vo vodnom statickom prostredí s glukózou, pričom sa znížila koncentrácia kovov v sedimente o 40% As, 35 % Fe, 19% Cu a 14% Zn. Avšak pri lúhovaní sedimentov bez glukózy došlo k zníženiu 29% As, 22 % Fe, 41% Cu a 6% Zn (Tab. 3). V pôde sa znížila koncentrácia kovov o 37% As, 3 % Fe, 47% Cu a 46% Zn s prídavkom glukózy, pričom pri lúhovaní pôdy bez glukózy došlo k zníženiu 25% As, 18 % Fe, 18% Cu a 10% Zn (Tab. 3).

Tab. 3 Chemická analýza pevných fáz pred a po bakteriálnom lúhovaní v médiu s glukózou a bez glukózy

Kovy (mg/kg)	**Pôda**	**Pôda po BL bez glukózy**	**Pôda po BL s glukózou**	**Sediment**	**Sediment po BL bez glukózy**	**Sediment po BL s glukózou**
As	**1184**	882	744	**162**	114	98
Cu	**9710**	7950	5180	**444**	260	360
Zn	**7200**	6480	3900	**361**	340	310
Fe	**54900**	44800	53300	**44600**	34700	29200

AKTIVITA SPÓROTVORNÝCH BAKTÉRIÍ RODU BACILLUS V DISOLÚCIÍ FERIHYDRITU

K sporotvorným baktériám patrí rod *Bacillus,* ktorý prežíva v mnohých nepriaznivých podmienkach cez sporuláciu. Čisté bakteriálne druhy rodu *Bacillus* izolované zo vzoriek pôdy a sedimentov boli použité na inokuláciu syntetického ferihydritu, aby sa overila aktivita čistého rodu heterotrófnych baktérií v rozpúšťaní amorfného železitého minerálu.



A ***B***

Obr. 2 Grafy extrakcie Fe baktériami izolovanými zo sedimentu (A) a izolovaných z pôdy (B)

Priebežné chemické analýzy výluhov potvrdzujú vizuálne viditeľné rozpúšťanie železitých minerálov, nakoľko z grafov extrakcie Fe počas biolúhovania synteticky pripraveného ferihydritu je možné vidieť, že v 3. deň od inokulácie baktérií zo sedimentov dochádza k nárastu koncentrácie Fe vo výluhu (Obr. 2 A) a maximálna koncentrácia 170 mg/l Fe bola dosiahnutá v 16. deň. Zatiaľ čo pri baktériách izolovaných z pôdy (Obr. 2 B) je viditeľný oneskorený nástup až v 6. dni od inokulácie ferihydritu a maximálna koncentrácia 200 mg/l Fe bola dosiahnutá v 23. dni biolúhovania.

ZÁVER

Sedimenty a pôdy majú výrazné zastúpenie v životnom prostredí, ich dôležitou vlastnosťou je sorpcia potenciálne toxických prvkov, čím dochádza k ich kontaminácii. Z toho dôvodu je dôležité vyvinúť určité technológie, ktorými je možne sediment a pôdy vyčistiť. Medzi takéto technológie patrí aj biolúhovanie, v ktorom sú využívané mikroorganizmy. V práci boli využité zmesné heterotrofné baktérie, ako aj baktérie rodu *Bacillus* na biolúhovanie vzoriek sedimentu z vodného diela Ružín a pôdy z areálu podniku Kovohuty Krompachy. Počas biolúhovania dochádzalo k extrakcii prvkov As, Cu, Zn a Fe s rozličným stupňom účinnosti v závislosti od aktivity baktérií a väzby kovov v jednotlivých vzorkách. Autorka Jablonovská [4] porovnala účinky chemického a bakteriálneho lúhovania na vzorkách sedimentov z riek Hornád a Hnilec. Z jej výsledkov vyplýva, že biologické metódy sa chemickým metódam nielen vyrovnajú, ale pri určitých prvkoch ich dokonca predčia. Baktérie patria k dôležitým činiteľom biogeochemického zvetrávania minerálov a hornín s čím je spojená možnosť využívania týchto procesov v bioremediačných technológiách.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla za finančnej podpory Slovenskej akadémie vied na základe projektu VEGA 2/0049/15.

LITERATÚRA

[1] ĎURŽA, O., KHUN., M., Environmentálna geochémia niektorých ťažkých kovov, PRIF UK, Bratislava, 2002, 116 s.

[2] SCHWERTMANN, U., TAYLOR, R.M., Iron oxide. Minerals in soil environments (2nd ed.) Soil Sc.Soc.Am. Book series no 1.,Madison, WI,1989, 379-438.

[3] HERRERA, L., RUIZ, P., AGUILLON, J.C., FEHRMAN, A., A new spectrometric method for the determination of ferrous iron in the presence of ferric iron. J. Chem. Technol. Biotechnol. 89, 1989, 171-181.

[4] JABLONOVSKÁ, K., Mikrobiologicko-ekologická informácia pre porozumenie biogeochemického zvetrávani silikátových minerálov a kolobehu ťažkých kovov v nich, Doktorantská dizertačná práca, Ústav geotechniky SAV, Košice, 2009, 118 s.

TVRDÉ INTERMETALICKÉ ZLIATINY VYROBENÉ Z BIOKOMPATIBILNÝCH PRVKOV

HARD INTERMETALLIC COMPOUNDS MADE OF BIOCOMPATIBLE ELEMENTS

Michaela Šuliková,[1]Karel Saksl[1,2]
[1] Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, Fakulta prírodných vied, Ústav fyziky
[2] Ústav materiálového výskumu, SAV, Košice

ABSTRACT

With an increasingly aging population and improvement of living standards, there is a rising demand of new biomaterials to replace or repair structural (load-bearing) components of the human body. In 2016 E. Svanidze et. al. published widely advertised development of hardest known biocompatible intermetallic compound β-Ti_3Au [1] having hardness approaching 800 HV0.3, reduced coefficient of friction and wear rates, and biocompatibility, all of which are optimal traits for orthopedic, dental, and prosthetic applications. In our work we focused on development and investigation of intermetallics alloy made of much chipper Ti,Si elements. We present microstructure, phase composition and basics mechanical properties of five different Ti-Si alloys.

ÚVOD

V súčasnosti sa v ortopédií ako umelé náhrady kostí a fixačné prvky používajú implantáty zliatín, ktorých hlavný prvok je Ti, Cr, Ni, alebo najčastejšie ide o nehrdzavejúce ocele. Tieto zliatiny obsahujú telu (biologickému objektu) škodlivé prvky napríklad: Al, Mn, Cr, V, Co, Ni, ktoré ako preukázali viaceré štúdie sú preň toxické [1]. Pri styku kovovej náhrady s telovými tekutinami dochádza ku korózii, ktorá môže spôsobiť osteolýzu, kožné alergické reakcie, genotoxicitu a i. [2]. Súčasne je pozorovaný transport iónov z implantátov do pečene, pľúc, sleziny, lymfatických uzlín [1]. V podmienkach blízkych in-vivo kov oxiduje za vzniku katiónov a voľných elektrónov. Katióny redukujú molekuly vody za vzniku hydroxylových aniónov, ktoré ďalej reagujú s týmito katiónmi kovov. Finálnym produktom je $M(OH)_n$ hydroxid kovu alebo M_nO_n oxid kovu. Tieto produkty sú ochrannou vrstvou implantátu. Fyziologické prostredie je značne agresívne, vďaka vysokej koncentrácii chloridových iónov, vrstva $M(OH)_n$ alebo M_nO_n môže reagovať s chloridovými iónmi, čo často vedie k jamkovej korózii materiálu implantátu [2, 3]. V súčasnosti je snaha o návrh materiálov, ktoré by vo svojej štruktúre obsahovali prospešné prvky pre organizmus ako napr. prvky zlepšujúce hojenie, dodávajúce výživu okolitému tkanivu a súčasne by ešte vylepšili mechanické vlastnosti. V tejto práci sme sa zamerali na prípravu a charakterizáciu intermetalických zliatin na báze titán-kremík. Si predstavuje prvok, ktorý podporuje spájanie tkanív a stimuluje kalcifikáciu kostí [3]. Na druhej strane Ti je biokompatibilný prvok, ktorý pri styku s telovými tekutinami vytvára stabilnú vrstvu oxidov, ktoré nekorodujú, vykazuje vysoké hodnoty tvrdosti a pevnosti. Zamerali sme sa na zliatiny, ktoré zložením odpovedajúcim Ti-Si intermetalickým fázam, stanovených z Ti-Si rovnovážneho fázového diagramu [4].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

PRÍSTROJE A ZARIADENIA

Na výrobu zliatín boli použité prvky o vysokej čistote Ti (99.99 hm. %) a Si (99.9999 hm. %), z dôvodu zamedzenia tvorby nežiadúcich produktov vo výstupnom materiály. Na analytických váhach Kern ABT 120 - 4M boli navážené prvky s presnosťou na 0.0001 g. Na tvorbu zliatín oblúkovým tavením sme použili oblúkovú pec Mini Arc Melting System MAM-1. Atmosféra pri oblúkovom tavení bola tvorená argónom čistoty 99.999% o tlaku 500 Pa, ktorú sme dostali dvojnásobným odčerpaním objemu taviacej časti na vákuum 5 Pa. Dodatočne bola atmosféra pece čistená procesom gatrovania. Zliatiny boli pripravené v tvare bochníkov. Z každej zliatiny boli vyrobené dva kusy, pričom jeden bol použitý na ďalšie tepelné spracovanie (žíhanie) a druhý bol hodnotený v stave po oblúkovom tavení. Tepelné spracovanie (žíhanie vzoriek) bolo realizované v peci od firmy LAC, v dusíkovej atmosfére s ohrevom 300°C/hod. od 50°C po teplotu 700°C s výdržou na tejto teplote 1 hod. a následným voľným chladením s pecou. Na

odtavených a následne tepelne spracovaných zliatinách sme určili mernú hmotnosť (hustotu) zliatín pomocou analytických váh s použitím adaptéra ABT-A01, Archimedovým spôsobom. Brúsenie a leštenie prebehlo na brúsičke/leštičke Buehler Sample preparation system. Na tvrdomeri Wilson-Wolper Tukon 1102 s Wickersovým indentorom sme merali mikrotvrdosť vzoriek s použitím záťaže 0.3 kg – HV0.3, počas 10 s. Morfológiu mikroštruktúr zliatín, sme pozorovali svetelným mikroskopom Olympus GX 71 a rastrovacím elektrónovým mikroskopom Jeol JSM 7000 F, ktorým bola taktiež stanovená aj prvková chemická analýza (EDX analýza). Za účelom zvýraznenia štruktúr sme pristúpili aj k leptaniu povrchov, bolo použité leptadlo - Krollov roztok, zriedený vodou na 1/3 hodnôt pôvodnej koncentrácie. Za účelom stanovenia fázového zloženia bola každá zliatina rozomletá do formy prášku pomocou vibračného mlynu. Na takto pripravených vzorkách bolo realizované röntgenovo difrakčné meranie na experimentálnom stanovišti I12 Diamond Light Source, použitím tvrdého synchrontrónového žiarenia o energii fotónov 80.017 keV (λ=0.015495 nm).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Namerané hodnoty mernej hmotnosti a mikrotvrdosti pre vzorky po oblúkovom tavení a po kombinácii oblúkového tavenia a žíhania sú uvedené v tabuľke 1. Zliatina, ktorá má najmenšiu hodnotu mernej hmotnosti je $TiSi_2$ s hodnotou 4.02 g/cm^3, zliatina s najvyššou hodnotu mernej hmotnosti je Ti_3Si s hodnotou 4.42 g/cm^3. Najvyššia hodnota mikrotvrdosti bola stanovená u zliatiny Ti_5Si_4 a to 1119 HV0.3, po oblúkovom tavení a žíhaní, najnižšiu vykazuje zliatina $TiSi_2$ ~570 HV0.3. Zliatiny, ktoré boli aj dodatočne tepelne spracované, vykazujú vo väčšine prípadov vyššie hodnoty mikrotvrdosti v porovnaní so zliatinami, bez tepelného spracovania.

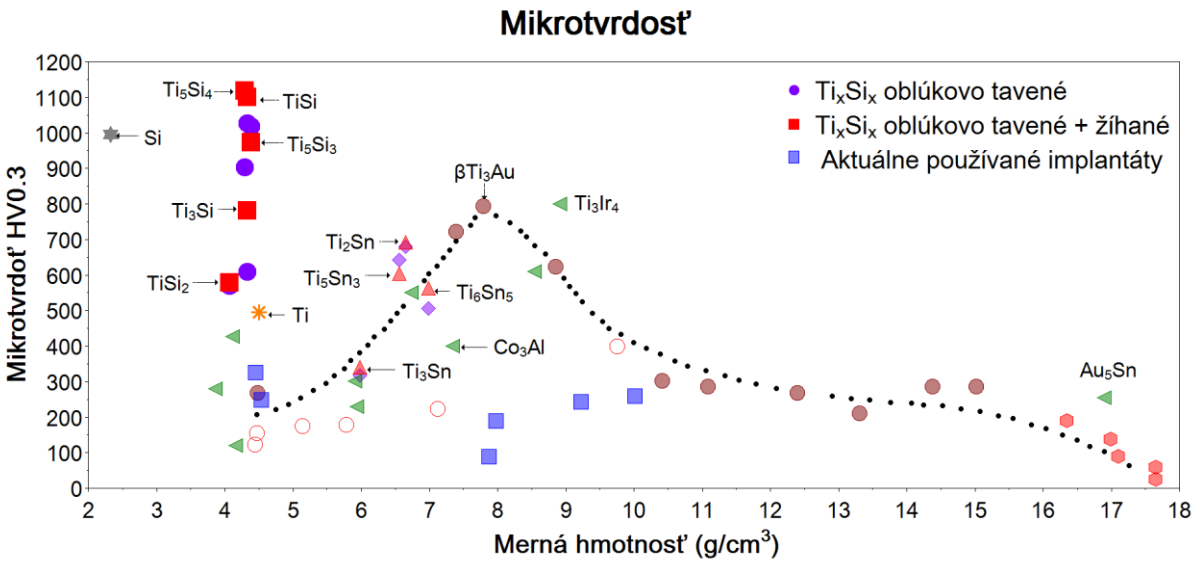
Tab. 1 Hodnoty merných hmotností zliatín a im prislúchajúce mikrotvrdosti HV0.3 v stave po oblúkovom tavení a po oblúkovom tavení a žíhaní na 700°C.

Zliatina	**Merná hmotnosť** g/cm^3 ±0.01	**Mikrotvrdosť HV0.3** oblúkovo tavené	**Mikrotvrdosť HV0.3** oblúkovo tavené + žíhané
Ti_5Si_4	4.25	904	1119
TiSi	4.19	1028	1102
Ti_5Si_3	4.27	1020	974
Ti_3Si	4.42	610	782
$TiSi_2$	4.02	570	579

Nameranými hodnotami mikrotvrdosti sme doplnili pôvodný graf z práce [5], v ktorom autori porovnávali tvrdosť bežne používaných implantátov s novo pripravenou biokompatibilnou zliatinou β-Ti_3Au, ktorá vykazuje tvrdosť 800 HV0.3 [5]. V grafe si môžeme všimnúť, že v prípade zliatiny Ti_5Si_4 hodnota tvrdosti je oproti β-Ti_3Au (publikované v [5]) o viac ako 30% vyššia a voči dnes používaným implantátom vyššia o viac ako 220%. Merná hmotnosť tejto zliatiny je v porovnaní s β-Ti_3Au nižšia o 45%, ale voči kortikálnej kosti vyššia o 2,25-krát.

Morfológiu mikroštruktúr zliatín sme pozorovali pomocou svetelného a rastrovacieho elektrónového mikroskopu (REM) vybaveného aj EDX prvkovou analýzou. Na obrázku 2b.) je zobrazená mikroštruktúra najtvrdšej zliatiny Ti_5Si_4 pozorovaná pomocou REM v režime snímania spätne odrazených elektrónov. Prítomnosť zvíraznených hraníc zŕn naznačuje prítomnosť viacerých fáz v štruktúre. Pravdepodobne ide o segregáciu prvkov, alebo tvorbu nerovnovážnych fáz v liatom stave.

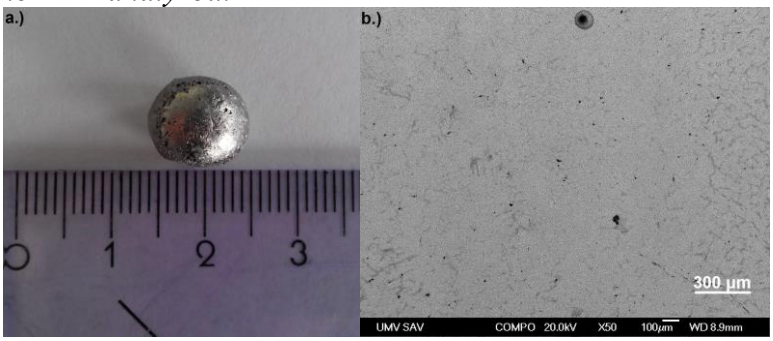
Analýzou EDX spektier sme stanovili semikvantitatívne chemické zloženia všetkých zliatín. Z výsledkov plošnej analýzy, tabuľka 2 môžeme konštatovať, že pomer nameraných a očakávaných hodnôt je približne rovnaký, až na jednu výnimku, zliatinu Ti_5Si_3, kde bola nameraná výraznejšia odchýlka od očakávaných hodnôt.



Obr. 1 Závislosť mikrotvrdosti HV0.3 Ti-Si zliatín od ich merných hmotností (hustoty). Porovnané s dátami zo zdroja [5].

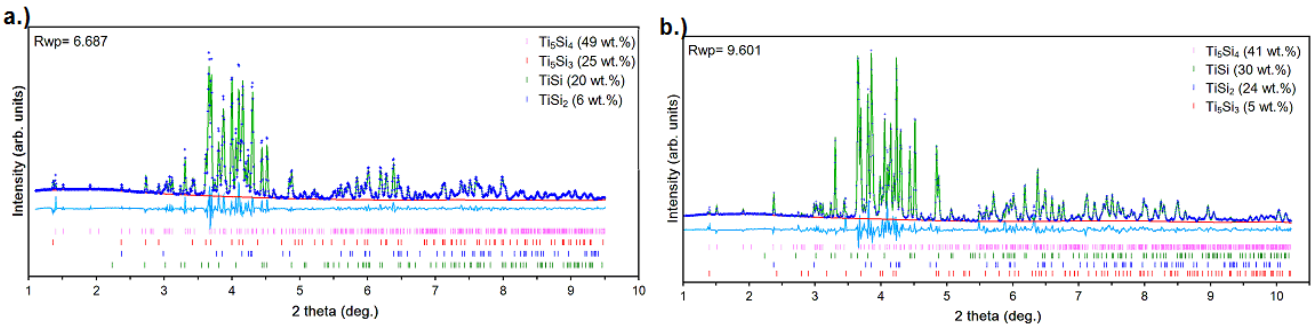
Tab. 2 Chemické zloženie Ti-Si zliatín stanovené EDX analýzou.

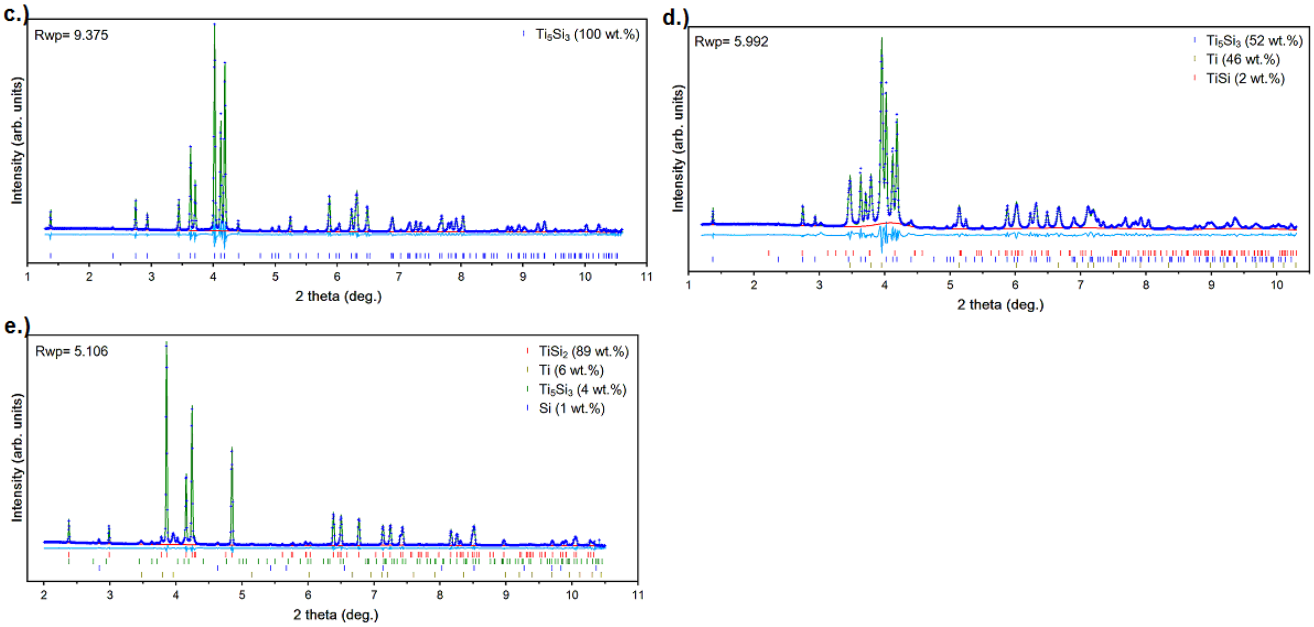
Zliatina	**EDX Ti/Si** (at.%)
Ti_5Si_4 ($Ti_{55.56}Si_{44.44}$ at.%)	58/42
TiSi ($Ti_{50}Si_{50}$ at.%)	49/51
Ti_5Si_3 ($Ti_{62.5}Si_{37.5}$ at.%)	74/26
Ti_3Si ($Ti_{75}Si_{25}$ at.%)	74/26
$TiSi_2$ ($Ti_{33.33}Si_{66.67}$ at.%)	34/66



Obr. 2 Zliatina Ti_5Si_4: a.) Nami odtavený bochník; b.)Záznam spätne odrazených elektrónov v REM.

Fázové zloženie všetkých zliatín bolo stanovené analýzou rtg. difrakčných dát nameraných na experimentálnom stanovišti I12 v Diamond Light Source vo Veľkej Británii. Namerané dáta sme vyhodnotili metódou Rietveldovského upresňovania pomocou programu GSAS-II. Výsledky analýz sú na obrázku 3. V každom zázname je uvedený hmotnostný podiel jednotlivých fáz, ktoré sa nachádzajú v zliatine. Môžeme si všimnúť, že len v jednom prípade sa nám podarilo pripraviť jednofázovú intermetalickú zliatinu Ti_5Si_3. Zvyšné štyri zliatiny sú viac fázové systémy.





Obr. 3 Vyhodnotenie synchrontrónových dát zliatin a.) Ti_5Si_4; b.) TiSi; c.) Ti_5Si_3; d.) Ti_3Si; e.) $TiSi_2$

ZÁVER

Z výsledkov zistených pri analýze nami vyrobeného materiálu je možné vysloviť nasledujúce závery:

Hodnota tvrdosti zliatiny Ti_5Si_4 je v porovnaní s β-Ti_3Au o viac ako 30% vyššia, teda v porovnaní s aktuálne používanými implantátmi hodnota tvrdosti zliatiny je vyššia o viac ako 220%. Merná hmotnosť tejto zliatiny je nižšia v porovnaní s β-Ti_3Au o 45% a voči kortikálnej kosti je jej hustota vyššia o 2.25-krát. Pripravili sme materiál, ktorý pozostáva výlučne z biokompatibilných prvkov. Súčasne, pozostáva zo značne lacnejších prvkov ako β-Ti_3Au. Štúdium vplyvu zliatín na proliferáciu osteoblastických a fibroblastických buniek bude predmetom nášho ďalšieho štúdia.

POĎAKOVANIE

Uvedená publikácia bola vytvorená realizáciou projektu „Výskumné centrum progresívnych materiálov a technológií pre súčasné a budúce aplikácie „PROMATECH“, ITMS 26220220186, na základe podpory Operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja, projektov APVV-15- 0202, VEGA č. 2/0021/16. Poďakovanie patrí pracovisku Diamond Light Source a kolegovi, ktorý rtg. difrakčné merania realizoval RNDr. Štefanovi Michalíkovi PhD.

LITERATÚRA

[1] Calin, M.-Gebert, A.-Ginea, A. C.-Gostin, P. F.-Abdi, S.-Mickel, Ch.-Eckert, J. 2012. Designing biocompatible Ti-based metallic glasses for implant applications. Materials Science and Engineering C.33, 875-883

[2] Sansone, V.-Pagani, D.-Melato M. 2013. The effects on bone cells of metal ions released from orthopaedic implants. Clinical Cases in Mineral and Bone Metabolism (2013), 34 - 40

[3] Zheng, Y. F.-Gu,X. N.-Witte, F. 2014. Biodegradable metals. Materials Science and Engineering R.7, 1-34

[4] Baker, H.-Murray, J. L. 1992. Alloy Phase Diagrams. 3. volume. United States of America: ASM International. 1992, 1741s. ISBN 0-87170-381-5

[5] Svanidze, E. et al. 2016. High hardness in the biocompatible intermetallic compound β-Ti_3Au. Sciece. Vol. 2, no. 7

VPLYV ŠTRUKTÚRY ZLIATINY LA0.85CE0.15NI5 NA SCHOPNOSŤ USKLADNENIA VODÍKA

EFFECT OF STRUCTURE OF THE $La_{0.85}Ce_{0.15}Ni_5$ ALLOY ON HYDROGEN STORAGE

Katarína Šuľová, [1,2] Karel Saksl[1,3]
[1] Ústav materiálového výskumu, SAV, Košice
[2] Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Ústav materiálov
[3] Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, Fakulta prírodných vied, Ústav fyziky

ABSTRACT

La-Ni alloys have been long investigated as materials for hydrogen storage. One of the very interesting alloys is the intermetallic compound $LaNi_5$, which has a hydrogen storage capacity of up to 115 kg. m^{-3} [1]. This alloy is usually prepared by a conventional melting method followed by long-term annealing at high temperatures (above 1000 ° C) to obtain a homogeneous coarse, well-recovered structure. In this work, we compare the microstructure, phase composition and hydrogen absorption capability of $La_{0.85}Ce_{0.15}Ni_5$ ($La_{14}Ce_3Ni_{83}$ at.%) alloy, prepared by two inherently different ways: conventional melting followed by long-term annealing (coarse-grain sample) and fine grain sample prepared by rapid (up to 10^6 K / s) melt quenching. For both materials, the density, Young´s (elastic) modulus, phase, chemical composition and hydrogen storage capacity were determined and compared.

ÚVOD

Uskladnenie vodíka ako nosiča energie sa dostáva do popredia energetického hospodárstva 21. storočia. Vodík je čistým a nevyčerpateľným zdrojom energie, ktorý by v automobilovom priemysle mohol nahradiť fosílne palivá čo by malo pozitívny dopad na problematiku znečistenie ovzdušia a závislosti automobilového priemyslu na svetových zásobách ropy. Uskladnenie vodíka formou metalhydridov je potenciálnym riešením uskladnenia vodíka určeného do aplikácii slúžiacich na transport.

Jedným z materiálov dnes používaných na efektívne uskladnenie vodíka je zliatina LaCeNi s uskladňovacou kapacitou až 1,4 hm%, ktorá je súčasťou komerčne dodávaného zásobníka HBond 550 [2].Táto zliatina pracuje v priaznivom, relatívne ľahko dosiahnuteľnom a kontrolovateľnom teplotnom rozsahu -40 až 80°C.

Vedecká skupina X.B. Han a kol. [3] porovnávali v roku 2016 absorpčné vlastnosti zliatiny $LaNi_{3.8}Al_{1.0}Mn_{0.2}$ pripravenej konvenčným spôsobom (hrubozrnná) a metódou rýchleho ochladzovania taveniny (jemnozrnná). Pozorovali, že jemnozrnná zliatina vykazuje výrazne lepšiu schopnosť nasycovania vodíkom pri rovnakom tlaku izobarické absorpčné plató.

Cieľom našej práce je overiť tento parameter pre zliatiny LaCeNi, pripravenej konvenčným spôsobom –tavením a dlhodobým žíhaním (hrubozrnnej) a pripravenej rýchlym chladením taveniny (jemnozrnnej) v kombinácií so základnými materiálovými parametrami.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Píprava materiálu

Zliatina $La_{0.85}Ce_{0.15}Ni_5$ ($La_{14}Ce_3Ni_{83}$ at.%, $La_{26,9}Ce_{5,8}Ni_{67,3}$ hm.%) označená ako hrubozrnný materiál, bola vyrobená spoločnosťou Labtech Ltd Sofia, Bulharsko. Príprava tento zliatiny sa uskutočnila konvenčným tavením vsádzky v peci nasledované pomalým chladením (Obrázok 1.) .

Vzorka ďalej v texte označovaná ako jemnozrnný materiál, bola pripravená indukčným tavením pôvodne hrubozrnného materiálu do taveniny a následným vystrieknutím taveniny na povrch rotujúceho medeného valca (metóda melt- spinning) (Obrázok 2.) .

Obr.1 Hrubozrnný materiál

Obr.2 Jemnozrnný materiál

Meranie

Obe vzorky boli hodnotené rovnakými metódami štruktúrnej, chemickej analýzy a mechanickými skúškami.

Merná hmotnosť vzoriek bola stanovená Archimedovým spôsobom. Boli využité analytické váhy značky Kern ABT 120-4M doplnené adaptérom na meranie mernej hmotnosti ABT-A01. Meranie mernej hmotnosti bolo uskutočnené na vzduchu a v prostredí čistého etanolu s hustotou 0,7879 $g.cm^{-3}$.

Modul pružnosti bol stanovený pomocou experimentu s využitím nanoindentora TTX-NHT pracujúceho v móde CSM. Použitý hrot bol typ Berkovich (trojboký ihlan) a výsledky boli vyhodnotené metódou Oliver-Pharr.

Fázové zloženie oboch zliatin bolo stanovené röntgenovo- difrakčnou metódou s využitím tvrdého 80,586 keV, (λ=0,1538 nm) röntgenového(synchrotrónového) žiarenia na experimentálnom stanovišti I12 v Diamond Light Source .

Uskladňovacia kapacita vodíka v hrubozrnnom aj jemnozrnnom materiály bola stanovená volumetrickou metódou. Oceľová nádoba (reakčná komora) s vnútorným objemom 14 cm^3 bola naplnená zliatinou do polovice jej objemu. Nádoba bola najskôr vákuovaná membránovou pumpou a naplnená vodíkom na tlak 1 MPa. Proces vakuovania a natlakovania bol opakovaný 3 krát. Po tejto aktivácii tlak vodíka v reakčnom systéme bol zvýšený na hodnotu 5 MPa. Meranie desorpčných kriviek v zliatinách bolo realizované pri teplote 20 °C.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Štruktúrna charakteristika

V tabuľke 1. je porovnaná merná hmotnosť a modul pružnosti hrubozrnného a jemnozrnného materiálu. Kým merná hmotnosť je u oboch materiálov prakticky rovnaká (líšiaca sa o cca. 1%), modul pružnosti hrubozrnného materiálu bol nameraný o 35% vyšší.

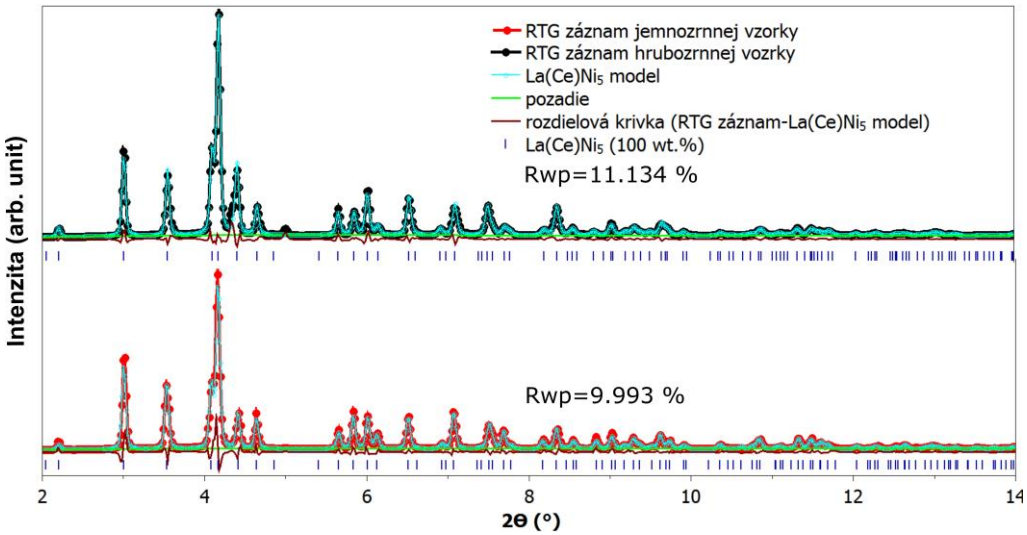
Chemické zloženie oboch materiálov bolo preverené metódou energiovo-disperznej röntgenovej spektroskopie v rastrovacom elektrónovom mikroskope Jeol JSM 7000F. Výsledky potvrdzujú zhodné chemické zloženie u oboch materiálov.

Na obrázku 3. je zobrazený difrakčný záznam vzoriek spolu s modelom jednej jedinej hexagonálnej fázy $La_{0.8}Ce_{0.2}Ni_5$ ktorej kryštalografické parametre boli upresňované prístupom Rietveldovského upresňovania v programe GSAS-II [4]. Ako je možné vidieť na obrázku 3., hodnota parametra Rwp určujúceho mieru zhody medzi modelom a meraním je v oboch prípadoch nízka, na základe čoho sa dá konštatovať, že hrubozrnný materiál a jemnozrnný materiál pozostávajú výlučne z tejto fázy. Fáza $La_{0.8}Ce_{0.2}Ni_5$ kryštalizuje v hexagonálnej sústave s priestorovou grupou P6/mmm (191).

Veľkosti mriežkových parametrov a objemu základných buniek pre obe materiáli sú uvedené v tabuľke 2.Upresnené parametre identifikovanej kryštalografickej fázy sú v oboch prípadoch veľmi podobné.

Tab.1. Porovnanie výsledkov mernej hmotnosti a modulu pružnosti pripravených materiálov.

$La_{0.85}Ce_{0.15}Ni_5$ at.%		
Materiál	Merná hmotnosť[g.cm^{-3}]	Modul pružnosti[GPa]
hrubozrnný	8,28	171,5 ±3
jemnozrnný	8,37	110,8 ±3



Obr. 3 Rietveldovské upresnenie synchrotrónových dát hrubozrnného a jemnozrnného materiálu.

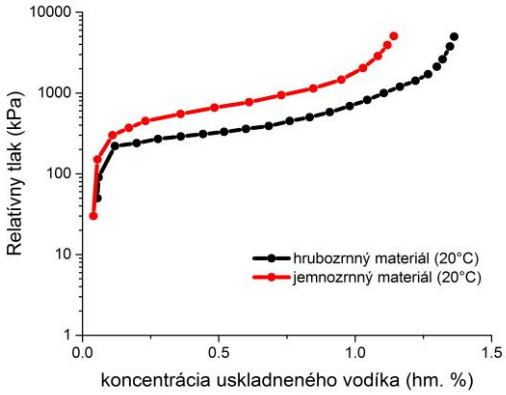
Tab.2 Porovnanie parametrov upresnených metódou Rietveldovského upresňovania v programe GSAS-II.

hrubozrnný				
Teplota [°C]	Kryštalická fáza	Priestorová grupa	Mriežkové parametre [nm]	Objem základnej bunky [nm^3]
29	$La(Ce)Ni_5$	P6/mmm (191)	a:0,49(8) c:0,39(9)	0,08(6)
jemnozrnný				
Teplota [°C]	Kryštalická fáza	Priestorová grupa	Mriežkové parametre [nm]	Objem základnej bunky [nm^3]
29	$La(Ce)Ni_5$	P6/mmm (191)	a:0,49(7) c:0,40(0)	0,08(5)

Uskladňovacia kapacita vodíka

Na základe merania uskladňovacej kapacity v hrubozrnnom a jemnozrnnom materiály bola zostrojená tlakovo-koncentračná izotermická krivka (Pressure-Concentration Isotherm) zobrazená na obrázku 4. Z meraní vyplýva, že pri zvyšovaní tlaku vodíka v reakčnej nádobe dochádza ku zvyšovaniu koncentrácie vodíka v zliatine kovu, pričom izobarická oblasť (plateau) u jemnozrnnej zliatiny je výrazne (cca. 2 násobne) vyššie ako u hrubozrnnej vzorky.

U jemnozrnnej vzorky je zároveň pozorované zníženie hmotnostnej uskladňovacej kapacity vodíka z 1,36% na 1,16% . Z tohto pohľadu sa javí spracovanie tejto zliatiny na jemnozrnnú za nevhodné. Tento pokles uskladňovacej kapacity sa odlišuje od výsledkov publikovaných vedeckou skupinou X.B. Han a kol. [3], pracujúcich s podobným typom zliatiny pripravenej rýchlym chladením taveniny.



Obr. 4 Tlakovo-koncentračná izotermická krivka (PCI) pripravených materiálov stanovená pri teplote 20°C v logaritmickej škále.

ZÁVER

V tejto práci boli porovnané materiálové a absorpčné vlastnosti vodíka zliatinou $La_{0.85}Ce_{0.15}Ni_5$, ktorá bola pripravená dvoma rôznymi spôsobmi: konvenčným pozostávajúcim z tavenia a dlhodobého žíhania a zliatiny pripravenej metódou rýchleho ochladenia taveniny (melt-spinning). U oboch bola vykonaná chemická a fázová analýza doplnená meraním lokálnych mechanických vlastností a uskladňovacej kapacita vodíka. Porovnaním vlastností zliatiny $La_{0.85}Ce_{0.15}Ni_5$ rôznymi spôsobmi prípravy konštatujeme, že:

(1) U pripravených materiálov (hrubozrnný a jemnozrnný) sme nezaznamenali výraznú zmenu fázového ani chemického zloženia a mernej hmotnosti. Modul pružnosti bol však v prípade hrubozrnného materiálu o 35% väčší ako u jemnozrnného.

(2) Uskladňovacia kapacita je v porovnaní s $LaNi_5$ (1,4 hm.%) nižšia, a materiál so zjemnenou štruktúrou vykázal nižšie uskladňovacie percento ako hrubozrnný materiál. Nameraný tlak izobarickej oblasti nasycovania materiálu vodíkom je u jemnozrnného materiálu 5 kPa a u hrubozrnného materiálu 2,5 kPa čo je dvojnásobne vyššia hodnota u rýchlo chladeného materiálu. Z pohľadu uskladňovacej schopnosti sa prípravný jemnozrnný materiál javí ako nevhodný čo je odlišné od výsledkov publikovaných pre zliatinu $LaNi_{3.8}Al_{1.0}Mn_{0.2}$ [3].

POĎAKOVANIE

Uvedená publikácia bola vytvorená realizáciou projektu „Výskumné centrum progresívnych materiálov a technológií pre súčasné a budúce aplikácie „PROMATECH“, ITMS 26220220186, na základe podpory Operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja, projektov APVV-15- 0202, VEGA č. 2/0021/16. Poďakovanie patrí pracovisku Diamond Light Source UK a kolegovi ktorý realizoval rtg. difrakčné merania Dr. Štefanovi Michalíkovi. Merania absorpcie vodíka boli realizované na SjF TUKE. naše poďakovanie patrí Doc. Tomašovi Brestovičovi, PhD a Doc. Natálií Jasminskej, PhD.

LITERATÚRA

[1] Andreas Züttel, Materials for hydrogen storage, materialstoday, September 2003, http://ip.ttu.ee/public/m/Mehaanikateaduskond/Instituudid/Materjalitehnika_instituut/MTX9100/Additional_reading/MaterialsForHydrogenStorage.pdf

[2] Natália Jasminská, Chladenie metalhydridových zásobníkov pri absorpcii vodíka do zliatiny $La_{0,85}Ce_{0,15}Ni_5$, (2017)

[3] X.B. Han, Y. Qian, W. Liu, D.M.Chen, K.Yang, Effect of Preparation Technique on Microstrucute and Hydrogen Storage Properities of $LaNi_{3.8}Al_{1.0}Mn_{0.2}$ Alloys, Journal of Materials Science&Technology 32 (2016) 1332-1338

[4] GSAS-II Revision 2538 (svn), version 0.2.0, B.H. Toby R.B.Von Dreele, J.Appl, Cryst.46,544-549(2013).

VPLYV MECHANICKEJ AKTIVÁCIE NA LÚHOVANIE CHALKOPYRITU V KYSELINE CHLOROVODÍKOVEJ

IMPACT ON THE LEACHING OF CHALCOPYRITE IN HYDROCHLORIC ACID: MECHANICAL ACTIVATION APPROACH

Matej Tešinský, Peter Baláž
Ústav geotechniky, SAV, Košice

ABSTRACT

In this paper possibilities of intensification of copper leaching from chalcopyrite $CuFeS_2$ induced by mechanical activation was studied. In article influence of mechanical activation time on copper leaching efficiency is compared. For mechanical activation planetary mill Fritsch Pulverittese 6 at 400 rpm was used. Grinding chamber (250 cm^3 in volume) and 50 balls (10 mm in diameter) made of tungsten carbide were used. Specifically, the effect of mechanical activation time (4, 20, 30 minutes) and the effect of temperature (40, 60, 80 °C) on the copper recovery by leaching were examined. The results showed that the highest possible recovery of copper from chalcopyrite was obtained after 20 minutes of milling and leached in hydrochloric acid at 80 °C with air atmosphere without any oxidizing reagents.

ÚVOD

Pojem mechanická aktivácia zaviedol Smékal, pričom ju zjednodušene pokladal za proces zvýšenia reakčnej schopnosti látky, ktorá ostáva pritom nezmenená [1]. Pri mechanickej aktivácii minerálu dochádza k labilizácii väzieb v kryštalickej mriežke minerálu, čo so sebou prináša pokles aktivačnej energie. Tento jav sa pozitívne prejavuje na kinetike lúhovania a taktiež na zvýšení špecifického merného povrchu daného minerálu [2]. V súčasnosti nie je známe, či kinetika heterogénnych reakcií je určená kontaktnou oblasťou, štruktúrou minerálu alebo oboma. Chalkopyrit je jeden z najrozšírenejších minerálov medi na svete obsahujúci takmer rovnaké množstvo medi, železa a síry. Približne 70 % celosvetových zásob medi sa nachádza v sulfidickej forme minerálov chalkopyritu [3,4]. V závislosti od ložiska je približná analýza priemyselného flotačného koncentrátu 30 % Cu, 30 % Fe a 30 % S [5]. Extrakcia medi z minerálov prebieha buď pyrometalurgickým alebo hydrometalurgickým spôsobom, pričom pyrometalurgia sa využíva na spracovanie sulfidických a hydrometalurgia na spracovanie chudobnejších oxidických rúd [6]. Výroba medi pyrometalurgickým spôsobom je energeticky náročná a nepriaznivá pre životné prostredie z dôvodu vysokej produkcie tuhých odpadov a plynných emisií, najmä SO_2 [5]. Hydrometalurgické spracovanie sa považuje za environmentálnejšiu formu výroby medi v porovnaní s pyrometalurgiou. Počas procesu tak isto vznikajú plynné emisie v podobe sulfánu, no spracovanie tohto plynu je v porovnaní s pyrometalurgickými plynmi ekonomicky výhodnejšie, pričom výstupom zo spracovania týchto plynov je elementárna síra, ktorá sa považuje za predajný produkt [5]. Napriek tomu, že hydrometalurgické spracovanie je vnímané ako environmentálnejšia forma výroby medi, má tiež určité nevýhody. Spracovanie sulfidických koncentrátov medi sa nedá zabezpečiť bez pridania oxidačných činidiel a samotný proces lúhovania prebieha pri zvýšenom tlaku a teploty. Existuje tiež problém s nutnosťou dlhodobého chladenia veľkých objemov zriedených roztokov [7]. Je to zapríčinené tým, že sulfidické minerály sú relatívne odolné voči bežne využívaným lúhovacím činidlám, čo priamo súvisí s ich kryštálovou štruktúrou [7,8]. To je dôvodom prečo sa hydrometalurgické spracovanie primárne nevyužíva pri výrobe medi. V súčasnosti je snaha o inováciu hydrometalurgického spracovania, hľadaním intenzifikačných metód lúhovania chalkopyritu využívaním chemických, fyzikálno-chemických, fyzikálnych a iných špecifických metód [7,9]. Intenzifikácia spracovania chalkopyritu môže byť dosiahnutá aj mechanickou predúpravou tzv. mechanickou aktiváciou, čo znamená, že minerál sa podrobí vysoko energetickému mletiu [10].

Je známe, že lúhovanie chalkopyritu v kyseline chlorovodíkovej bez prídavku oxidačných činidiel pri nízkych teplotách a tlakoch môže byt opísané rovnicou (1)

$$CuFeS_2 + 4HCl \rightarrow CuCl_2 + FeCl_2 + 2H_2S \qquad (1)$$

Avšak, bez prídavku oxidačných činidiel a vysokých teplôt a tlakov je účinnosť lúhovania veľmi nízka [11].

Cieľom tejto práce je posúdenie možnosti lúhovania chalkopyritu podľa rovnice (1) pri nízkych teplotách a atmosférickom tlaku s využitím intenzifikačnej metódy vysoko energetického mletia t.j. mechanickej aktivácie za účelom zvýšenia účinnosti procesu lúhovania.

MATERIAL A METÓDY

Príprava chalkopyritu

Na všetky experimenty sa použil chalkopyrit zo Slovenska (ložisko Slovinky). Chalkopyrit podrobený mechanickej aktivácii sa získal preosievaním na veľkosť častíc < 170 µm. Mechanická aktivácia bola uskutočnená v planetárnom mlyne Fristch Pulverisette 6 pri 400 ot./min a rôznych časoch mletia: 4, 20 a 30 minút. Použitá mlecia komora mala objem 250 cm^3 s obsahom 50 guľôčok o priemere 10 mm. Mlecia komora ako aj použité guľôčky boli vyrobené z karbidu volfrámu. Kvantitatívna röntgenová prášková difrakčná analýza (XRD) vstupnej vzorky ukázala, že vzorka obsahovala chalkopyrit ($CuFeS_2$) a kremeň (SiO_2). Za pomoci atómovej absorpčnej spektrometrie sa stanovil obsah jednotlivých prvkov v vstupnej vzorke, ktorý je zobrazený v tabuľke č.1.

Tab. 1 Chemické zloženie vzorky

Zložky	Cu	Fe	S	SiO_2	Nerozpustný zvyšok
[%]	31,55	31,44	32,54	4,11	0,24

Podmienky lúhovania

Proces lúhovania bol uskutočnený v lúhovacom reaktore s objemom 1000 ml, ktorý bol ponorený do termostatického kúpeľa za atmosférického tlaku. Teplota kúpeľa bola 40, 60 a 80 °C. Roztok 10 % kyseliny chlorovodíkovej bol pridaný do lúhovacieho reaktora, pričom experiment začal až po dosiahnutí požadovanej teploty lúhovacieho roztoku. Meď a železo v roztoku sa stanovili metódou atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS).

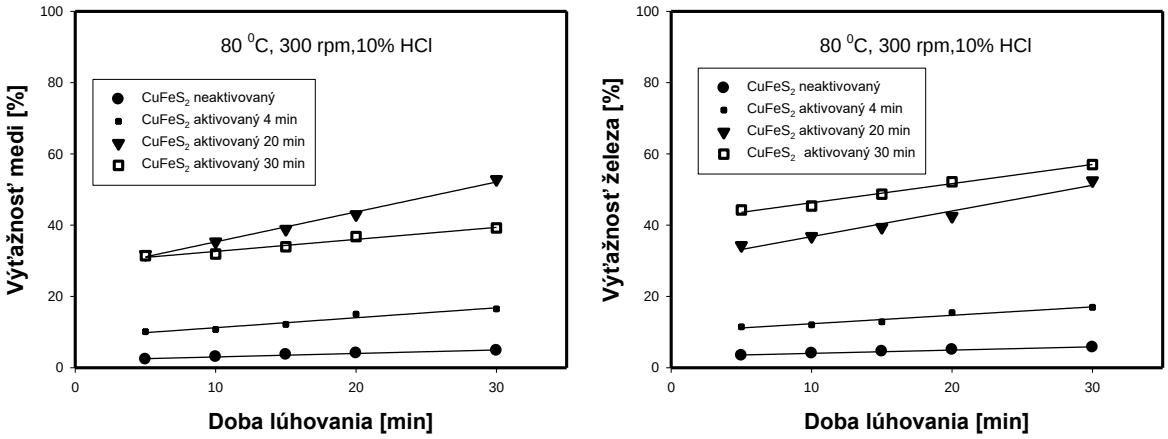
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Hodnoty merného špecifického povrchu vzorky pred a po mechanickej aktivácii sú uvedené v tabuľke č.2. Po 4 minútach mletia sa merný špecifický povrch vzorky stabilizoval v dôsledku mechanochemickej rovnováhy.

Tab. 2 Zmena merného špecifického povrchu vzorky pred a po mletí

Čas mletia [min]	**Merný špecifický povrch** [$m^2 g^{-1}$]
0	0.28
4	2.67
20	2.7
30	2.63

Mechanicky aktivovaná vzorka bola podrobená lúhovaniu v 10 % HCl pričom účinnosť lúhovania medi a železa v závislosti na čase mechanickej aktivácie a teploty lúhovania je znázornená na obr. č.1.

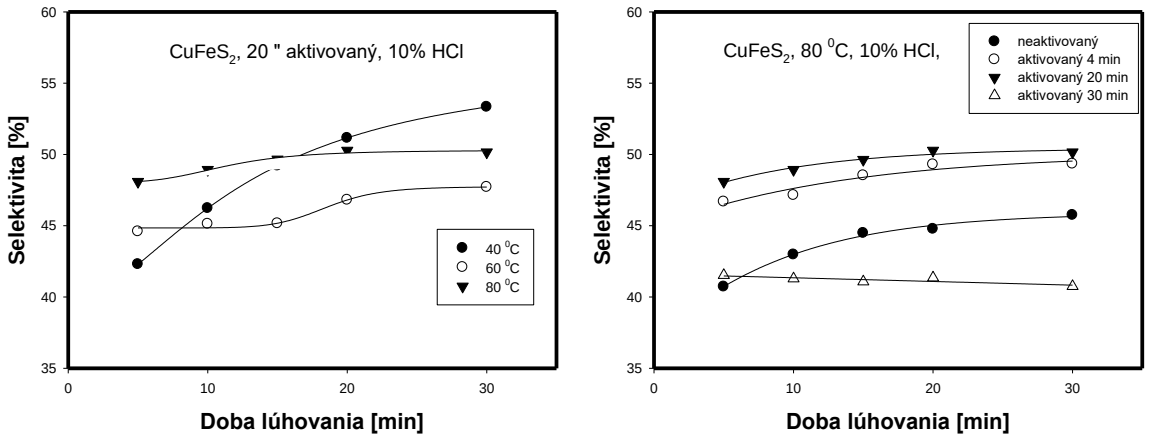


Obr. 1 Kinetické krivky lúhovania chalkopyritu v závislosti od času mechanickej aktivácie

S narastajúcim časom mletia sa zvyšuje aj účinnosť lúhovania medi a železa. Po 20 minútach mletia možno pozorovať zníženie účinnosti lúhovania medi do roztoku, čo môže byť spôsobené štrukturálnymi zmenami pri dlhom časovom intervale mletia. Merný špecifický povrch nemá vplyv na účinnosť lúhovania jednotlivých kovov, nakoľko po 4 minúte mletia dochádza k jeho ustáleniu. V tomto prípade je reakcia (1) citlivá na štruktúru. Tento jav bol pozorovaný aj v pri lúhovaní chalkopyritu v $Fe_2(SO_4)_3$ [12].

Na obrázku č.2 je znázornená selektivita lúhovania železa a medi v závislosti od teploty a času mletia. V závislosti od teploty, najvyššia selektivita sa dosiahla pri teplote 40 °C , no účinnosť pri tejto teplote nebola najvyššia možná. V závislosti od doby mechanickej aktivácie je zrejmé, že po 20 minútach mletia má selektivita klesajúci trend. To môže byť zapríčinené prednostným lúhovaním železa. Selektivitu medi (S) charakterizuje rovnica (2)

$$\boldsymbol{S} = \frac{\boldsymbol{Cu\ recovery}}{\boldsymbol{Cu\ recovery + Fe\ recovery}} * \mathbf{100}\ (\%) \qquad (2)$$



Obr. 2 Selektivita lúhovania medi v závislosti na teplote (na ľavo) a čase mletia (na pravo)

ZÁVER

V tejto práci bol pozorovaný vplyv mechanickej aktivácie na lúhovanie medi a železa a selektivitu lúhovania medi. Metóda mechanickej aktivácie sa javí ako veľmi účinná intenzifikačná metóda pri hydrometalurgickom spracovaní chalkopyritu. Zavedenie mechanickej aktivácie do komerčnej sféry by teda po bližšom preskúmaní mohlo znamenať technologický prevrat v hydrometalurgickom spracovaní, nakoľko by odpadla nutnosť používania oxidačných činidiel v niektorých prípadoch, ktoré nadmerne zvyšujú ekonomickú náročnosť celého procesu, pri zachovaní efektivity technologického postupu.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla za podpory Agentúry na podporu výskumu a vývoja (projekt APVV-14-0103) a Slovenskej grantovej agentúry (projekt VEGA 2/0027/14).

LITERATÚRA

[1] SMÉKAL, A.: Naturwissenschaften, 30, 1942, p. 224.
[2] BALÁŽ, P.: Extractive metallurgy of activated minerals, ELSEVIER, 2000, p.145-146.
[3] THOMAS, A.: Improved process for chalcopyrite leaching: Ibridge link idea and innovation, 2009,.http://www.ibridgenetwork. org/ucb/improve_process for chalcopyrite. Acessed: 17/5/2017.
[4] CÓRDOBA, E.M., MUÑOZ, J.A. BLÁZQUEZ, M.L., GONZÁLEZ, F., BALLER, A.: Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part 1: General aspects. Hydrometallurgy 93, 2008, p. 81-87.
[5] HABASHI, F.: Chalcopyrite: Its chemistry and metallurgy. , W&J Mackay Ltd,1978, ISBN: 0-07-025383-8
[6] DREISINGER, D.: Copper leaching from primary sulphides: options for biological and chemical extraction of copper. Hydrometallurgy 83, 2006, p. 10-20.
[7] HAVLÍK, T.: Netradičné spôsoby a inovačné technológie v hydrometalurgii. Acta Montanistica Slovaca 2, p. 247-251.
[8] DUTRIZAC,J.E.: The leaching of sulphide minerals in chloride media. Hydrometallurgy 29, 1992, 1-45.
[9] [9] GARLAPALLI,R., HA CHO,E., YANG ,R.: Hydrometallurgy, SME, 2008, p.653-663, ISBN: 978-0-87335-266-6.
[10] BALÁŽ, P.: Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering, Springer, 2008, p.148-150, ISBN: 978-3-540-74855-7.
[11] ChAGAS ALMEIDA,T et all.: Electrochemical study of chalcopyrite dissolution in sulfuric, nitric and hydrochloric acid solutions. International Journal of Mineral Processing 149, 2016, p. 25-33.
[12] TKÁČOVÁ, K., BALÁŽ, P.: Structural and temperature sensitivity of leaching of chalcopyrite with iron (III) sulphate. Hydrometallurgy 21, 1988,p. 103-112.

© COPYRIGHT 2017

ISBN: 978-80-553-3177-5

Zborník prednášok z konferencie

METALURGIA JUNIOR 2017

FACULTY OF METALLURGY PHD STUDENTS DAY

ISBN: 978-80-553-3177-5

ISBN: 978-80-553-3177-5