

Hutnícka fakulta Technickej univerzity v Košiciach

Zborník prednášok z konferencie

METALLURGIA JUNIOR 2011

FACULTY OF METALLURGY
PHD STUDENTS DAY

25-26. máj 2011, Košice

Zostavovateľ: doc. RNDr. Ľubomír Pikna, PhD.

Technická spolupráca: Helena Cvoreňová

Dodané príspevky neprešli redakčnou ani jazykovou úpravou vydavateľa.

© COPYRIGHT 2011

Zborník prednášok z konferencie

METALURGIA JUNIOR 2011

FACULTY OF METALLURGY PHD STUDENTS DAY

ISBN: 978-80-553-0625-4

Vytlačené : C-PRESS, Močiarna 13, 040 17 Košice

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

Predslov	
doc. Dr. Ing. Peter Horňák, dekan Hutníckej fakulty TU Košice	7
HORVÁTH, M.: Klasifikačné modely založené na rozhodovacích stromoch a ich využitie v manažérstve kvality	9
JURČIŠINOVÁ, Z.: Jeden z predpokladov trvalo udržateľného rozvoja – zhodnocovanie odpadov na báze hliníka recykláciou	13
NAMEŠANSKÁ, J.: Potreba tvorby a využívania ukazovateľov merania výkonnosti procesov	17
DORÁKOVÁ, A., Fedoročková, A.: Vplyv reakčných podmienok na zrážanie Fe^{3+}	21
HAKULINOVÁ, K., Legemza, J.: Štúdium teploty tavenia modelových oceliarskych rafinačných sústav	25
HÁMBORSKÁ, M., Ružičková, S., Boková, V., Košová, S.: Optimalizácia priamej AES metódy	29
KOVÁČOVÁ, Z.: Stanovenie ťažkých kovov pomocou grafitovej elektródy modifikovanej uhlíkovými nanorúrkami	33
KUCANOVÁ, E.: Extrakcia na tuhú fázu – prekoncentračná metóda vo frakcionačnej analýze pôdnych vzoriek	37
KUCIKOVÁ, B.: Využitie ultrazvukovej extrakcie vo frakcionačnej analýze sedimentov	41
BELLA, P., Kočiško, R., Kováčová, A., Tiža, J., Sas, J., Némethová, L.: Vplyv plastických deformácií na vlastnosti elektrotechnických ocelí	45
KVAČKAJ, M., Pokorný, I., Kočiško, R., Bacsó J., Némethová, L., Kováčová, A.: Matematické simulácie a vlastnosti medi po ECAR procese	49
NÉMETHOVÁ, L., Sopko, M., Tiža, J., Kvačkej, M., Kováčová, A.: Vplyv plastických deformácií v oblasti zabrzdenej rekryštalizácie austenitu na zmenu veľkosti zrna a mechanické vlastnosti C-Mn-Nb-V ocele	53
SAS, J., Bacsó, J., Kováčová, A., Bella, P., Tiža, J.: Vplyv plastických deformácií v dvojfázovej oblasti $\alpha + \gamma$ na vlastnosti HSLA ocelí	57
TIŽA, J., Kočiško, R., Némethová, L., Kováčová, A., Sas, J., Bella, P.: Výpočet kritéria limitnej plastičnosti	61
FURKA, F.: Analýza tvorby dechtu pri splyňovaní biomasy	65

JABLONSKÝ, G.: Návrh riešenia splyňovacieho generátora pre využitie energoplynu v kogenerácii	69
Lunkin, V.: Intenzifikácia rotačnej pece na spracovanie Al odpadov	73
POPOVIČOVÁ, M.: Štúdium technológie zlepšeného geotermálneho systému: EGS	77
VASZI, Z., Varga, A., Šváb, J.: Navrhnutie matematického modelu pre výpočet priepustnosti kompresorovej stanice	81
HLUCHÁŇOVÁ, B., Trpčevská, J.: Charakterizovanie zinkového popola pochádzajúceho zo žiarového zinkovania a jeho pyrometelurgické možnosti spracovania	85
HORVÁTHOVÁ, H.: Biosorpcia Cu^{2+} , Zn^{2+} a Ni^{2+} z jednoiónových a viaciónových roztokov	89
CHOMA, M.: Spracovanie vybraných zložiek domáceho odpadu a odpadu zo záhrad v kompostových základkách. Technológia kontrolovaného mikrobiologického kompostovania v pásových hromadách	93
PENCÁK, V.: Získavanie zlata a striebra z odpadových roztokov	97
PETRÁNIKOVÁ, M., Miškuřová, A.: Vplyv tepelnej úpravy na výťažnosti lítia z opotrebovaných lítiových akumulátorov	101
VINDT, T.: Pyrometelurgické spracovanie zinok-uhlíkových a alkalických batérií	105
BUJDOVÁ, J., Fröhlich, L.: Stabilita rôznych typov koloidných roztokov na báze kremičitanov	111
HREUS, M., Raschman, P., Sučík, G.: Štúdium kinetiky lúhovania termicky aktivovaného serpentinitu kyselinou chlorovodíkovou	115
SZABÓOVÁ, A., Sučík, G.: Vlastnosti a syntéza pórovitého MgO	119
ŠPÁKOVÁ, M., Raschman, P.: Vplyv fázového zloženia páleného magnezitu na selektivitu lúhovania kyselinou chlorovodíkovou	123
BANDOŠOVÁ, Z.: Biomasa ako alternatívne palivo pre aglomeráciu železných rúd	127
BOROVSKÝ, T.: Vplyv oxidu železnatého a mangánatého v EAF troske na osfosorenie ocele	133
EPERJEŠI, L., Malik, J., Eperješi, Š., Fecko, D.: Vplyv rýchlosti lisovania tekutého kovu a dotlaku na mechanické vlastnosti tlakovo liatých odliekov	137
FECKO, D.: Vyhodnocovanie výsledkov simulácií získaných v programoch MAGMASOFT a NOVALFLOW&SOLID	141

ZÁVODNÝ, M.: Dechlorácia odpadových plastov	145
AMBRIŠKO, L., Pešek, L.: Odolnosť karosárskych oceľových plechov voči stabilnému rastu trhliny	149
BEKEČ, P.: Analýza výsledkov rázovej ohybovej skúšky z povrchovej oblasti bramy z Ti-Nb mikrolegovanej ocele	153
BERNÁTHOVÁ, I.: Tribologické vlastnosti biomateriálov nTi, cpTi a ZrO ₂	159
DZEDZINA, R., Hagarová, M., Halama, M.: Korózne vlastnosti zliatinových Ni galvanických povlakov a metodika ich stanovenia	165
FEDÁKOVÁ, S.: Príčiny vzniku pozdĺžnych trhlín na plynule odlievaných bramách	171
FEDOROVÁ, M., Longauerová, M., Bořuta, A.: Vyhodnotenie vzoriek TiNb ocele po plastometrickej skúške krutom za tepla	175
GAVENDOVÁ, P., Molnárová, M., Petryshynets, I., Stoyka, V.: Stanovenie rozdielov v mechanických vlastnostiach nanoindentačnou metódou medzi jednotlivými zrnovými orientáciami v elektrotechnických oceliach	179
GAVENDOVÁ, P., Molnárová, M., Petryshynets, I., Stoyka, V.: Kinetika rastu zŕn v neorientovaných oceliach pod vplyvom gradientových deformácií	183
HLEBOVÁ, S., Pešek, L.: Schopnosť vysokopevných oceľových plechov pohlcovať energiu pri náraze	187
MAKOVÁ, I., Nižník, Š.: Hodnotenie kinetiky rekryštalizácie v hliníkom upokojených oceliach	191
MATVIJA, M., Fujda, M., Kvačkaj, T.: Zmena charakteru eutektika zliatiny AlSi7Mg0,3 Spôsobená aplikáciou tepelného spracovania a technológie ECAP	195
NAGYOVÁ, K., Fujda, M., Kvačkaj, T.: Vplyv ECAPu a post-ECAPového starnutia na štruktúru hliníkovej zliatiny EN AW 6082	199
NÉMET, M., Mihaliková, M.: Vzťah tvrdosti HV 10 a deformačných vlastností automobilových ocelí	203
PELÁK, S.: Superparamagnetické nanočastice železa pre biomedicínske použitie	207
PODOLANOVÁ, M.: Vplyv materiálu na dizajn výrobkov	211
ŠEBEK, M., Horňák, P., Zimovčák, P.: Vplyv teploty interkritického žihania na mechanické vlastnosti a mikroštruktúru vysokopevných dvojfázových ocelí	215

Vážení doktorandi, milé kolegyne a kolegovia,

odborný seminár „Deň doktorandov Hutníckej fakulty - Metalurgia Junior“ sa organizuje už tradične v májovom termíne. V tomto roku sa toto vedecko-odborné podujatie mladých kolegov fakulty, študentov 3. stupňa vysokoškolského vzdelávania, dožíva už svojho ôsmeho pokračovania. Za dobu svojej pomerne krátkej existencie zaujalo pevné miesto v kalendári konferencií organizovaných našou fakultou.

Účastníci seminára majú možnosť nadobudnúť skúsenosti pri prezentácii svojich prác, diskutovať zvolené metódy a získané výsledky s ostatnými kolegami fakulty, tak doktorandmi, ako aj školiteľmi. V minulosti tento seminár v mnohých prípadoch napomohol zadefinovaniu téz, formulácii vedeckých cieľov a vyjasneniu si možných problémov v rámci neformálnych diskusií. Vedecká práca nie je ľahká, má svoje úskalía, v mnohých prípadoch sú výsledky nečakané, ťažko interpretovateľné a vyžadujú si dlhú a komplexnú analýzu. Často vyjde niekoľko mesačné úsilie navnivoč, neprinesie želané výsledky a doktorand začína od začiatku. Som preto veľmi rád, že dennú formu doktorandského štúdia na Hutníckej fakulte sa podarilo predĺžiť z troch na štyri roky, a týmto spôsobom zmierniť dopad niektorých týchto negatívnych vplyvov na vedecké bádanie.

Vážení doktorandi, prajem Vám úspešnú prezentáciu, plodnú diskusiu, ktorá prinesie veľa nových inšpiratívnych podnetov pre Vašu ďalšiu vedeckú prácu. Semináru „Deň doktorandov Hutníckej fakulty - Metalurgia Junior 2011“ želám príjemnú konferenčnú pracovnú atmosféru a bohatú diskusiu.

Zdar Boh!

Doc. Dr. Ing. Peter HORŇAK
dekan Hutníckej fakulty
Technickej univerzity v Košiciach

Košice, 10.5.2011

KLASIFIKAČNÉ MODELY ZALOŽENÉ NA ROZHODOVACÍCH STROMOCH A ICH VYUŽITIE V MANAŽÉRSTVE KVALITY

CLASIFICATION MODEL BASED ON DECISION TREES AND THEY APLICATION IN QUALITY MANAGEMENT

Ing. Matúš Horváth

Hutnícka fakulta TUKE, Katedra integrovaného manažérstva

ABSTRACT

In this time we have large amount of data that describes production processes in organizations. With use of data mining methods we can extract new useful information from these large data sets. The first part of the article deals with one subgroup of data mining methods – Tree diagram induction method. The second part of the article contains an example of using the tree diagram induction method in quality management.

ROZHODOVACIE STROMY

Rozhodovacie stromy sú jednou z najpoužívanejším metód pre vytváranie klasifikačných modelov. Dôvodom ich veľkej popularity je najmä forma vytvoreného modelu – rozhodovací strom. Rozhodovací strom je sieťový stromový diagram, ktorý sa skladá z : [3]

- Medziľahých uzlov (angl. branch) – reprezentujú hodnotu vybranej premennej (prípadne hodnotu skupiny premenných)
- Listových uzlov (angl. leaf node)– reprezentujú niektorú z tried
- Hrán (angl. internal node)- reprezentujú test na hodnotu premennej (hodnoty skupiny premenných) z nadradeného uzla

Rozhodovacie stromy umožňujú ľahkú interpretácia výsledkov klasifikácie a prehľadne znázorňujú jej proces. [4]. Postup vytvárania rozhodovacieho stromu je nasledovný. V prvej fáze je z použitá tréningová množina. V prípade klasifikácie je pre každý údajový bod tréningovej množiny priradená správna trieda. V prípade predikcie je potrebné, aby bola priradená hodnota cieľovej premennej. Model pre klasifikáciu, resp. predikciu je následne vytvorený pomocou tejto tréningovej množiny. Keďže cieľom je vytvoriť model popisujúci celý súbor údajov, je potrebné otestovať klasifikáciu, resp. predikciu vytvoreného modelu. Druhá fáza spočíva v testovaní vytvoreného modelu pomocou testovacej množiny. V nej má každý údajový bod taktiež priradenú triedu, resp. hodnotu cieľovej premennej, ale táto nevstupuje do modelu. Jej hodnota z testovacej množiny je porovnávaná voči hodnote z vytvoreného modelu. Vytvorený model je následne prispôboby tak, aby bola minimalizovaná miera zaznamenaných chýb na testovacej množine

Aj keď základný postup vytvárania rozhodovacích stromov je pre všetky algoritmy

rovnaký, rozdiel spočíva v postupe výberu deliacich premenných a ich hodnôt.

Rozhodovací strom je konštruovaný na základe tréningovej množiny T . Algoritmus si taktiež vytvára zoznam premenných súboru údajov, z ktorého postupne zmazáva už ďalej na delenie nepoužiteľné premenné. Každý uzol diagramu je zastúpený podmnožinou D_j množiny T . Vytváranie rozhodovacieho stromu začína kmeňovým uzlom N_1 s podmnožinou D_1 ktorá obsahuje všetky body z množiny T . Každý uzol N_j je zisťovaný počet tried v množine D_j .

- Ak je počet tried $tr_j = 1$, uzol sa ukončuje listovým uzlom a je mu priradená daná trieda.
- Ak je $tr_j > 1$, je použitá metóda pre určenie rozdeľovacieho kritéria podľa použitého algoritmu.

ALGORITMUS ID3 A C 4.5

Algoritmy využívajú pre výpočet kritéria delenia koncept založený na teórii informácií. (4).

$$info(D_j) = - \sum_{i=1}^{tr} p_i \log_2(p_i) \quad (4)$$

kde p_i predstavuje pravdepodobnosť, že body z podmnožiny D_j patria do triedy C_i a je vyjadrená ako relatívna početnosť triedy C_i v D_j . Logaritmus so základom 2 je použitý z dôvodu, že informácia je kódovaná v bitoch. Funkcia $info(D_j)$ predstavuje priemerné množstvo informácií potrebných na klasifikáciu bodu v D_j .

Na základe tohto prístupu je možné vyjadriť množstvo informácií potrebných na klasifikáciu po rozdelení podmnožiny D_j na $\{D_{j1}, \dots, D_{jv}\}$ (5).

$$info_{C_i}(D_j) = \sum_{i=1}^v \frac{|D_{ji}|}{|D_j|} \times info(D_{ji}) \quad (5)$$

Algoritmus ID3 využívajú na určenie optimálnej premennej rozdelenia maximalizáciu získanej informácie (6). Následne v prípade nespojitej premennej vytvorí pre každú hodnotu vybranej premennej medziľahlý uzol. [4].

$$zisk(C_i) = info(D_j) - info_{C_i}(D_j) \quad (6)$$

Algoritmus ID3 uprednostňuje premenné s vysokým počtom hodnôt a tým znižuje správnosť vytvoreného modelu. Algoritmus C 4.5 vychádza z algoritmu ID3. Snaží sa odstrániť túto nevýhodu použitím koeficientu zisku (angl. gain ratio). Vkladá určitý druh normalizácie do výpočtu hodnoty získanej informácie pomocou koeficientu, ktorý vyjadruje informačný potenciál rozdelenia tréningovej podmnožiny D_j na podmnožiny zodpovedajúce v hodnotám premennej C_i (7).

$$info_{delenia_{C_i}}(D_j) = - \sum_{i=1}^v \frac{|D_{ji}|}{|D_j|} \times \log_2 \left(\frac{|D_{ji}|}{|D_j|} \right) \quad (7)$$

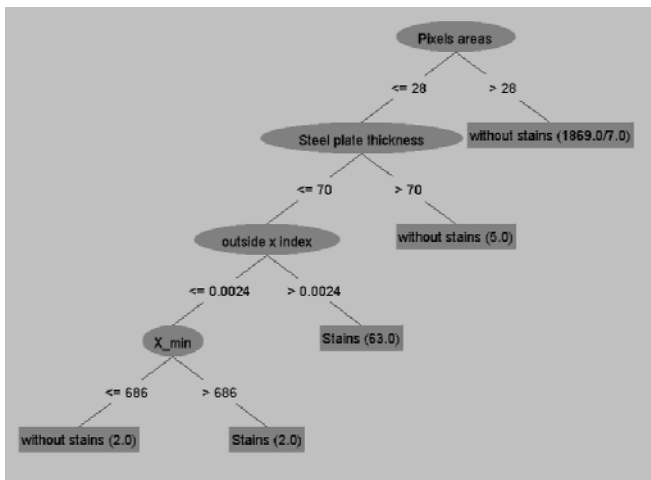
Koeficient zisku informácie je možné definovať ako (8)

Premenná s najnižšou hodnotou $zisk_{koef}$ je vybraná ako deliaca premenná. Je

potrebné spomenúť, že v prípadoch ak sa hodnota funkcie $\text{InfoGain}(D_j)$ blíži k nule, koeficient zisku sa stáva nestabilným. Pre riešenie tohto problému je použitá podmienka, že informačný zisk testovanej premennej musí byť prinajmenšom väčší ako priemerný informačný zisk zo všetkých vykonaných testov [4]. Algoritmus C 4.5 odstraňuje problém algoritmu ID3 s premennými s veľmi veľkým počtom hodnôt, pritom má ale tendenciu preferovať nevyvážené delenia v ktorých jedna podmnožina je oveľa menšia ako ostatné.

APLIKÁCIA V MANAŽÉRSTVE KVALITY

Vytváranie klasifikačných modelov ma zaujímavé aplikácie aj v manažérstve kvality. Jedným z možných využití je vytvoriť klasifikačný model a pomocou neho klasifikovať produkty na vhodné a nevhodné, alebo do rôznych akostných tried. Model vytvorený pomocou rozhodovacích stromov je pri tejto úlohe možné použiť aj ako nástroj na prieskumovú analýzu údajov s cieľom odhaľovať vzťahy medzi parametrami výrobného procesu, parametrami produktu a výslednou kvalitou produktu. Možnosti využitia rozhodovacích stromov v takomto type úloh som sa rozhodol demonštrovať na jednoduchom príklade vytvorenia rozhodovacieho stromu – klasifikačného modelu pre posudzovanie kvality produktov. Cieľom je vytvoriť taký model, ktorý by autonómne z dostatočnou presnosťou vedel rozdeliť produkty na vhodné nevhodné na základe nameraných výrobných parametrov a odhaliť možné vzťahy medzi hodnotami parametrov produktu a jeho kvalitou. Pre praktickú ukážku postupu som použil databázu z analýzy povrchových defektov oceľových plechov [6]. Táto databáza obsahuje údaje o 777 plechoch austenitickej chrom-niklovej ocele a 1164 plechoch feritickej ocele. Tieto plechy sú popísané 27 premennými.



Obr. 1. Rozhodovací strom pre povrchový defekt škvrny

Medzi ne patrí napríklad minimálna a maximálna šírka a dĺžka plechu, ďalej

výsledky z automatizovanej vizuálnej kontroly povrchu, typ ocele a iné. Každý plech bola ručne klasifikovaný podľa výslednej kontroly kvality do 7 typov povrchových defektov. Plechy z tohto súboru boli použité pre vytvorenie tréningovej a testovacej množiny.

Na vytvorenie rozhodovacieho stromu bol použitý softvér Weka verzia 3.6.4 a algoritmus C 4.5. Algoritmus využil v článku nepopísaný spôsob trénovania a to 10 násobnú krížovú validáciu v ktorej sú opakované údaje z databázy náhodne s opakovaním rozdelené na tréningovú a testovaciu množinu a na základe nich vytvorený rozhodovací strom, čo zvyšuje presnosť klasifikácie pri menšom počte údajov.

Rozhodovací strom vytvorený týmto postupom pre nezhodu „škvrny“ ma nasledujúcu formu, obr. 1. Vytvorený klasifikačný model dosiahol 99,33 % úspešnosť pri klasifikácii plechov z testovacej množiny.

ZÁVER

Využívanie klasifikačných metód ako rozhodovacie stromy je naviazané na dostatočný počet a kvalitu vstupných údajov. V prípade naplnenia týchto podmienok je možné z takýchto súborov údajov efektívne extrahovať netriviálne informácie a vytvárať klasifikačné modely, ktoré môžu slúžiť na automatizované rozhodovanie. Takéto informácie aj modely sú ale pravdaže platné len pre konkrétny proces z ktorého vstupné údaje pochádzali a za podmienok, pri ktorých boli získané. Napriek tomu práve ďalšie skúmanie takýchto informácií môže viesť k odhaleniu neznámych vzťahov alebo dôvodov výskytu napr. defektov a viesť k ich odstráneniu.

Na záver by som chcel ponúknuť na základe mojich praktických skúseností a softvérového vybavenia spoluprácu pri použití klasifikačných metód ako napr. rozhodovacie stromy a iných data mining metód ako napr. zhlukovej analýzy a pravdaže klasickej štatistiky.

LITERATÚRA

- [1] PARALIČ, J.: Objavovanie znalostí v databázach: Košice, FEI TUKE, 2003, s.88, ISBN: 80-89066-60-7.
- [2] KANTARDZIC M.: Data Mining: Concepts, Models, Methods, and Algorithms, John Wiley & Sons, 2003, s. 343, ISBN:0471228524.
- [3] YOHANNES Y., HODDINOTT J.: Classification and regression trees: An introduction. International Food Policy Research Institute, 1999, s 29.
- [4] STROBL C., BOULESTEIX A., AUGUSTIN T: Unbiased split selection for classification trees based on the Gini Index, Computational Statistics & Data Analysis, Volume 52, Issue 1, 15 September 2007, s. 483-501, ISSN 0167-9473.
- [5] DUDA R.O., HART P. E., STORK D. G.: Pattern Classification (2nd Edition), Wiley-Interscience 2000, s. 654, ISBN 0471056693
- [6] SEMEION, RESEARCH CENTER OF SCIENCES OF COMMUNICATION: Steel Plates Faults Data Set.

JEDEN Z PREDPOKLADOV TRVALO UDRŽATEĽNÉHO ROZVOJA – ZHODNOCOVANIE ODPADOV NA BÁZE HLINÍKA RECYKLÁCIOU

ONE OF THE ASSUMPTIONS FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT – WASTE RECOVERY BASED ON ALUMINIUM RECYCLING

Zuzana Jurčišinová

Hutnícka fakulta Technickej univerzity v Košiciach,

Katedra integrovaného manažérstva

ABSTRACT

This article describes the importance of recycling aluminum for the environment with a view to sustainable development. Care for the environment in the aluminum industry has been associated with reducing resource consumption, increasing recyclability and extending the life of products, which means reducing the environmental impact of a lower amount of emissions to air and water quality and quantity of waste elimination. More than half of aluminum is currently produced in the European Union comes from recycled materials and this trend is growing.

ÚVOD

Priemysel hliníka kladie veľký dôraz na otázky trvalo udržateľného rozvoja predovšetkým prostredníctvom medzinárodnej inštitúcie – International Aluminium Institute (IAI). Táto inštitúcia združuje 27 členských spoločností z celého sveta. Spolu tieto spoločnosti vyprodukujú cca 80% svetovej výroby primárneho hliníka a podieľajú sa aj na jeho recyklácii. Inštitút sleduje a zaznamenáva množstvo celosvetovo zaužívaných ukazovateľov trvalo udržateľného rozvoja, ako sú napríklad spotreba energie, emisie skleníkových plynov, atď. [1]

Európska únia má veľký záujem zvyšovať podiel recyklovaného hliníka, kvôli vysokej spotrebe energie pri výrobe hliníka z primárnych surovín a obmedzeným možnostiam ťažby bauxitu v Európe. Dôvodom je najmä fakt, že recyklácia hliníka vyžaduje len 5% spotreby energie v porovnaní so spotrebou z primárnych surovín. [2]

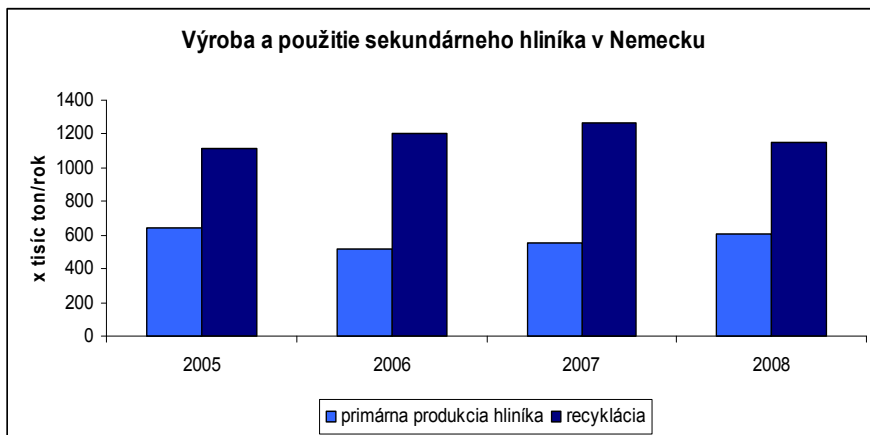
Hliník je jedným z kovov, ktoré majú potenciál splniť kritériá pre trvalo udržateľný rozvoj. Vďaka svojim vlastnostiam ako pevnosť, tepelná a elektrická vodivosť, odolnosť voči korózii, tvárnosť a recyklovateľnosť, je hliník ideálnym materiálom pre stavebný a automobilový priemysel. Hliník je veľmi výhodné vrátiť do uzavretého recyklačného cyklu, ktorý vo všeobecnosti zahŕňa jeho extrakciu kovu, spracovanie, použitie a opätovné získavanie. Navyše, pri recyklácii hliníka nedochádza k zhoršeniu jeho kvality. Z hliníkoveho šrotu ako druhotnej suroviny sa vyrábajú nové profily alebo iné produkty s vysokým obsahom hliníka, z hliníkových fólií a plechov

sa vyrábajú nové valcované výrobky. [3]



Obr. 1 Schéma životného cyklu hliníka [4]

Je všeobecne známe, že takmer 100% odpadu, ktorý vzniká pri spracovaní hliníka je možné recyklovať a vracat do výrobného procesu. Okrem recyklovania výrobných odpadov a výrobných materiálov, už desaťročia existuje priemysel sekundárneho hliníka, v súčasnosti s produkciou okolo 480 000 t/rok recyklovaného hliníka. Jedným z lídrov v Európe je nemecký priemysel sekundárneho hliníka. V doprave sa recykluje približne 90% hliníka a v stavebníctve približne 85%.



Obr. 2 Porovnanie výroby hliníka z primárnych a sekundárnych surovín v Nemecku v období rokov 2005 až 2008 [5]

Tab. 1 Výroba sekundárneho hliníka v Európe v rokoch 2005 – 2008

Krajina	2005	2006	2007	2008
EÚ	4600	5000	5100	4600
Zvyšok Európy	230	240	270	260
Celkom	4830	5240	5370	4860

Ceny hliníka sa denne menia v závislosti od vývoja na burze - London Metal Exchange (LME). Náklady na elektrickú energiu potrebnú na výrobu kovu sú dôležitým faktorom ovplyvňujúcim cenu hliníka.

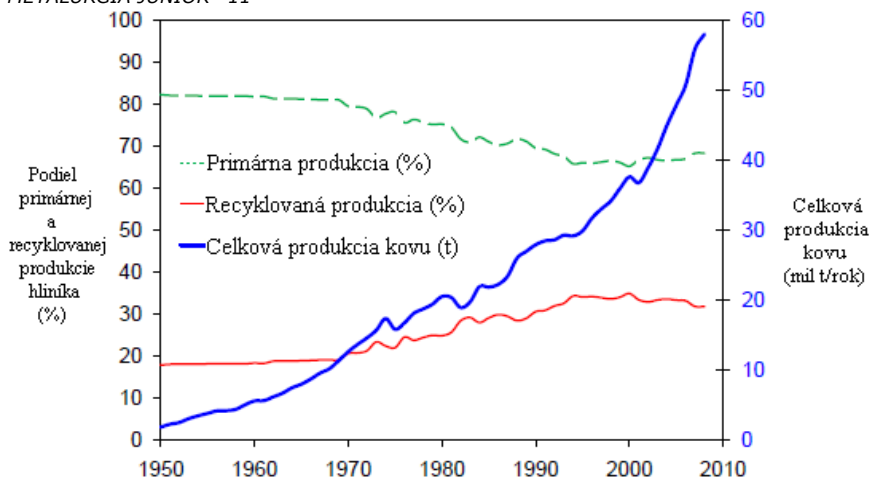


Obr. 3 Vývoj ceny hliníka v rokoch 2005 – 2010 [6]

Rapídny pokles ceny hliníka na burze LME na konci roku 2008 bol jedným z významných dopadov hospodárskej krízy.

Recyklovateľnosť je teda kľúčovou vlastnosťou tohto kovu a má ďalekosiahle ekonomické, environmentálne a sociálne dôsledky. Viac ako polovica hliníka v súčasnosti vyprodukovaného v EÚ pochádza z recyklovaných surovín, pričom tento trend neustále narastá. Okrem zrejmej ekonomického prínosu sú dôležitými podnetmi pre recykláciu najmä neustále narastajúci záujem o životné prostredie a zvýšenie sociálnej zodpovednosti.

Odvetvie recyklácie hliníka len v Európe poskytlo priamo alebo nepriamo viac ako 10 tisíc pracovných miest. Európske spoločnosti zaoberajúce sa recykláciou hliníka hrajú významnú úlohu pri zásobovaní týmto kovom a v nemalej miere tak prispievajú k zaisteniu trvalej existencie výroby hliníka v Európe. [7]



Obr. 4 Svetový podiel primárnej a recyklovanej produkcie hliníka v rokoch 1950 - 2010 [2]

ZÁVER

Za pozitíva recyklácie hliníka pre životné prostredie je možné považovať:

- Využitie prírodných zdrojov – napr. len v Európe sa v dôsledku recyklácie hliníka v roku 2003 ušetrilo 16,4 miliónov ton bauxitu.
- Spotreba energie - recyklácia hliníka prináša úsporou energie a ostatných prírodných zdrojov prospech pre súčasné a budúce generácie. Ušetrí viac ako 95% energie potrebnej pri výrobe primárneho hliníka, čím sa znižuje množstvo vyprodukovaných emisií, vrátane emisií skleníkových plynov.
- Nižšie zaťaženie skládok - výroba hliníka z odpadu šetrí zaťaženie skládok a znižuje ich environmentálny vplyv.
- Tvorba odpadov a znečisťovanie - priemysel hliníka využíval stále proaktívnu stratégiu minimalizovať tvorbu odpadov a emisií počas výroby primárneho hliníka a zvýšiť využívanie recyklovaného kovu. [7]

LITERATÚRA

- [1] International Aluminium Institute: The Aluminium Industry's Sustainable Development Report.
- [2] Global Aluminium Recycling: Report.
- [3] Vypracované pomocou použitia interných dokumentov Slovalco, a.s.
- [4] Lifecycle Description of an Aluminium Product [online]: 2011, [cit. 2011- 03-15]. Dostupné na internete: <http://www.eaa.net/en/environment-health-safety/lca/life-cycle-description/>
- [5] Aluminium Use in Europe: Country Profiles 2005-2008.
- [6] www.lme.com
- [7] European Aluminium Association: Report.

POTREBA TVORBY A VYUŽÍVANIA UKAZOVATEĽOV MERANIA VÝKONNOSTI PROCESOV

NEED CREATION AND USE OF INDICATORS TO MEASURE PROCESS PERFORMANCE

Ing. Jana Namešanská

*Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra integrovaného
manažérstva*

ABSTRACT

Dnešná doba, ktorá je charakterizovaná náročným konkurenčným prostredím, novými požiadavkami zákazníkov a neustálymi legislatívnymi zmenami núti manažment sústavne riešiť prevádzkovú a finančnú výkonnosť a efektivitu svojej organizácie a jej procesov.

ÚVOD

Jednou zo základných požiadaviek súčasných systémov manažérstva je meranie výkonnosti procesov. Meranie výkonnosti procesov je silný nástroj riadenia zmien v organizácii, ktorý podporuje zlepšovanie procesov. Preto sa v súčasnosti venuje veľká pozornosť takémuto druhu merania, pretože od výkonnosti jednotlivých procesov závisí aj celková výkonnosť organizácie.

MERANIE VÝKONNOSTI PROCESOV

Výkonnosť sa definuje ako miera dosahovaných výsledkov jednotlivcami, skupinami, organizáciami i procesmi [3].

Preto výkonnosť procesu i organizácie je funkciou kvality a produktivity. Pod meraním výkonnosti procesov sa chápu aktivity, ktoré by mali poskytovať objektívne a presne informácie o priebehu jednotlivých procesov tak, aby tieto procesy mohli byť svojimi vlastníkmi priebežne, tzn. operatívne riadené za účelom plnenia všetkých požiadaviek kladených na proces [1]. Práve preto tu dôležitú úlohu zohráva práve vlastník procesu, ktorý je zákazníkom pre takéto druhy merania. Tieto merania priamo nemusí vykonávať, avšak je jeho základnou právomocou výsledky z týchto meraní poznať a využívať ich pri ďalšom rozhodovaní. Meranie umožňuje každému vlastníkovi procesu poznať reálne správanie sa procesu, za ktorého výstupy a efektívny priebeh nesie priamu zodpovednosť.

Účelom merania výkonnosti je:

- identifikovať a korigovať neželané odchýlky v procesoch,
- poskytnúť informácie o trendoch vývoja hodnôt procesných parametrov.
- produkovať včasné a užitočné informácie za odôvodniteľné náklady,
- dokumentovať proces formou záznamov z meraní,
- umožniť nákladové posúdenie procesov.

TVORBA UKAZOVATEĽOV MERANIA VÝKONNOSTI PROCESOV

Existuje veľké množstvo ukazovateľov, ktoré sú často neprehľadné a strácajú význam. Preto je pre každú organizáciu dôležité vytvoriť a používať primerané množstvo ukazovateľov, ktoré budú reálne odrážať výkonnosť jednotlivých procesov.

Jednou z najťažších oblastí pri tvorbe metodiky merania výkonnosti procesov v organizácií je stanovenie vhodných ukazovateľov výkonnosti, ktoré by objektívne charakterizovali výkonnosť. Tento postup sa dá zhrnúť do nasledujúcich krokov:

- Presne definovať proces, v ktorom sa má merať výkonnosť. Tento proces má definovať a popísať vedenie organizácie alebo vedenie príslušnej organizačnej jednotky.
- Pre voľbu ukazovateľov zostaviť skupinu skúsených pracovníkov, ktorí majú s daným procesom skúsenosti. Túto skupinu pracovníkov zostavuje vlastník procesu.
- Aplikovať brainstorming na tému voľby ukazovateľov pre meranie výkonnosti procesu. Brainstorming moderuje a vedie vlastník procesu.
- Z brainstormingom navrhutej škály vybrať najvhodnejšie ukazovatele tak, aby ich aplikácia neznamenal neefektívny nárast pracnosti, ale aby bola zachovaná ich maximálna vypovedacia schopnosť o skutočnej výkonnosti daného procesu.
- Pre jednotlivé vybrané ukazovatele výkonnosti procesu navrhnuť matematické vzorce, ktoré by ich reprezentovali.
- Stanoviť potrebné informačné vstupy pre výpočet ukazovateľov výkonnosti vlastníkom procesu [1].

Pre každý ukazovateľ je potrebné definovať minimálne tieto náležitosti:

- zodpovednosť za definovanie ukazovateľa,
- zodpovednosť za definovanie cieľovej hodnoty ukazovateľa,
- predpoklady, na základe ktorých sa daná cieľová hodnota stanoví,
- cieľová hodnota,
- jednotka ukazovateľa,
- časový rámec, pre ktorý platí definovaná cieľová hodnota,
- zodpovednosť za zaznamenávanie priebežných hodnôt ukazovateľa,
- periodicita zaznamenávania hodnôt,
- miesto, kde sa budú hodnoty zaznamenávať,
- údajová základňa, z ktorej sa priebežné hodnoty získavajú,
- mechanizmus výpočtu hodnoty, ak sa získava z viacerých údajov,
- mieru automatizácie výpočtu,
- zodpovednosť za hodnotenie ukazovateľa,
- periodicitu hodnotenia ukazovateľa,
- akcia pri prekročení hodnoty ukazovateľa [2].

Na základe monitorovania a merania procesov by organizácia mala zvoliť skupinu ukazovateľov, prostredníctvom ktorých dokáže jasne identifikovať stav daných procesov, resp. organizácie, ktorú tieto procesy reprezentujú. Tieto ukazovatele sa označujú ako kľúčové ukazovatele výkonnosti, označované ako KPI.

KPI (Key Performance Indicator) je meraná charakteristika (alebo súbor charakteristík) javu, ktorá podľa daného vzorca hodnotí vývoj (ukazovatele súvisia s cieľmi!) [4]. Ide o ukazovateľ, ktorý kvantifikuje výkonnosť konkrétneho procesu s ohľadom na tvorbu výstupov a pridanej hodnoty.

Ukazovatele a spôsob zberu dát by mali byť navrhované zainteresovanými pracovníkmi a odsúhlasené vrcholovým vedením, ale hlavne vlastníkom procesu. Ukazovatele by mali byť navrhnuté tak, že z ich hodnôt bude možné pravidelne usúdiť, či priebeh procesu je efektívny alebo nie.

Charakter mnohých ukazovateľov bude súvisieť s jedinečnosťou procesov, ale existujú určité ukazovatele, ktoré majú univerzálny charakter a môžu byť používané v celom rade merania.

Univerzálne ukazovatele merania výkonnosti procesu sú zvyčajne spojené s nasledujúcimi kategóriami:

- časom, kedy sa počíta priebežná doba trvania procesu,
- kvalitou, vykazované rozsahom nezhôd v % a pod.,
- pružnosťou, schopnosťou reagovať na zmeny v procese,
- nákladmi, napr. celkovými nákladmi na proces,
- vplyvom na prostredie, napr. hladinou hlučnosti.

Príklad univerzálnych ukazovateľov:

Celkové náklady na proces N_p

$$N_p = N_{sp} + N_{np} \quad [\text{EUR}]$$

kde: N_{sp} - náklady na zhodu v procese,

N_{np} - náklady za nezhodu v procese.

ZÁVER

Cieľom merania výkonnosti procesov nie je dokázať aká je organizácia vynikajúca, ale slúži na odhalenie medzier vo výkonnosti procesov s cieľom zlepšiť ich a pružne reagovať na požiadavky zákazníkov. Najjednoduchší spôsob merania výkonnosti procesov je meranie cez ukazovatele výkonnosti procesov, kde je dôležité, aby ich organizácia správne identifikovala a „nastavila“.

Základným a najpodstatnejším účelom merania výkonnosti je riadenie a budúce zlepšovanie výkonnosti.

Podakovanie:

Výsledky uvedené v tomto príspevku boli vypracované v rámci 7 RP ([7RP/2007-2013] [Európskeho spoločenstva]) na základe grantovej dohody č. CP-IP 213345-2 a súčasne boli dofinancované Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. DO 7RP-0019-08.

LITERATÚRA

- [1] NENADÁL, J.: Měření v systémech managementu jakosti, 2. dopl. vydání, Management Press, Praha 2004, ISBN 80-7261-110-0.
- [2] MATEIDES, A. a kol.: Manažérstvo kvality – história, koncepty, metódy, Ing. Miroslav Mračko, Bratislava 2006, 751 s, ISBN 80-8057-656-4
- [3] NENADÁL, J. – NOSKIEVIČOVÁ, D. – PETŘÍKOVÁ, R. – PLURA, J. – TOŠENOVSKÝ, J. – VYKYDAL, D.: Jak zvýšit výkonnost organizací, Dům techniky, Ostrava 2005, 204 s, ISBN 80-02-01709-9
- [4] STN EN 15341:2007 Údržba. Klíčové ukazovatele výkonnosti. SÚTN, Bratislava 2007

Kontaktná adresa: Ing. Jana Namešanská, KBaKP SJF TU v Košiciach, Letná ul. 9, 042 00 Košice, e-mail: jana.namesanska@tuke.sk, tel. 055 602 26 00

VPLYV REAKČNÝCH PODMIENOK NA ZRÁŽANIE Fe^{3+}

EFFECT OF REACTION CONDITIONS ON PRECIPITATION OF Fe^{3+} IONS FROM SOLUTION

Agnesa Doráková, Alena Fedoročková

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra chémie,
Letná 9 Košice, Slovenská republika

ABSTRACT

This work deals with the effect of the reaction conditions (concentration, composition of solution and temperature) on the precipitation of ferric ions from solution.

ÚVOD

Environmentálna záťaž - haldy serpentinitu s množstvom zdraviu škodlivých látok v Dobšinej, ktorý sa používal na výrobu azbesto-cementových krytín (eternitu), azbestového cementu, na výrobu žiaruvzdorných tkanív, azbestového kartónu, izolačných dosiek je reliktom po ukončenej ťažbe chryzotilového azbestu. Silikátové analýzy tejto horniny vykazujú obsah MgO ~ 36-40 hm.%, SiO_2 ~37-41 hm.%, Fe_2O_3 ~ 7-8 hm.% a malé množstvá sprievodných oxidov (CaO , Al_2O_3 , NiO , MnO , Cr_2O_3 s obsahom pod 2 hm.%) [1].

Redukovať environmentálne nebezpečenstvo serpentinitu z okolia Dobšinej a perspektívne a komplexne využiť tento nebezpečný materiál je možné po náležitej chemickej úprave, ktorá umožní prepracovať sa od tejto sekundárnej suroviny k prakticky **čistým úžitkovým zložkám**, ktoré nájdu uplatnenie tak v priemyselnej ako aj v environmentálnej oblasti. Kľúčovým krokom v procese transformácie východiskovej serpentinitovej suroviny na využiteľné čisté produkty je lúhovanie. Výluh získaný chloridovou technológiou spracovania serpentinitu z lokality Dobšiná obsahuje ióny kovov, a to: Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Si^{4+} . Kritériám jednoduchého a finančne nenáročného postupu oddelenia úžitkových zložiek z kvapalnej fázy zodpovedá metóda **selektívneho zrážania** tuhých málo rozpustných zlúčenín. Základnou kvantitatívnou charakteristikou rozpustnosti málo rozpustnej zlúčeniny M_xA_y je súčin rozpustnosti $K_{S, \text{M}_x\text{A}_y}$ daný vzťahom (1):

$$K_{S, \text{M}_x\text{A}_y} = (a_{\text{M}^{n+}})^x \cdot (a_{\text{A}^{a-}})^y, \quad (1)$$

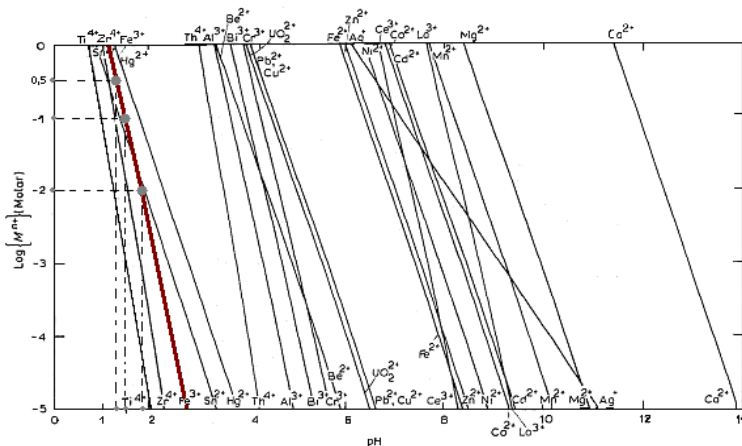
v ktorom $a_{\text{M}^{n+}}$, $a_{\text{A}^{a-}}$ sú iónové aktivity.

Účinnou metódou získavania iónov kovov z výluhov je precipitácia hydroxidov. Grafickým vyjadrením rozpustnosti hydroxidov je „**precipitačný diagram**“ (obr. 1), ktorý umožňuje odhadnúť teoretickú rozpustnosť hydroxidov kovov pri akejkoľvek hodnote pH (v diagrame naľavo od priamky je stabilné zloženie roztoku a napravo od priamky prebieha zrážanie hydroxidu kovu)[2].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Selektívne oddelenie zložiek z výluhu získaného lúhovaním serpentinitu v HCl si vyžaduje informácie o vplyve reakčných podmienok na zrážanie jednotlivých iónov

prítomných vo výluhu. Vzhľadom na to, že najväčšie zastúpenie z minoritných zložiek má oxid železitý (tab.1), študovali sme precipitáciu Fe^{3+} z modelového roztoku, pripraveného rozpúšťaním $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a.. Zrážacím činidlom bol roztok NH_4OH .



Obr. 1 Precipitačný diagram hydroxidov pri 25°C [2]

Tab. 2 Chemické zloženie serpentinitu z lokality Dobšiná (315-500 μm)

SiO_2	MgO	CaO	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	NiO	MnO	Strata žihánim
35,0	34,57	2,17	1,30	0,31	7,32	0,28	0,13	15,37

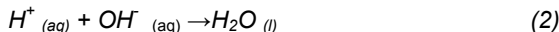
Vplyv reakčných podmienok na tvorbu málo rozpustného hydroxidu železitého sme sledovali v závislosti od koncentrácie Fe^{3+} iónov v roztoku, teploty a prítomnosti MgCl_2 (aq) ako majoritnej zložky vo výluhu. Zrážanie bolo pri definovanej teplote uskutočnené postupným pridávaním NH_4OH do roztoku Fe^{3+} za neustáleho miešania. **Priebeh zrážania bol sledovaný prostredníctvom závislosti zmeny pH roztoku od objemu pridaného zrážacieho činidla.** Zrazenina bola prefiltrovaná, premytá destilovanou vodou a acetónom a vysušená. Kvantitatívny priebeh reakcie bol overený stanovením obsahu Fe^{3+} iónov vo filtráte spektrofotometricky.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

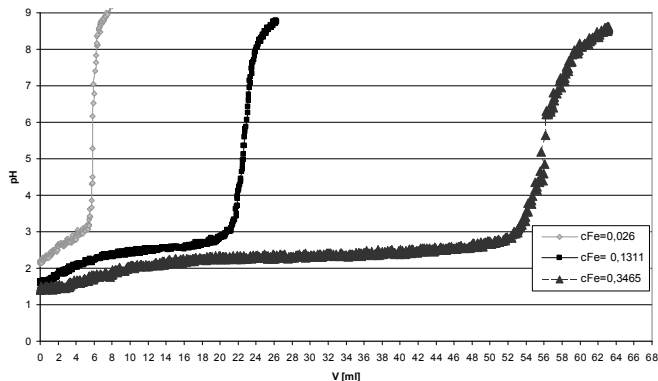
Vplyv koncentrácie Fe^{3+} iónov

Vplyv koncentrácie Fe^{3+} iónov na zrážanie bol overovaný na modelových roztokoch s koncentráciou $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,3; 0,1$ a $0,026 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Maximálna koncentrácia Fe^{3+} ($0,3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) bola zvolená v závislosti od množstva Fe^{3+} iónov prítomných vo výluhu získaného lúhovaním serpentinitu v HCl v hmotnostnom pomere 1:4 za predpokladu úplného rozpustenia Fe_2O_3 . Závislosť zmeny pH roztoku od objemu NH_4OH (obr. 2) vyjadruje priebeh troch následných dejov:

- a) **neutralizácie H^+ iónov** ($\text{pH}_{\text{FeCl}_3(\text{aq})} < 7$) podľa rovnice (2):



V uvedenom štádiu procesu pH roztoku narastá.

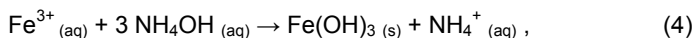


Obr.2 Vplyv koncentrácie Fe^{3+} na zrážanie

Akonáhle však koncentrácia OH^- iónov v roztoku dosiahne hodnotu vyjadrenú vzťahom (3) vyplývajúcim zo súčinu rozpustnosti $K_{\text{S,Fe(OH)}_3} = 10^{-37,4}$ [2]

$$C_{\text{OH}^-} = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{S,Fe(OH)}_3}}{C_{\text{Fe}^{3+}}}} \quad (3)$$

nastáva v roztoku zrážanie Fe^{3+} podľa rovnice (4):



v priebehu ktorého sa so zvyšovaním objemu NH_4OH **pH nemení**. Po vyzrážaní Fe^{3+} z roztoku, t.j. pri spotrebe NH_4OH (vzťah 5) vyplývajúcej zo stechiometrie reakcie (4)

$$V_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{3 \cdot (C \cdot V)_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{NH}_4\text{OH}}} \quad (5)$$

dochádza k opätovnej neutralizácii H^+ iónov sprevádzanej zvyšovaním pH.

Z priebehu závislosti $\text{pH} = f(V_{\text{NH}_4\text{OH}})$ bola odčítaná:

- experimentálna hodnota pH, pri ktorej nastáva zrážanie Fe^{3+} (pH_{ZR}), ktorá bola porovnávaná s teoretickou hodnotou, odčítanou z precipitačného diagramu pre príslušnú koncentráciu Fe^{3+}
- objem NH_4OH spotrebovaný na zrážanie, ktorý bol porovnaný s vypočítanou hodnotou podľa vzťahu (5).

Ako korešpondujú experimentálne hodnoty s teoretickými uvádza tabuľka 2.

Tab. 2 Vplyv koncentrácie Fe^{3+} na hodnotu pH_{ZR} a na spotrebu zrážadla $V_{\text{NH}_4\text{OH}}$

$V_{\text{Fe}^{3+}}$ [ml]	$C_{\text{Fe}^{3+}}$ pred zrážaním [mol.dm ⁻³]	T [°C]	$C_{\text{NH}_4\text{OH}}$ [mol.dm ⁻³]	pH_{ZR}		$V_{\text{NH}_4\text{OH}}$ [ml]	
				teor	exper.	teor	exper.
50	0,026	21	0,65	2,06	2,43	6	4,11
	0,1			1,86	2,11	23,07	17,22
	0,3			1,74	2,08	69,23	41,39

Vplyv zloženia roztoku

Vplyv prídavku 100, 150, 200, 300g MgCl_2 na hodnotu pH pri ktorej nastáva zrážanie Fe^{3+} a na spotrebu zrážacieho činidla $\text{V}_{\text{NH}_4\text{OH}}$ dokumentuje tab.3.

Tab. 3 Vplyv zloženia roztoku na hodnotu pH_{ZR} a na spotrebu zrážadla $\text{V}_{\text{NH}_4\text{OH}}$

$\text{V}_{\text{Fe}^{3+}}$ [ml]	$\text{C}_{\text{Fe}^{3+}}$ pred zrážaním [mol.dm ⁻³]	C_{MgCl_2} [g/l]	T [°C]	$\text{C}_{\text{NH}_4\text{OH}}$ [mol.dm ⁻³]	pH_{ZR}		$\text{V}_{\text{NH}_4\text{OH}}$ [ml]	
					teor	exper.	teor	exper.
50	0,3	100	21	1,745	1,74	1,69	25,78	18,36
		150				1,56		17,88
		200				1,44		17,89
		300				1,14		18,78

Vplyv teploty

Výsledky získané štúdiom vplyvu teploty pri 21, 45 a 60°C uvádza tabuľka 4.

Tab. 4 Vplyv teploty na hodnotu pH_{ZR} a na spotrebu zrážadla $\text{V}_{\text{NH}_4\text{OH}}$

$\text{V}_{\text{Fe}^{3+}}$ [ml]	$\text{C}_{\text{Fe}^{3+}}$ pred zrážaním [mol.dm ⁻³]	T [°C]	$\text{C}_{\text{NH}_4\text{OH}}$ [mol.dm ⁻³]	pH_{ZR}		$\text{V}_{\text{NH}_4\text{OH}}$ [ml]	
				teor	exper.	teor	exper.
50	0,2673	21	0,65	1,72	2,11	61,68	38,9
		43			1,92		44,9
		60			1,46		47,37

ZÁVER

Z porovnania teoretických a experimentálnych hodnôt pH_{ZR} vyplýva:

- zrážanie Fe^{3+} nastáva pri vyššom pH než uvádza teoretická predpoveď odčítaná z precipitačného diagramu;
- s nárastom koncentrácie Fe^{3+} , teploty a prídavkom MgCl_2 dochádza k posunu zrážania smerom k nižším hodnotám pH.

Z porovnania teoretických a experimentálnych hodnôt objemov NH_4OH , spotrebovaných na zrážanie vyplýva, že:

- experimentálne hodnoty spotrieb sú priemerné 1,4 - krát nižšie ako vypočítané. Keďže spektrofotometrická analýza filtrátu po odseparovaní zrazeniny poukazovala vo všetkých prípadoch na kvantitatívne vyvrážanie, nižšie spotreby zrážacieho činidla poukazujú na prítomnosť inej tuhej formy, napr. FeOOH . Tieto predpoklady budú overené DTA a RTG analýzou.

Pod'akovanie:

Táto práca vznikla s podporou operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja (projekt ITMS 26220120038 "Centrum excelentného výskumu získavania a spracovania zemských zdrojov II").

LITERATÚRA

- [1] TUČEK L. et al: Komplexné využitie serpentinitovej horniny z hál v Dobšinej v priemysle a na likvidáciu CO_2 . In Spoločný kongres Slovenskej a Českej geologickej spoločnosti, ŠGÚDŠ, Bratislava, 2009, 189-190.
- [2] DORÁKOVÁ A.: Spracovanie bázičských fylosilikátov chemickými postupmi, Písomná práca k dizertačnej skúške, Košice, 2010.

ŠTÚDIUM TEPLOTY TAVENIA MODELOVANÝCH OCELIARENSKÝCH RAFINAČNÝCH SÚSTAV

MELTING TEMPERATURE STUDY OF SIMULATED STEEL REFINING SYSTEMS

*Katarína Hakulinová – Jaroslav Legemza¹
Katedra chémie, Hutnícka fakulta, TU v Košiciach
Letná 9, 042 00 Košice*

¹Katedra metalurgie železa a zlievarenstva

ABSTRACT

The submitted article deals with experimental study of simulated refining system temperature with and without addition of Al_2O_3 . The actual experiment proceeded on Marsh furnace and high-temperature microscope. The gained results were confronted with theoretical knowledges.

ÚVOD

Znalosť fyzikálno – chemických vlastností roztavených polykomponentných oxidických systémov je z pohľadu metalurgie nevyhnutná, pretože tieto sústavy tvoria základ metalurgických trosiek, ovplyvňujú efektivitu metalurgických reakcií a následne kvalitu výsledného produktu [1]. Dôležitým fyzikálnym parametrom v metalurgických procesoch, ktorý vplýva na efekt a kvalitu celého procesu je teplota tavenia. Predstavuje prechod kovu a zliatin alebo akýchkoľvek iných látok z tuhého do kvapalného stavu, pričom vo všetkých prípadoch meraniach teploty je nutné sledovať správanie sa vzorky komplexne. Je možné, že pri tavení dochádza vo vzorke k reakciám medzi jednotlivými zložkami vzorky. Teplota tavenia musí odpovedať teplote, pri ktorej je vzorka tvorená homogénnou taveninou. V prípade, že nejde o čisté látky, chemické zlúčeniny, resp. eutektické zmesi, je nutné uvažovať s intervalom tavenia sledovaných materiálov. Teplota solidu odpovedá teplote, pri ktorej sa vo vzorke začína objavovať tavenina (natavuje sa zložka s najnižšou teplotou tavenia). Pri dosiahnutí tejto teploty sa na povrchu vzorky, ale hlavne na kontakte vzorky s podložkou začína objavovať tavenina. Táto tavenina na kontakte vzorky s podložkou vytvára „menisky“. Vznik takýchto meniskov sa považuje za teplotu solidu, t. j. teplotu počiatku tavenia sledovanej sústavy. Rozdiel medzi teplotou začiatku tavenia (t_{sol}) a teplotou vzniku homogénnej taveniny (t_{likv}) predstavuje interval tavenia daného materiálu [2,3].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

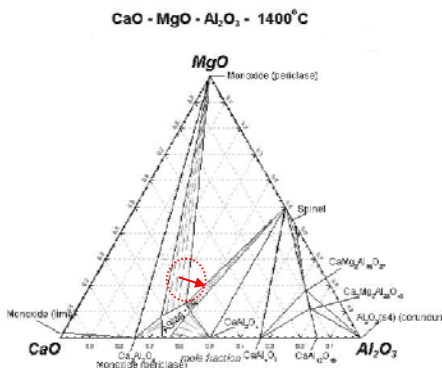
Experimenty boli zamerané na štúdium teploty tavenia namodelovanej oceliarskej rafinačnej sústavy a na teplotu vytvorenej sústavy s prídavkom Al_2O_3 . Pomocou programu HSC 5.1 bol urobený prepočet chemického zloženia novej sústavy, ktorej zloženie sa približuje zloženiu trosky REACTOL 400/2 používanej ako rafinačná troska do medzipanvy v Železiarňach Podbrezová, a.s.. Východiskovým materiálom bol dolomitický vápenec, ktorý bol upravený disociáciou

na dolomitické vápno. K dolomitickému vápnu bolo pridaných 35 % Al_2O_3 a 4 % SiO_2 . Chemické zloženie dolomitického vápna, REACTOLU 400/2 ako aj chemické zloženie namodelovanej rafinačnej sústavy je uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Chemické zloženie dolomitického vápna, REACTOLU 400/2 a namodelovanej rafinačnej sústavy

Názov vzorky	Obsah [hm. %]				
	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
dolomitické vápno	31,51	30,63	3,83	1,17	0,86
REACTOL 400/2	48,8	18,3	6,70	24,4	1,8
namodelovaná raf. sústava	45,69	22,04	5,58	25,77	0,62

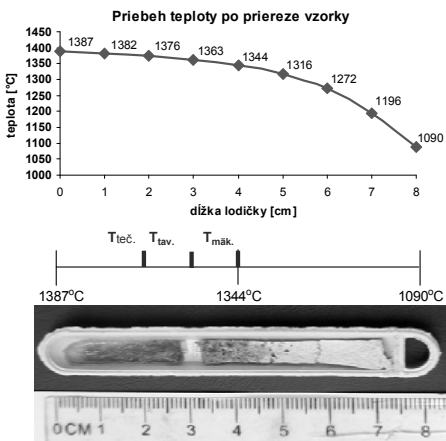
Ďalším krokom experimentu bolo sledovať vplyv prídavku Al_2O_3 k namodelovanej rafinačnej sústave na teplotu tavenia. Množstvo prídavku Al_2O_3 bolo určované pomocou programu HSC, kde k 15 g namodelovanej rafinačnej sústavy bolo pridaných 15 % Al_2O_3 . Výsledné zloženie rafinačnej sústavy malo podľa ternárneho diagramu $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (obr. 1, šípka naznačuje prídavok Al_2O_3) pri teplote 1400 °C predpoklad na tavenie.



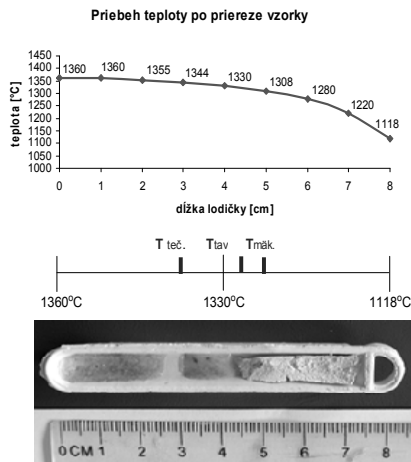
Obr. 1 Ternárny diagram sústavy $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ pri teplote 1400 °C

Tavenie vzoriek a meranie teplôt tavenia bolo realizované v Marshovej peci. Vzorky boli umiestnené do keramických lodičiek na báze Al_2O_3 . Priebeh teploty vzorky je viditeľný po priereze v jednocentimetrových intervaloch zľava doprava. Teplotný spád namodelovanej rafinačnej sústavy je graficky znázornený na obr. 2a. Priebeh teploty vzorky namodelovanej rafinačnej sústavy s prídavkom Al_2O_3 je znázornený na obr. 2b.

VÝSLEDKY A DISKUSIA



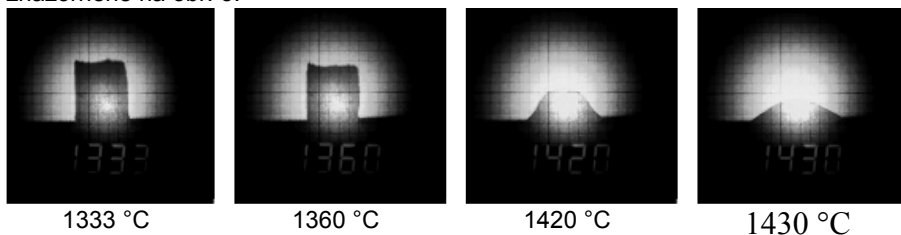
Obr. 2a Priebeh teploty vzorky namodelovanej rafinačnej sústavy



Obr. 2b Priebeh teploty vzorky namodelovanej rafinačnej sústavy s prídavkom Al_2O_3

Na základe výsledkov (obr. 2a-b) je možné vizuálne určiť teplotu mäknutia, tavenia a tečenia vzorky. Pre vzorku čistej namodelovanej rafinačnej sústavy (obr. 2a) bolo mäknutie stanovené na interval 1344 – 1363 °C, čo reprezentuje 3. až 4. cm na obrázku. Teplota mäknutia je 1344 °C. Teplota tavenia bola stanovená na 1363 °C a interval tavenia je odhadovaný od 1363 do 1376 °C (2. až 3. cm). Teplota tečenia bola určená na 1376 °C a nad touto teplotou bola vzorka roztečená (0 až 2. cm). Pre vzorku namodelovanej sústavy s prídavkom Al_2O_3 (obr. 2b) bolo mäknutie v oblasti teplôt 1308 – 1319 °C, čo reprezentuje 4,5. až 5. cm. Teplota mäknutia je 1308 °C. Teplota tavenia bola odhadovaná na 1319 °C, vzorka sa tavia v intervale 1319 – 1344 °C (3. až 4,5. cm) a teplota tečenia bola určená na teplotu 1344 °C, nad ktorou bola vzorka viditeľne roztavená (0 až 3. cm).

Pre overenie priebehu teplôt vzorky čistej namodelovanej rafinačnej sústavy bolo tavenie vzorky realizované aj na vysokoteplotnom mikroskope značky LEITZ Wetzlar. Výsledky merania teploty namodelovanej rafinačnej sústavy sú znázornené na obr. 3.



Obr. 3 Priebeh teplôt prvej namodelovanej rafinačnej sústavy

Vzorka prvej namodelovanej sústavy bola sledovaná od teploty 15 °C do teploty 1452 °C. Prvé viditeľnejšie zmeny boli zaznamenané pri teplote 1333 °C, kedy došlo k slinovaniu vzorky. Pri teplote 1360 °C je viditeľné prvé vytvorenie súdku. Túto teplotu môžeme považovať za počiatok natavovania vzorky. Keďže ide o prírodné materiály, ktoré sú zložené z viacerých fáz, nemôžeme uvažovať o jednej teplote tavenia, ale o intervale tavenia, v ktorom dôjde k roztaveniu všetkých zložiek celej sústavy. Podľa normy DIN 5173 sa interval tavenia ukončí pri dosiahnutí polguľovitého tvaru pôvodnej kocky, v našom prípade teplotou 1420 °C. Od teploty 1430 °C už dochádza k tečeniu vzorky. Môžeme konštatovať, že vzorka prvej namodelovanej sústavy má interval tavenia od 1360 do 1420 °C

ZÁVER

Porovnaním výsledkov merania teplôt vzorky namodelovanej rafinačnej sústavy a sústavy s prídavkom Al_2O_3 získaných z Marshovej pece a z vysokoteplotného mikroskopu môžeme konštatovať nasledovné:

- namodelovaná rafinačná sústava bez prídavkov sa taví podľa teoretických predpokladov a na základe výsledkov z Marshovej pece pod teplotou 1400 °C (interval tavenia bol určený od 1363 do 1376 °C),
- stanovená hodnota teploty tečenia, ktorú udáva výrobca pre REACTOL 400/2 je do 1430 °C a pre vzorku nami namodelovanej sústavy bola teplota tečenia určená na 1376 °C (výsledky z Marshovej pece),
- pri vysokoteplotnom mikroskope je interval tavenia čistej vzorky namodelovanej sústavy od 1360 do 1420 °C,
- na základe porovnania výsledkov merania teplôt namodelovanej rafinačnej sústavy obidvoma experimentálnymi metodikami je možné konštatovať, že stanovený interval tavenia pomocou vysokoteplotného mikroskopu je väčší o 46 °C, pričom interval tavenia určený pomocou Marshovej pece je len vizuálne stanovený, ale leží v intervale tavenia zisteného pomocou vysokoteplotného mikroskopu,
- vplyv prídavku 15 % Al_2O_3 spôsobil zníženie teploty tavenia namodelovanej sústavy o 33,5 °C a zníženie teploty tečenia o 27 °C.

LITERATÚRA

- [1] DUDEK, R., DOBROVSKÝ, L., DOBROVSKÁ, J.: Interpretation of Inorganic Melts Surface Properties on The Basis of Chemical Status and Structural Relations. In: *International Journal of Materials Research (formerly Z. Metallkd.)*. 2008, vol. 99, no. 12, p. 1369-1374 ISSN 1862-5282
- [2] RYBÁR, P. – LAZÁR, T. – HAMRÁK, H. – a kol. 2004. *Štúdium problematiky tavenia nerastných surovín v extrémnych podmienkach*. 1. vyd. Košice: Edičné stredisko/AMS, F BERG, TU v Košiciach, 2004. 240 s. ISBN 80-8073-085-7
- [3] MYSLIVEC, T. 1971. *Fyzikálne chemické základy ocelárství*. 2. vyd. Praha: SNTL, 1971. 448 s. ISBN 04-402-71

OPTIMALIZÁCIA PRIAMEJ AES METÓDY

OPTIMIZATION OF THE DIRECT AES METHOD

*Miroslava Hámborská, Silvia Ružičková, Vladislava Boková, Soňa Košová
Katedra Chémie, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach,
Letná 9, Košice 04200*

ABSTRACT

Presented work is focused on optimization of non-standard solid sampling spectrometric technique, which combines the advantages of a controlled arc discharge of direct current (DCA) with the advantages of high-sensitivity CID detector, echelle optical system and sophisticated software. Such spectrometer instrumentation (AtomComp 2000) was originally used for analysis of ceramic powders and therefore for the purposes of environmental analysis is necessary to perform its optimization.

ÚVOD

Práca je zameraná na štúdium experimentálnych podmienok (ochranná atmosféra Ar, spektrochemické prídavky AgCl, Li₂CO₃) atómovej emisnej spektrometrie s budením v riadenom oblúkovom výboji (DCA-OES) a zistenie ich vplyvu na proces vyparovania [1] a analytickú kalibráciu [2] zvolených rizikových prvkov – Cd, Cr, Ni, Pb. Experimenty boli zrealizované na modelových vzorkách a na reálnych vzorkách pôd. Vyparovanie bolo sledované z hľadiska dosiahnutých netto intenzít vybraných prvkov, RSD hodnôt a vypočítaných hodnôt polčasov ($t_{50\%}$) a časov totálneho vyparenia ($t_{100\%}$). Výsledky kalibrácie boli vyhodnocované metódou najmenších štvorcov použitím štatistického programu Q.C. Expert 2.5TM [3]. Stanovené boli validačné charakteristiky ako absolútny člen (vyjadrujúci vplyv matrixu), citlivosť, hranica dôkazu (3s-kritérium), štandardná odchýlka a koeficient determinácie (vyjadrujúci mieru relevantnosti vstupných údajov).

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na optimalizáciu danej metódy bol použitý spektrometer ATOMCOMP 2000 (Thermo Jarrell-Ash, USA) so zabudovaným riadeným oblúkovým výbojom jednosmerného prúdu, echelle optickým systémom a CID detektorom. Experimentálne podmienky pre vyparovanie a kalibráciu sú uvedené v tabuľke 1. Na štúdium vyparovania boli použité modelové a reálne vzorky pôd [1] a na štúdium kalibrácie modelové vzorky [2]. Pôdy boli odobraté zo 4 odberových miest z oblasti priemyselného závodu U.S. Steel Košice – Gomboš (P1), Sokoľany/Bočiar (P2), Veľká Ida (P4) a okolie U.S. Steelu (P5). Pôdne a modelové vzorky boli po úprave zmiešané s čistým grafitovým práškom, pre zvýšenie ich vodivosti.

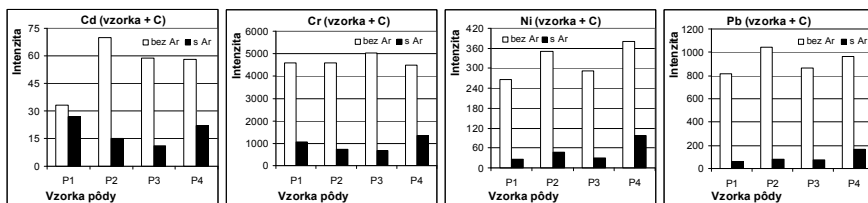
Tab. 1 Experimentálne podmienky

Budiaci a vyparovací zdroj	Kalibrácia		Vyparovanie
	1. fáza: 6 s – 6 A		6 s – 6 A
	2. fáza: 19 s – 18 A		19 s – 18 A
	3. fáza: 45 s – 12 A		35 s – 12 A
Softvér	ThermoSpec		
Nosná elektróda	SE 232, Elektrokarbon Topoľčany		
Protielektroda	SU 104, Elektrokarbon Topoľčany		
Medzielektrodová vzdialenosť	4 mm		
Návažok	8 mg		
Čas expozície	Kalibrácia: 70 s	Vyparovanie: 60 s / 5 s	
Čas integrácie - vyparovanie	5 – 45 s / 5 – 55 s		

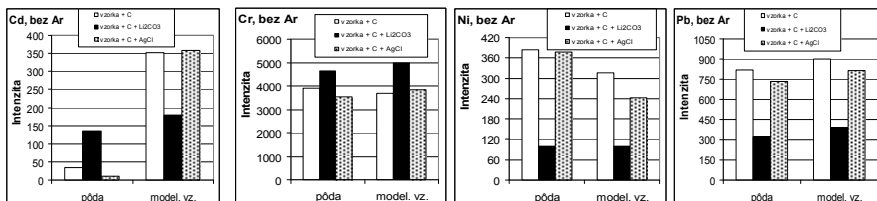
VÝSLEDKY A DISKUSIA

A. PROCES VYPAROVANIA

Pre zhodnotenie priebehu vyparovania boli merania uskutočnené bez použitia a s použitím Ar, bez prídavku a so spektrochemickými prídavkami (AgCl, Li_2CO_3). Vplyv Ar atmosféry na hodnoty intenzít jednotlivých analytov je zobrazený na obrázku 1. Z grafov jednoznačne vyplýva nevhodnosť jeho použitia – dosiahnuté nižšie intenzity sledovaných analytov. Vplyv spektrochemických prídavkov na vyparovanie je zobrazený na obrázku 2.

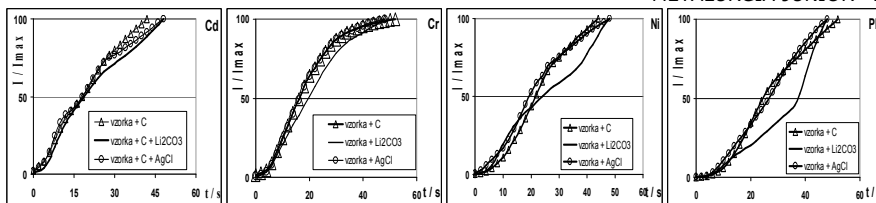


Obr. 1 Vplyv Ar na vyparovanie analytov



Obr. 2 Vplyv prídavkov na vyparovanie analytov

Z vyparovacích kriviek (Obr.3) a zo získaných hodnôt polčasov vyparovania, ktoré hovoria o kinetike vyparovania a časov totálneho vyparenia, ktoré sú podmienkou dobrej dôkazuschopnosti (Tab. 2) vyplýva nevhodnosť použitia prídavku Li_2CO_3 .



Obr. 3 Priebeh vyparovania sledovaných analytov vo vzorke P2

Tab. 2 Hodnoty polčasov a časov totálneho vyparenia analytov v P2

Prvok	vzorka + C		vzorka + C + Li ₂ CO ₃		vzorka + C + AgCl	
	t _{50%}	t _{100%}	t _{50%}	t _{100%}	t _{50%}	t _{100%}
Cd	18,21	42,56	18,50	47,50	18,00	47,25
Cr	16,41	52,31	19,50	47,50	16,00	47,25
Ni	22,05	44,36	24,00	47,50	23,00	51,50
Pb	24,87	52,31	37,00	47,50	26,50	47,25

B. ANALYTICKÁ KALIBRÁCIA

Na základe výsledkov získaných pri sledovaní vyparovacieho procesu jednotlivých analytov, sa pri štúdiu analytickej kalibrácie sledoval vplyv len spektrochemického prídavku AgCl na modelových vzorkách. Pre každú kalibrujúcu koncentráciu bolo realizovaných 5 opakovaných meraní. Hodnotiace parametre analytickej kalibrácie sumarizuje tabuľka 3. Priebeh kalibračných kriviek sú znázornené na obrázku 4.

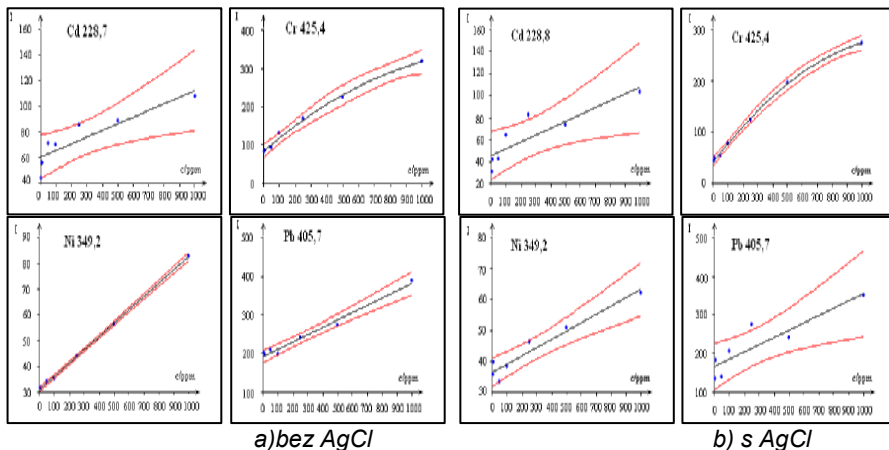
Tab. 3 Parametre analytickej kalibrácie

Bez prídavku AgCl				
Prvok	Cd	Cr	Ni	Pb
Vlnová dĺžka λ / nm	228,8	425,4	349,2	405,7
Počet kalibrujúcich koncentrácií N	7	7	7	7
Absolútny člen $A_{(x)}$	60,54	83,87	31,01	192,94
Štandardná odchýlka s_A	5,17	4,98	0,26	4,94
Citlivosť $B_{(x)}$	519,4	-	516,5	1881
Hranica dôkazu c_L / ppm	0,033	0,005	0,002	0,009
Korelačný koeficient r	0,890	0,997	0,999	0,991
Koeficient determinácie $R = r^2 \cdot 100$	79,21	99,40	99,94	98,21
S prídavkom AgCl				
Prvok	Cd	Cr	Ni	Pb
Vlnová dĺžka λ / nm	228,8	425,4	349,2	405,7
Počet kalibrujúcich koncentrácií N	7	7	7	7
Absolútny člen $A_{(x)}$	45,47	42,01	36,46	167,1
Štandardná odchýlka s_A	6,71	2,37	1,42	18,24
Citlivosť $B_{(x)}$	618,0	-	267,5	1879
Hranica dôkazu c_L / ppm	0,036	0,002	0,018	0,032
Korelačný koeficient r	0,873	0,999	0,965	0,895
Koeficient determinácie $R = r^2 \cdot 100$	76,21	99,84	93,12	80,10

- pri kvadratickom modeli kalibrácie citlivosť neuvedená

Z uvedených výsledkov je zrejmé, že z hľadiska:

- hodnôt absolútneho člena – pri meraní s AgCl bol zaznamenaný menší vplyv matrixu (okrem Ni),
- presnosti – prídavok AgCl sa neosvedčil, spôsobil nárast hodnôt štandardnej odchýlky a rozšírenie pásiem dôvery (okrem Cr),
- citlivosti – vplyv AgCl je možné považovať za prvko špecifický,
- hranice dôkazu – dosiahnuté hodnoty boli nižšie pri použití AgCl (okrem Cr),
- korelačného koeficientu – pri použití AgCl boli dosiahnuté vyššie hodnoty (okrem Cr).



Obr. 4 Kalibračné závislosti sledovaných analytov

ZÁVER

Štúdium procesu vyparovania analytov Cd, Cr, Ni a Pb preukázal jednoznačne nevhodnosť použitia ochrannej atmosféry Ar, čas vyparovania 60 s za vhodne zvolený. Použitie prídavku AgCl pri analytickej kalibrácii vo väčšine prípadov malo za následok zhoršenie parametrov kalibračnej priamky. Toto zistenie dáva priestor pre ďalšie štúdium kalibračných možností danej metódy s týmto prídavkom ale aj s inými spektrochemickými prídavkami za súčasnej aplikácie rôznych kalibračných modelov (mono – a mnohoštandardová kalibrácia).

Pod'akovanie: Práca bola finančne podporovaná grantovými projektmi VEGA 1/0685/11 a 1/0236/11.

LITERATÚRA

- [1] REVŤÁKOVÁ M, BOKOVÁ V, RUŽIČKOVÁ S.: Hľadanie vhodných experimentálnych podmienok pre analýzu vzoriek životného prostredia metódou DCA-OES: I. Štúdium vyparovania. In Sborník 14. československé spektroskopické konferencie, Univerzita Pardubice, Pardubice, 2010
- [2] REVŤÁKOVÁ M, BOKOVÁ V, RUŽIČKOVÁ S.: Hľadanie vhodných experimentálnych podmienok pre analýzu vzoriek životného prostredia metódou DCA-OES: II. Kalibrácia. In Využitie experimentálnych metód pri ochrane a podpore zdravia obyvateľstva, RÚVZ, Košice, 2010, s. 288-293
- [3] KUPKA K.: QC. Expert 2.5TM – Statistical software, TriloByte, Pardubice, 2002

STANOVENIE ŤAŽKÝCH KOVOV POMOCOU GRAFITOVEJ ELEKTRÓDY MODIFIKOVANEJ UHLÍKOVÝMI NANORÚRKAMI

DETERMINATION OF HEAVY METALS WITH CARBON NANOTUBES MODIFIED GRAPHITE ELECTRODE

Zuzana Kováčová

*Katedra chémie, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach,
Letná 9, Košice*

ABSTRACT

This short review is focused on modification of graphite electrodes with carbon nanotubes for the determination of heavy metals. Prepared CNT-modified electrode is stable and offers more sensitive determination of mercury and higher current response than unmodified electrode.

ÚVOD

Záujem o modifikáciu elektród uhlíkovými nanorúrkami (CNT) v posledných rokoch výrazne vzrástol. CNT sú predmetom výskumu v oblasti chémie, fyziky, materiálov vďaka ich štruktúre, mechanickým, elektronickým a chemickým vlastnostiam. CNT modifikované elektródy využívané na analytické snímanie ponúkajú nízke detekčné limity, zvýšenú citlivosť, redukované prepätie a odolnosť voči povrchovému znečisteniu [1].

TEORETICKÁ ČASŤ

Modifikácia elektród nanorúrkami spočíva v nanosení vrstvy CNT na povrch elektródy alebo ich zakomponovaní priamo do elektródy už pri jej výrobe (pastové elektródy). Najjednoduchší spôsob je pokrytie povrchu elektródy CNT suspenziou [2]. Aj tu sa však vyskytujú problémy, pretože CNT sa vyskytujú ako zamotané laná a sú nerozpustné vo väčšine rozpúšťadiel, čo bráni vytvoreniu stabilného filmu na povrchu elektródy a vedie k olupovaniu [3]. Je opísaných mnoho postupov prípravy elektródy a CNT suspenzie. Peng a kol. použili elektródu zo sklovitého uhlíka (GCE), ktorú najprv vyleštili 1 μm a 50 nm Al_2O_3 pastou, potom nasledovalo čistenie ultrazvukom v deionizovanej vode v trvaní 5 min. CNT (95% čistota, priemer 8 nm) boli vyčistené a aktivované refluxovaním v 4M HNO_3 48 h pri 150 °C. Táto zmes bola potom prefiltrovaná cez nylonovú membránu a vysušená v peci 16 h pri 105 °C. Potom bolo 10 mg CNT pridaných do 10 ml etanolu a aby sa získal stabilný homogénny roztok, pôsobili naň 10 min ultrazvukom. Na pripravenú elektródu naniesli 6 μl tejto suspenzie a nechali uschnúť voľne na vzduchu. Na takto získanej elektróde sa nachádzalo 84,5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ viacstenných CNT (MWCNT) [4].

Rezaei a Zare vyleštili GCE 0,05 μg korundovou pastou na leštiacej handričke, ponorili do etanolu resp. vody a vystavili ultrazvuku. 0,1 mg CNT pridal do 5 ml HNO_3 a na túto zmes pôsobili 3 h ultrazvukom, aby tak získali relatívne stabilnú suspenziu. Pripravenú elektródu pokryli 300 μl tejto suspenzie a nechali uschnúť

v peci pri 50 °C kvôli odstráneniu kyseliny. Modifikovaná elektróda bola oplachovaná vodou až pokiaľ nebola kyselina úplne odstránená. Elektróda sa udržiava v 50% roztoku etanolu a vody a môže sa používať 3 mesiace a viac ako 1000 voltampérometrických cyklov [1]. Na uhlíkových elektródach modifikovaných CNT boli úspešne stanovené rôzne ťažké kovy (Pb, Cd, Hg), biomolekuly (inzulín, glukóza), alkaloidy (kofeín, kapsaicinoidy) [5].

EXPERIMENTÁLNE PODMIENKY

V praktickej časti boli porovnávané prúdové odozvy získané z cyklickej voltampérometrie pre ortuť sledovanú na nemodifikovanej parafinom impregnovanej uhlíkovej elektróde (PIGE) a uhlíkovými nanorúrkami modifikovanej PIGE (CNT/PIGE). Pracovalo sa v trojelektrodovom zapojení: PIGE (priemer 6

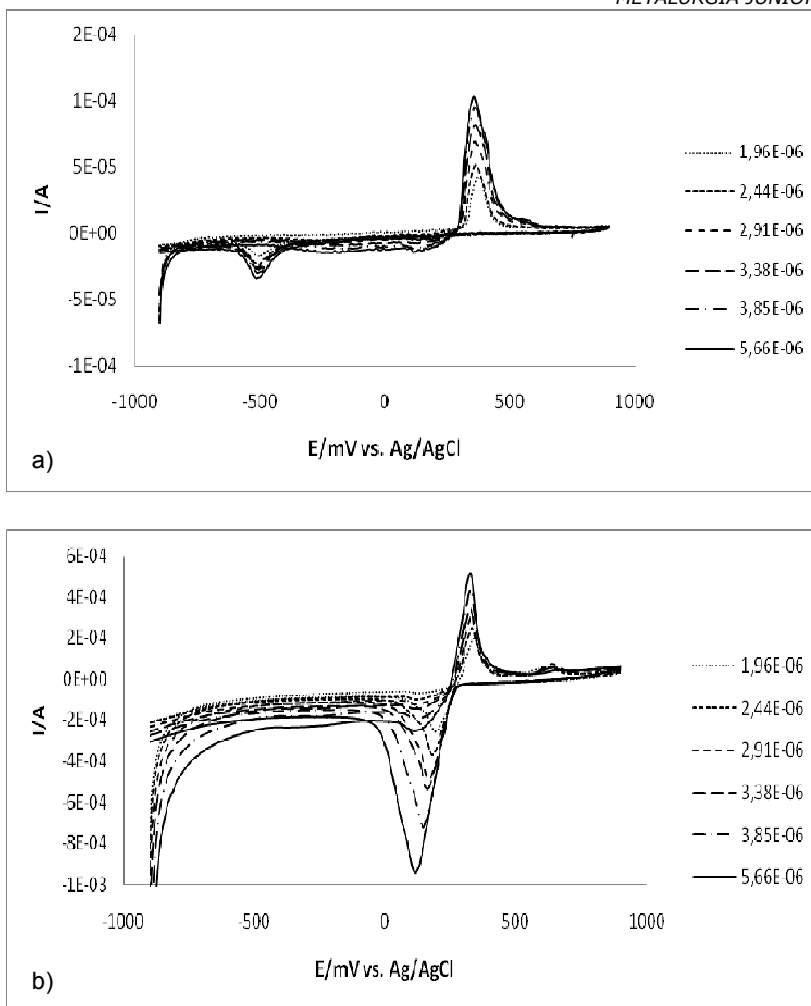


Obr. 1 Zapojenie elektród

mm), referenčná chloridostrieborná a pomocná platínová elektróda (Obr. 1) a bol použitý tlmivý octanový roztok (pH 5). PIGE bola vybrúsená na brúsnom, filtračnom papieri a nakoniec vyleštená na jemnom papieri. Kvôli dôkladnému odstráneniu nečistôt boli elektródy pred každým meraním čistené 10 min v kyseline dusičnej za prebublávania dusíkom. Týmto spôsobom bol tiež odstraňovaný kyslík z tlmivého roztoku. Pri experimente boli použité MWCNT (ALDRICH, vonkajší priemer 40-60 nm, vnútorný priemer 5-10 nm, dĺžka 0,5-500 µm, čistota 95+%), ktoré boli vyčistené refluxovaním v koncentrovanej kyseline dusičnej po dobu 6 h, oplachované destilovanou vodou a vysušené. Na modifikáciu elektródy bolo 10 mg MWCNT pridaných do 10 ml HNO₃ (65%) a táto zmes bola vystavená ultrazvuku na dobu 20 min, čím sa získala relatívne stabilná a homogénna suspenzia. 100 µl tejto suspenzie bolo nanosených na povrch pripravenej PIGE, ktorá sa následne nechala vysušiť v peci pri 50 °C. Po vybratí bola opláchnutá destilovanou vodou, avšak kyslé pH nevykazovala, nebolo potrebné ju ďalej oplachovať. Bol používaný zásobný roztok ortuti HgCl₂ s koncentráciou $1.10 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$.

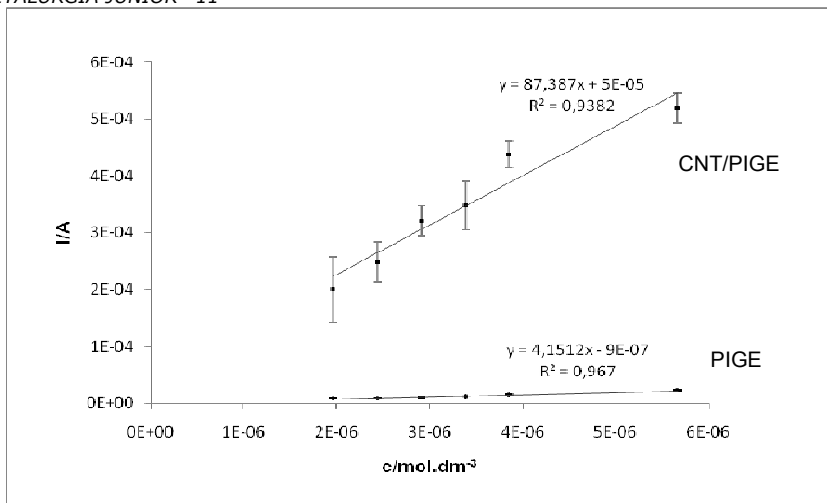
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na obrázkoch (Obr. 2a, b) sú cyklické voltampérogramy rôznych koncentrácií ortuti (od $1,96 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$ do $5,66 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$) v katodicko - anodickom smere na nemodifikovanej (Obr. 2a) a CNT modifikovanej PIGE (Obr. 2b). Záznamy začínajú pri potenciáli -900 mV. Pri použití nemodifikovanej PIGE bol pozorovaný anodický pík oxidácie Hg pri potenciáli 365 mV, pri použití CNT/PIGE to bolo už pri 335 mV. Anodické píky pri CNT/PIGE sú až 5x vyššie ako pri nemodifikovanej PIGE. Na katodickej strane môžeme pozorovať pík katodickej redukcie Hg²⁺. Pri použití nemodifikovanej PIGE ho pozorujeme až pri potenciáli -500 mV, zatiaľ čo s CNT/PIGE ho pozorujeme oveľa skôr. Každým prídavkom ortuti sa posúva jeho maximum zo 190 na 115 mV a je v priemere 20x väčší ako pri nemodifikovanej PIGE.



Obr. 2 Cyklické voltampérogramy Hg^{2+} , štart $E = -900 \text{ mV}$, $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$
na a) nemodifikovanej PIGE a na b) CNT modifikovanej PIGE

Kalibračná závislosť ortuti (Obr. 3) je v rozmedzí koncentrácií $1,96 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ až $5,66 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a bola získaná metódou prídavku štandardu, pričom sa zo zásobného roztoku Hg^{2+} pipetovalo po $50 \mu\text{l}$. Body kalibračnej závislosti sú priemerom 3 opakovaných meraní. Ako je možné vidieť z obrázku 3, rozptyl meraní je pomerne veľký, čomu by sa dalo predísť väčším počtom opakovaní. Zo strmosti kalibračných závislostí vyplýva, že modifikovaná elektróda sa vyznačuje oveľa väčšou citlivosťou ako nemodifikovaná.



Obr. 3 Kalibračná závislosť Hg^{2+} na PIGE a CNT/PIGE

ZÁVER

Záverom môžeme konštatovať len to, čo je zjavné z už popísaného a síce, že modifikácia povrchu tuhých elektród uhlíkovými nanorúrkami výrazne zlepšuje ich elektrochemické vlastnosti. Samozrejme, že je tu priestor na zlepšovanie, ale ako vidieť na príklade sledovania ortuti, CNT modifikované elektródy môžu mať významnú úlohu pri elektrochemickej analýze prvkov.

PodĎakovanie:

Tento príspevok vznikol s finančnou podporou projektu VEGA 1/0236/11.

LITERATÚRA

- [1] REZAEI B, ZARE S.Z.M.: Modified glassy carbon electrode with multiwall carbon nanotubes as a voltammetric sensor for determination of nescapine in biological and pharmaceutical samples. In *Sensors and Actuators B*, Vol. 134, 2008, p. 292-299.
- [2] VASHIST S.K, ZHEND D., AL-RUBEAN K., LUONG J., SHEU, F.-S.: Advances in carbon nanotube based electrochemical sensors for bioanalytical applications. In *Biotechnology Advances*, Vol. 29, 2011, p. 169–188.
- [3] HU Ch., HU Sh.: Carbon Nanotube-Based Electrochemical Sensors: Principles and Applications in Biomedical Systems. In *Journal of Sensors*, Hindawi Publishing Corporation, Vol. 2009, Article ID 187615.
- [4] PENG L., YOU S.-J., WANG J.-Y.: Carbon nanotubes as electrode modifier promoting direct electron transfer from *Shewanella oneidensis*. In *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 25, 2010, p. 1248–1251.
- [5] KOVÁČOVÁ Z.: Vývoj nových elektrochemických senzorov na báze uhlíkových nanorúrok pre stanovenie ťažkých kovov, Rigorózna práca, Košice, 2011, s. 21-30.

EXTRAKCIA NA TUHÚ FÁZU – PREKONCENTRAČNÁ METÓDA VO FRAKČIONAČNEJ ANALÝZE PÔDNYCH VZORIEK

SOLID PHASE EXTRACTION – PRECONCENTRATION METHOD IN THE FRACTIONATION ANALYSIS OF SOIL SAMPLES

Eva Kucanová

*Katedra chémie, Hutnícka fakulta, Technická Univerzita v Košiciach,
Letná 9, Košice*

ABSTRACT

The main aim of this paper is to study possibility of the solid phase extraction (SPE) using as preconcentration method of trace element contents from solutions. For this purpose was realised the SPE preconcentration of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn contents from modelling solution of distilled water, acetic acid and from real fractionation extract of the soil samples.

ÚVOD

Znečistenie pôd ťažkými kovmi je čoraz naliehavejším problémom všetkých krajín priemyselného sveta. Olovo, zinok, kadmium a v menšej miere meď a arzén sú typickými polutantmi pochádzajúcimi z hutníckej výroby a znečisťujúcimi jeho okolie [1]. Obsahy ťažkých kovov pod hranicou dôkazu (stanoviteľnosti) inštrumentálnych technik a vyššie koncentrácie sprievodných iónov v reálnych (environmentálnych) vzorkách sú dva dôležité problémy environmentálnej analýzy. Kvôli týmto obmedzeniam, je pre monitorovanie stopových obsahov rizikových prvkov v životnom prostredí metódami atómovej absorpčnej a emisnej spektrometria, potrebná efektívna úprava vzorky, tzv. nakoncentrovanie analytu [2]. Vo frakcionačnej analýze zaoberajúcej sa sledovaním pohyblivosti prvkov v životnom prostredí je na izoláciu tzv. „mobilizovateľnej“ frakcie prvkov veľmi často používaná jednokroková extrakcia kyselinou octovou. Z chemického hľadiska táto kyselina umožňuje izolovať vodorozpusťné, ionovymeniteľné, uhličitanové a čiastočne aj špecificky sorbované formy napr. s Fe/Mn oxidmi [3]. Jedným z novších spôsobov úpravy vzorky, ktorý je alternatívou klasickej organickej kvapalnej extrakcie, je metóda SPE (solid phase extraction). Pri tejto metóde sa analyt sorbuje na tuhú fázu z fázy kvapalnej. Interakcie analytu s tuhú fázou musia byť silnejšie než s fázou kvapalnou, v ktorej je analyt rozpustený. Extrakcia tuhú fázou zahŕňa tieto kroky: zmáčanie SPE kolónky, aplikácia vzorky na SPE kolónku a nakoniec vymývanie analytov z SPE kolónky [4].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

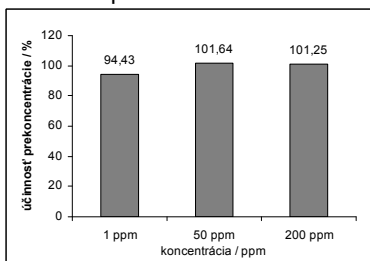
Prístroje, zariadenia a chemikálie

Stanovenie obsahov vybraných rizikových prvkov (Pb, Cu, Ni, Cd a Zn) v extraktoch bolo realizované na atómovom absorpčnom spektrometri s plameňovou

atomizáciou PERKIN ELMER 3030. Na SPE prekoncentráciu sme ako tuhú fázu použili ióno-výmenný sorbert STRATA, SCX od firmy Phenomenex. Na prípravu modelových roztokov sme ako prostredie extrakčného činidla vo frakcionačnej analýze) a dusičnanové štandardy príslušných prvkov. Na zmáčanie a predúpravu SPE kolónky sme použili: 4 mol dm^{-3} HNO_3 , destilovanú vodu a destilovanú vodu (pH ~ 4,7, upravené 0,1 mol dm^{-3} HNO_3) a na elúciu: 6 mol dm^{-3} a 8 mol dm^{-3} HNO_3 . Všetky laboratórne nádoby boli prepláchnuté 4 mol dm^{-3} HNO_3 , extrakčným činidlom a destilovanou vodou.

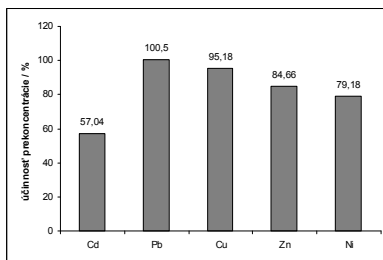
Výsledky a diskusia

Na experimenty sme použili vzorku pôdy odobratú z okolia hutníckeho závodu Košice (obec Sokofany), ktorú sme upravili a spracovali sušením, kvartáciou, drcením a preosiatím cez umelohmotné sitá s otvorom 0,2 mm. V prvej etape sme sledovali vplyv rôzneho obsahu prvku (1, 50 a 200 ppm, resp. $\mu\text{g cm}^{-3}$) vo vodnom modelovom roztoku na účinnosť prekoncentrácie pri použití 6 mol dm^{-3} HNO_3 na elúciu. Zistené účinnosti pre olovo sú znázornené na obrázku 1.



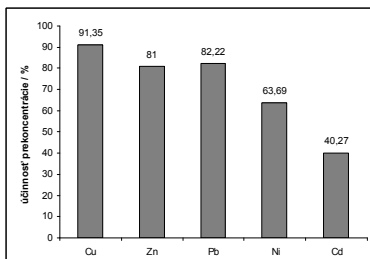
Obr. 1. Vplyv obsahu Pb vo vodných modelových roztokoch na účinnosť prekoncentrácie.

Ako je z obrázku vidieť, množstvo olova v roztoku nemá vplyv na účinnosť prekoncentrácie, ktorá sa približne rovná 100 %. Účinnosti prekoncentrácie ostatných prvkov sa pohybovali v rozmedzí od cca 88 % do cca 102 %. Ďalej sme sa sledovali vplyv vyššieho obsahu sprievodných prvkov 100 ppm Cu, 100 ppm Zn, 100 ppm Ni a 100 ppm Cd na nízky obsah olova 0,1 ppm vo vodnom modelovom roztoku. Zistené účinnosti prekoncentrácie sú znázornené na obrázku 2.



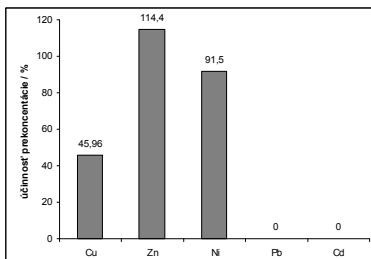
Obr. 2. Vplyv vyššieho obsahu sprievodných prvkov na účinnosť prekoncentrácie nízkeho obsahu Pb vo vodnom modelovom roztoku

Zistili sme, že vyššie obsahy sprievodných prvkov nemajú vplyv na účinnosť prekoncentrácie nízkeho obsahu Pb, ktorá aj v tomto prípade bola cca 100 %-ná. Účinnosti prekoncentrácie ostatných prvkov však boli nižšie a klesali v poradí: Cu, Zn, Ni, Cd. Na ďalšie experimenty sme si pripravili modelový roztok o koncentrácii 0,05 ppm Cd, 100 ppm Cu, 100 ppm Zn, 100 ppm Ni a 100 ppm Pb v prostredí kyseliny octovej a sledovali vplyv Pb a ostatných sprievodných prvkov na nízky obsah Cd, ktorého stanovenie v environmentálnych vzorkách metódou FAAS je vďaka veľmi nízkemu obsahu problematické. Ako elučné činidlo sme už použili $8 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$. Z grafickej závislosti na obr. 3 vyplýva, že vyššie obsahy Pb, Cu, Zn a Ni majú vplyv na účinnosť prekoncentrácie nízkeho obsahu Cd = cca 40 %. Účinnosť prekoncentrácie prvkov Cu, Zn a Pb sa pohybovala v rozmedzí od 81 % do 92 %. Účinnosť Ni bola len 64 %-ná, čo mohlo byť spôsobené chybou merania (vysoké hodnoty RSD).



Obr. 3 Vplyv vyššieho obsahu sprievodných prvkov na účinnosť prekoncentrácie nízkeho obsahu Cd v modelových roztokoch CH_3COOH

Nakoniec sme sa venovali reálnej vzorke pôdy. Stanovením mineralogického zloženia sa zistilo, že táto pôda obsahuje rôzne druhy kremičitanov a hliníto-kremičitanov, prítomnosť uhličitánov a minerálnych foriem oxidov vo vzorke potvrdená nebola. Obsah amorfného materiálu, ktorý tvoril cca 15 %, však mohol zodpovedať prítomnosti amorfných oxidov alebo organického materiálu [5]. Z výsledkov frakčionáčnej analýzy realizovanej jednorazovou extrakciou $0,43 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COOH}$ sme zistili, že v extrakte bol metódou FAAS detegovateľný len obsah Zn a obsah ostatných prvkov bol pod hranicou dôkazu. Na overenie, či sa naozaj jedná o nedetegovateľné obsahy sme využili SPE prekoncentráciu. Ako elučné činidlo $8 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$. Pomer hmotnosti vzorky k objemu extrakčného činidla bol $1 \text{ g} / 40 \text{ cm}^3$. Účinnosti prekoncentrácie jednotlivých prvkov sú znázornené na obr. 4.



Obr. 4 Účinnosti prekoncentrácie prvkov z CH_3COOH -extraktu reálnej vzorky pôdy

Ako z grafu vyplýva účinnosť prekoncentrácie Zn bola vyššie 100 % avšak jeho obsah bol aj v extraktach po frakcionácii metódou FAAS detegovateľný. Účinnosť prekoncentrácie Ni bola vyššie 90 % a Cu cca 46 %. Prítomnosť týchto prvkov vo frakcii mobilizovateľnej kyselinou octovou však potvrdiť nemôžeme, nakoľko obsahy prvkov v eluáte po prekoncentracii boli stále pod hranicou dôkazu FAAS a vykazovali vysoké hodnoty RSD (38 % pre Ni, 28 % pre Cu). Prekoncentrácia Pb a Cd z extraktu nebola úspešná a preto môžeme skonštatovať, že v danej frakcii sa tieto prvky nenachádzajú.

ZÁVER

Na základe výsledkov dosiahnutých pri použití modelových roztokov je možné skonštatovať, že metóda SPE je vhodná na prekoncentráciu obsahov Cu, Pb a Zn z vodného prostredia ako aj z prostredia kyseliny octovej. Najnižšia účinnosť prekoncentrácie bola zistená pre Cd, ktorého prekoncentračnú schopnosť výrazne ovplyvňuje prítomnosť sprievodných prvkov. Výsledky získané pre Ni je možné brať iba ako orientačné nakoľko merania obsahov Ni v eluátoch vykazovali vysoké hodnoty RSD.

Po aplikácii SPE na reálnu vzorku CH_3COOH -extraktu pôdy sme sledovali nakoncentrovanie prvkov len v prípade Cu a Ni avšak stanovenie obsahov týchto prvkov v eluátoch je sprevádzané vysokými hodnotami RSD. Prvky Cd a Pb sa nám nepodarilo nakoncentrovať, čo môže byť spôsobené tým, že tieto prvky sa v pôde nenachádzajú vo frakcii extrahovateľnej do kyseliny octovej.

PodĎakovanie:

Práca bola finančne podporovaná grantovými projektmi VEGA 1/0685/11 a 1/0236/11.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] JANOŠ P., VÁVROVÁ J., HERZEGOVÁ L., PILAŘOVÁ V., Effects of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil: A sequential extraction study. In: Geoderma 159, 2010, 335-341
- [2] GHAEDI M., KARAMI B., EHSANI SH., MARAHEL F., SOYLAK M., Preconcentration–separation of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} in real samples by solid phase extraction of a calix[4] resorcinarene modified Amberlite XAD-16 resin. In: Journal of hazardous materials 172, 2009, 802-808
- [3] RAO C. R. M., SAHUQUILLO A., LOPEZ SANCHEZ J.F.: A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. In: Water Air Soil Pollut 189, 2008, 291-333
- [4] MICHALOVIČOVÁ Z., Metódy úpravy vzoriek a analýza pyrethroidov v komplexných matriciach, Bakalárska práca, dostupné na internete: http://vili.uniba.sk:8880/ddp/dostupne/2006_PR_michalovicova_zuzana.pdf [cit. 2010-03-22]
- [5] KUCANOVÁ E., REMETEIOVÁ D., RUSNÁK R., FIÓOVÁ B., DIRNER V., Porovnanie viacerých extrakčných postupov na izoláciu rôzne pohyblivých foriem prvkov v pôdach. In: zborník príspevkov II. Vedeckej konferencie: Využitie experimentálnych metód pri ochrane a podpore zdravia obyvateľstva, Košice, 2010, 103-108

VYUŽITIE ULTRAZVUKOVEJ EXTRAKCIE VO FRAKČIONAČNEJ ANALÝZE SEDIMENTOV

UTILIZATION OF THE ULTRASOUND EXTRACTION IN THE FRACTIONATION ANALYSIS OF THE SEDIMENTS

Beáta Kuciková

Katedra chémie, Hutnícka fakulta, Technická univerzita
v Košiciach, Letná 9, Košice

ABSTRACT

The main aim of this paper is to study the analytical methods suitable for assessment of the contamination the environment by risk elements or elements mobility and biological activity, respectively. The method of analytical chemistry suitable for these purposes is the fractionation analysis, which uses extractions for isolation of different mobile element fractions. The ultrasound-assisted extraction is the alternative isolation method. We optimized the conditions of ultrasound extraction with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and acetic acid: the power of the ultrasound generator and the extraction time.

ÚVOD

Kvalita životného prostredia sa kontinuálne zhoršuje vplyvom akumulácie rizikových prvkov (environmentálnych polutantov) vo všetkých zložkách životného prostredia [1]. Jednou z najzávažnejších skupín rizikových prvkov sú *ťažké kovy*, ktoré patria medzi nedegradovateľné kontaminanty, vyznačujú sa rozdielnym zdrojom pôvodu, vlastnosťami ako aj pôsobením na živé organizmy [2]. Metódou umožňujúcou kontrolu kolobehu rizikových prvkov v životnom prostredí je frakcionačná analýza s využitím extrakcie na izoláciu rozdielne pohyblivých prvkových frakcií [3]. Na izoláciu „mobilizovateľných“ frakcií prvkov sú najčastejšie používané 0,05 mol dm⁻³ EDTA a 0,43 mol dm⁻³ CH₃COOH, ktorých použitie závisí od typu vzorky. Konvenčná extrakcia vzoriek vo frakcionačnej analýze podľa normovaných postupov sa uskutočňuje vytrepávaním vzorky a extrakčného činidla v polyetylénovej extrakčnej nádobe na mechanickej trepačke, pričom doba extrakcie sa pohybuje od 1 hodiny (EDTA) až po 16 hodín (CH₃COOH). Využitie ultrazvuku na homogenizáciu vzorky má v posledných rokoch stúpajúcu tendenciu [4]. Na tieto účely sa najčastejšie používajú *ultrazvukový kúpeľ* alebo *ultrazvuková sonda*. Sondy na rozdiel od ultrazvukových kúpeľov prinášajú so sebou výhodu, že svojou energiou pôsobia lokálne na väzbové miesta vzorky, čo je viac efektívne. Ultrazvuková extrakcia je v súčasnosti považovaná za alternatívnu metódu k bežným časovo náročným mokrým extrakčným postupom, počas ktorých neraz dochádza ku kontaminácii vzorky.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Pristroje a zariadenia

Na extrakciu ultrazvukom bol použitý ultrazvukový dezintegrátor vybavený titánovou

sondou s maximálnou využiteľnou silou ultrazvukového generátora 500 W. Na stanovenie obsahov vybraných rizikových prvkov (Cu, Pb, Zn, Ni) v extraktoch bola použitá metóda atómovej absorpčnej spektrometrie s plameňovou atomizáciou na prístroji PERKIN ELMER 3030.

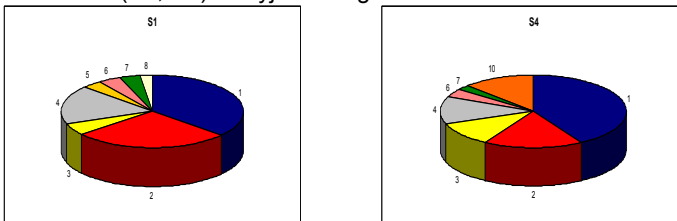
Na stanovenie fázového zloženia bola použitá metóda röntgenovej fázovej difrakčnej analýzy - RDFA (prístroj: difraktometer URD-6 (Rich. Seifert – FPM, SRN, realizácia: VŠB Ostrava). Celkové obsahy organického a anorganického uhlíka boli stanovené elementárnou analýzou (prístroj: Analytic Jena - multi N/C 3100, realizácia: centrum nanotechnológií, VŠB Ostrava).

Chemikálie

Na izoláciu obsahov rizikových prvkov (Cu, Pb, Zn, Ni) v extraktoch sme použili 0,05 mol dm⁻³ EDTA (pH = 7) a 0,43 mol dm⁻³ kyselina octová (CH₃COOH).

Výsledky a diskusia

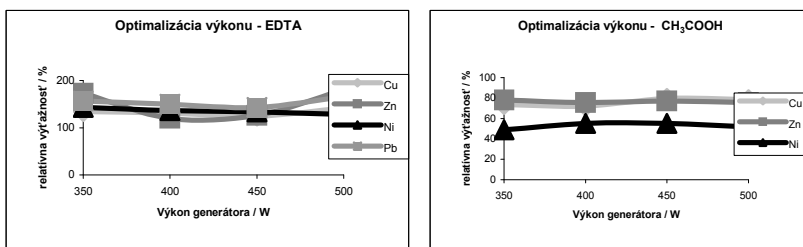
Na experimenty boli použité vzorky sedimentu, ktoré boli odoberané z vodnej nádrže Domaša a reprezentujú rôzne oblasti tejto nádrže: vzorka S1 reprezentuje sediment pri vstupe do nádrže, vzorky S2 a S3 reprezentujú stred a vzorka S4 výstup z nádrže. Vzorky boli odoberaté jadrovnicovým odberákom spúšťaným gravitačne. Dĺžka odoberatého jadra bola cca 40 cm pre vzorky S2 a S3, resp. cca 30 cm pre vzorky S1 a S4. Výsledná vzorka z každého miesta odberu bola zmiešaná zo 4 jednotlivých vzoriek. Po odbere boli vzorky vysušené a zhomogenizované mletím v achátovom mlyne. Výsledky štúdia fázového zloženia vzoriek sedimentov (S1, S4) sú vyjadrené grafickou formou na obrázku 1.



Obr. 1 Zastúpenie jednotlivých zložiek v matrice sedimentov: 1 – Kremeň, 2 – Muskovit 2M1, 3 – Plagioklas Albit, 4 – amorfné látky, 5 – Chlorit Ilb-2, 6 – Ortoklas, 7 – Vápenec, 8 – Dolomit, 9 – Anortoklas, 10 – Chloritedis

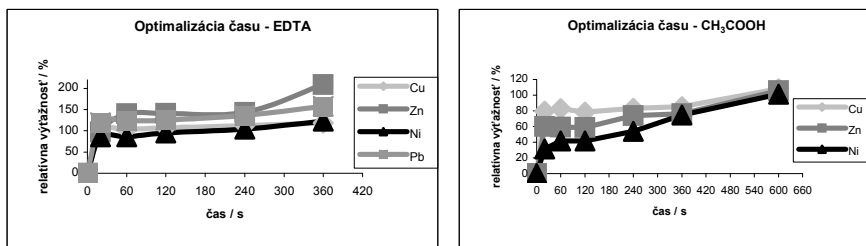
Z výsledkov vyplynulo, že vzorky sedimentov sú z mineralogického hľadiska tvorené najmä kremeňom, hlinítokremičitanmi a uhličitanmi. Okrem minerálnych foriem bol vo vzorkách nájdený aj amorfný materiál (cca 20 %), ktorý môže čiastočne zodpovedať prítomnosti organickej hmoty. Ďalšou dôležitou informáciou, ktorá potvrdzuje prítomnosť uhličitanovej a organickej hmoty je celkový obsah organického (TOC) a anorganického uhlíka (TIC), ktorý sa vo vzorkách pohyboval od 0,90 po 1,24 % pre TOC a od 0,51 po 1,20 % pre TIC. Výsledky tejto etapy štúdia sme využili pri voľbe vhodných extrakčných činidiel jednokrakovej extrakcie. Prítomnosť uhličitanových foriem a obsah TIC vo vzorke je predpokladom asociácie stopových rizikových prvkov s týmto materiálom a na izoláciu zodpovedajúcich foriem je vhodné použiť 0,43 mol dm⁻³ CH₃COOH. Celkový obsah TOC nasvedčuje prítomnosti organickej hmoty a asociácii prvkov s týmto materiálom, preto sme ako

ďalšie extrakčné činidlo zvolili $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ EDTA, ktoré umožňuje izoláciu zodpovedajúcich prvkových frakcií. Experimentálne podmienky jednokrokových konvenčných extrakcií vybranými extrakčnými činidlami boli v súlade s validovaným postupom podľa certifikovaného referenčného materiálu BCR® - 700 [5]. Priemerné obsahy prvkov v extraktoch, vypočítané z 20-tich opakovaných meraní boli základom pre výpočet relatívnej percentuálnej výťažnosti danej podielom obsahov prvkov v konvenčných extraktoch a ultrazvukových extraktoch. Optimalizácia ultrazvukovej extrakcie bola zameraná na sledovanie vplyvu výkonu ultrazvukového generátora a doby extrakcie na relatívne výťažnosti prvkov. Vzhľadom na limitované množstvo vzoriek bola optimalizácia ultrazvukovej extrakcie EDTA realizovaná na vzorke sedimentu S4 a CH_3COOH extrakcie na vzorke S1. Prvým krokom bolo zistenie optimálneho výkonu generátora pri dobe extrakcie 4 minúty. Vypočítané relatívne výťažnosti sú graficky znázornené na obrázku 2.



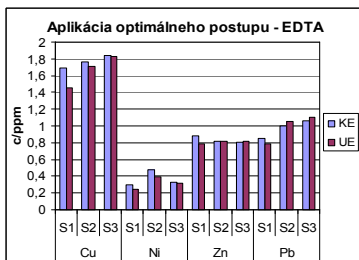
Obr. 2 Optimalizácia výkonu ultrazvukového generátora

Z uvedenej grafickej závislosti vyplýva, že výkon ultrazvukového generátora mierne vplyva na relatívnu výťažnosť prvkov. Maximálna výťažnosť pre väčšinu prvkov pri EDTA extrakcii bola dosiahnutá pri výkone 500 W a pri extrakcii CH_3COOH pri výkone 450 W. Ďalšia séria experimentov bola zameraná na optimalizáciu doby extrakcie EDTA pri výkone ultrazvuku 500 W a extrakcie CH_3COOH pri výkone ultrazvuku 450 W. Výsledky tejto etapy sú znázornené na obrázku 3.



Obr. 3 Optimalizácia času extrakcie

Z výsledkov vyplýva, že cca 100 %-ná relatívna výťažnosť bola v prípade extrakcie EDTA dosiahnutá už po 1 minúte, čo nasvedčuje, že pôsobenie ultrazvuku je veľmi efektívne. Použitím extrakčného činidla CH_3COOH bola cca 100 %-ná relatívna výťažnosť dosiahnutá až po 10 minútach, ale vzhľadom na 16 hodinovú konvenčnú extrakciu došlo k výraznému skráteniu. Podiely prvkov vyextrahované nad 100 % pravdepodobne zodpovedajú iným ako mobilizovateľným formám.



Obr. 4 Aplikácia optimálneho postupu ultrazvukovej extrakcie EDTA

ZÁVER

Optimálny postup ultrazvukovej extrakcie EDTA bol stanovený pri výkone 500 W a dobe 1 minúty, v prípade CH_3COOH pri výkone 450 W a dobe 10 minút. Aplikovateľnosť optimálneho postupu ultrazvukovej extrakcie sedimentu EDTA bola potvrdená na všetkých študovaných vzorkách. Na základe výsledkov tohto štúdia je možné skonštatovať, že ultrazvuk urýchľuje proces extrakcie EDTA / CH_3COOH vo frakcionačnej analýze.

Pod'akovanie:

Práca bola finančne podporovaná grantovými projektmi VEGA 1/0685/11 a 1/0236/11.

LITERATÚRA

- [1] Kubová J. a kolektív: Špeciácia, špeciálna analýza a frakcionácia chemických prvkov v životnom prostredí, UK Bratislava, 2008, 207
- [2] Bajčan D., Lahučký L., Stanovič R., Trebichalský P., Timoracká M.: Rizikové látky v poľnohospodárskych plodinách Ipeľského regiónu [cit. 2011-02-09], dostupné na internete: <http://www.agroporadenstvo.sk/rv/ostatne/rizikova_latky.pdf>
- [3] Remeteiová D., Rusnák R., Kucanová E., Fióová B., Dirner V., Dorková M.: Analytická kontrola kolobehu rizikových prvkov v životnom prostredí, Zborník príspevkov II. vedeckej konferencie „Využitie experimentálnych metód pri ochrane a podpore zdravia obyvateľstva“, Košice 6.-8. septembra 2010, 2010, 220-225
- [4] Rusnák R., Remeteiová D., Kucanová E., Rešetárová M.: Ultrazvuková extrakcia - rýchla metóda izolácie prvkových foriem vo frakcionačnej analýze pôd, Zborník príspevkov II. vedeckej konferencie „Využitie experimentálnych metód pri ochrane a podpore zdravia obyvateľstva“, Košice 6.-8. septembra 2010, 2010, 128-133
- [5] Certified Reference Material BCR® - 700, European Commission, Joint Centre, Institute for Reference Materials and Measurements.

VPLYV PLASTICKÝCH DEFORMÁCIÍ NA VLASTNOSTI ELEKTROTECHNICKÝCH OCELÍ

INFLUENCE OF PLASTIC DEFORMATIONS IN PROPERTIES OF ELECTRICAL STEEL

Peter Bella - Róbert Kočiško –Andrea Kováčová* - Juraj Tiža* – Ján Sas*-
Lenka Némethová**

*Katedra tvárnenia kovov, Technická univerzita v Košiciach,
Hutnícka fakulta, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovensko*

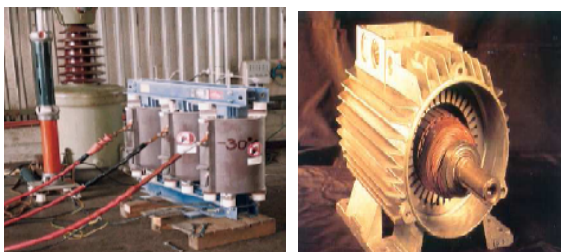
ABSTRACT

In this work is described distribution of electrical steels by grain orientation. There are described magnetic properties and their impact on metallurgical factory. Excellent magnetic properties are achieved by reducing of the magnetic induction, low coercive force and low-watt losses. In the production is account of the emphasis on low cost and compact energy material processing.

ÚVOD

Elektrotechnické ocele sú základným materiálom pri výrobe generátorov, všetkých druhov transformátorov a elektromotorov, t.j. všetkých elektrických točivých strojov. Uplatnenie našli tiež v elektrotechnike a osvetľovacích zariadeniach. Používajú sa nielen pri výrobe menej veľkých priemyselných jednotiek (agregátov) pracujúcich viac menej nepretržite, ale aj pri výrobe rôznych malých strojov (napr. elektricky poháňaných strojov pre domácnosť, generátorov a štartérov motorových vozidiel, relé, magnetických zosilňovačov a urýchľovačov častíc v jadrovej technike, výrobe tlmiviek pre žiarivkové osvetlenie a pod.).

Akošť elektrotechnických plechov je najčastejšie charakterizovaná mernými stratami a magnetickou indukciou. Uvedené magnetické vlastnosti majú zostať v elektrických strojoch konštantné veľmi dlhú dobu aj pri zvýšenej teplote. Tieto parametre pôsobia však protichodne a preto výrobcovia plechov musia hľadať kompromisné riešenie. Na obr. 1 je znázornené využitie elektrotechnických ocelí v transformátoroch a v elektromotoroch.



a)

b)

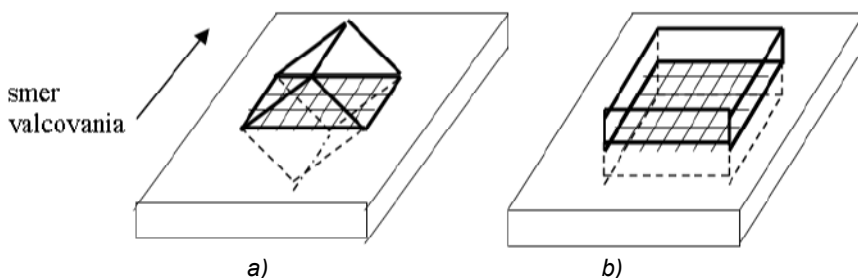
Obr. 1 Použitie elektrotechnických ocelí:
a) v transformátoroch b) v elektromotoroch

ROZDELENIE ELEKTROTECHNICKÝCH OCELÍ PODĽA ORIENTÁCIE ZRNA

Elektrotechnické ocele možno rozdeliť do dvoch tried: izotropné a anizotropné.

Anizotropné orientované (transformátorové) ocele majú výraznú Gossovú textúru (110) <001>. Majú zvyčajne obsah kremíka vo výške 3%. Pri ich výrobe je cieľom dosiahnuť čo najdokonalejšiu textúru. Dokonalú textúru je možné dosiahnuť len sekundárnym rastom zrna, avšak príliš veľké zrna zvyšuje vírivú zložku merných strát [1]. Optimálne vlastnosti sú vyvíjané v smere valcovania (v tomto smere je najvyššia magnetická indukcia a najnižšie merné straty, čo sa využíva pri skladaní alebo vinutí jadier transformátorov). Na Obr. 2 sú znázornené elektrotechnické plechy valcované za studena s orientovanou štruktúrou. Ďalším dôležitým faktorom je dosiahnutie optimálnej veľkosti zrna. Vzhľadom na osobitnú orientáciu, sa magnetická indukcia v cievke môže zvýšiť o 30% v smere valcovania, pričom sa zníži magnetické nasýtenie o 5%.

Izotropné elektrotechnické ocele majú za studena valcovanú nevýraznú textúru s určitou anizotrópiou magnetických vlastností a merných strát, pretože materiál je používaný v rotačnom magnetickom poli motorov a generátorov. Majú zvyčajne obsah kremíka 2 až 3,5% a majú podobné magnetické vlastnosti vo všetkých smeroch. Cieľom je dosiahnutie optimálnej veľkosti zrna - beztextúrny stav je možné dosiahnuť normálnym rastom zrna a potlačením sekundárneho rastu [2]. Na magnetické vlastnosti elektrotechnických ocelí má vplyv chemické zloženie, spôsob výroby, dodržanie hrúbky plechu a pásu, charakter štruktúry a textúry.



Obr. 2 Elektrotechnické plechy valcované za studena s orientovanou štruktúrou – anizotrópia vlastností: a) s Gossovou štruktúrou b) s kubickou textúrou

MAGNETICKÉ VLASTNOSTI ELEKTROTECHNICKÝCH OCELÍ

Zrnovo-orientované elektrotechnické plechy sú hlavne používané ako jadrový materiál pre transformátory a iné elektrické príslušenstvo. Preto by mali vykazovať výborné magnetické vlastnosti [3, 4]. Medzi základné magnetické charakteristiky patrí magnetická indukcia B [T], intenzita magnetického poľa H [$A \cdot m^{-1}$], permeabilita μ , remanencia B_r [T], koercitívna sila H_c [$A \cdot m^{-1}$], merné straty P [$W \cdot kg^{-1}$].

Vzťah medzi magnetickou indukciou a intenzitou magnetického poľa vyjadruje rovnica:

$$B = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot H \quad (1)$$

μ_0 – magnetická konštanta

μ_r – pomerná (relatívna) permeabilita prostredia

Výborné magnetické vlastnosti je možné dosiahnuť vysokou indukciou, nízkou koercitívnou silou a nízkymi wattovými stratami. Tento proces však ovplyvňuje:

textúra, veľkosť zrna, zloženie tuhého roztoku, stav sekundárnych častíc a hrúbka plechu. Ďalšou dôležitou magnetickou vlastnosťou sú špecifické (merné) straty. Na jeden cyklus magnetizácie feromagnetického materiálu sa spotrebuje energia, ktorá sa mení na teplo a je proporcionálna ploche dynamického cyklu hysterézie. Strata energie za 1 s pri hmotnosti materiálu 1 kg sa nazýva špecifickou stratou. Špecifické straty v oceli pozostávajú zo strát hysterézných a strát vírivými prúdmi. Hysterézne straty môžu byť vypočítané podľa rovnice:

$$P_h = \frac{S \cdot f}{\rho} \text{ [W.kg}^{-1}\text{]} \quad (2)$$

S – plocha statického cyklu hysterézie [T.A/m]

ρ – hustota materiálu [kg. m⁻³]

f – frekvencia striedavého prúdu [Hz]

METALURGICKÉ FAKTORY VPLÝVAJÚCE NA MAGNETICKÉ VLASTNOSTI ELEKTROTECHNICKÝCH OCEĽÍ

Magnetizácia feromagnetických látok je ľahšia, pretože energia je potrebná na prekonanie magnetickej interakcie atómov je menšia. Energiu magnetickej anizotropie najviac zo všetkých prvkov znižuje kremík. Zvyšovanie množstva kremíka sa inhibuje vírivými prúdmi a zužuje hysteréznou slučku materiálu, a tým znižuje straty v jadre [5]. Avšak, stvrdne štruktúrne zrna a dochádza ku krehnutiu kovu, čo nepriaznivo ovplyvňuje funkčnosť materiálu, najmä pri valcovaní. Pri legovaní musí byť koncentrácia uhlíka, síry, kyslíka a dusíka udržiavaná na nízkej úrovni, pretože tieto prvky poukazujú na prítomnosť karbidov, sulfidov, oxidov a nitridov [6].

Najväčšiu indukciu nasýtenia má čisté železo, avšak následkom nízkeho špecifického odporu má veľké straty energie vírivými prúdmi. Zmenšenie merných strát z hľadiska vírivých prúdov sa dosahuje pridávaním legujúcich prvkov. Niektoré legujúce prvky (Al, Si) značne zväčšujú špecifický odpor železa. Tým pádom zlepšujú magnetické vlastnosti a zvyšujú mechanické vlastnosti. Preto elektrotechnické ocele našli široké uplatnenie v priemysle. Súra je žiaduca len v prípade orientovaných oceľí, lebo tvorí sirmiky (MnS), ktoré brzdia rast zŕn. Med' zhoršuje zase magnetické vlastnosti, ale zlepšuje mechanické. To je výhoda pri strihaní plechov.

VÝROBA A VALCOVANIE IZOTROPNÝCH ELEKTROTECHNICKÝCH OCEĽÍ

Výroba je prednostne orientovaná na zlepšenie magnetických vlastností, zníženie strát premagnetovaním, zlepšenie akosti valcovaných dynamo pásov a ich rozmerových vlastností. To sa môže dosiahnuť len dodržaním presne zvolenej technológie. Oceľ sa vyrába v kyslíkových konvertoch. Konvertorová oceľ s uplatnením progresívnych prvkov panvovej metalurgie je plynulé odlievaná do brám popr. klasickým spôsobom do kokíl. Zatiaľ čo pôvodná liaca štruktúra ingotu sa v priebehu jeho valcovania následným vplyvom rekryštalizácie eliminuje, liaca štruktúra kontinuálne odliatej bramy a mikrosegregačné nehomogenity sú zachované. Preto je potrebné riešiť otázku vplyvu liacej štruktúry kontinuálne odlievaných brám na vývoj štruktúry v priebehu valcovania za tepla a podľa možnosti eliminovať jej nepriaznivý vplyv už v etape ohrevu brám v narážacích peciach.

Zatiaľ čo minimalizácia obsahu kyslíka sa dosahuje automaticky pôsobením hliníka, zníženie N,C,S si vyžaduje použitie najmodernejších oceliarskych postupov, ktoré značne výrobu ocele predražujú. Pri valcovaní za tepla je potreba čo najviac zamedziť rozpúšťaniu častíc nitridov a sulfidov a následne ich nové vylúčenie v jemnej forme v priebehu tvárnenia a ochladzovania. Preto teplota ohrevu brám má byť čo najnižšia (pod 1250°C), spodná hranica je však obmedzená teplotou klesajúcej tváriteľnosti. Pri valcovaní za tepla sa sledujú optimálne podmienky ohrevu, valcovania a dovalcovacie podmienky. K upresneniu podmienok ohrevu dynamových ocelí bola stanovená závislosť vrubovej húževnatosti v rozmedzí teplôt od -80 do 400-600 °C podľa obsahu Si v oceli. Zvýšený obsah Si v dynamových oceliach spôsobuje zníženie vrubovej húževnatosti hlavne v oblasti nízkych teplôt. Taktiež bola sledovaná náchylnosť týchto ocelí k rastu zŕn pri ohreve. Vzorky boli žiahané pri teplotách 850-1 350°C po dobu 0,5; 1,5; 3 a 5 hodín. Veľkosť zŕn okrem teploty a doby ohrevu ovplyvňuje značne aj chemické zloženie dynamových ocelí, predovšetkým obsah Si a C. K výraznému rastu zŕn dochádza, okrem ocele s obsahom 1,6 % Si, u skúšaných ocelí pri teplotách nad 1250 °C.

Acknowledgement

This work was realized within the frame of the project "Technological preparation of electrotechnical steels with high permeability for electrodrives with higher efficiency" which is supported by the Operational Program "Research and Development" ITMS 26220220037, financed through European Regional Development Fund.

LITERATÚRA

- [1] M. Džubinsky: Secondary recrystallization kinetics in GO electrotechnical steels, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 215-216 (2000) 83-85
- [2] Sidor Y, Kovac F. Dzubinsky M. Microstructure and favorable texture development in non-oriented electrical steels. In: Lamberights M. editor. Proceedings of 2nd international conference on thermomechanical processing of steels. Stahleisen: Düsseldorf; 2004. p. 514.
- [3] Y. Ushigami et al., J. Mater. Eng. Perf. 5 (3) (1996) 10.
- [4] N. Takahashi, J. Harase, Mater. Sci. Forum 204-206 (1996) 143.
- [5] Matsuo M. Texture control in the production of grain oriented silicon steels. ISIJ Int 1989;29(10):809.
- [6] Sha Y. H., Zhang F., Zhou S. C., Pei W., Zuo, L.: JMMM, 320, 2008, pp. 393 – 396. [7] A. Zl: Pure copper processed by extrusion preceded equal channel angular pressing. In Materials characterization 61 (2010) 141–144

MATEMACIKÉ SIMULÁCIE A VLASTNOSTI MEDI PO ECAR PROCESE

MATHEMATICAL SIMULATIONS AND PROPERTIES OF COPPER AFTER ECAR PROCESS

Michal Kvačkaj, Imrich Pokorný, Róbert Kočíško, Július Bacsó,

Lenka Némethová, Andrea Kováčová

Katedra tvárnenia kovov, Hutnícka Fakulta,

TU v Košiciach, Letná 9, 042 00, Košice, Slovakia

ABSTRACT

The intention of this paper is a simulation and investigation intensive plastic deformation influence on ultra-fine grained oxygen free high purity (OFHP) Cu by using ECAR (equal channel angular rolling) process. Object of simulation was survey distribution of effective stress, effective strain and temperature of ECAR process in software DEFORM-3D, were was simulated by FEM (finite element method). The scheme of slip plane orientations during possible routes is outline. ECAR process was simulated 5 times in one direction without rotation of sample. Mechanical properties of OFHP Cu material was observed by strenght property test and transmission electron microscopy.

ÚVOD

V súčasnosti sa podstatná časť výskumu orientuje na vývin ultra jemnej štruktúry materiálu (veľkosť zrna $1\mu\text{m}$ - 200 nm) a nano rozmerné zrná (Nano Size Grain - NSG $<200\text{ nm}$) v polyedrických kovových materiáloch. Intenzívne plastické deformácie (IPD) sú jednou z metód, pomocou ktorej sa dá dosiahnuť veľmi jemná kryštalická štruktúra v rozdielnych kovoch a ich zliatinách, s rozdielnymi kryštalografickými štruktúrami.). Dosiahnutie takýchto rozmerov zŕn znamená nielen nevyhnutnosť riešenia vedeckých problémov v oblastiach, ako sú z časti fyzikálna metalurgia, konštrukcie strojových zariadení pre IPD, tribológiu, matematické simulácie procesov atď, ale aj znalosti vedúce k priemyselnému využitiu materiálov s konkrétnymi mechanickými vlastnosťami [1, 2, 3].

ECAR proces je nekonečne spojitý IPD proces. Materiál je zavedený do valcov s kalibrom, ktoré vedú materiál do záпустky ECARu.

ECAR je vo veľkej miere používaný v laboratórnych podmienkach pre dosahovanie UFG štruktúr materiálov pomocou IPD. Zariadenie ECAR bolo vyvinuté v Korean Institute of Science and Technology [4, 5]. Hlavný rozdiel medzi ECAP a ECAR procesom je pôsobenie síl. V ECAP procese je využitý efekt tlakových síl. Na druhej strane v ECAR procese pôsobia na materiál sily, ktoré sú výsledkom trenia medzi materiálom a valcami. Maximálna sila je limitovaná dotykovou plochou medzi valcami a koeficientom trenia. Veľmi dôležitý parameter procesu ECAR je orientácia sklzovej roviny, ktorá sa riadi orientáciou vzorky [6, 7].

POUŽITÝ MATERIÁL, METODIKY A VÝSLEDKY

Experimentálny materiál bola použitá vysokočistá meď (99,99%). Cu materiál bol pripravený zonálnou rafináciou a následne ťahaný za studena na ťažnej stolici, s koeficientom predĺženia $\lambda=2$ a ďalej valcovaný v kalibri na rozmer 7x6mm, bez použitia prechodu cez ECAR kanál. **Tab.1** sú popísané vlastnosti medi Cu CDA 110. Pre sledovanie vplyvu teploty ohrevu a času ohrevu na vývoj štruktúry vo vzorkách po ťahaní, boli tieto ohrievané v intervale teplôt 380 - 490°C a časoch 15 - 60 min. Priemerný rozmer zrna bol hodnotený pomocou kruhovej metódy. Vzorky s rozmermi 7x6 mm boli následne spracované použitím ECAR technológie s uhlom medzi zápusťou a valcami $\Phi = 90^\circ$. ECAR zariadenie je implementované do valcovacej stolici DUO 210 s priemerom valcov $D=210$ mm. Bolo vykonaných 6. ECAR prechodov, bez otáčania vzorky, pričom stavy boli analyzované statickou skúškou v ťahu a SEM mikroskópiou. Priemerná veľkosť zrna v závislosti od času a teploty žihania je zobrazená na **Obr.1**. Mechanické vlastnosti Cu po použití ECARu sú uvedené v **Tab.2**. a graficky zobrazené na **Obr.2**.

Matematická simulácia ECAR procesu bola vykonaná v programe DeForm 3D, metódou konečných prvkov. Výsledné hodnoty zo simulácii sa vo veľkej miere zhodujú s hodnotami dosiahnutými v skutočnosti. Boli vykonané z dôvodu stanovenia vývoja teplotného poľa, napätia, deformačnej rýchlosti a deformácie v priereze vzorky, ktorý nie viditeľný. Ako vstupné parametre pre simuláciu boli použité hodnoty a vlastnosti vysoko čistej medi. Teplota a deformácia vykazujú nízku heterogenitu. Rýchlosť deformácie je charakterizovaná vysokým stupňom heterogenity, ktorý má dopad na stabilitu pevnostných a plastických vlastností použitého materiálu od 3. prechodu ECAR procesom. Pevnosť vzrástla 1,5 násobne a stabilizovala sa po 3.prechode. Predpokladáme, že od 3. ECAR prechodu dochádza k vzniku ultra jemnej štruktúry materiálu.

ZÁVER

Teplota a deformácia vo vzorke vykazujú nízku heterogenitu. Rýchlosť deformácie je charakterizovaná vysokým stupňom heterogenity, ktorý má dopad na stabilitu pevnostných a plastických vlastností použitého materiálu od 3. prechodu ECAR procesom. Pevnosť vzrástla 1,5 násobne a stabilizovala sa po 3.prechode. Predpokladáme, že od 3. ECAR prechodu dochádza k vzniku ultra jemnej štruktúry materiálu.

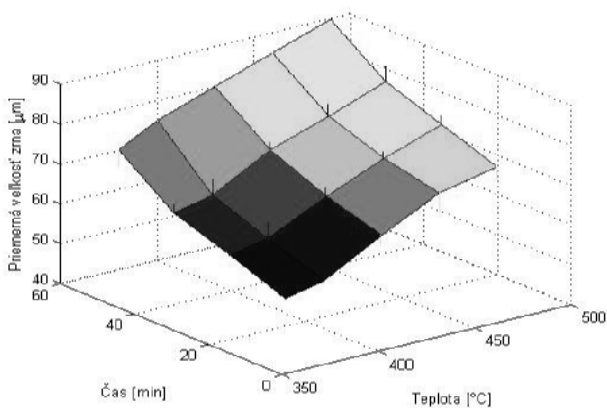
OBRÁZKY A TABULKY

Tab.1 Vstupné materiálove vlastnosti medi Cu CDA 110

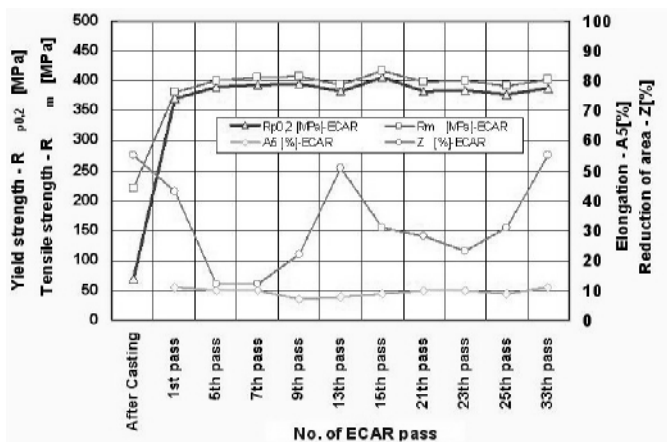
Materiálové vlastnosti medi: Cu CDA 110	
Popis	Cu: 99,9%, O: 0.05%, Mn < 0,8%
HRF	40
Youngov modul pružnosti	115 000 MPa
Rp0,2	69 MPa
Rm	220MPa
A	55 %
Machinability	20 %
Shear Strength	150 MPa

Tab. 2 Výsledné mechanické vlastnosti po použití ECAR procesu

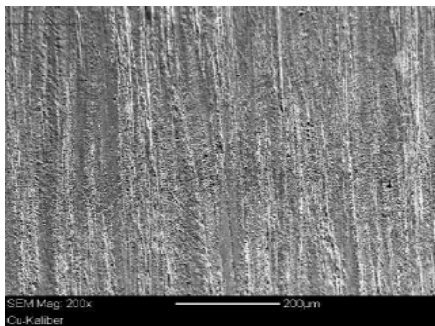
	Po ř.č.	1. pass	5. pass	7. pass	9. pass	13. pass	15. pass	21. pass	23. pass	25. pass	33. pass
$R_{p0.2}$ [MPa]	69	382	386	411	408	408	424	400	406	398	400
R_m [MPa]	220	402	400	430	426	426	451	386	379	371	390
A_5 [%]		11	11	11	12	12	12	13	13	15	16
Z [%]	55	68	63	68	67	72	68	35	24	38	58



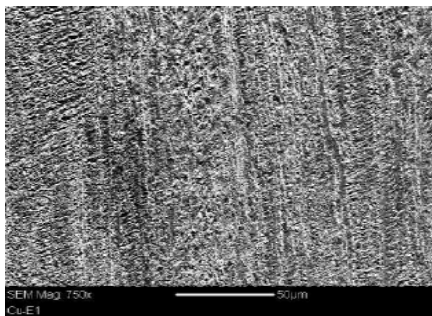
Obr. 1 Závislost průměrné velikosti zrna Cu na teplotě a čase



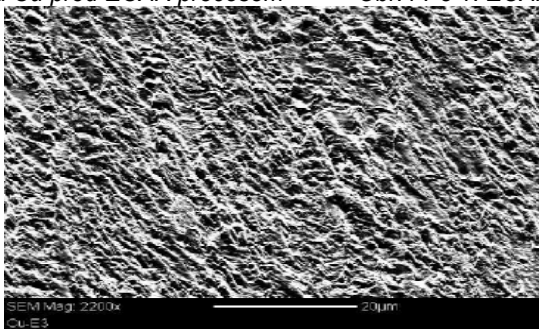
Obr.2 Grafická závislost mechanických vlastností Cu po 33. ECAR prechodech



Obr. 3 Štruktúra Cu pred ECAR procesom



Obr.4 Po 1. ECAR prechode



Obr.5 Štruktúra Cu po 6. ECAR prechode

LITERATÚRA

- [1] V.V. Rybin, Bolšie plastičeskie deformacii i razrušenie metallov, Metallurgija, Moskva, 1986.
- [2] M.Y. Gutkin, I.A. Ovidko, C.S. Pande, Theoretical models of plastic deformation process in nanocrystalline materials, Revue of Advance Material Science 2 (2001) 80.
- [3] B. Baretzky, M.D. Baro, et al., Fundamentals of interface phenomena in advanced bulk nanoscale materials, Reviews on advanced materials science 9 (2005) 4.
- [4] J.W. Park, J.W. Kim, Y.H. Chung, Grain refinement of steel plate by continuous equal-channel angular process, Scripta Materialia 51 (2004) 181.
- [5] J.C. Lee, H.K. Seok, J.H. Han, Y.H. Chung, Controlling the textures of the metal strips via the continuous confined strip shearing (C2S2) process, Materials Research Bulletin 36 (2001) 99.
- [6] O. Engler, M.Y. Huh, C.N. Tome, A study of through-thickness texture gradients in rolled sheets, Metallurgical and Materials Transactions A 31A (2000) 2295.
- [7] R. Pernis, Theory of metal forming, FŠT TnUAD, Trenčín, 2007.

VPLYV PLASTICKÝCH DEFORMÁCIÍ V OBLASTI ZABRZDENEJ REKRYŠTALIZÁCIE AUSTENITU NA ZMENU VEĽKOSTI ZRNA A MECHANICKÉ VLASTNOSTI C-Mn-Nb-V OCELE

INFLUENCE OF THE PLASTIC DEFORMATIONS IN RETARDED RECRYSTALLIZATION REGION OF AUSTENITE ON THE CHANGE OF GRAIN SIZE AND MECHANICAL PROPERTIES OF C-Mn-Nb-V STEEL

*Lenka Némethová ¹, Martin Sopko ^{*2}, Juraj Tiža ^{*1}, Michal Kvačkaj ^{*1},
Andrea Kováčová ^{*1}*

¹ TU Košice, Hutnícka fakulta, Katedra tvárnenia kovov, Letná 9, 042 00
Košice

² TU Košice, Hutnícka fakulta, Katedra náuky o materiáloch, Park
Komenského 11, 042 00 Košice

ABSTRACT

The goal of this paper is to investigate influence of plastic deformation in retarded recrystallization region of austenite on the change of grain size and mechanical properties throught the several strengthening contributions. In the retarded recrystallization region of austenite the ferrite grain size is decreased by increasing strain and the ferite grain size is approximately six-times smaller than austenite grain size. The one set of samples after the rolling was quenched and the other was annealed. The yield strength and tensile strength values of quenched samples are higher compare to annealed samples, but the elongation is lower like in case of annealed samples.

ÚVOD

Termomechanické riadené spracovanie pozostáva z riadeného valcovania a riadeného ochladzovania po valcovaní za tepla. Dôležitú úlohu zohrávajú parametre riadeného valcovania (teplota ohrevu, úber, deformačná teplota a medziprechodový čas) a podmienky ochladzovania (rýchlosť ochladzovania a teplota dovalcovania). Cieľom riadeného valcovania je získať požadované vlastnosti riadením finálnej mikroštruktúry. Finálna mikroštruktúra a mechanické vlastnosti silne závisia na chemickom zložení, parametroch riadeného valcovania a podmienkach ochladzovania. Zlepšenie vlastností riadením valcovaním súvisí s rozličnými mechanizmami spevnenia, z ktorých najdôležitejšie je zjemnenie zrna, pri ktorom sa pevnostné a plastické vlastnosti zlepšujú v rovnakom čase. K získaniu optimálneho zjemnenia feritického zrna je nevyhnutné maximalizovať plochu hraníc zrn austenitu na jednotku objemu pri nábehu fázovej transformácie, ktorá môže byť dosahovaná procesom riadeného valcovania. Zjemnenie zrna je dosiahnuté

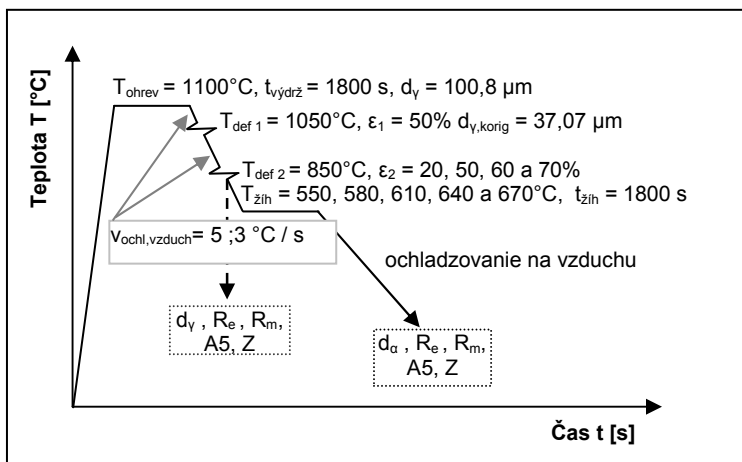
starostlivou kontrolou podmienok valcovania (čas, teplota a stupeň deformácie). Malé prídavky mikrolegujúcich prvkov ako Nb, V a Ti tiež ovplyvňujú zjemnenie zrna. Hranice zŕn austenitu sú hlavnými nukleačnými miestami feritu, a preto zjemnené austenitické zrno poskytuje jemnozrnný ferit. Riadené valcovanie vytvára značne zjemnené zrná, ktoré sa mechanickými vlastnosťami dajú porovnať s oceľami, ktoré sú vysokolegované alebo tepelne spracované [1-2]. Jednotlivé mechanizmy podieľajúce sa na spevnení materiálu aj s možnosťami výpočtu sú uvedené [3].

EXPERIMENTÁLNY MATERIÁL A METODIKY

Ako experimentálny materiál sa použila C-Mn-Nb-V oceľ, ktorej presné chemické zloženie je uvedené v **Tab.1**. Laboratórny experiment sa realizoval na valcovacej stolici **DUO210** podľa schémy uvedenej na **Obr.1**. Následne po ochladení sa pripravili dve sady vzoriek. Prvá sada vzoriek sa pripravila na metalografickú analýzu pomocou svetelnej optickej mikroskopie s cieľom stanoviť veľkosť austenitického a feritického zrna. Leptanie v presýtenom roztoku kyseliny pikrovej s prídavkom chloridu železitého sa použilo pre vyvolanie austenitického zrna, zatiaľ čo pre vyvolanie feriticko-perlitickej štruktúry sa použil 2% Nital. Stanovenie $d_{v,korig}$ sa realizovalo podľa [4] a veľkosť d_{α} sa stanovila kružnicovou metódou. Na druhej sade vzoriek sa realizovala statická skúška v ťahu podľa STN EN 10002-1.

Tab.1 Chemické zloženie skúmanej C-Mn-Nb-V ocele (hmot. %)

C	Mn	Si	P	S	V	Nb	Ti	Al	B	N	O
0.12	1.54	0.12	0.004	0.001	0.18	0.048	0.010	0.015	0.0005	0.0042	0.0015



Obr. 1 Schéma experimentálneho plánu

VÝSLEDKY A DISKUSIA

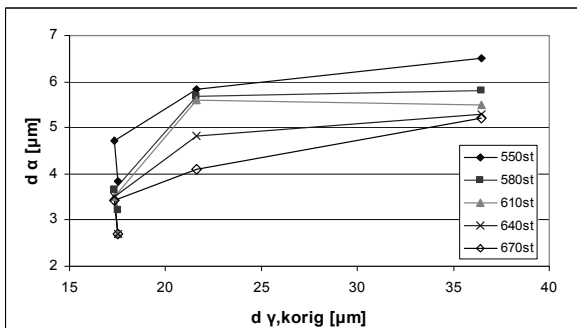
S rastúcou hodnotou korigovaného austenitického zrna ($d_{v,korig}$) v závislosti na

teploty žihania sa veľkosť feritického zrna zvyšovala, **Obr. 1**. Najmennejšie d_α sa pozorovalo pri $d_{\gamma, \text{korig}} = 17,5 \mu\text{m}$ na úrovni $d_\alpha = 2,7 \mu\text{m}$, čo odpovedá $\varepsilon_2 = 70 \%$ a $T_{\text{žih}} = 610$ a 670°C .

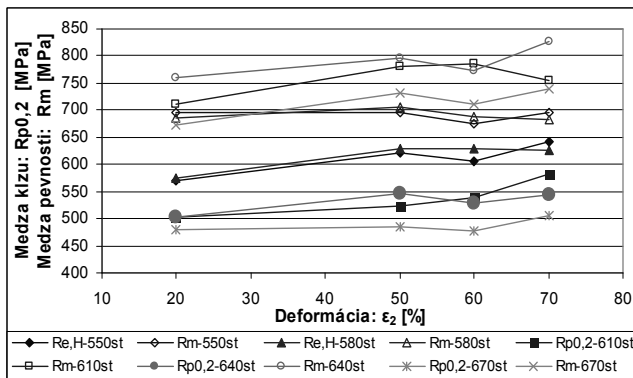
Závislosti pevnostných a plastických vlastností sú uvedené na **Obr. 2 - 3**, z ktorých vyplýva nasledovné:

- pri $T_{\text{žih}} = 550$ a 580°C sa pozorovala výrazná medza klzu z dôvodu nízkej teploty žihania a dlhého času žihania
- pri $T_{\text{žih}} = 550 - 670^\circ\text{C}$ boli pozorované medze klzu na úrovni $R_{e,H}$ resp. $R_{p0,2} = 479,5 - 641,33 \text{ MPa}$ a medze pevnosti $R_m = 673 \text{ MPa}$
- pevnostné vlastnosti žiháných stavov sú v porovnaní s kalenými stavmi ($R_{p0,2} = 1162 \text{ MPa}$, $R_m = 1298 \text{ MPa}$) dvojnásobne nižšie
- plastické vlastnosti skúmaného žihaného materiálu sú na úrovni, ťažnosť $A_5 = 11,13 - 19,87 \%$ a kontrakcia $Z = 15,42 - 41,67 \%$, pričom v porovnaní s kalenými vzorkami sú takmer dvojnásobne vyššie

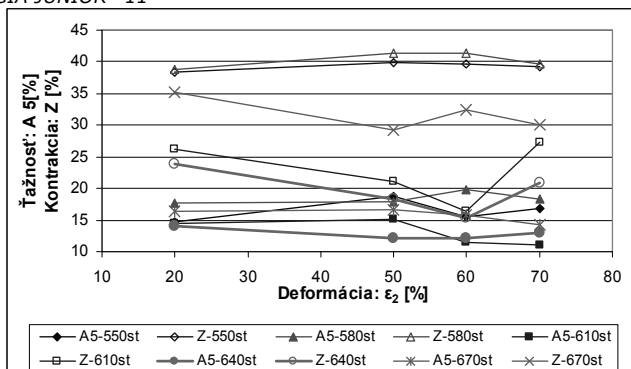
Z grafických závislostí vyplýva, že pevnostné vlastnosti materiálu sa zvyšujú do dosiahnutia maximálnej hodnoty a následne klesajú. Zároveň sú pozorované pri týchto maximách pevnostných vlastností minimálne hodnoty plastických vlastností.



Obr.2 Zmena veľkosti feritického zrna v porovnaní s korigovanou veľkosťou austenitického zrna



Obr. 3 Vplyv stupňa deformácie na zmenu pevnostných vlastností C-Mn-Nb-V ocele



Obr. 4 Vplyv stupňa deformácie na zmenu plastických vlastností C-Mn-Nb-V ocele

Získané hodnoty medze klzu boli porovnané s jednotlivými príspevkami spevnenia materiálu, z ktorého vyplýva, že najvýraznejšie k spevneniu prispieva spevnenie od veľkosti feritického zrna (46%), potom precipitačné spevnenie (31%), spevnenie substitučními prvkami (11%), Peierls-Nabarrovo napätie (8%) a príspevok od podielu perlitu (4%).

ZÁVER

Za optimálny režim riadeného valcovania je možné považovať z hľadiska pevnostných a plastických vlastností valcovanie v oblasti zabrzdenej rekryštalizácie austenitu so stupňom deformácie $\epsilon_2 = 60\%$ a následným žíhaním pri teplote $T_{\text{žih}} = 610^\circ\text{C}$ a ochladzovaním voľne na vzduchu, ktorým odpovedajú nasledujúce hodnoty mechanických vlastností a veľkosť d_α :

$R_{p0,2} = 537,67 \text{ MPa}$ $R_m = 786 \text{ MPa}$ $A5 = 11,53\%$ $Z = 16,45\%$

$d_\alpha = 3,5 \mu\text{m}$

Z pohľadu jednotlivých príspevkov spevnenia materiálu bol najväčší vplyv pozorovaný od veľkosti feritického zrna.

Acknowledgement

This publication is the result of the Project implementation: Research centre for efficient integration of the renewable energy sources, ITMS: 26220220064 supported by the Research & Development Operational Programme funded by the ERDF.

LITERATÚRA

- [1] SIWECKI T., HUTCHINSON B., ZAJAC S.: Microalloying, In: Proceeding of International Conference on Microalloying, Pittsburg, PA, 1995, p. 197-209
- [2] BAKKALOĞLU A.: Effect of processing parameters on the microstructure and properties of an Nb microalloyed steel, Materials Letters 56 (2002, p. 263-272)
- [3] dostupné na internete, [cit. 2011-17-03]
<http://www.steeluniversity.org/content/html/eng/default.asp?catid=179&pageid=2081271923>
- [4] KVAČKAJ T.: Modelovanie plastických deformácií, prednášky-nepublikované

VPLYV PLASTICKÝCH DEFORMÁCIÍ V DVOJFÁZOVEJ OBLASTI $\alpha + \gamma$ NA VLASTNOSTI HSLA OCELÍ

INFLUENCE OF PLASTIC DEFORMATION ON DUAL PHASE AREA IN PROPERTIES HSLA STEEL

*Ján Sas, Július Bacsó, Andrea Kováčová, Peter Bella, Juraj Tiža
Katedra tvárnenia kovov, Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka
fakulta, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovensko)*

ABSTRACT

In the presented work describes the process of phase transformations in steels during heating and cooling, depending up the resulting microstructure and chemical composition influence the properties of selected HSLA steels. The next part are defined new concepts of a process of controlled rolling in the dual-phase area ($\gamma + \alpha$), which proposes to reduce finished rolling temperatures and increase the deformation to enhance the strength and plastic properties of selected types of steel.

ÚVOD

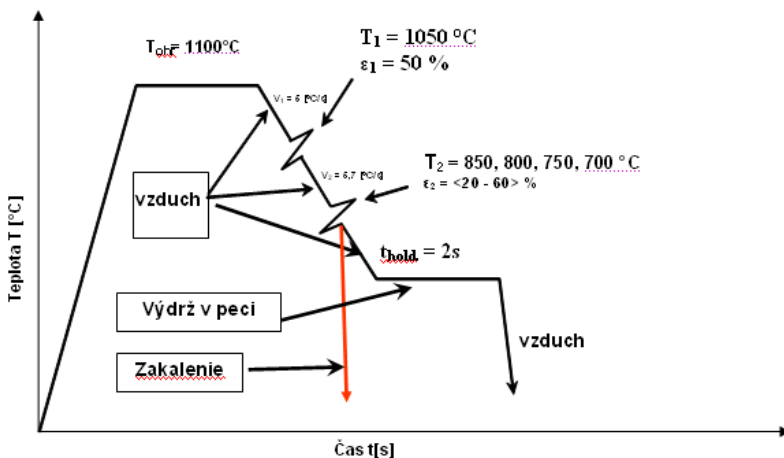
V posledných pätnástich rokoch došlo k prudkému rozvoju nových technológií tvárnenia, ktoré sú schopné pri vysokej produktivite vyrábať nekonvenčnými postupmi polotovary a hotové výrobky s vysokou tvarovou presnosťou a presne definovanými vlastnosťami. Mnoho nápadov realizovaných v 60 – tých rokoch bolo zrealizovaných vďaka aplikácií nových technológií (elektronika, snímacia technika alebo nové konštrukčné elementy a materiály) do procesov riadeného tvárnenia. Záujem o výskum nových druhov ocelí je spôsobený snahou automobilového priemyslu o zníženie hmotnosti automobilu za predpokladu zlepšenia bezpečnosti. Jednou z možností je použitie HSLA mikrolegovaných ocelí ktoré sa používajú najmä na vysokopevné súčasti jednoduchších tvarov [1-5].

Experimentálne metodiky a použitý materiál

Experimentálny plán bol realizovaný podľa schémy zobrazenej na Obr. 1 na HSLA ocelí s chemickým zložením zobrazeným v Tab. 1. Vzorky boli narezané na rozmer 26 x 31 x 50 mm. Ohrev bol realizovaný pri teplote $T_{\text{ohrev}} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ s časovou výdržou $t_{\text{výdrž}} = 25$ minút. Prvá deformácia bola realizovaná pri teplote $T_1 = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ so stupňom deformácie $\varepsilon_1 = 50\%$. Nasledovalo ochladenie vzorky na vzduchu na dovalcovacie teploty, ktoré boli $T_{\text{dov}} = 850, 800, 750$ a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, pri ktorých sa urobili deformácie o veľkosti $\varepsilon_2 = 20\% - 60\%$. Po deformácií boli skúmané vzorky zakalené v roztoku KOH z dôvodu fixáciu štruktúry.

Tab. 1 Chemické zloženie [%]

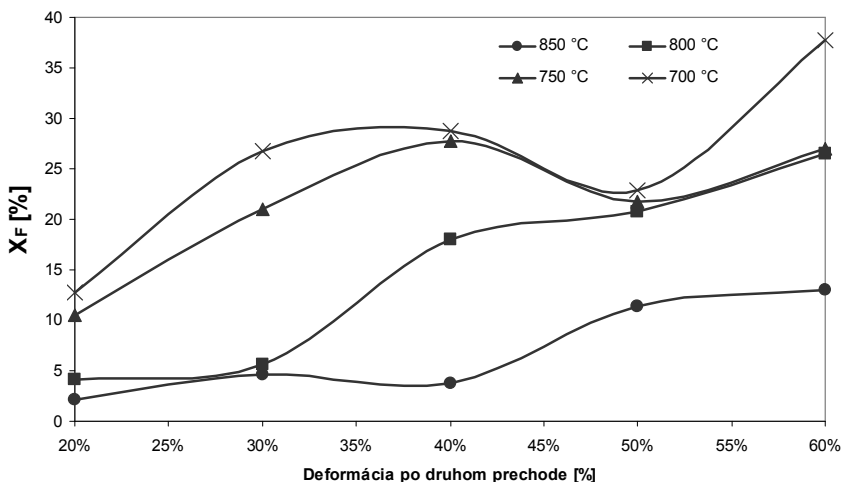
C	Mn	Si	P	S	V	Nb	Ti	Al	B	N	O
0,12	1,54	0,12	0,004	0,001	0,18	0,048	0,01	0,015	0,0005	0,0042	0,0015



Obr. 1 Schéma experimentálneho plánu

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na skúmaných vzorkách bol sledovaný vplyv plastických deformácií pri dovalcovacích teplotách v dvojfázovej oblasti ferit + austenit pri ktorých dochádza k premene austenitickej štruktúry na tvorbu jemnozrnnej feritickej štruktúry. Na Obr. 2 je znázornená grafická závislosť vplyvu stupňa deformácie na podiel obsiahnutých feritických zŕn X_F pri znížení dovalcovacej teploty z $T_{\text{dov}} = 850^{\circ}\text{C}$ na $T_{\text{dov}} = 700^{\circ}\text{C}$. Z grafickej závislosti je zrejmý vplyv teploty na zvyšovanie percentuálneho podielu feritických zŕn v skúmanej štruktúre. Je možné pozorovať nárast feritu so znižujúcou sa teplotou dovalcovania, kde najväčší podiel feritu je nameraný pri teplote dovalcovania $T_{\text{dov}} = 700^{\circ}\text{C}$ a najnižší podiel feritu je pri $T_{\text{dov}} = 850^{\circ}\text{C}$. Nárast podielu feritu v skúmanej štruktúre taktiež ovplyvňuje veľkosť stupňa deformácie. Z grafickej závislosti je možné pozorovať so zvyšujúcim sa stupňom deformácie nárast podielu feritu v skúmanej štruktúre. Pokles podielu feritu (X_F) pri deformácii $\epsilon_2 = 50\%$ a teplote dovalcovania $T_{\text{dov}} = 750$ a 700°C je možné pripísať chybe merania z dôvodu zlej prípravy vzorky pre metalografickú analýzu.



Obr. 2 Vplyv dovalcovacej teploty a stupňa deformácie na X_F [%]

ZÁVER

Z výsledkov zistených pri meraniach je možné vysloviť nasledujúce závery:

Na zvýšenie podielu feritických zŕn v skúmanej štruktúre má výrazný vplyv dovalcovacia teplota, pri ktorej najvyššie hodnoty obsahu feritu boli dosiahnuté pri $T_{\text{dov}} = 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a veľkosti deformácie $\varepsilon_2 = 60 \text{ } \%$.

Acknowledgement

This work was realized within the frame of the project "Technological preparation of electrotechnical steels with high permeability for electrodrives with higher efficiency" which is supported by the Operational Program "Research and Development" ITMS 26220220037, financed through European Regional Development Fund.

LITERATÚRA

- [1] GORNI, A. A., MEI, P. R.: Development of alternative as-rolled alloys to replace quenched and tempered steels with tensile strength in the range of 600-800 MPa. Journal of Materials Processing Technology, Volume 162-163, 2005, 298-303
- [2] NEMAT-NASSER, S., GUO, W. G.: Thermomechanical response of HSLA-65 steel plates: experiments and modeling. Mechanics of Materials, Volume 37, 2005, 379-405
- [3] KILBER, J., SCHINDLER, I.: Recrystallization/precipitation behaviour in microalloyed steels. Journal of Materials Processing Technology, Volume 60, 1996, 597-602
- [4] PERELOMA, E. V., CRAWFORD, B. R., HODGSON, P. D.: Strain-induced

precipitation behaviour in hot rolled strip steel. Materials Science and Engineering A299, 2001, 27-37

- [5] DHUA, S. K., MUKERJEE, D., SARMA, D. S.: Influence of tempering on the microstructure and mechanical properties of HSLA-100 steel plate. Metallurgy Transactions A 32A, 2259-2270

VÝPOČET KRITÉRIA LIMITNEJ PLASTIČNOSTI

CALCULATION OF DUCTILE FRACTURE CRITERIA

Juraj Tiža - Róbert Kočiško - Lenka Némethová* - Andrea Kováčová* –
Ján Sas* – Peter Bella**

*Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta
Katedra tvárnenia kovov*

ABSTRACT

The aim of this work is to perform calculation of ductile fracture criteria for aluminum alloy EN-AW-6082 T6. Calculation was made on the basis of compression tests on hydraulic press equipment.

ÚVOD

V technologickej praxi je potrebné procesy objemového a plošného tvárnenia realizovať tak, aby v spracovávanom materiály nedochádzalo k jeho porušeniu súdržnosti. Hodnotenie tvárniteľnosti materiálov je v praxi veľmi zložitá, a to z dôvodu veľkého množstva faktorov, ktoré ho ovplyvňujú. Na grafické zobrazenie sa najčastejšie používa diagram limitnej tvárniteľnosti. Na komplexnejšie hodnotenie sa využívajú aj kritéria limitnej tvárniteľnosti pomenované podľa ich autorov ako napr: Cockcroft – Latham, Brozzo, McClintock, Oyane a ďalší [1-4]. Hodnota tvárniteľnosti predstavuje stav materiálu, ktorého prekročenie spôsobí porušenie materiálu. Najrozšírenejšie kritérium tvárniteľnosti, ktoré vyjadruje kritickú ťahovú deformačnú energiu pre dané podmienky zaťaženia je Cockcroft – Lathamovo (CL) kritérium plastického lomu. Toto kritérium je považované za materiálovú veličinu, ktorá určuje výskyt lomu z dôvodu vyčerpania plasticity tvárneného materiálu [4,5]. Autori [2] vyjadrili toto kritérium v základnom matematickom tvare:

$$\int_0^{\varepsilon_f} \sigma_1 d\varepsilon_{eq} = C \quad (1)$$

Kde σ_1 = je maximálne hlavné napätie,
 ε_f = je efektívna deformácia pri porušení a C je hodnota CL kritéria

Numerické riešenie uvedeného integrálu pre výpočet hodnôt CL kritéria na základe ťahovej skúšky poskytli autori [1]:

$$C = \frac{1 + 2a}{\sqrt{3(1 + \alpha + \alpha^2)}} \frac{K\varepsilon^{(n+1)}}{n+1} \frac{\varepsilon_1}{|\varepsilon_1|} \quad (2)$$

Kde K = pevnostná konštanta materiálu zistená z kompresnej skúšky,
n = koeficient deformačného spevnenia, ε = efektívna deformácia,
 $\alpha = \varepsilon_1/\varepsilon_2$ ε_1 = radiálna deformácia, ε_2 = deformácia v smere osi vzorky.

Iné numerické riešenie poskytli autori [6]:

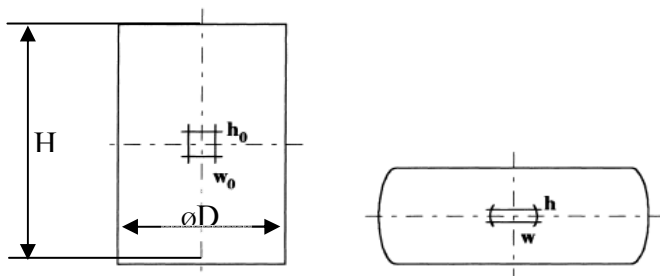
$$C = -\frac{B}{\sqrt{3}} \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \right)^{n+1} (2\alpha + 1) \left(\sqrt{\alpha^2 + \alpha + 1} \right)^n \varepsilon_z^n \Delta \varepsilon_z \quad (3)$$

Kde B = pevnostná konštanta materiálu zistená z kompresnej skúšky,
 ε_z = deformácia v smere osi vzorky

Cieľom príspevku je stanoviť limitnú tvárnitosť pri teplote okolia hliníkovej zliatiny EN-AW-6082 T6 a ohodnotiť ju pomocou CL kritéria plastického lomu.

MATERIÁL A EXPERIMENTÁLNE METÓDY

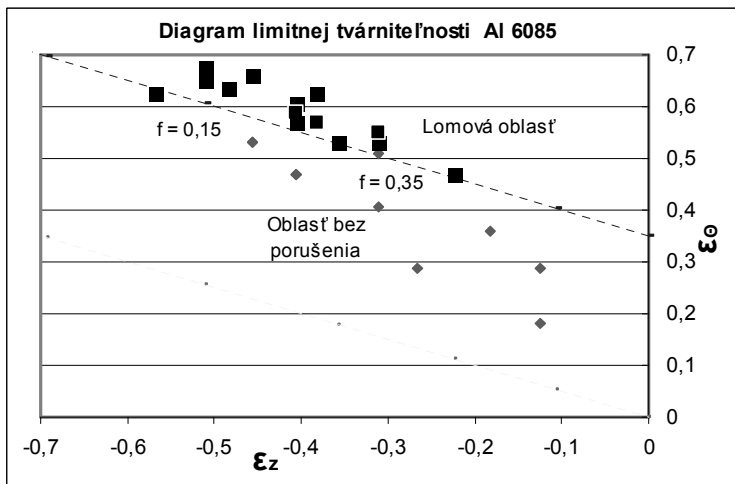
Na experiment bola použitá hliníková zliatina EN-AW-6082 (Si1MgMn) v stave po tepelnom spracovaní T6. Skúšobné vzorky boli v tvare valca s rozmerom $H = 15\text{mm}$, $D = 15\text{mm}$. Vzorky uvedených rozmerov sa postupne pechovali až do porušenia súdržnosti povrchu vzorky. Stupeň deformácie v axiálnom a radiálnom smere bol sledovaný pomocou deformačnej siete s rozmerom $3 \times 3 \text{ mm}$, ako to zobrazuje **Obr. 1**. Experiment bol realizovaný na hydraulickom lise o sile 1000 kN pri teplote okolia. Na experiment boli použité hladké a zdrsnené kovadlá. Koeficient kontaktného trenia bol určovaný pomocou prstencovej tlakovej skúšky [7].



Obr. 1 Experimentálna vzorka s deformačnou sieťou pre výpočet deformácií

VÝSLEDKY

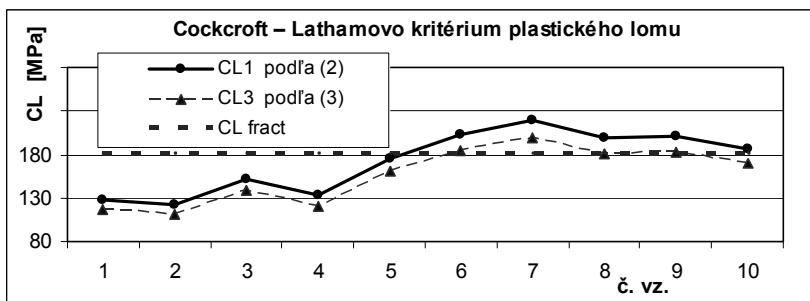
Z prstencovej kompresnej skúšky bolo zistené, že hladké kovadlá majú koeficient kontaktného trenia podľa Sheara $f = 0,15$ a zdrsnené kovadlá $f = 0,35$. Na základe vykonanej tlakovej skúšky boli vyhodnotené axiálne ε_z a radiálne ε_r deformácie v jednotlivých stupňoch deformácie, z ktorých bol zostrojený diagram limitnej tvárnitosti zobrazený na **Obr.2**. Oblasť pod prerušovanou čiarou reprezentuje deformačné stavy bez porušenia vzoriek a oblasť nad čiarou, vzorky s viditeľným porušením (plný štvorec).



Obr. 2 Diagram limitnej tváriteľnosti v tlaku pre materiál EN-AW-6082

VÝPOČET CL KRITÉRIA

Vzorky boli pechované postupnými deformáciami. Vzorky 1-5 nevykazovali porušenie súdržnosti materiálu, pričom na vzorkách 6-10 bolo pozorované porušenie povrchu materiálu. Pre výpočet CL kritéria boli použité numerické riešenia podľa vzorca 2 a 3. Na **Obr. 3** sú zobrazené hodnoty CL kritéria podľa vzorca 2 a 3.



Obr. 3 Hodnoty CL kritéria vzoriek 1-10 EN-AW-6082 T6

Hraničná hodnota pre vznik (resp. výskyt) trhlin bola pomocou CL kritéria stanovená na úrovni 180 MPa. V praxi to znamená že dosiahnutie tejto hodnoty CL kritéria, aj v inom deformačnom procese, predpovedá iniciáciu porušenia voľného povrchu materiálu.

ZÁVERY

Na základe vykonaných skúšok bolo zistené, že:

- Z diagramu limitnej tváriteľnosti vyplýva, že pri kompresnej skúške s nárastom kontaktného trenia dochádza k zníženiu hodnôt limitných deformácií do porušenia materiálu EN-AW-6082 T6.
- Zmena koeficientu trenia na stykovej ploche nespôsobuje zmenu hodnôt kritéria plastického lomu.
- Hodnota Cockcroft – Lathamovho kritéria plastického lomu pre materiál EN-AW-6082 T6 je $C=180$ MPa.

LITERATÚRA

- [1] A.S. Wifi, N. El-Abbasi, A. Abdel-Hamid: A study of workability criteria in bulk forming processes. in Materials processing defects (1995) 333-356.
- [2] M.G. Cockcroft, D.J. Latham. Ductility and workability of materials. in Journal of the Institute of Metals 96 (1968) 33-39.
- [3] L. Trebacz et al.: Sensitivity analysis of quantitative fracture criterion based on the results of the SICO test. in Journal of Materials Processing Technology 177 (2006) 296–299.
- [4] Y. Tong: The Evaluation of Ductile Fracture Criteria (DFC). In Applied Mechanics and Materials Vols. 44-47 (2011) 2837-2841.
- [5] S. Benešová: Materiálové modelování a numerická simulace jako nástroj pro vývoj technologických procesů. Dizertačná práca, Západočeská univerzita v Plzni. Dostupné 1.4.2011 na internete:
<http://home.zcu.cz/~sbenesov/Dizertace.pdf>
- [6] B.P.P.A. Gouveia, J.M.C. Rodrigues and P.A.F. Martins: Fracture predicting in bulk metal forming. In Int. J. Mech. Sci. Vol. 38, No. 4 (1996) 361-372.
- [7] H. Sofuoglu, H. Gedikli: Determination of friction coefficient encountered in large deformation processes. in Tribology International 35 (2002) 27–34.

ANALÝZA TVORBY DECHTU PRI SPLYŇOVANÍ BIOMASY

ANALYSIS OF CREATION THE TAR IN THE BIOMASS GASIFICATION

Ing. Filip Furka

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Košice Letná 9

ABSTRACT

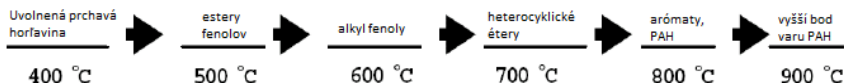
The main idea of this article is to highlight the creation of the tar gasification. Practical measurements show a large production of tars using wet wood chips and gasifying low temperatures.

ÚVOD

Tvorba dechtu je pri splyňovaní biomasy dobre známa. Dá sa ovplyvňovať viacerými spôsobmi. Ku hlavným patrí konštrukcia splyňovača a použité drevného plynu, zdržná doba plynu vo splyňovacom reaktore, teplota splyňovania a splyňovacie médium.

Vznik dechtu

Hlavným zdrojom dechtu v plyne je prchavá horľavina uvoľnená pri pyrolýze biomasy. Vlastnosti dechtu sú funkciou rýchlosti ohrevu, teploty a dobou zdržania v generátore. Pri nízkych teplotách (450 – 500 °C) je decht reprezentovaný bezprostredne uvoľnenou prchavou horľavinou. S rastúcou teplotou a dobou zdržania ďalšie termické štiepenie a transformácia dechtov. Zložky prchavej horľaviny sa postupne stabilizujú a ich celkové množstvo v plyne pomaly klesá. Postup transformácie je znázornený na Obr.1.



Obr. 5 Vznik a transformácia dechtu

Obsah vody v biomase

Pri splyňovaní predstavuje vysoký podiel vody (vlhkosti) v palive väčšie nároky na spotrebovanú energiu. Vplyv vlhkosti paliva má za následok nasledujúce problémy

- objem vodnej pary v spaliniách,
- upchávanie (zasekávanie) posunu paliva v zásobníku,
- vzrast teploty rosného bodu,
- náchylnosť na koróziu častí zariadenia. [1]

Biomasa obsahuje pomerne vysoký a meniaci sa obsah vody. Obsah vody na základe relatívnej vlhkosti, ktorý sa používa v energetike je nasledovný:

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m_1} * 100 = \frac{\Delta m}{m_1} * 100 [\%] \quad [1]$$

Vyjadrenie vlhkosti na základe absolútnej vlhkosti :

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m_2} * 100 = \frac{\Delta m}{m_2} * 100 [\%] \quad [1]$$

Vlastnosti drevnej biomasy

V tabuľke 1 je znázornené chemické zloženie rôznych druhov drevnej hmoty. Zloženie ihličnatého, listnatého aj zmiešaného dreva je veľmi podobný. Čo sa týka obsahu síry, tak to sa v dreve nenachádza, alebo je v takom malom množstve, že to môžeme zanedbať. Síra v hedom uhlí sa pohybuje okolo 1 % čo je nevýhoda oproti drevu, no však obsahuje väčšie percento obsahu uhlíka, môžeme konštatovať že je to v priemere o 20 %. [2]

Tab. 3 Zloženie rôznych druhov drevnej hmoty[2]

Zložka	Drevo			Kôra	Hnedé uhlie
	Ihličnaté [%]	Listnaté [%]	Zmiešané [%]	[%]	[%]
Uhlík C	51,2	50	50,5	51,4	69,5
Vodík H	6,2	6,15	6,2	6,1	5,5
Kyslík O	42,2	43,25	4	42,2	23
Síra S	0	0	0	0	1

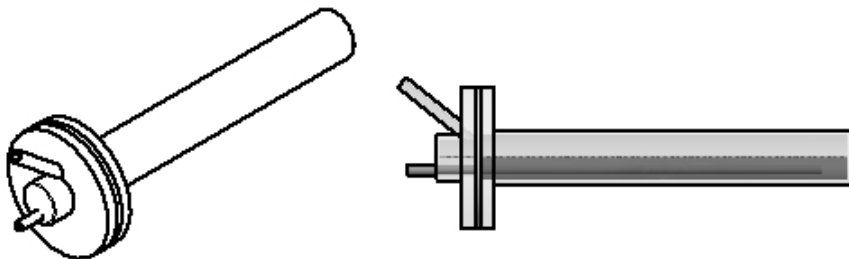
Ak je obsah vody v štiepke väčší ako 25 – 30 %, po určitom čase začína štiepka degradovať a plesnivieť. V skladoch vlhkej štiepky sa nachádzajú rôzne plesne a huby, ktoré ohrozujú pľúca ľudí a môže vzniknúť choroba ktorá má podobné príznaky ako zápal pľúc. Štiepka z ihličnanov je proti plesni odolnejšia ako štiepka z listnatých stromov. Z tohto dôvodu nemôže byť štiepka nikdy skladovaná priamo v obytnej stavbe. [2]

Splyňovanie biomasy

Pri splyňovaní sa chemická energia transformuje na inú chemickú energiu viazanú na plynnú fázu. Tento proces delíme na tri fázy. V prvej fáze dochádza k sušeniu paliva. V druhej fáze uniká z paliva prchavá horľavina. Tento proces sa nazýva pyrolýza. V tretej fáze sa pri samotnom splyňovaní, pyrolýzny plyn čiastočne zhorí a uvoľnené teplo je využité pre krytie potrieb endotermických redukčných reakcií za vzniku CO, CO₂, CH₄ a H₂, ktoré sú hlavnou zložkou vygenerovaného plynu pri splyňovaní vzduchom.[3]

Experimentálne splyňovacie zariadenie

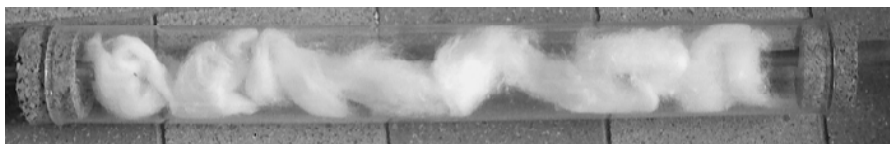
Na Obr.2 je znázornené laboratórne splyňovacie zariadenie. Do tohto zariadenia je privádzaný vzduch cez vzduchovú rúrku a vzniknutý plyn vystupuje cez šikmú rúrku znázornenú na obrázku.



Obr. 2 Experimentálne splyňovacie zariadenie

Pre ohrev daného zariadenia je využívaná elektrická pec, do ktorej bol urobený otvor aby dané zariadenie mohlo byť zasunuté do pecného priestoru. Teplota v pecnom priestore je plynule regulovateľná potenciometrom od 100 - 1200°C.

Plyn na výstupe prechádza filtrom, na ktorom sa zachytávajú nečistoty a to hlavne prachové častice a skondenzované dechty. Dechty v plyne kondenzujú už pri teplote 300°C. Pri hmotnosti vsádzky 17-20g a prietoku vzduchu 1dm³/min je tok plynu tak pomalý, že nie je potrebné daný plyn chladiť. Na Obr.3 je znázornený filter pre dané zariadenie.



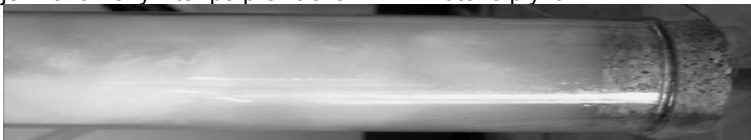
Obr.3 Tkaninový filter pred meraním

Postup merania

Vsádzku do daného splyňovacieho zariadenia tvorí drevná štiepka o nameranej vlhkosti 28%. Hmotnosť pre jednu vsádzku je od 17g do 20g. Výpočtami bolo zistené, že na splynenie 1g vsádzky je potrebný 1l vzduchu pri prebytku spaľovacieho vzduchu $m = 0,25$. Pri týchto parametroch nám z 21g drevnej štiepky vznikne približne 32l plynu..

Pri praktickom meraní bola vsádzka 17g, čistý filter vážil 187g a splyňovacia teplota bola 730°C. Samotné splyňovanie trvalo 17 minút. Vzniknutý plyn prechádzal viditeľne filtrom a následne bol spaľovaný za pomoci podporného horáka. Po

ochladení sa filter opäť zväžil. Jeho hmotnosť bola 195g. Vo filteri sa zachytilo 8g vzniknutého dechtu a prachových častíc. Pre ďalšie merania bude potrebné daný filter modifikovať aby výstup plynu z filtra neupchávali skondenzované dechty. Na Obr.4 je znázornený filter po prefiltrovaní vzniknutého plynu.



Obr.4 Tkaninový filter po meraní

Záver

Pri použití vsádzky o danej vlhkosti vieme, že dechty vznikajú. Použité hadičky na odvod plynu zo splyňovača bude potrebné lepšie odizolovať, aby dechty nekondenzovali v nich ale až vo filteri. Previesť viacero meraní s rôznymi vlhkosťami štiepky pre spresnenie merania.

Ciele práce

- Použiť pre meranie rôzne vlhkosti drevnej štiepky, druhy drevnej štiepky a splyňovacie teploty,
- stanoviť najvhodnejšiu kombináciu splyňovacej teploty a vlhkosti drevnej štiepky pre kvalitu dreveného plynu,
- graficky znázorniť hmotnosti vzniknutého dechtu na základe nameraných hodnôt.

LITERATÚRA

- [1] Tadeáš Ochodek, Jan Koloničný, Michal Branc, Technologie pro přípravu a energetické využití biomasy, Ostrava 2007, ISBN 978-80-248-1426-1
- [2] Jandačka J., Malcho M., Mikulík M., Biomasa ako zdroj energie, Žilina 2006, ISBN 978-80-969161-3-9
- [3] Dostupné na internete:
<http://kchbi.chtf.stuba.sk/cevoze/doc/pod6/Zbornik%20komplet%20zamknuty.pdf> (9.11.2010)

NÁVRH RIEŠENIA SPYŇOVACIEHO GENERÁTORA PRE VYUŽITIE ENERGOPLYNU V KOGENERÁCII

PROPOSAL SOLUTION GASIFIER FOR ENERGOGAS USE IN THE COGENERATION

Gustáv Jablonský

*Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta,
Katedra pecí a teplotníky*

ABSTRACT

The aim is to characterize the equipment for cogeneration of energogas from gasification of biomass. Based on performance requirements, system design diagram and specify the problems associated with continuous operation of reactor.

ÚVOD

Pre splyňovací proces je charakteristická tvorba energoplynu (ďalej len EP) pôsobením tepla a nízkeho prebytku spaľovacieho resp. splyňovacieho činiteľa. Typ splyňovacieho generátora rozhoduje o kvalite a znečistení vznikajúceho plynu. Pre použitie vznikajúceho EP je preto potrebné brať do úvahy jeho charakter. Využitie EP v kogenerácii je vlastne oddelená výroba tepla a elektrickej energie.

KOGENERÁCIA

Potenciál využitia kombinovanej výroby ako technológie šetriacej energiu je málo využívaný. Potenciál je vysoký a obecné, súvisí s procesmi vykurovania, chladenia ako aj spotrebou tepla v priemysle. V každom z týchto procesov je možné uvažovať s využitím zdrojov kombinovanej výroby elektriny a tepla. V tomto smere je významný aj podiel obnoviteľných zdrojov energie ako krytie domáceho dopytu. [1] Kogenerácia je vysoko účinný energetický systém, ktorý produkuje elektrinu a teplo z jedného palivového zdroja. Jeho výhodou je, že mení inak odpadové teplo na užitočný zdroj energie. Vyššia účinnosť energetickej premeny znamená zníženie emisií CO₂ až o 40% v porovnaní s konvenčnými uhoľnými elektrárnami. [1] Kogenerácia pri nízkych výkonoch alternatívnych zdrojov je obtiažna hlavne z hľadiska dostupnosti komerčných zariadení. Pre výrobu elektrickej energie sa môže uvažovať so: Stirlingovým motorom, plynovou turbínou, spaľovacím motorom. A pre výrobu tepla s: kotlom, výmenníkom tepla. Každé z týchto zariadení má niekoľko charakteristických znakov.

Stirlingov motor: Motor s vonkajšou spaľovacou komorou, čo umožňuje využitie aj znečistenejších druhov plyných palív. Pre prácu stačí aj nízky rozdiel teplôt medzi teplou a chladnou komorou. Z hľadiska priemyselného využitia je dodávaný a komerčne dostupný iba pri výkonoch nad 100kW_e.

Plynová turbína: Dobré známi systém využívaný na výrobu elektrickej energie,

jeho zavedenie pri nizkych výkonoch si vyžaduje použitie ďalších častí systému, čo zvyšuje jeho nároky na náklady.

Kotol: Jednoduchosťou riešenia možného splyňovania aj spaľovania biomasy. Pracuje aj pri nizkych výkonoch s vysokou účinnosťou. Pre spaľovanie EP je potrebná úprava.

Výmenník tepla: Zariadenie, ktoré si nevyžaduje vysoké technologické úpravy, ale neumožňuje spaľovať EP, iba využiť tepelnú energiu spalín. Potrebné je riešenie spaľovacej komory.

SPLYŇOVACÍ GENERÁTOR

Na základe požiadaviek kogeneračných zariadení sa vyžaduje určitá čistota plynu. Tá sa dosahuje čistením plynu po výrobe, alebo vhodnou voľbou prípadne úpravou generátora. Následná tabuľka 1 uvádza základné vlastnosti súprudného a protiprúdneho generátora.

Tab. 1 Typické vlastnosti splyňovacích generátorov [2]

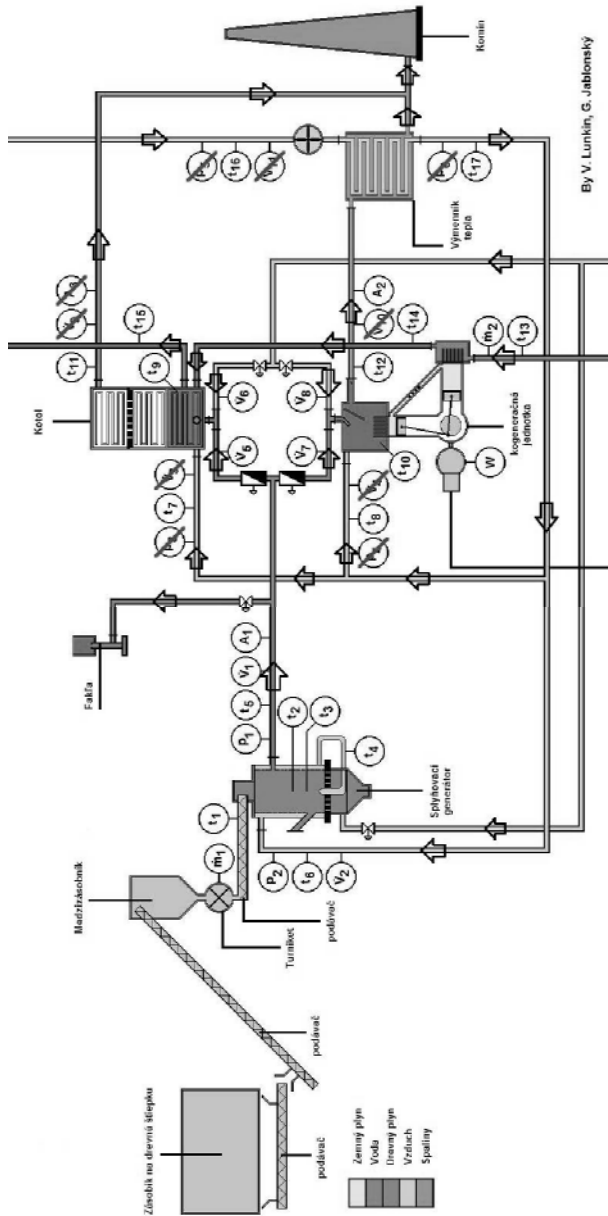
Typ reaktora	Výstupná teplota [°C]	Dechty [g.m ⁻³]	Prach [g.m ⁻³]	Požiadavka na kvalitu plynu
Zosuvný protiprúdny	70 - 300	10 - 100	0,1 - 0,5	stredná
Zosuvný súprudný	500 - 850	0,1 - 2	0,1 - 1	nízka

Protiprúdny zosuvný reaktor sa vyznačuje jednoduchosťou prevedenia, jednoduchou obsluhou. V dôsledku nizkych výstupných teplôt dochádza ku kondenzácii dechtov, ktoré zanáša potrubia a je karcinogénny. Potrubie je potrebné následne izolovať a technologické cesty skrátiť na minimum. Prachové častice obsiahnuté vo vsádzke môžu poškodzovať následné technologické zariadenia, preto je potrebné využiť odlučovačom tuhých častíc tzv. cyklón.

Súprudný zosuvný generátor sa vyznačuje opäť jednoduchou konštrukciou, oproti protiprúdному reaktoru si vyžaduje zabudovanie odťahového ventilátora a riešenie prívodu splyňovacieho média spolu so vsádzkou. Vznikajúci EP prechádzajúci ohniskom redukuje množstvo dechtov spálením, prach sa z časti zachytáva v ohnisku a odvádza sa s popolom a časť je unášaná EP a odstraňuje sa odlučovačom.

NÁVRH ZAPOJENIA KOGENERÁCIE NA SPLYŇOVACÍ REAKTOR

Na základe požiadaviek pre kogeneráciu sa navrhla schéma zapojenia znázornená na obrázku 1. Do úvahy sa bral výkon generátora, zásobník a nadväzujúce dopravné cesty vsádzky, znečistenie EP a následné možnosti jeho využitia. Do návrhu sa zakomponoval aj výmenník spaliny-vzduch, ktorý má zvýšiť účinnosť.



Obr. 1 Schéma zapojenia protiprúdneho reaktora na energetické využitie biomasy.

Okrem zvýšenia účinnosti zakomponovaním výmenníka spaliny-vzduch sa predpokladá vylepšenie chodu reaktora a to zvýšenou teplotou. Vzduch ktorý vstupuje do reaktora ako splyňovací agent najprv prechádza plášťom. Na jednej strane sa ohrieva a a druhej zasa pôsobí ako izolácia, pretože teplo sa opäť vracia do reaktora. Predohrev takéhoto vzduchu a izolovaním plášťa sa zvýši teplota v reaktore a časť vsádzky potrebná na dodanie tepelnej energie (spálením) odpadá. Zvýšenie teploty v reaktore má vplyv aj na výstupnú teplotu produkovaného EP, ktorý takisto vystupuje o vyššej teplote a zabraňuje rýchlej kondenzácii dechtov.

PROBLÉMY SÚVISIACE S KONTINUÁLNYM CHODOM REAKTORA

Spľýňovanie je proces pri ktorom vzniká EP, ktorého hlavnou horľavou zložkou je CO. Aj malé množstvo CO sa naviaže na hemoglobín a zabraňuje prenosu O₂ krvou. Z tohto dôvodu je potrebné riešiť tesnosť najmä v reaktore pri kontinuálnom chode. Miesto najpravdepodobnejšieho úniku CO je v podávacej časti reaktora. Na dopravu sypkých materiálov sa používajú najmä pásové, korčkové, závitové a pneumatické dopravníkové systémy. Ani jeden systém nezaručuje plynutosť buď otvorenou plochou, alebo tvarom dopravníka (z dôvodu mechanického poškodenie). Najoptimálnejšou voľbou bolo využitie horizontálneho závitového, turniketového a uhlového závitového dopravníkového systému s využitím medzizásobníka. Každá časť dopravného systému znižuje riziko úniku CO.

Ako ďalší problém sa javí odstránenie dechtu z EP. To sa dá dosiahnuť suchou, mokrou cestou čistenia, alebo už voľbou reaktora znižujúci obsah dechtu v EP. V prípade nízkovýkonných zariadení čistenie resp. odstraňovanie dechtu je nákladné a preto voľba úpravy reaktora sa javí ako schodnejšia cesta.

INÉ MOŽNOSTI KOGENERÁCIE

Ďalším spôsobom ako využiť vzniknutý plyn v kogenerácii je po výrobe ho spáliť v spaľovacej komore. Spalinami vo výmenníku ohriať stlačený vzduch do plynovej turbíny a vyrábať elektrickú energiu. Následne odpadovými spalinami vo výmenníku ohrievať vodu a tým vyrábať teplo. Toto riešenie je však pre vyššie výkony, ale účinnejšie by bolo miesto spľýňovania, biomasu spaľovať.

ZÁVER

Spojenie spľýňovania biomasy a kombinovanej výroby elektriny a tepla sa javí ako efektívny a čistejší spôsob získavania energie z alternatívnych zdrojov energie. Spôsob riešenia kogenerácie alternatívnych zdrojov je voľbou vhodnosti použitého systému na základe výkonu, dostupnosti technológií, dostupnosti a kvality vsádzkového materiálu.

LITERATÚRA

- [1] HOLOUBEK D.: Kombinovaná výroba elektriny a tepla, trigenerácia a tepelná sieť, Technická univerzita v Košiciach, 2008, ISBN: 978-80-8073-977-5
- [2] HORVÁTH L.: Analýza prúdenia v horúcom filtri čistenia plynu zo spľýňovania biomasy, Dizertačná práca, Košice, TUKE, HF, 2006, 219 s.

INTENZIFIKÁCIA ROTAČNEJ PECE NA SPRACOVANIE AI ODPADOV

INTENSIFICATION OF ROTORY KILN FOR AI WASTE PROCESSING

Ing. Valentin Lunkin - autor

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta

Katedra pecí a teplototechniky

ABSTRACT

This article discusses the energy balance of a rotary-kiln for aluminum waste remelting. Energy balance is the basis for infer different types of processing unit of the furnace, which can optimize the furnace and save the cost of its operation.

ÚVOD

V praxi sa na pretavovanie hliníkových šrotov malých objemov často využívajú rotačné pece. V týchto tepelných agregátoch je najčastejšie používaným palivom zemný plyn a ich nespornou výhodou je vysoká energetická účinnosť.

ROTAČNÉ PECE

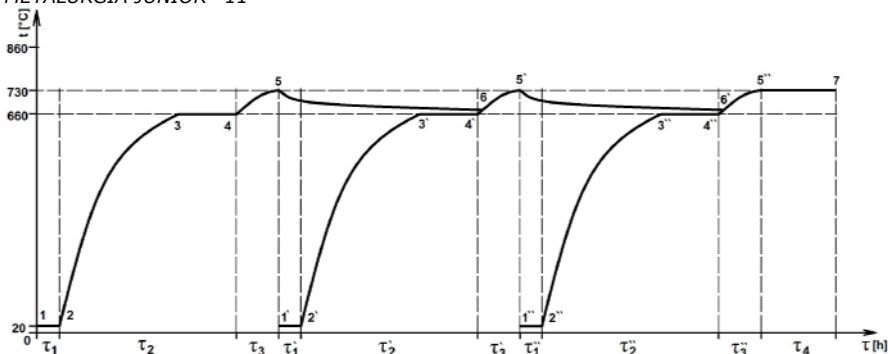
Rotačné pece sa využívajú v prípadoch jednorazovej potreby väčšieho množstva roztavenej zliatiny. Ohrev prebieha priamym stykom plameňa so vsádzkou, preto je jej nahriatie veľmi intenzívne. Zvyšovanie účinnosti agregátu je možné dosiahnuť aj využitím technológie oxyspalovania. Vnútny povrch pece je menší ako u nistejovej pece rovnakej kapacity, z tohto dôvodu sú aj straty tepla stenami pece menšie, čím sa dosahuje vyššia účinnosť agregátu. Celá pec sa otáča okolo horizontálnej osi. U daných agregátov dochádza k rýchlejšiemu opotrebovaniu výmurovky. Najväčšou výhodou daného zariadenia je, že pohyb vsádzaného materiálu zintenzívňuje prestup tepla na vsádzku [1].

ANALÝZA PALIVOVEJ ROTAČNEJ PECE

Analyzovaná rotačná pec na pretavovanie hliníka využíva ako zdroj energie zemný plyn, ktorý je spoluspalovaný so 100% kyslíkom. Taviaci výkon pece je cca. 2 tony na tavbu. Výkon využívaného horáka je 50 m^3 za hodinu.

Pretavovanie hliníka v rotačnej peci je periodicky sa opakujúci proces. Počet opakujúcich sa periód je závislý na počte vsádzaní. Vo všeobecnosti je možné proces rozdeliť na štyri periody, kde prvé tri sa opakujú v závislosti na počte vsádzaní. A posledná perióda predstavuje proces odlievania pece.

Na obrázku 1 je možné sledovať závislosť teploty vsádzky na čase v rotačnej peci rozdelenú na jednotlivé periody.



Obr. 1 Proces ohrevu a tavenia vsádzky rozdelený na časové periódy [2]

ENERGETICKÁ BILANCIA PECE

Výpočet tepelnej bilancie pretavovacieho procesu vychádza zo zákona zachovania hmoty a zachovania energie. V prípade palivových pecí je potrebné spracovať aj stechiometriu spaľovania [2].

Tab. 1 Výsledky energetickej bilancie rotačnej pece [2]

Celková tepelná bilancia pre druhú tavbu			
Teplo		[J]	[%]
Teplo privedené do pece	Celkové teplo privedené do pece	3 721 967 768,49	
	Chemické teplo paliva	2 664 452 174,70	71,59
	Fyzikálne teplo oxidačného činidla	4 350 417,32	0,12
	Exotermické teplo sterov	1 053 165 176,47	28,30
Teplo odvedené z pece	Celkové teplo odvedené z pece	3 725 968 347,53	
	Celkové teplo odnášané spalinami	508 811 080,49	13,66
	Strata tepla vyžarovaním cez štrbinu	31 636 309,54	0,85
	Strata tepla vyžarovaním cez/z dverí	104 031 069,79	2,79
	Strata tepla vyžarovaním medzi cyklami	103 476 872,01	2,78
	Strata tepla stenami pece	593 137 819,11	15,92
	Užitočné teplo na roztavenie hliníka	1 415 490 781,43	37,99
	Užitočné teplo na ohrev trosky	969 384 415,16	26,02
Chyba výpočtu		-0,11	

NEDOSTATKY VYPLÝVAJÚCE Z ANALÝZY PECE

Na základe meraní a spracovanej materiállovej a tepelnej bilancie je možné definovať nasledujúce nedostatky pece:

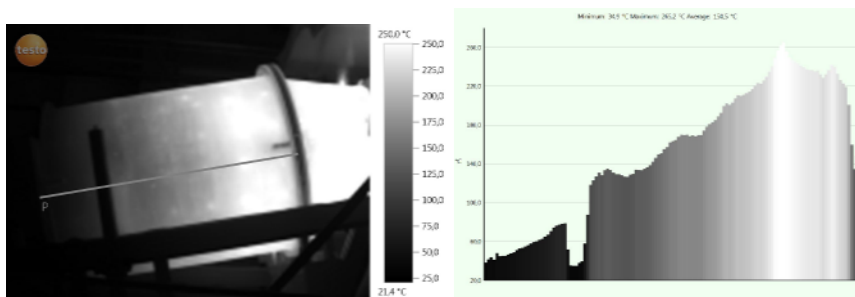
- horák je umiestnený na strane spalínovodu,
- nedostatočné zmiešavanie oxidačného činidla s palivom pred spaľovaním,
- 100% kyslíka v oxidačnom činidle,
- vytvorená medzera medzi pecou a vsádzacími dverami,
- vysoké straty tepla stenami pece - nevhodné parametre výmurovky pre daný teplotný profil [2].

ÚPRAVY PECE

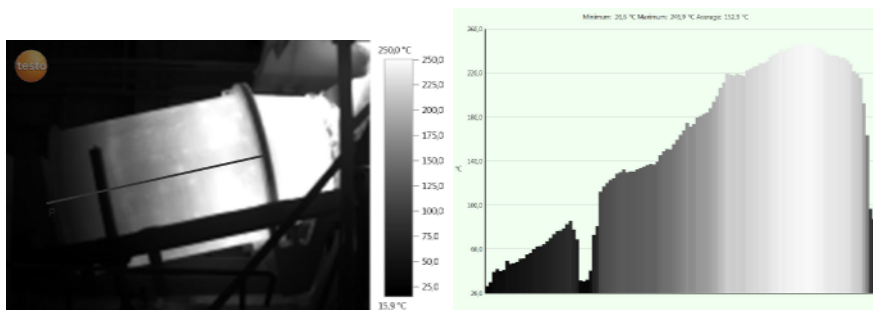
Jedným z odporúčaných riešení bola zmena horáka pece, na horák s vyššími výtokovými rýchlosťami. Na základe danej úpravy došlo k predĺženiu plameňa. Dané opatrenie predĺžilo čas zotrvania spalín v pecnom priestore pece a zlepšilo podmienky pre výmenu tepla.

Po úprave pece došlo k navýšeniu teploty po celej ploche plášťa pece. Smerodajné je navýšenie teploty na dne pece takmer o 10 °C, čo svedčí o zintenzívnení prestupu tepla na vsádzku v zadnej časti pece.

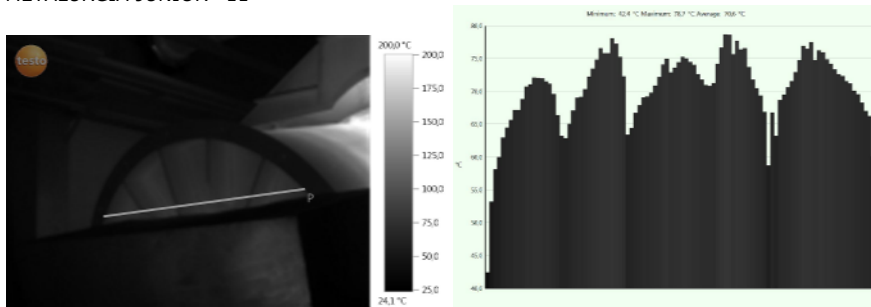
Na nasledujúcich termovíziných obrázkoch je možné porovnať rozloženie teplôt na stenách pece pred a po výmene horáka. Znázornený histogram definuje rozloženie teploty po úsečke na termozábere.



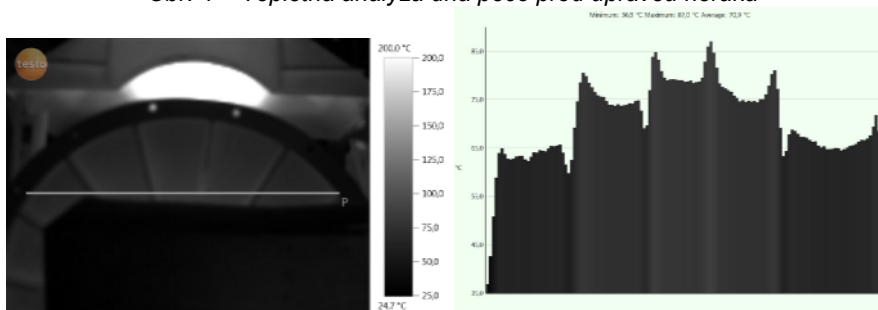
Obr. 2 Teplotná analýza valcovej časti pece pred úpravou horáka



Obr. 3 Teplotná analýza valcovej časti pece po úprave horáka



Obr. 4 Teplotná analýza dna pece pred úpravou horáka



Obr. 5 Teplotná analýza dna pece po úprave horáka

ZÁVER

Tepelná analýza pece a jej energetická bilancia často odhalia nedostatky tepelného agregátu. V závislosti na finančných a konštrukčných možnostiach je možné vyvodiť závery a odporučiť vhodné opatrenia na zníženie prevádzkových nákladov.

V prípade tejto rotačnej pece bol primárny problém umiestnenie horáka na strane spalínovodu. Skorému odťahu spalín z horáka do komína sa zamedzilo výmenou horáka, čím sa zvýšila výtoková rýchlosť horľavej zmesi. To malo za následok predĺženie plameňa a vyššiu výdrž spalín v pecnom priestore.

Pod'akovanie:

Výsledky prezentované v tomto článku sú riešené ako časť grantového projektu pod číslom: 1/0164/10, s názvom: „Vplyv oxidačného činidla na proces spaľovania a tepelnú prácu agregátov“.

LITERATÚRA

- [1] MICHNA, Štefan a kol.: Encyklopedie hliníku, ISBN 80-89041-88-4, Prešov, 2005.
- [2] Energetická analýza rotačnej pece na spracovanie AL šrotov. Spáva TUKE, HF, Katedra pecí a teplototechniky. Košice, január 2011.
- [3] VARGA, Augustín: Tepelná technika v hutníctve, ISBN 80-7099-449-5, Košice, 1999.
- [4] RĚDR, M. - PŘÍHODA, M.: Základy tepelné techniky, Praha, SNTL 1991

ŠTÚDIUM TECHNOLOGIE ZLEPŠENÉHO GEOTERMÁLNEHO SYSTÉMU: EGS

STUDY OF EGS TECHNOLOGY: ENHANCED GEOTHERMAL SYSTEM

*Ing. Miroslava Popovičová, M.Sc.
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta,
Katedra pecí a teplotní techniky*

ABSTRACT

During last years, scientists debated that humanity may exploit non-renewable sources not more than few decades. Fossil fuels – are coal, oil and natural gas. Oil and natural gas are hardly resources, but they are delimited. Oil reserves will be depleted after 39 years and reserves of natural gas after 60 year. Coal world reserves are sufficient for another 240 years. Regarding to that, humanity have had to start using renewable energy resources. One of the renewable energy sources is geothermal energy.

This report introduces new geothermal system: Enhanced Geothermal Systems (EGS), and compares two heat transmission fluids H_2O and CO_2 .

ÚVOD

EGS je jednou z významných technológií pre získavanie geotermálnej energie „suchej skaly“ ako jedného z obnoviteľných zdrojov energie s kapacitou plne pokryť vysoké trvalé základné zaťaženie bez znečisťovania prostredia. Geotermálne zdroje využívajúce teplo suchej horniny (Hot Dry Rock - HDR) sú bohaté a všade prítomné, iba ich uloženie v hĺbke viac ako 3 km pod zemským povrchom a neprítomnosť média - nosiča, ktorý by túto nahromadenú energiu vyniesol na zemský povrch, v súčasnosti znemožňujú jej hromadné využívanie.

EGS TECHNOLOGIA A JEHO PRINCÍP

Novým a reálne nevyčerpatelným alternatívnym zdrojom energie je využitie tepla hornín pomocou Hĺbkových Geotermálnych Systémov, (EGS). Teplo sa získava z prevažne žulových hornín uložených v hĺbke od 3 do 10 km pod povrchom. Hydraulickým štiepením a vzájomným prepojením vrtov je vytvorený umelý geotermálny rezervoár, ktorý je schopný po vŕhaní vody a po jej prechode celým systémom dodávať teplo na povrch [1].

Principiálne je to rovnaký systém ako u tradičných geotermálnych elektrární. Vrtý v EGS sú spojené prostredníctvom hydraulických porúch pôvodných, ale aj novovzniknutých.

Táto technológia pozostáva z dvoch podsystémov:

- HDR + zásobník + vrtý (pod povrchom)
- Elektráreň (na povrchu)

Prostredníctvom jedného alebo viacerých vrtov je voda z povrchu vháňaná do zásobníka, kde sa ohrieva pri kontakte s HDR (Hot Dry Rock) a následne sa voda vracia cez jeden a viac vrtov na zemský povrch. Princíp je znázornený na obr.1.

POPIS SYSTÉMU

Systém pozostáva z dvoch okruhov.

Prvý okruh charakterizuje HDR + geotermálne vrty. Druhým okruhom je samotná geotermálna elektráreň.

Z dôvodu vysokej mineralizácie média (pary, vody) -nosiča, prichádzajúceho z geotermálnych vrtov je nevyhnutné použiť výmenník tepla, ktorý slúži na ohrev pracovnej látky v elektrárni. Takouto látkou môže byť izobután, izopropán..., podmienkou je, aby pracovná látka mala nízky bod varu. Ak by namiesto pracovnej látky bolo do turbíny vháňané medium priamo z geotermálnych vrtov došlo by ku vážnemu poškodeniu nie len potrubí v elektrárni, ale aj ku poškodeniu lopatiek turbíny.

Pracovná látka opúšťa výmenník tepla o plynnom skupenstve a prichádzajúca do turbíny stále o rovnakom tlaku. V prihrievači a výparníku sa tlak nemení, mení sa len teplota a skupenstvo sekundárnej látky. Para pracovnej látky v turbíne expanduje a v generátore sa vyrobí elektrická energia. Následne pracovná látka skondenzuje v kondenzátore a prostredníctvom čerpadla je vháňaná do výmenníka tepla, kde sa zvyšuje jej teplota prostredníctvom prihrievača. Pracovná látka pokračuje z prihrievača do výparníka a celý cyklus sa opakuje. Takémuto typu geotermálnej elektrárne s výmenníkom tepla a sekundárnou pracovnou látkou s nízkym bodom varu sa hovorí Binárna elektráreň (Kalina, ORC).

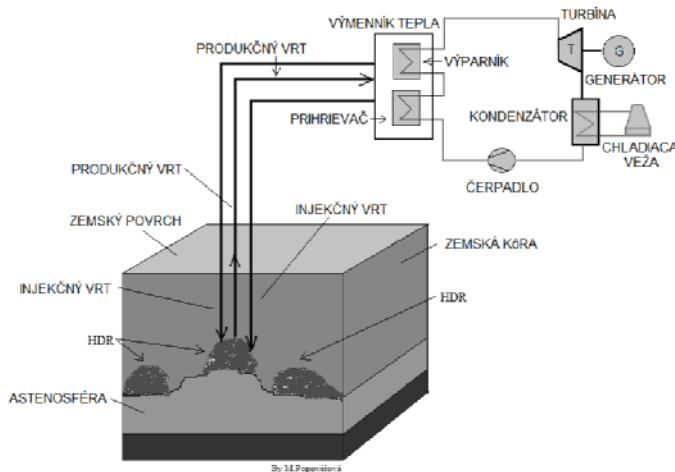
SYSTÉM VRTANIA

Počas vrtania dochádza ku narušeniu hornín a vzniku mechanických porúch (puklín, trhlín), ktoré sú nevyhnutné pre technológiu HDR. Tlaky, ktoré pôsobia na umelo vytvorené povrchy, sú: hydrostatický tlak, mechanický tlak spôsobený pumpovaním a taktiež tlak narastajúci hĺbkou vrtov. Pri mechanickom rozrušovaní dochádza ku styku vody s HDR, okolo HDR vzniká „mrak“ široký niekoľko desiatok až stoviek metrov.

HDR sa nachádzajú v zemskej kôre a ich zdrojom tepla je astenosféra, chladnutie magmatických hornín a prirodzená rádioaktivita prvkov viazaných na horninotvorné minerály (napr. draslík alebo urán v granitoidoch).

HDR projekt môže byť založený v geologickom prostredí, ktoré sa vyznačuje týmito tromi základnými charakteristikami:

- prítomnosťou astenosféry v relatívne plytkej hĺbke = nízka hrúbka zemskej kôry
- blízkosť aktívnych geodynamických zón (vulkanické pásma, konvergentné zóny)
- horninové prostredie (vulkanity a plutonity) s vhodným mineralogickým zložením.

Obr. 1 EGS-H₂O

Počet inekčných a produkčných vrtov nemusí byť rovnaký, experimenty HDR dokázali, že najvhodnejší pomer je dva inekčné vrtvy a jeden produkčný vrt. Hovorí sa tomu *triplet* čiže trojica. Geotermálne EGS elektrárne využívajúce triplet sú schopne produkovať približne 5MW elektrickej energie. Možné je použiť aj systém vrtov 3 inekčné -1 produkčný, alebo dokonca aj 4-1. Dôvodom prečo je inekčných vrtov väčšie množstvo ako produkčných, je veľké množstvo vody ktoré sa v póroch stráca počas pumpovania. Najvýhodnejšie by bolo 1-1, žiaľ množstvo vody natlačenej do zeme nie je nikdy rovnaké ako množstvo vody vyčerpanej zo zeme v systéme EGS. To je jednou z najväčších nevýhod danej technológie. Predpokladané straty vody sú 15 a viacpercentné.

BENEFITY A DOPAD NA ŽIVOTNÉ PROSTREDIE

Systém je schopný pracovať 24hodín denne. HDR je úžasný v tom, že dokáže produkovať významné množstvo čistej energie, obnoviteľnej a ekonomicky únosnej. Predpokladaný tepelný gradient je okolo 60-100°C na 1km.

Geotermálne elektrárne neznečisťujú ovzdušie a neprodukujú oxid siričitý, kyslíčnik uhoľnatý, uhľovodíky a fotogemický oxidant.

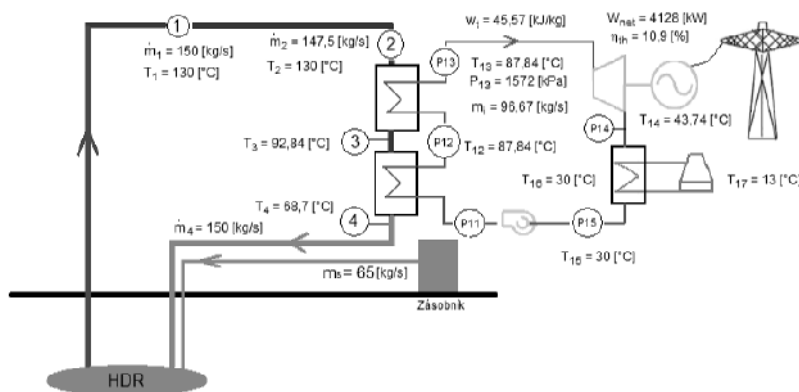
Niektoré, ale nie všetky geotermálne elektrárne produkujú sírovodík a vyšší stupeň rozpustených pevných látok → chlorid sodný. Ak je množstvo sírovodíkov príliš vysoké dá sa zachytávať s ECT (environmental control technologies).

Plocha jednej geotermálnej elektrárne zaberá okolo 6 až 10ha (na výrobu 5-25MW).

Cena EGS je približne 4-7 násobne vyššia ako cena bežných geotermálnych elektrární. V prípade vyskytnutia sa problémov s geológiou čiže veľkému úniku pracovnej tekutiny H₂O v geotermálnych vrtov do priestoru zemskej kôry, naskytuje sa tu možnosť náhrady pracovnej látky voda za pracovnú látku skleníkový plyn CO₂.

MODEL ORC GEOTERMÁLNEJ ELEKTRÁRNE

V tejto časti článku sa autor zaoberal modelovaním EGS-ORC geotermálnej elektrárne využívajúcu ako prenosné médium vodu a ako pracovnú látku isobutan.



Obr. 2 Model ORC-EGS geotermálnej elektrárne

Z obrázku vidieť, že výkon takejto elektrárne pri vonkajšej teplote $3,17^\circ\text{C}$ (priemerná ročná teplota v Košiciach) a tlaku v turbíne 1570 kPa bude presahovať 4 MW . Celkové množstvo vody vháňanej do zeme bude 215 l/s . Pri 30% stratách nosného média (vody) pod zemským povrchom sa nám na zemský povrch vráti okolo 150 l/s .

ZÁVER

Technológia EGS je technológia ktorá sa dá aplikovať skoro všade na svete. Emisie vzniknuté pri tejto technológii, sú omnoho menšie ako pri používaní najlepších technológií používajúcich fosílna palivá. Táto technológia je nová technológia momentálne vo vývoji a jej nevýhodou je vysoká finančná náročnosť a nízka účinnosť.

LITERATÚRA

- [1] POPOVIČOVÁ, M.: Design Criteria for a Proposed CHP Geothermal Plant at Ďurkov, Slovakia, Master's Thesis, The School for Renewable Energy Science, Akureyri, 2010, 78
- [2] DIPIPO, R.: Geothermal Power Plants; Principles applications Case Studies and Environmental Impact, Butterworth Heinemann, 2008, 493

NAVRHNUTIE MATEMATICKÉHO MODELU PRE VÝPOČET PRIEPUSTNOSTI KOMPRESOROVEJ STANICE

PROPOSING OF A MATHEMATICAL MODEL TO CALCULATE THE PERMEABILITY OF THE COMPRESSOR STATION

Zsolt Vaszi, Augustín Varga, Július Šváb

Katedra pecí a teplotníky, Hutnícka Fakulta, Technická Univerzita

Košice, Letná 9, 042 00 Košice,

e-mail:zsolt.vaszi@tuke.sk

ABSTRACT

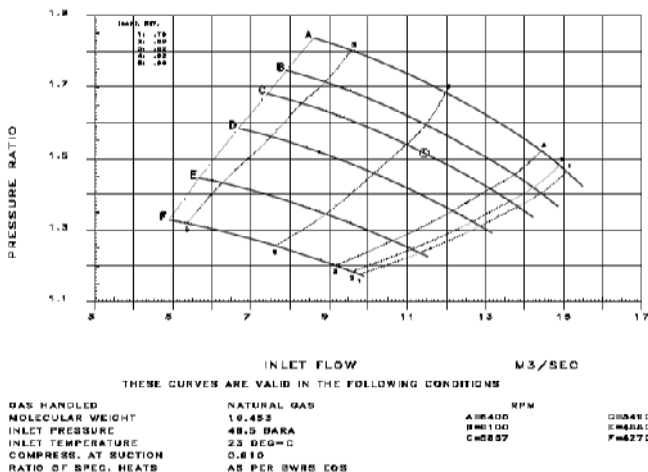
The paper describes the throughput of each compressor set, depending on the input parameters, as well as design of the algorithm and mathematical model in form of software. This software can be used for creating the combination of operating compressor aggregates. With this software it is possible to detect the effect of temperature on gas transport parameters of the individual aggregates. Results of the analysis is the permeability of certain types of machinery to ensure the requirements for the transport of gas daily mass in the range from 110 to 230 mil.m³ according to the input pressure, compression ratio, the ambient temperature as well as monitoring the impact of temperature of gas in gas transport.

ÚVOD

Na priepustnosť kompresorovej stanice majú najväčší vplyv kompresorové agregáty t. j. kompresory a spaľovacie turbíny. Priepustnosť kompresorovej stanice je možné vypočítať z viacerých parametrov, počnúc od parametrov agregátu t.j lopatiek po charakteristiky kompresorov. Na výpočet priepustnosti kompresorovej stanice t.j. kompresorového agregátu nemáme dostačujúce údaje od dodávateľa a výrobcu agregátu. Jediným parametrom, ktoré dodávajú výrobcovia týchto agregátov sú základné charakteristiky kompresorov, pri ktorých sa na vodorovnú os vynáša prietochné množstvo zemného plynu Q (m³.s⁻¹, m³.h⁻¹) – výkonnosť prepočítaná na podmienky pri vstupe do agregátu, t.j. vstupný tlak p_1 a vstupná teplota t_1 , resp. hmotnostný prietok M (kg.s⁻¹).

STANOVENIE UNIVERZÁLNYCH CHARAKTERISTÍK

Na stanovenie univerzálnych charakteristík sú potrebné pôvodné charakteristiky daného agregátu, ktoré dodáva výrobca agregátu (obr. 1). Údaje v týchto charakteristikách sú vzťahované k referenčnému plynu, ktorý má parametre – súčiniteľ stlačiteľnosti Z , molekulovú hmotnosť M , teplotu na vstupe T_1 a tlak na vstupe p_1 . V závislosti od objemového prietoku Q pri parametroch na saní a na otáčkach, sú potom vynesené parametre príkonu kompresora P , kompresného pomeru ε a účinnosti η .



Obr. 1: Charakteristika kompresora

Východiskovým zdrojom pre určenie univerzálnych charakteristík boli závislosti prietočného množstva od príkonu, prietočného množstva od kompresného pomeru a prietočného množstva od účinnosti.

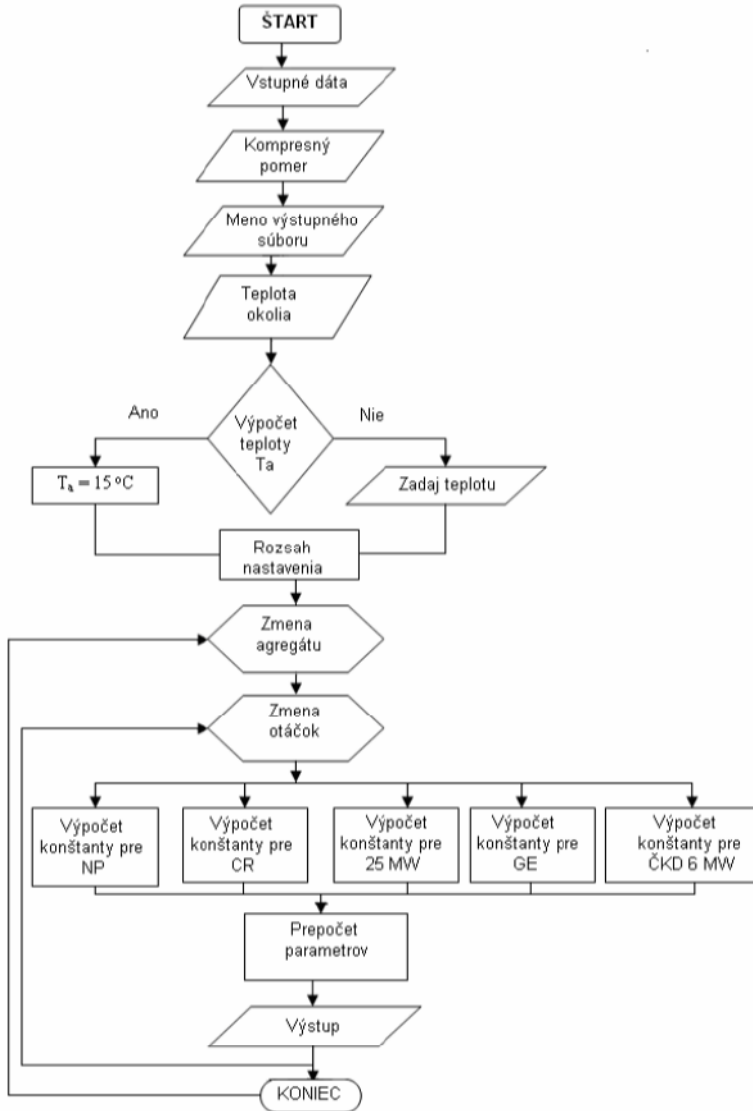
ZOSTROJENIE MATEMATICKÉHO MODELU

Matematické závislosti získané z univerzálnych charakteristík sa prepísali do matematického modelu. Vstupnými parametrami pre tento model boli: vstupný tlak do kompresorového agregátu p_1 , vstupná teplota t_1 , kompresný pomer a teplota okolia t_{ok} .

Daný model nám následne vypočíta:

$$x_{\min} = \frac{M_{\min} \cdot \sqrt{T_1}}{P_1} \quad x_{\max} = \frac{M \cdot \sqrt{T_1}}{P_1}$$

- a ďalšie parametre kompresorov a pohonov - P_k , η_k , n_{tb} , η_{tb} , P_t , e_k , e_{tt} pre zadané vstupné parametre p_1 , t_1 , ε , na základe vyššie popísaných polynomičných rovníc pre ε , P_k , $P_{t,max}$, η_k , n_{tb} , e_k , e_{tt} .
- prepočet x na q_{20} (prietok plynu vzťahovaný na $t = 20^\circ\text{C}$)
- výstupné údaje - dátové súbory pre príslušné agregáty: i , n_k , q_{20} , P_k , η_k , n_{tb} , η_{tb} , $P_{t,max}$, e_k , e_{tt} .



Obr. 2: Algoritmus programu pre výpočet priepustnosti

Algoritmus programu pre výpočet

- vstupné parametre p_1 , t_1 , ε , t_{ok}

$$x_{\min} = \frac{M_{\min} \cdot \sqrt{T_1}}{P_1} \quad \text{a} \quad x_{\max} = \frac{M \cdot \sqrt{T_1}}{P_1}$$

- výpočet

a ďalších parametrov kompresorov a pohonov - $P_k, \eta_k, n_{tb}, \eta_{tb}, P_t, e_k, e_{tt}$ pre zadané vstupné parametre p_1, t_1, ε , na základe polynomických rovníc pre : $\varepsilon, P_k, P_{t,\max}, \eta_k, n_{tb}, e_k, e_{tt}$.

- prepočet x na q_{20} (prietok plynu vzťahovaný na $t = 20^\circ \text{C}$)
- výstupné údaje: dátové súbory pre príslušné agregáty: $i, n_k, q_{20}, P_k, \eta_k, n_{tb}, \eta_{tb}, P_{t,\max}, e_k, e_{tt}$

Algoritmus hore uvedeného programu je zobrazený na obr. 2.

ZÁVER

Príspevok stručne popisuje tvorbu matematického modelu spolupráce kompresorových agregátov slúžiacich pre tranzit zemného plynu. Na zostrojenie modelu je potrebné si prepracovať charakteristiky agregátov do tzv. univerzálnych charakteristík. Výstupom z matematického modelu môžeme zistiť vhodnú kombináciu agregátov slúžiacich na prepravu zemného plynu cez územie Slovenskej republiky, ako to je zobrazené v tab. 1.

Tab.1 Celková merná spotreba turbín pri prietoku 240 mil. $\text{m}^3/\text{deň}$.

Poradové číslo kombinácie	ČKD 6 MW	NP 23 MW	ES 25 MW	GE 31 MW	CR 27 MW	Celková merná spotreba turbín [MJ/tis. m^3]
1	2	-	-	3	-	107,77
2	-	-	-	2	3	128,77
3	8	1	-	-	-	134,03

LITERATÚRA

- [1] NOHEL, Jaroslav. *Tepelné turbíny a turbokompresory*. Bratislava : 1988, 393 s., str. 231 - 234
- [2] Stanovenie priepustnosti KS1 Veľké Kapušany. Správa Sjf a HF TUKE, jún 2006
- [3] VARGA, Augustín. *Doprava a využitie plynov 1*. Košice 2004
- [4] ANDREJČÍKOVÁ, M.: Energia pre planétu nie je zadarmo. In: Výskumnovedecké aktivity katedrií zameraných na marketing a obchod s dôrazom na obnoviteľné zdroje energie. Zborník z medzinárodnej vedeckej konferencie, Vysoké Tatry 7.-8.5.2008. ISBN 978-80-225-2580-0.

CHARAKTERIZOVANIE ZINKOVÉHO POPOLA POCHÁDZAJÚCEHO ZO ŽIAROVÉHO ZINKOVANIA A JEHO PYROMETALURICKÉ MOŽNOSTI SPRACOVANIA

CHARACTERIZATION OF ZINC ASH ORIGINATING FROM HOT-DIP GALVANIZING AND ITS PYROMETALLURGICAL TREATMENT POSSIBILITIES

Blanka HLUCHÁŇOVÁ, Jarmila TRPČEVSKÁ

*Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných
kovov a spracovania odpadov, Letná 9/A, 042 00 Košice*

ABSTRACT

Solid waste generated on the surface of the bath due to oxidation of the zinc bath in batch hot-dip galvanizing process is zinc ash. It has variable composition, composed of metallic zinc, zinc oxide, chlorides compounds are presented, and other metals in the minority representation. Due to the high zinc content (70-96%) is considered a valuable secondary raw material. To obtain the zinc or its compounds, zinc ash undergoes treatment technologies such as: hydrometallurgical, pyrometallurgical and combined. The paper is aimed experimental part pyrometallurgical treatment possibilities of zinc ash delivered from three Slovak hot-dip galvanizing plants.

ÚVOD

Najviac využívanou technológiou povrchovej ochrany ocelí je žiarové zinkovanie ponorom. Podľa spôsobu používanej technológie sa žiarové zinkovanie delí na kontinuálne a kusové. Podľa druhu a spôsobu nanášania tavidla sa kusové žiarové zinkovanie delí na suché a mokré [1,2]. V každom výrobnom procese okrem cieľových produktov vznikajú i ďalšie vedľajšie produkty, odpady. Tak je to i v prípade suchého kusového žiarového zinkovania. V danom procese vznikajú odpady nachádzajúce sa v kvapalnom (vyčerpané čistiace, moriace, tavidlové kúpele a odpadové vody), tuhom (spodné stery, zinkové popoly, salmiakové stery a zinkové úlety) a plynnom skupenstve (výpary kyseliny chlorovodíkovej, výpary z tavidla) [3]. Z ekonomických a environmentálnych hľadísk je potrebné odpady vznikajúce v procese zinkovania spracovať pomocou účinných spracovateľských prípadne regeneračných metód. Práca sa zaoberá charakteristikou a možnosťami spracovania jednému z tuhých odpadov a to zinkovým popolom.

CHARAKTERISTIKA ZINKOVÉHO POPOLA A MOŽNOSTI JEHO SPRACOVANIA

Ide o odpad, ktorý vzniká v dôsledku oxidácie zinkovej taveniny s okolitou atmosférou. Prítomnosť popola na hladine zinkovej taveniny je nežiaduca, pretože negatívne vplyva na kvalitu vytváraného povlaku, preto sa pred každým ponorením, ale i po vynorení oceľového dielca pravidelne odstraňuje z povrchu zinkovej

taveniny. Množstvo a zloženie vytvoreného zinkového popola je v dôsledku rôznych vplyvujúcich faktorov (chemické zloženie oceleového dielca, zinkovej taveniny, tavidla, atď.) rôznorodé. Z hľadiska chemického zloženia zinkový popol obsahuje: zinok (60–85%), chloridy (1–20%), olovo (0,02–2,45%) a iné prvky ako Cu, Cd, Ni, Mg, Si, Bi atď. pod 1 %. Najviac zastúpeným prvkom v popole je zinok, ktorý sa vyskytuje sa vo forme čistého (kovového) zinku, vo forme oxidov (ZnO) a komplexných chloridov. Chloridy v zinkovom popole sú prítomné vo fázach ako chlorid zinočnatý (ZnCl_2), chlorid olovnatý (PbCl_2) a predovšetkým vo forme simonkolleitu $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, atď.. S cieľom získania zinku prípadne zlúčenín zinku z popola sa využívajú rôzne spracovateľské postupy. Ide o postupy spracovania popola, ktoré sa uplatňujú v praxi alebo sa vyvíjajú v laboratórnych podmienkach. Postupy zaužívané v praxi sa delia do nasledujúcich základných skupín: pyrometalurgické, hydrometalurgické a kombinované. V súčasnosti v praxi prevládajú pyrometalurgické postupy spracovania zinkového popola nad hydrometalurgickými a kombinovanými metódami. Prevádzkové pyrometalurgické postupy možno rozdeliť na:

1. *Procesy, ktoré spracovávajú zinkový popol pri teplotách 500–600 °C.* Tieto postupy možno rozdeliť na: (a) procesy spracujúce hrubozrnnú frakciu po mechanickom triedení zinkového popola (proces vyvinutý firmou Rezinal); (b) procesy spracujúce nevytriedený zinkový popol (MZR systém) [4,5].
2. *Proces, ktorý spracováva zinkový popol pri teplotách vyšších ako 600 °C* (Wealz kilnov proces) [6].

Ďalej sa v praxi používajú i hydrometalurgické postupy, ktorým cieľom je získanie zinku, čo najvyššej čistoty. Ide o procesy, ktoré pracujú v nasledujúcich krokoch: kyslé lúhovanie - kvapalinová extrakcia – príprava elektrolytu – elektrolýza. [7].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Materiál a metodika experimentov

Na experimentálne účely sa použili vzorky zinkového popola pochádzajúce z troch rôznych prevádzok zaoberajúcimi sa suchým kusovým žiarovým zinkovaním a to: ZINKOZA a.s., Krompachy (vzorka č.1), KOVOTVAR Kúty, v.d. (vzorka č.2), ZINKOVŇA Malacky, s.r.o.(vzorka č.3).

Chemická, fázová a metalografická analýza vzoriek zinkového popola

Vzorky zinkového popola z každej prevádzky sa podrobili kvartácii, výsledkom čoho bolo získanie dvoch reprezentatívnych vzoriek z každej prevádzky. Prvá vzorka z každej prevádzky bola podrobená AAS analýze za účelom stanovenia ich chemického zloženia, viď tabuľka 1. Analýza preukázala, že obsah Zn vo vzorkách sa pohyboval v rozmedzí 84-88%, chloridov od 10-13% a obsah ostatných prvkov (Fe, Pb, Al, Mg, Cu, Cd) sa pohyboval pod 1%.

Na základne literárnych poznatkov a na základne predchádzajúcej vykonanej sitovej analýzy je lepšie roztriediť zinkový popol na dve základné frakcie: hrubozrnnú ($d \geq 1,25$ mm) a jemnozrnnú ($d < 1,25$ mm). Proces triedenia zinkového popola sa realizoval na striasacom zariadení po dobu 10 minút. Z jednotlivých frakcií boli taktiež odobrané vzorky a následne podrobené AAS analýze s cieľom zistenia chemického zloženia jednotlivých frakcií, viď tabuľka 2.

Z výsledkov uvedených v tabuľke 2 je zrejmé, že obsah celkového zinku v hrubozrnnnej frakcii je vyšší (86-93%) ako v jemnozrnnnej frakcii (78-89%), zatiaľ čo

obsah chloridov v hrubozrnnnej frakcii je nižší (2,8-4,3%) ako u jemnozrnnnejšej frakcie (5,7-14,2%). Obsah ostatných prvkov (Fe, Pb, Cu, Cd, Mg, Al) v hrubozrnnnej a hrubozrnnnej frakcii sa od seba líši minimálne (približne do 1%).

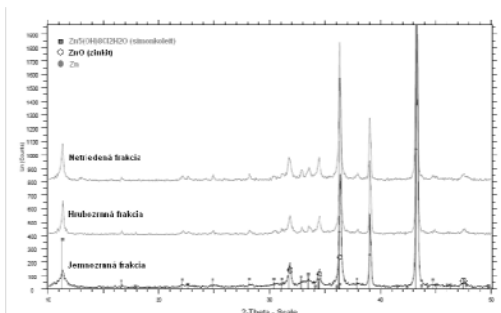
Tab.1 Chemické zloženie netriedených vzoriek zinkového popola

Pre-vádzka	Chemický prvok [%]									
	Zn	Fe	Pb	Al	Si	Mg	Cu	Cd	Cl ⁻	Zvyšok
1.	84,25	0,14	0,84	0,31	0,05	0,01	0,02	0,01	11,35	3,02
2.	83,9	0,38	0,05	0,25	0,07	0,01	0,02	0,01	12,79	2,52
3.	87,8	0,13	0,30	0,69	0,08	0,01	0,03	0,01	10,64	0,32

Tab.2 Chemické zloženie hrubozrnnnej(HZF) a jemnozrnnnej frakcie (JZF) Zn popola

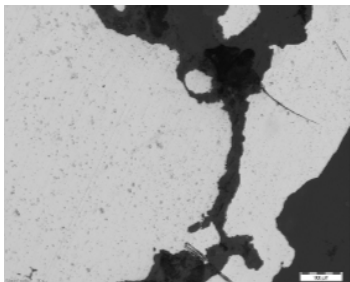
Prvok [%]	Prevádzka					
	Zinkoza, a.s. Krompachy		Kovotvar Kúty, v.d.		Zinkovňa Malacky, s.r.o.	
	HZF [mm]	JZF [mm]	HZF [mm]	HZF [mm]	HZF [mm]	JZF [mm]
Zn	86	78	93,2	89	88,8	88
Fe	0,28	0,13	0,13	0,35	0,1	0,29
Pb	0,76	0,76	0,03	0,01	0,36	0,33
Al	0,05	0,33	0,04	0,16	0,07	0,36
Si	0	0	0	0	0	0
Mg	0	0	0	0	0	0
Cu	0,02	0,03	0,02	0,03	0,04	0,04
Cd	0	0	0	0	0	0
Cl ⁻	4,25	14,18	2,84	9,92	4,25	5,67
Zvyšok	8,64	6,57	3,77	0,53	6,38	5,31

Na stanovenie fázového zloženia sa netriedené vzorky ale i vzorky z hrubozrnnnej a jemnozrnnnej frakcie zinkového popola pochádzajúce z prevádzky č.2 podrobili fázovej RTG difrakčnej analýze, vid' Obr.1. V jednotlivých vzorkách RTG difrakčnou analýzou sa preukázala prítomnosť fáz Zn, ZnO, Zn₅(OH)₈Cl₂.

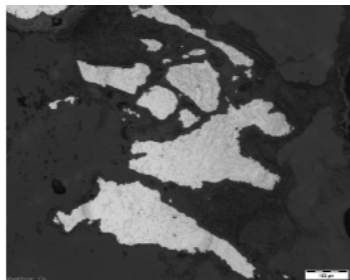


Obr. 1 RTG difrakčná analýza zinkového popola

Hrubozrnná a jemnozrnná frakcia zinkového popola pochádzajúcich z prevádzky č.2 sa podrobili i metalografickej analýze. Na základe mikroštruktúrnej analýzy vid'. Obr.2.,3. mikroštruktúra hrubozrnnnej frakcie je tvorená zinkom (kovový zinok), zatiaľ čo v mikroštruktúre jemnozrnnnej frakcie možno vidieť prítomnosť oxidov, resp. chloridov.



Obr. 2 Mikroštruktúra hrubozrnnnej frakcie Zn popola



Obr.3 Mikroštruktúra jemnozrnnnej frakcie Zn popola

ZÁVER

Na získaných vzorkách zinkového popola pochádzajúcich z troch prevádzok sa realizovala chemická, fázová a metalografická analýza. Chemickou analýzou sa zistilo, že obsah Zn vo vzorkách sa pohyboval 84-88%, obsah chloridov 10-13% a obsah ostatných prvkov (Pb, Fe, Cu, Al, atď.) sa pohyboval pod 1%. Kvalitatívna RTG difrakčná analýza potvrdila prítomnosť Zn, $Zn_5(OH)_8Cl_2$, ZnO fázy. Sitovou analýzou sa získali dve základné frakcie popola: hrubozrnná a jemnozrnná. Obsah celkového zinku v hrubozrnnnej frakcii je približne 89,5% a v jemnozrnnnej frakcii je približne 83,5%. Obsah chloridov v hrubozrnnnej frakcii je približne 3,6% a v jemnozrnnnej frakcii je približne 10%. Obsah ostatných prvkov (Fe, Pb, Cu, Cd, Mg, Al) v hrubozrnnnej a jemnozrnnnej frakcii sa od seba líši minimálne (cca do 1 %). Získané výsledky možno využiť pri ďalšom spracovaní zinkového popola založenom na kombinovanom postupe spracovania za využitia pyrometalurgických a hydrometalurgických postupov.

LITERATÚRA

- [1] HAV ŘÁNKOVÁ, Z.: Žárové zinkování ponorem-Základní informace pro uživatele. In: Konstrukce, 3, 2005. Dostupné na internete: <http://www.konstrukce.cz/obsah-cisla.php?cislo=46>
- [2] BARAKT, M.A.: Pyrometallurgical processing of zinc ash and flue dust. In Acta Metallurgica Slovaca, 9, 2003, s. 259-269.
- [3] MURDER, A.R.: The Metallurgy of zinc-coated steel. In: Progrss in Materials Science 45, 2000, s. 191-271.
- [4] The Metallurgy Zincoff Recovery System. Dostupné na: http://www.pyrotek.info/documents/brochure/866_-_MZR_Brochure_-_E4.pdf
- [5] Rezinal Dostupné na: <http://www.rezinal.be/rezinal1/rezinal1.htm>
- [6] TRPČEVSKÁ J.: Recyklácia a druhotné suroviny. Dostupné na: <http://www.tuke.sk/hf-knkaso/slovak/U-text/RaDS/rads-index.html>.
- [7] DVOŘÁK, P., JANDOVÁ, J.: Zinc recovery from chloride-fearing galvanizinc waste. In: Acta Metallurgica Slovaca, 12, 2006, s. 90-94.

BIOSORPCIA Cu^{2+} , Zn^{2+} A Ni^{2+} Z JEDNOIÓNOVÝCH A VIACIÓNOVÝCH ROZTOKOV

BIOSORPTION OF Cu^{2+} , Zn^{2+} A Ni^{2+} FROM SINGLE AND MULTIMETALS SOLUTIONS

Hedviga Horváthová

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných
kovov a spracovania odpadov, Letná 9/A, 042 00 Košice

ABSTRACT

The main aim of this work was studing of synergic and antagonistic effects of the Cu^{2+} , Zn^{2+} a Ni^{2+} from single and mutual solutions on biosorption by microscopic green algae by *Chlorella kessleri*.

Kľúčové slová

Biosorpcia, *Chlorella kessleri*, meď, zinok, nikel

ÚVOD

Odpadové vody zvyčajne obsahujú viac než len jeden kov. Prítomnosť viacerých kovov v roztoku môže mať synergický alebo naopak antagonistický účinok na ich biosorpciu, čo závisí na mnohých faktoroch, napríklad množstvo kovov súťažiacich o rovnaké väzbové miesta, koncentrácia kovov, povaha a koncentrácia biosorbenta a pod.. Informácie získané porovnávaním vzájomného vplyvu kovov v biosorpcnom systéme môžu tiež prispieť k poznaniu mechanizmov biosorpcie vo viaciónových systémoch. Cieľom tejto práce bolo navzájom porovnať adsorpcné izotermy kovov z jednoiónových a viaciónových roztokov.

MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

Použitý biosorbent a biosorpcné experimenty

Modelový organizmus použitý v tejto práci pri štúdiu biosorpcie bola zelená mikroskopická riasa *Chlorella kessleri*, upravená na formu prášku. Postup kultivácie ako aj spôsob prípravy biosorbenta je uvedený v práci Horváthová, (2008). Pri zostrojení adsorpcných izoteriem boli použité jednoiónové modelové roztoky síranov Cu, Zn a Ni a ich zmesí so vstupnými koncentraciami kovu v rozsahu 5-1000 mg/l. Presný popis zostrojenja adsočných izoteriem je popísaný v práci Horváthová a kol.,2009. Zo získaných koncentrácií boli vypočítané špecifické biosorpcné kapacity q_e podľa vzťahu

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

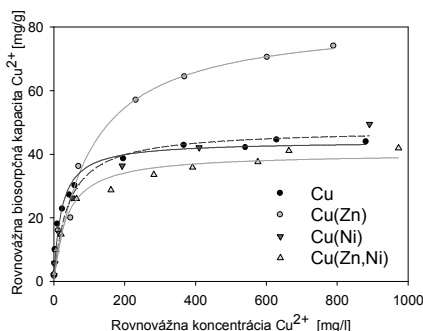
C_0 a C_e sú počiatočná a rovnovážna koncentrácia [mg/l], V je objem roztoku [l], m je hmotnosť biosorbenta [g].

POROVNANIE VZÁJOMNÉHO VPLYVU IÓNOV KOVOV PRI BIOSORPCII

Vplyv Zn^{2+} a Ni^{2+} na biosorpciu medi.

Vplyv zinku a niklu na biosorpciu medi z jedno, dvoj a trojiónového roztoku je zobrazený na obrázku 1. Prítomnosť Zn v roztoku mala výrazný pozitívny vplyv na biosorpciu medi, biosorpcná kapacita medi v roztoku Cu + Zn stúpala 2-krát v porovnaní s biosorpcnou kapacitou medi z jednoiónového roztoku. Pozitívny vplyv zinku na biosorpciu medi bol však zaznamenaný až pri vyšších rovnovážnych koncentráciách medi v roztoku (nad 70 mg/l), je možné, že keď pri vyšších koncentráciách v roztoku (a zároveň prítomnosti zinku) je nútená obsadzovať viaceré typy väzbových skupín, a preto dochádza k zvýšeniu biosorpcnej kapacity. Podobný synergický efekt pozoroval aj Tien (2002) pri biosorpcii Cu^{2+} z trojiónového systému Cu-Cd-Pb riasou *Eudorina elegans*.

Vplyv niklu bol však zanedbateľný. Mierny, takmer zanedbateľný, pokles biosorpcnej kapacity medi bol zaznamenaný aj pri biosorpcii z trojiónového roztoku. Na rozdiel od týchto pozorovaní Al-Rub a kol. (2006) pozorovali 10% pokles biosorpcie medi riasou *Chlorella vulgaris* v systéme Cu + Zn.



Obr. 6 Porovnanie biosorpcných kapacít medi pri biosorpcii z jednoiónových a viaciónových roztokov.

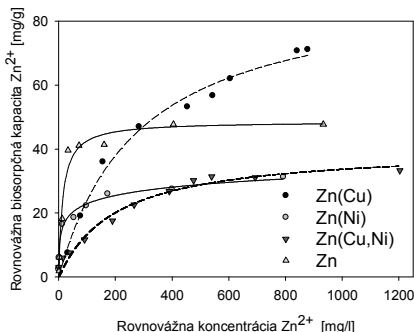
Vplyv Cu^{2+} a Ni^{2+} na biosorpciu zinku.

Zo štúdiu adsorpcných izoteriem zinku z jednoiónového a viaciónových roztokov (Obrázok 2) je možné taktiež, ako u medi, sledovať vzájomné pôsobenie iných kovov na biosorpcnú kapacitu Zn. Aj pri biosorpcii Zn bol v prítomnosti medi zaznamenaný výrazný takmer dvojnásobný nárast biosorpcnej kapacity. Podobne ako u medi sa tento pozitívny vplyv prejavil až pri vyšších zvyškových koncentráciách kovov v roztoku (nad 290 mg/l), pri nižších koncentráciách bol vplyv medi na biosorpciu zinku negatívny. V literatúre sa len veľmi zriedkavo objavujú zmienky o synergickom pôsobení viacerých iónov, a tak chýba jasnejšie vysvetlenie tohto javu. Domnievam sa, že synergický vplyv kovov mohol byť spôsobený tým, že po obsadení všetkých ľahko dostupných miest boli ióny nútené obsadzovať aj menej výhodné miesta, na ktoré by sa za normálnych okolností neviazali.

Avšak v prípade prítomnosti niklu alebo prítomnosti niklu aj medi bol zaznamenaný výrazný pokles biosorpcnej kapacity zinku. Jednou z možných príčin poklesu

biosorpčnej kapacity v prítomnosti viacerých kovov je boj o väzbové miesta na bunkovom povrchu riasy (Fan a kol., 2008).

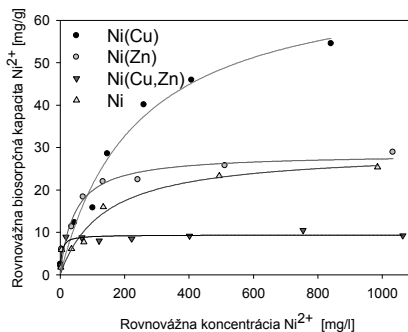
Na rozdiel od uvedených zistení, pri štúdiu biosorpcie Cu^{2+} a Zn^{2+} pomocou korku z dvojiónového systému bolo zistené, že meď má výrazne inhibičný účinok na biosorpciu zinku. Dokonca bol zaznamenaný postupný pokles biosorpčnej kapacity zinku počas 24 hodín, až jeho úplné odstránenie z povrchu biosorbenta (Chubar a kol., 2004).



Obr. 7 Porovnanie biosorpčných kapacít zinku pri biosorpcii z jednoiónových a viaciónových roztokov

Vplyv Zn^{2+} a Cu^{2+} na biosorpciu niklu.

Aj na biosorpciu niklu mala prítomnosť meď výrazne pozitívny vplyv (Obrázok 3). Kapacita biosorpcie niklu stúpala viac ako dvojnásobne. Zn nemal žiaden výrazný vplyv na kapacitu biosorpcie niklu, ale prítomnosť dvoch ďalších kovov výrazne znížila kapacitu biosorpcie.



Obr. 8 Porovnanie biosorpčných kapacít niklu pri biosorpcii z jednoiónových a viaciónových roztokov

Vzájomný účinok kovov na biosorpciu, zrejme závisí aj od typu biosorbenta, pretože Villaescusa a kol. (2004) pozorovali negatívny (až 20% pokles kapacity) vplyv meď na biosorpciu niklu pri použití odpadu z hrozna.

ZÁVER

Na biosorpciu medi mala prítomnosť zinku pozitívny vplyv, kým nikel alebo nikel a zinok kapacitu biosorpcie výrazne neovplyvnili. V prítomnosti iných kovov, klesala afinita medi k biomase, ale stúpala počiatočná rýchlosť biosorpcie.

Aj pri biosorpcii zinku bol pozorovaný výrazný pozitívny efekt medi na biosorpcnú kapacitu, ale prítomnosť niklu alebo niklu a medi spôsobovala zníženie biosorpcnej kapacity. V prítomnosti ďalších kovov klesala afinita aj počiatočná rýchlosť biosorpcie zinku.

Med' zvýšila kapacitu biosorpcie niklu, ale nemala vplyv na afinitu niklu k biosorbentu. Naopak zinok mal zanedbateľný vplyv na biosorpcnú kapacitu, ale spôsobil zvýšenie afinity niklu k biomase.

Pod'akovanie:

Táto práca bola realizovaná za finančnej podpory Slovenskej grantovej agentúry MŠ SR, číslo grantu VEGA 1/0134/09.

ZOZNAM LITERATÚRY

- [1] AL-RUB, F.A., EL-NAAS, M.H., ASHOUR, I., AL-MARZOUQI, M. 2006. Biosorption of copper on *Chlorella vulgaris* from single, binary and ternary metal aqueous solutions. *Process Biochemistry*, 41, 457-464.
- [2] FAN, H.J., YANG, H.S., TSAI, Y.S., FURUYA, E. 2008. Prediction of individual Freundlich isotherms from binary and ternary phenolic compounds mixtures. *Chemosphere* 71, 886-893.
- [3] HORVÁTHOVÁ H.: Biosorpcia ako jedna z metód používaných pri čistení odpadových vôd. In: *Metalurgia junior 2008*, 27-28.máj 2008, Košice, (51-54), ISBN: 978-80-553-0037-5.
- [4] HORVÁTHOVÁ, H., KADUKOVÁ, J., ŠTOFKO, M.: Effect of copper on zinc and nickel biosorption. In: *Biotechnology and Metals*, Košice, 2009: 1st International Conference. 24-25 September, 2009, Košice, Slovakia, 33-36, ISBN: 978-80-553-0236-2.
- [5] CHUBAR, N., CARVALHO, J.R., CORREIA M.J.N., 2004. Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II). *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 230, 57-65.
- [6] TIEN, C.J. 2002. Biosorption of metal ions by freshwater algae with different surface characteristics. *Process Biochemistry*, 38, 605-613.
- [7] VILLAESCUSA, I., FIOL, N., MARTINEZ, M., MIRALLES, N. a kol, 2004. Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Research* 38, 992-100

SPRACOVANIE VYBRANÝCH ZLOŽIEK DOMÁCEHO ODPADU A ODPADU ZO ZÁHRAD V KOMPOSTOVÝCH ZÁKLADKÁCH. TECHNOLOGIA KONTROLOVANÉHO MIKROBIOLOGICKÉHO KOMPOSTOVANIA V PÁSOVÝCH HROMADÁCH

PROCESSING OF SELECTED COMPONENTS OF HOUSEHOLD TRASH AND TRASH FROM GARDENS IN COMPOSTING PLACES. TECHNOLOGY CONTROLLED MICROBIAL COMPOSTING IN BELT PIPES

Martin Choma

Mestský úrad v Bardejove, Dlhý rad 17, 085 01 Bardejov

ABSTRACT

Contribution concerns with the basic condition of composting at open area in belt pipes, which we can use for processing of residual biomass from uncultivated areas, agricultural extensively farming areas, urban green areas. For effective using of machines and facilities in composting process in backfills is important to propose optimal size and amount of compost backfills. Size and amount of backfills responds to necessity of treatment of biological waste suitable for composting in Bardejov region. We can compost all the organic matters, witch by their attributes accomodate STN 46 5735. It determines the highest possible amount of toxic elements in compostable trashes and composts and qualitative signs of „industrial compost“, too. Mineral structure of fresh compost is the weight proportion of individual trashes or matters we are bring into composting pile, with different resistance to mikrobiological dissociation. The speed of dissociation of various organic rests can be explained by different temperature and soil moisture.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: kompost, bioodpad, kompostová základka, surovina na kompost

ÚVOD

V meste Bardejov sa v roku 2013 plánuje výstavba regionálneho centra pre zhodnocovanie biologicky rozložiteľných odpadov regionálnej kompostárne Viac ako 30% z domového odpadu je ľahko využiteľných pomocou kompostovania. Pre tento typ bioodpadu existuje viacero technológií spracovania, priamo v domácich kompostoviskách alebo na obecných kompostárňach. Mesto Bardejov spolu s prímestskými časťami produkuje ročne cca 4 500 ton kompostovateľného odpadu obsahujúceho trávu, listie a drevo, odpady z jedálne a reštauračných zariadení, z čoho sa predpokladá vyrobiť cca 2950 ton kompostu. Prevažujúca produkcia bioodpadu je tráva z mestskej zelene a cintorínov, v samotnom meste je to 2000 ton. Tento zelený odpad je po jednoduchej úprave ľahko kompostovateľný a pre technológiu kompostovania ho budeme brať ako základ. Pre optimálnu dobu

kompostovania, kvalitu kompostu zadefinujeme správny pomer kompostujúcich surovín a stanovíme potrebný počet meraní.

VOLBA SPRÁVNEHO SUROVINOVÉHO ZLOŽENIA ZÁKLADKY KOMPOSTU

Aby sme dosiahli optimálnu kvalitu kompostu a optimálny čas zretia kompostu potrebujeme nevyhnutne vypočítať percentuálne zloženie základných vstupných kompostovacích surovín [1]. Pri dodržaní podmienok zloženia a homogenity vstupných surovín môžeme predpokladať, že pri neriadenom priebehu kompostovania je doba dozrievania 3-6 mesiacov v závislosti od ročného obdobia. Pri riadenom kompostovacom procese je každý krok presne načasovaný a má svoje opodstatnenie a celková doba dozrievania kompostu je 6 až 8 týždňov. Optimálnu surovinovú skladbu ovplyvňuje viacero faktorov, z ktorých najväčší význam má správny pomer C : N a počiatočná vlhkosť. Pomer C : N má byť 30:1 a počiatočná vlhkosť 60%. V tabuľke č. 1 je zobrazený pomer C:N v najpoužívanějších kompostovacích surovinách. Pričom suroviny typu listie a starina z lúk sú chudobné na živiny a ostatné suroviny sú bohaté na živiny.

Tab.1 Tabuľka pre určenie pomeru C:N kompostujúcich surovín

Surovina	Vlhkosť (%)	Org. látky (% suš.)	Dusík N (%)	Pomer C:N
listie	28	91	1,2	38:1
starina z lúk	20	91	0,9	51:1
čerstvá tráva	82	86	2,26	19:1
zeleninový bioodpad	85	87	2,00	22:1
drevná štiepka	40	87	0,3	145:1
odrezky kríkov	65	87	0,35	125:1

Aby sme pripravili homogénnu zmes na kompostovanie, ktorá sa bude čo najviac približovať reálnej skladbe biologicky rozložiteľného odpadu v našom regióne, použijeme ako surovinu odpad z parkov a zelene, čiže suché listie, štiepku zo stromov a okrasných kríkov a čerstvú trávu spolu s zeleninovým a kuchynským odpadom [2]. Na namiešanie správneho pomeru vstupných surovín použijeme tabuľku č.2, ktorá zobrazuje potrebný pomer kompostovaných surovín v percentách vo vzťahu k celkovému objemu kompostovej základky.

Príklad : Máme kompostovú hromadu, ktorá má podľa tabuľky č.2 toto zloženie: 10 kg štiepka, 20kg kuchynský odpad, 70kg odpad zo zeleniny alebo môže mať aj takéto zloženie: 70 kg čerstvá tráva a 30kg štiepka

Tab. 2 surovinová skladba kompostu

	Surovina A		Surovina B		Surovina C	
	kuchyn.odpad	suché lístie	štiepka	zemina	hydín. trus	
zelenin. odpad	20,20,30,30	50,30,10,10	40,20,10,30	40,10,10,40		hydín. trus
suché lístie	10,60,20,10		10,10,10,70		45,30,10,50	zemina
kuch. odpad		50,10,10,30		70,10,0,20	5,45,40,10	štiepka
prasačí hnoj	20,40,20,20	30,40,20,10	10,30,50,10	10,10,40,40	20,0,0,80	čerstvá tráva
čerstvá tráva	70,0,0,30	30,40,30,0	20,20,20,40	40,20,10,30	90,0,10,0	prasačí hnoj
štiepka		0,30,60,10		15,10,75,0	10,0,20,70	kuch. odpad
zemina	20,60,10,10		0,10,10,80		30,10,20,40	suché lístie
hydín. trus	10,50,20,20	10,30,60,0	30,30,30,10	20,10,20,50		zelenin. odpad
	štiepka	zemina	kuch.odpad	suché lístie	zelen.odpad	
	Surovina D					

OPTIMALIZÁCIA TEPLOTY V KOMPOSTOVEJ ZÁKLADKE

V samotnom kompostovaní je dôležité dodržať teplotné pomery [3]. Vzostup teplôt po premiešaní zložiek čerstvého kompostu svedčí o priaznivých podmienkach pre rozvoj mikroflóry. Ak teplota kompostu nestúpa alebo po podstatnom vzostupe teploty nastane výrazný pokles, je príčina buď v nadmernej vlhkosti obmedzujúcej obsah vzduchu v komposte (prevlhčený kompost tzv. kysne, čo spoznáte poklesom pH a nakyslým zápachom) alebo naopak v nedostatočnej vlhkosti. Komposty s prevahou drevnej štiepky majú vlhkosť 65-70%. Najčastejšie je teplota kompostu zisťovaná vpichovacím teplomerom. Do siedmeho dňa je potrebné merať teplotu každý deň a dbať na to, aby nepresiahla 65° C, od 8 dňa až do ukončenia kompostovacieho procesu stačí robiť merania teploty každý 3-4 deň.

Pri meraní teploty dodržiavame základné zásady:

- vpich sondou viesť kolmo k povrchu hromady tak, aby smeroval do jej stredu
- po definovanom úseku od povrchu hromady vpich zastaviť a odčítať ustálenú teplotu, s vedením vpichu pokračovať až do stredu hromady
- vzdialenosti vpichov po horizontále závisia na celkovej dĺžky hromady
- jednotlivé miesta meraní na jednotlivých hromadách je potrebné označiť a toto označenie používať po celú dobu merania. Teplota sa upravuje prekopávaním.

OPTIMALIZÁCIA VHLKOSTI V KOMPOSTOVEJ ZÁKLADKE

Mikroorganizmy nachádzajúce sa v komposte potrebujú pre svoj život vodu, preto vlhkosť je parameter, ktorý veľkou mierou ovplyvňuje úspešný priebeh kompostovania. Pri nadbytočnej vlhkosti dochádza k hnilobným procesom. Optimálna vlhkosť je vtedy, ak je 70 % pórov kompostu zaplnených vodou. Pre informatívne zistenie vlhkosti kompostu sa použije orientačná skúška vlhkosti. Kompostovanú surovinu zoberieme do ruky a pevne stisneme. Pri optimálnej vlhkosti by sa nemala medzi prstami objaviť voda. Pri nedostatočnej vlhkosti sa surovina po otvorení ruky rozpadne. Pri prebytočnej vlhkosti sa pri stlačení objaví medzi prstami voda. Pri zakladaní kompostu volíme radšej nižšiu vlhkosť, ktorá sa dá jednoduchšie upraviť ako vyššia. Najjednoduchšia úprava vlhkosti je zavlažovanie. Znižovanie vlhkosti sa prevadza primiešavaním suchého materiálu.

OPTIMALIZÁCIA KYSLÍKA V KOMPOSTOVEJ ZÁKLADKE

Dôležitým ukazovateľom správneho priebehu procesu kompostovania je aj obsah kyslíka v medzerách kompostu, ktorý má byť minimálne 6% objemu. Pri nedostatku kyslíka klesá mikrobiologická aktivita, niektoré mikroorganizmy odumierajú, prechádzajú do anabiózy, alebo do anaeróbných metabolických dráh. Dochádza k spomaleniu až k zastaveniu procesu kompostovania, k tvorbe nežiadúcich látok a uvoľňovaniu amoniaku a metánu. Nedostatok kyslíka sa odstraňuje prekopávaním alebo prevzdušňovacím systémom.

ZÁVER

Kompostovanie je najstaršia a ekonomicky najpriateľnejšia technológia premeny odpadovej biomasy na kvalitné organické hnojivo - kompost. Pre dodržanie všetkých legislatívnych podmienok kompostovania a pre výrobu kvalitného produktu je nevyhnutné, aby bol proces kompostovania procesom riadeným. Riadenie procesu kompostovania nie je možné bez jeho pravidelného a systematického monitorovania. V bežnej praxi sa jedná hlavne o monitorovanie teploty, pH, vlhkosti a o agrochemické a chemické hodnotenie kompostu podľa požiadaviek STN 46 5735 Priemyselné komposty.

LITERATÚRA

- [1] Branislav Moňok : KOMPOSTOVANIE- príručka o zbere a zhodnocovaní biologických odpadov Vydali: Priatelia Zeme - SPZ Dátum vydania: júl 2005
- [2] PLÍVA,P.; BANOUT,J.; HABART, J.; JELÍNEK,A.; KOLLÁROVÁ,M.; ROY,A.; TOMANOVÁ,D.: Zakládání, průběh a řízení kompostovacího procesu. VÚZT Praha, 2006, 65 stran, ISBN: 80-86884-11-2 3.
- [3] PLÍVA,P.; ALTMAN,V.; JELÍNEK,A.; KOLLÁROVÁ,M.; STOLAŘOVÁ,M. Technika pro kompostování v pásových hromadách. VÚZT Praha, 2005, 72 stran ISBN 80-86884-02-3. 13-14. ISSN 1212-7779

ZÍSKAVANIE ZLATA A STRIEBRA Z ODPADOVÝCH ROZTOKOV

RECOVERY OF GOLD AND SILVER FROM WASTE SOLUTIONS

Ing. Vladimír Pencák

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov

ABSTRACT

The present work is focuses on a brief characterization of waste solutions containing precious metals especially gold and silver. Due to the high content of precious metals in some waste solutions is very important to find environmentally sound and efficient procedures for processing these waste solutions. Biological methods provide a cheap and affordable technology for extraction of gold and silver from this type of waste. The literature review shows that in the last period the biosorption and bioreduction is mostly used for gold and silver recovery using various microorganisms.

ÚVOD

Ušľachtilé kovy sa v súčasnosti využívajú ako katalyzátory v rôznych oblastiach priemyslu, poľnohospodárstve a medicíne najmä pre ich špecifické fyzikálne a chemické vlastnosti (Ramesh, a kol., 2008). Získavaniu ušľachtilých kovov z odpadov sa v súčasnej dobe venuje značná pozornosť. Hlavným dôvodom je cena, ktorá sa vzhľadom na vyčerpávanie prírodných zdrojov surovín neustále zvyšuje. Cennou surovinou z pohľadu obsahu ušľachtilých kovov najmä zlata, striebra a platiny sú odpadové vody z technologických procesov, usťalovacie roztoky a premývacie roztoky. Pre efektívne spracovanie kvapalných odpadov s obsahom UK sa využívajú rôzne fyzikálne a fyzikálno – chemické postupy. Tie sa však vyznačujú množstvom nevýhod, medzi ktoré patrí použitie toxických reagentov, alebo vysoké prevádzkové náklady na samotný proces. Vhodnou alternatívou je využitie biologických metód pri spracovaní odpadových vód s obsahom ušľachtilých kovov, najmä pre vysokú efektívnosť procesu a nízke prevádzkové náklady. Z biologických procesov sa najviac využíva biosorpcia a bioprecipitácia (bioredukcia). Cieľom príspevku je stručne charakterizovať kvapalné odpady s obsahom ušľachtilých kovov, najmä zlata a striebra a opísať metódy ich získavania s využitím živých organizmov.

UŠĽACHTILÉ KOVY V ODPADOVÝCH VODÁCH

Vzhľadom na široké uplatnenie ušľachtilých kovov, najmä zlata a striebra, v rôznych oblastiach je nutné venovať zvýšenú pozornosť odpadom, ktoré vznikajú pri ťažbe, úprave, preprave, výrobe a používaní týchto kovov. Okrem tuhých odpadov, ktoré poväčšine predstavujú zlomky šperkov, elektronický odpad a v prípade striebra

popolčiek, sú z pohľadu obsahu zlata a striebra významné aj kvapalné odpady. Odpadové vody z obsahom striebra môžu pochádzať z primárnej produkcie striebra, výroby fotografií (vývojové a fixačné roztoky, oplachová voda a staré filmy) a nemocničných zariadení (röntgenové snímky). Striebro sa v týchto roztokoch môže vyskytovať vo forme nerozpustných halogenidov, rozpustného síranového komplexu, alebo strieborného iónu. V prípade zlata sú zdrojom kvapalných odpadov oplachové vody z baní, roztoky z lúhovania zlatonosných rúd a voda využívaná pri výrobe šperkov na čistenie a pokovovanie. Zlato sa v týchto roztokoch nachádza prevažne vo forme chloridových (AuCl_4^-), tiosíranových ($\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$) a kyanidových ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$) komplexov. Z ekonomického hľadiska je spracovanie spomínaných kvapalných odpadov značne výhodné, vzhľadom na obsahy zlata a striebra. Vybrané druhy kvapalných odpadov s obsahom zlata a striebra sú zobrazené v tabuľke č. 1.

Tab. 1 Obsahy zlata a striebra v odpadových vodách a roztokoch

Druh kvapal. odpadu	Kov	Obsah [mg/l]	Cit.
Ustaľovací roztok	Ag	2000 - 6000	[2]
Roztok z kyanidového lúhovania	Au	10	[3]
Oplachová voda z prevádzky sprac UK	Au	1	[4]
Klenotníctvo – premývací voda	Au / Ag	620 / 60	[5]
Klenotníctvo – roztok po leptaní	Au / Ag	6900 / 1900	[5]
Polovodiče – oplachová voda	Au	281	[6]
Amalgám (30% Ag v ortuti)	Ag	400	[7]
Amalgám (40 – 50% Ag v ortuti)	Ag	1000 - 2000	[7]

METÓDY ZÍSKAVANIA UŠŤACHTILÝCH KOVŮ

Biosorpcia

Pre získavanie zlata z odpadových roztokov sa bežne využíva napríklad adsorpcia na aktívne uhlie, avšak nevýhodou procesu je energetická náročnosť, pretože pri elúcii je nutné využívať vysoké teploty (Das, 2010). Alternatívou je využitie biosorpcie pre zachytávanie UK z odpadových roztokov. V procese biosorpcie ide o zachytenie kovu z roztoku na povrchu biomasy. Mechanizmus biosorpcie je vo všeobecnosti založený na fyzikálno – chemických interakciách medzi iónom kovu a funkčnými skupinami nachádzajúcimi sa na povrchu bunkovej steny (Mack a kol., 2007). Spracovaniu odpadových vôd procesom biosorpcie sa venuje množstvo autorov, pričom sa ako biosorbenty využívajú rôzne druhy organizmov, napríklad riasy, huby, kvasinky, baktérie a pod. Pre získavanie trojmocného zlata z odpadových roztokov je možné využiť hnedé riasy *Fucus vesiculosus* a *Sargassum natans* (Mata a kol., 2009, Volesky, 1990). Zelená rasa *Chlorella vulgaris* je schopná odstrániť 90% zlata z veľmi zriedených roztokov. Bunky húb a kvasiniek sú taktiež veľmi rozšíreným biosorbentom pre zlato, keďže je známych 17 rôznych kmeňov húb a 14 kmeňov kvasiniek, ktoré sa využívajú pri biosorpcii tohto kovu (Tsuruta, 2004). Zaujímavým poznatkom v oblasti získavania zlata z odpadových vôd je použitie tzv. magnetotaktických baktérií. Možnosti využitia

týchto mikroorganizmov študovali (Song a kol, 2008), pričom pri experimentoch využili baktérie *Stenotrophomonas sp.* Pre zachytenie baktérií z roztoku po biosorpcii sa použila magnetická separácia. Z výsledkov vyplynulo, že s využitím magnetotaktických baktérií je možné efektívne odstraňovať zlato z odpadových vôd, pričom baktérie majú vysokú sorpčnú kapacitu a pri optimálnych podmienkach (pH 2) je proces veľmi rýchly (10 min.). Podobne ako pri zlate aj striebro sa môže z odpadových roztokov získavať bisorpciou na rôzne mikroorganizmy. Vhodnými biosorbentmi pre striebro sú huby *Pleurotus platypus*, *Aspergillus niger*, *Neurospora crassa* (Das, 2010), alebo baktérie *Bacillus cereus* (Zeng, 2011).

BIOPRECIPITÁCIA

Bioprecipitácia nazývaná aj bioredukcia je proces pri ktorom sú ióny kovov redukované pôsobením mikroorganizmov, alebo ich metabolických produktov proteínov, enzýmov. Vzhľadom na veľkosť mikroorganizmov je výsledkom takéhoto procesu vznik nanočastíc vyredukovaného kovu. V prípade bioredukcie ušľachtilých kovov, najmä zlata a striebra ide o veľmi významný proces z dôvodu širokého uplatnenia nanočastíc v rôznych odvetviach pri výrobe katalyzátorov, biosenzorov, pre optickú detekciu a v medicíne pri liečbe rakovinových nádorov. Pre redukciu striebra je možné použiť extrakty z kultúr baktérií *Pseudomonas aeruginosa* (Kumar a kol., 2010), alebo rastlín napríklad *Lippia citriodora* (Cruz a kol., 2010).

ZÁVER

Odpadové vody z rôznych oblastí priemyslu sú zdrojom ušľachtilých kovov najmä zlata a striebra. Biologické metódy získavania týchto kovov predstavujú lacnejšiu a menej náročnú alternatívu ku klasickým fyzikálno – chemickým postupom. Ako vyplýva z literárneho prehľadu biosorpcia je značne rozšírenou metódou, pričom ako biosorbenty je možné použiť rozmanité druhy organizmov. Ďalšou biologickou metódou je bioprecipitácia. Využitím organizmov v tomto procese je možné vytvárať nanočastice zlata a striebra, čo vzhľadom na ich široké uplatnenie robí proces bioprecipitácie ekonomicky atraktívnym.

Pod'akovanie:

Táto práca bola realizovaná za finančnej podpory Slovenskej grantovej agentúry MŠ SR , číslo grantu VEGA 1/0134/09.

LITERATÚRA

- [1] RAMESH, A. et. al., 2008. Adsorption of gold, platinum and palladium onto glycine modified crosslinked chitosan resin. In Bioresource technology. 2008, vol. 99, s. 3801 – 3809.
- [2] KHUNPRASERT, P. et al., 2008. Radiographic film waste management in Thailand and cleaner technology for silver leaching. In Journal of cleaner production. 2008, vol. 16, s. 28 -36.
- [3] GONZAGA, L. et. al. 2002. Gold and copper electrowinning from a gold plant waste solution. [cit. 04/04/2011]. Dostupné na internete: www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2002-005-00.pdf

- [4] MAGGY, F. et. al. 2006. Mechanisms of gold bioaccumulation by filamentous Cyanobacteria from gold (III) – chloride complex. In Environmental science and technology 2006, vol. 40, s. 6304 – 6309.
- [5] VALERY, K. et. al., 2004. Electrolysis with carbon – graphite flow electrodes for solving problems of precious metal extraction from jewellery manufacturing wastes. In Chemistry for sustainable development. 2004, vol. 12, s. 293 – 301.
- [6] NGHEIM, V. et. al., 2010. Adsorption of gold (III) from waste rinse water of semiconductor manufacturing industries using Amberlite XAD – 7HP. In Gold Bulletin. 2010, vol. 43, s. 200 – 208.
- [7] MICHIO, I. 1978. Method for separating gold from acid aqueous solutions. US patent
- [8] DAS, N. 2010. Recovery of precious metals through biosorption – A review. In Hydrometallurgy 2010, vol. 103, s. 180 – 189.
- [9] ZENG, J. et. al. 2011. Resistance and biosorption mechanism of silver ions by *Bacillus cereus* biomass. In Journal of environmental sciences. 2011, vol. 23, s. 108 – 111.
- [10] KUMAR, C. G. et. al. 2011. Extracellular synthesis of silver nanoparticles using culture supernatant of *Pseudomonas aeruginosa*. In Colloids and surfaces B: biointerfaces 2011.
- [11] CRUZ, D. et. al., 2010. Preparation and physicochemical characterization of Ag nanoparticles biosynthesized by *Lippia citriodora* (Lemon Verbena). In Colloids and surfaces B: biointerfaces 2010, vol. 89, s. 67 – 73.

VPLYV TEPELNEJ ÚPRAVY NA VÝŤAŽNOSŤ LÍTIA Z OPOTREBOVANÝCH PRENOSNÝCH LÍTIOVÝCH AKUMULÁTOROV

THE EFFECT OF THERMAL TREATMENT ON LITHIUM RECOVERY FROM SPENT PORTABLE LITHIUM ACCUMULATORS

*Martina Petrániková, Andrea Miškufová,
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta,
Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov*

ABSTRACT

At this work the effects of incineration of crushed lithium accumulators on lithium extraction during leaching was studied. The main aim was to compare extraction of lithium from samples without previous thermal treatment and after incineration. The leaching experiments were carried out in sulphuric acid without and with addition of hydrogen peroxide. In general, the positive effect of thermal treatment on lithium recovery from lithium accumulators was observed. Maximal lithium extraction was reached when samples after thermal treatment at higher temperature (500°C and 700°C) were leached. It was found out that effect of the addition of hydrogen peroxide was not significant.

ÚVOD

Prenosné akumulátory na báze lítia (LiA) sú bežnou súčasťou nášho každodenného života. Nárastom množstva produktov, ktoré využívajú prenosné akumulátory ako zdroj elektrickej energie rastie aj množstvo samotných akumulátorov. Opatrebované lítiové akumulátory sú cenným zdrojom kovov ako Co, Ni, Cu, Al, Li a iných. Hlavnou príčinou záujmu ich recyklácie je práve vysoký obsah Co (5-20%), pričom súčasná cena kobaltu je približne 33€ za kilogram. Výskum zaoberajúci sa recykláciou (LiA) využíva prevažne hydrometalurgické postupy. Prítomnosť organických látok a uhlíka, ktoré spôsobujú v procese recyklácie určité problémy, viedli niektorých autorov k využitiu tepelnej úpravy - spaľovania na odstránenie spomínaných látok. V tab.1 sú uvedené podmienky nimi použitej tepelnej úpravy (TU) a jej vplyv na výťažnosť kovov po lúhovaní.

Tab.1: Podmienky TU od rôznych autorov a ich obecný vplyv na výťažnosť Co a Li

Autori	Teplota [°C]	Doba [hod]	Výťažnosť Co po TU	Výťažnosť Li po TU
Shin a kol. [1]	900	1	nižšia	podobná
Kim a kol. [2]	500	2	-	-
Paulino a kol. [3]	500		-	vyššia
Lee a kol. [4]	700-900	1	-	-
Li a kol. [5]	700	5	-	-

Hoci sa pyrometalurgia využíva pre recykláciu LiA aj v priemyselnom meradle, vplyv TU na výťažnosť kovov nie je dostatočne preskúmaný. Cieľom tejto práce bolo skúmať vplyv TU na výťažnosť Li z opotrebovaných akumulátorov.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Použitý materiál

Pre experimenty sa použila vzorka získaná zo zberu opotrebovaných batérií a akumulátorov, ktorý prebieha na Technickej univerzite. Vzorka lítiových akumulátorov sa bez demontáže podrvila na drviči ŠK 600. Po drvení bola frakcia nad 1mm odsitovaná za účelom odseparovania plastov, medených a hliníkových fólií.

V Tab.2 je zobrazené chemické zloženie frakcie pod 1mm. Chemické zloženie vzorky pred a po tepelnej úprave bolo stanovené atómovou absorbčnou spektrometriou (Varian AA-20+).

Tab.2: Chemické zloženie frakcie pod 1mm

Prvok	Co [%]	Cu [%]	Al [%]	Li [%]	Ni [%]	Fe [%]
Obsah [%]	18.2	3.65	1.77	3.2	2.78	0.34

Podmienky tepelnej úpravy

Tepelná úprava – spaľovaním sa uskutočnila v peci SCANDIA OVEN TC 8000. Vzorky sa do pece vkladali v uzatvorenej ocelej nádobe, ktorá obsahovala oceľové rúrky na prívod vzduchu a odvod spalín. Prívod vzduchu bol zabezpečovaný kompresorom Masterflex GWB. Pre experimenty sa použila teplota 300, 500 a 700°C. Doba procesu bola jedna hodina. Navážka vzorky bola 25g. V procese tepelnej úpravy sa sledoval úbytok hmotnosti.

Podmienky lúhovania

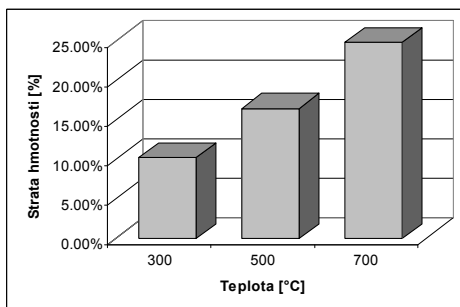
Lúhovanie sa uskutočnilo v sklenenom reaktore umiestnenom vo vodnom kúpeli a požadovaná teplota lúhovania sa udržiavala pomocou termostatu. Ako lúhovacie činidlo sa použila 2M kyselina sírová a ako redukčné činidlo sa použil 30%-ný peroxid vodíka. Prídavok peroxidu bol 0 a 15obj.%. Pomer kvapalnej ku pevnej fáze bol 80. Lúhovanie prebiehalo pri teplote 80°C po dobu jednej hodiny.

Kvapalné vzorky sa analyzovali atómovou absorbčnou spektrometriou (Varian AA-20+). V procese lúhovania sa sledovala výťažnosť lítia.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Tepelná úprava

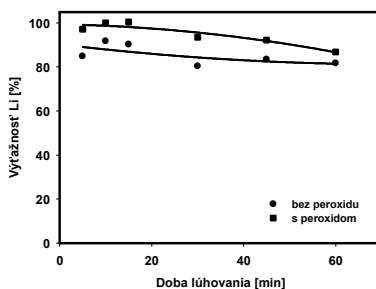
Na obr. 1 je zobrazená strata hmotnosti vzoriek po tepelnej úprave pri jednotlivých teplotách. Najnižšia strata hmotnosti bola pozorovaná po spaľovaní pri 300°C. Dá sa predpokladať, že táto teplota nie je dostatočná na vyhorenie organických látok a uhlíka, ktoré sa v lítiových akumulátoroch nachádzajú. Po tepelnom spracovaní pri vyšších teplotách boli straty hmotnosti vyššie. Najväčšia strata hmotnosti (24.83%) bola pozorovaná u vzorky po spaľovaní pri 700°C.



Obr.1: Strata hmotnosti vzorky použitých LiA po spaľovaní

Lúhovanie

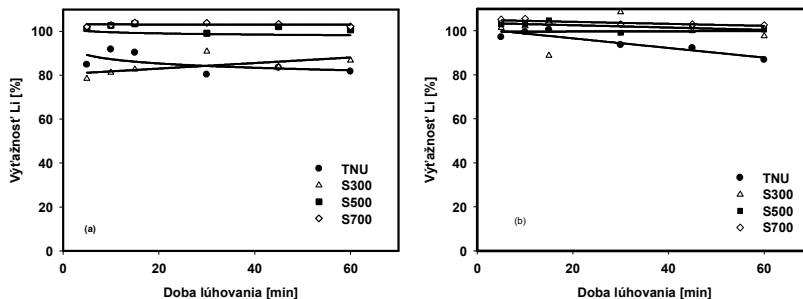
Na obr.2 sú znázornené kinetické krivky výťažnosti lítia z opotrebovaných LiA v 2M H_2SO_4 bez a za použitia peroxidu vodíka.



Obr.2: Kinetické krivky výťažnosti Li bez a s prídavkom 15obj.% H_2O_2 pri 80°C.

Z výsledkov vyplýva, že k maximálnej extrakcii Li dochádza už v prvých pätnástich minútach procesu v oboch prípadoch (bez a s H_2O_2), pričom vyššia výťažnosť sa dosiahla použitím peroxidu vodíka.

Na obr. 3 sú znázornené kinetické krivky výťažnosti Li z lúhovania vzoriek bez tepelnej úpravy (TNU) a po spaľovaní bez prídavku peroxidu vodíka (a) a s prídavkom peroxidu vodíka (b) pri 80°C. Z výsledkov vyplýva, že u tepelne upravených vzoriek sa dosiahla vyššia výťažnosť Li ako zo vzoriek bez TU. Teplota spaľovania 300 °C je však nedostatočná pre efektívne lúhovanie Li. Z grafov je zrejmé, že prídavok peroxidu u vzoriek, ktoré boli spaľované pri 500 a 700°C nie je veľmi signifikantný, keďže 100%-ná výťažnosť Li sa dosiahla aj bez použitia peroxidu vodíka (viď obr.3a).



Obr. 3 Kinetické krivky výťažnosti Li bez prídavku peroxidu vodíka (a) a s prídavkom peroxidu vodíka (b) pri teplote 80°C.

ZÁVER

Lítiové akumulátory majú pred sebou dlhú budúcnosť ako zdroje elektrickej energie pre rôzne prenosné elektrické a elektronické zariadenia. S tým súvisí aj neustály dopyt po kovoch, ktoré tvoria aktívnu časť akumulátorov. V súčasnej dobe sa to týka najmä kobaltu, ktorý sa získava aj recykláciou opotrebovaných LiA. Predpokladá sa, že podobný záujem bude v budúcnosti o lítium. Táto práca sa zaoberala vplyvom spaľovania na výťažnosť lítia v procese lúhovania. Tepelná úprava sa využíva na odstránenie organických látok a uhlíka, pričom súčasne dochádza k rozkladu aktívnej hmoty (väčšinou je to LiCoO₂) na oxidy kovov, ktoré sa lepšie lúhujú ako pôvodný LiCoO₂. Z výsledkov vyplýva, že spaľovanie malo pozitívny vplyv na výťažnosť lítia. Prídavok peroxidu vodíka viedol u vzorky bez TU k vyššej výťažnosti lítia. U vzoriek spaľovaných pri 500 a 700°C sa však dosiahla 100%-ná aj bez použitia peroxidu vodíka.

Pod'akovanie:

Táto práca sa vykonala v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0123/11 a za jeho finančnej podpory, ako aj pri riešení projektu Centra excelentnosti v rámci operačného programu Výskum a vývoj, číslo ITMS 26220120017. Táto práca bola realizovaná s finančnou podporou projektu APVV-20-013405.

LITERATÚRA

- [1] SHIN, KIM, SOHN, YANG, KIM: Development of metals recovery process from Li-ion battery waste, In: Hydrometallurgy 79, 2005, 172-181.
- [2] KIM, MATSUDA, SHIBAYAMA, FUJITA: Recovery of LiCoO₂ from waste lithium ion batteries using mineralogical processing technology, In: Processing Technology, Resources processing 51, No.1, 2003, 3-7.
- [3] PAULINO, BUSNARDO, AFONSO: Recovery of valuable elements from spent Li-batteries, In: Journal of Hazardous Materials 150 (2008) 843-849.
- [4] LEE, RHEE: Reductive leaching of cathodic active material from lithium ion battery wastes, In: Hydrometallurgy 68, 2003, 5-10.
- [5] LI, GE, WU, CHENA, CHEN, WU: Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant, In: Journal of Hazardous Materials 176 (2010) 288-293

PYROMETALURGICKÉ SPRACOVANIE ZINOK- UHLÍKOVÝCH A ALKALICKÝCH BATÉRIÍ

PYROMETALLURGICAL PROCESSING OF ZINC-CARBON AND ALKALINE BATTERIES

Ing. Tomáš Vindt

*Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných
kovov a spracovania odpadov*

ABSTRACT

More than 11 million tons of zinc are produced worldwide annually. As demand for zinc constantly increases, its primary raw materials diminish. Therefore, it is necessary to look for secondary raw materials. Used portable zinc-carbon and alkaline batteries are one of the source of zinc. This work characterizes the main pyrometallurgical methods for recycling this kind of batteries.

ÚVOD

Prenosné batérie a akumulátory sa stali neodmysliteľnou súčasťou každodenného života. Stretávame sa s nimi v množstve elektrických a elektronických zariadení. Používané batérie sa po skončení svojej životnosti stávajú environmentálnym problémom, hlavne kvôli obsahu ťažkých kovov a preto nesmú končiť na skládkach odpadov. Naopak v dnešnej dobe, kedy dochádza k prudkému znižovaniu zásob nerastných surovín kovov sa tak stávajú cennou druhotnou surovinou. Podľa Európskej asociácie recyklátorov batérií (EBRA) sa ročne na európskych trhoch spotrebuje približne 240 000 ton batérií a akumulátorov. Väčšinu týchto batérií tvoria zinok-uhlíkové a alkalické batérie, ktoré obsahujú zaujímavé množstvá kovov ako sú zinok a mangán, preto je dôležité hlavne kvôli enormnému zvýšeniu dopytu pre zinok, recyklovať tieto batérie za účelom získania tohto kovu.

ZINOK V POUŽITÝCH PRENOSNÝCH BATÉRIACH

Typické kovové zloženie zinok-uhlíkových a alkalických batérií je zobrazené v Tab.1, z ktorej vyplýva, že obsah zinku v týchto batériách sa približne pohybuje v rozmedzí 15-20 %, kým obsah zinku v rude je pod 10 %. Tento zaujímavý obsah zinku v batériách iba potvrdzuje oprávnenosť recyklácie týchto batérií za účelom získavania spomínaného kovu. Na získavanie zinku z použitých zinok-uhlíkových a alkalických batérií bolo vyvinutých niekoľko metód, či už fyzikálnych, pyrometalurgických, hydrometalurgických alebo ich kombináciou. Medzi najviac používané patria práve pyrometalurgické metódy, pracujúce v zásade na selektívnom vyparovaní kovov, s následnou kondenzáciou [1,2].

Tab. 1 Chemická analýza Zn-C a alkalických batérií [3]

obsah prvkov %	primárne batérie	
	alkalické	Zn - C
ocel'	24,8	16,8
Mn	22,3	15
Pb	0	0,1
Ni	0,5	0
Zn	14,9	19,4
C	3,7	9,2
iné kovy	1,3	0,8
papier	1	0,7
plasty	2,2	4
iné nekovy	14	15,2
alkálie	5,4	6
vlhkosť	10,1	12,3

SPRÁVANIE SA ZINKU PRI ZVÝŠENÝCH TEPLOTÁCH

Aby sme mohli úspešne aplikovať pyrometalurgické spracovanie zinok-uhlíkových a alkalických batérií za účelom získavania zinku, musíme poznať jeho správanie sa pri zvýšených teplotách.

V primárnych surovinách je najčastejšie zinok prítomný vo forme sulfidických rúd (napr. ZnS - sfalerit). Tieto zinkové sulfidické rudy sa upravujú flotáciou na rudný koncentrát a následne sa pražia za účelom odstránenia síry a oxidácie ZnS na ZnO. Ten vo forme aglomerátu postupuje na redukčné tavenie.

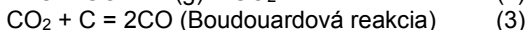
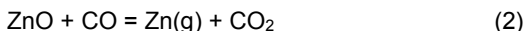
V zinok-uhlíkových a alkalických batériách sa zinok nachádza vo forme kovu alebo prášku, alebo tiež ako ZnO a ZnCl₂. V tomto prípade nie je potrebné praženie a použité batérie tvoria priamo vsádzku do pecného agregátu.

Hlavným procesom pyrometalurgickej výroby zinku z primárnych surovín, alebo pyrometalurgického spracovania použitých zinok-uhlíkových a alkalických batérií je redukčné tavenie v rozmedzí teplôt 1000 – 1500 °C (destilácia a následná kondenzácia zinku).

Zinok je prvok s vysokou afinitou ku kyslíku. Oxidačné reakcie zinku prebiehajú už pri teplote okolia a rýchlosť tvorby ZnO je pri 500 °C tak vysoká, že zinok zhorí na ZnO.



Redukciu ZnO možno popísať podľa vratnej endotermickej reakcie:



Pri redukcii sa spotrebuje oxid uhoľnatý za vzniku oxidu uhľičitého. Oxid uhoľnatý sa regeneruje z oxidu uhľičitého prídavkom pevného uhlíka Boudouardovou reakciou. Pary zinku odchádzajúce na kondenzáciu, majú teplotu 950-1000 °C. V kondenzátore sa vytvárajú kvapky tekutého zinku na najchladnejších miestach kondenzátora – na jeho stenách a určitý podiel zinku kondenzuje aj na čiastočkách prachu a sadzí [4].

Pyrometalurgické procesy recyklácie zinok-uhlíkových a alkalických batérií

Väčšina spoločností zaoberajúcich sa recykláciou Zn-C a alkalických batérií využíva nasledujúce pyrometalurgické metódy.

Sumitomo: Tento japonský proces bol vyvinutý výlučne pre spracovanie zinkových batérií. Ide o jeden z prvých procesov pre recykláciu domácich batérií. Prvým krokom tohto procesu je eliminácia - odparovanie ortuti pri 750 °C v rotačnej peci. Získaný plynný produkt okrem ortuti obsahuje tiež produkty horenia organických materiálov (papier a plasty prítomné v batériách) a chloridy. Tento materiál prechádza cez prídavné spaľovanie v peci a následne cez chladiaci systém kde dochádza ku kondenzácii ortuti. Tuhá fáza z rotačnej pece bez ortuti a chloridov postupuje do redukčnej elektrickej peci kde dochádza k redukcii pri 1500 °C. Uhlík existujúci v batériách pôsobí ako redukčné činidlo. Pecným produktom je zliatina Fe – Mn a Zn para ktorá je kondenzovaná a následne je zinok odlievajú do ingotov. Každá tona batérií spracovaná týmto procesom vyprodukuje približne 360 kg Fe-Mn zliatiny, 200 kg zinku, 1,5 kg ortuti a 20 kg trosky. Tento jednoduchý proces spotrebuje asi 3500 kWh elektrickej energie na 1 tonu použitých batérií. Tento proces nie je vhodný na spracovanie ostatných typov batérií, predovšetkým NiCd [5].

Recytec: Proces zahŕňa podobné kroky ako Sumitomo proces. V tomto prípade je teplota spracovania 650 °C. Ortuť a chloridy ktoré sú prítomné v štandardných zinok – uhlíkových a alkalických batériách sú eliminované už pri 600 °C. To je dôvodom pre stanovenie takejto teploty procesu. Plynné produkty sú spracované ortuťovou kondenzáciou a zachytávané na filtri s aktívnym uhlím a dodatočne spaľované v peci. Tuhý podiel z procesu vyparovania je nasmerovaný priamo do úpravnských operácií, kde je pomletý. Vzniknutá hrubá frakcia je zložená z oceľových častí, medených kontaktov a grafitu použitého v elektródach. Oceľ je odseparovaná magnetickým separátorom, grafit je oddelený od nemagnetického podielu prostredníctvom Eddy current separátora. Zvyšná meď a zinok prechádza na hydrometalurgické spracovanie. Po pomletí oxid manganičitý (MnO_2) a časť zinku zostane nakoncentrovaná v jemnej frakcii. Tento materiál je spracovaný cez Waelz proces. Proces Recytec spracováva tiež iné odpady s obsahom ortuti napr. fluorescenčné lampy. Nie je však vhodný na spracovanie NiCd batérií [5,6].

Waelz: Tento proces bol vyvinutý za účelom získavania zinku z oxidických rúd. V súčasnosti sa týmto procesom najbežnejšie spracovávajú prachy z elektrických oblúkových pecí. Tento proces je však aplikovaný aj na ostatné odpady obsahujúce zinok, napr. alkalické batérie, ktoré neobsahujú ortuť. Odpady sú zmiešavané s uhlím a kremeňom a tvoria tak vsádzku do rotačnej pece, ktorá zabezpečuje neustály pohyb vsádzky. Teplota tavenia je okolo 1200 °C a doba tavenia 4 hodiny.

Oxidy olova, zinku a kadmia sú redukované a vznikajúci prachový úlet je zachytávaný. Ďalšími produktmi procesu sú oxidy železa. V mnohých prípadoch je Waelz proces realizovaný v 2 krokoch. V druhej peci sa spracovávajú zachytené prachy, pričom produktom sú oxidy zinku s vysokým obsahom zinku, ktoré môžu byť následne použité ako suroviny pre primárnu výrobu zinku. Vsádzka do tejto druhej peci je zložená len z prachov vznikajúcich v predchádzajúcom pecnom agregáte, bez akýchkoľvek redukčných činidiel. Pec je vykurovaná zemným plynom a teplota je 700 – 1000 °C.

TERA: Pecné agregáty tohto procesu boli vyvinuté pre spracovanie gombíkových batérií s obsahom ortuti, ale tiež pre spracovanie alkalických a suchých domáчих batérií. Proces pozostáva z ohrievania vsádzky pri 350 °C vo vákuu. Vo výstupe z vákuovej komory nastáva spaľovanie produktov vznikajúcich kvôli rozpadu organických materiálov nachádzajúcich sa vo vsádzke. Toto horenie prebieha pri 850 °C, pričom parciálny tlak kyslíka sa udržiava pod kontrolou, aby sa zabránila oxidácia ortuti. TERA proces je realizovaný vo vertikálnej polohe po dobu 24 hodín za účelom dosiahnuť maximálnu koncentráciu 10 ppm ortuti vo vsádzke. Celkový tlak je pod 1 mbar. Proces sa môže použiť aj na recykláciu ortuti z iných zdrojov napr. teplomery, ortuťové lampy a prachy z fluorescenčných svetiel [5].

Použitie zinok-uhlíkové a alkalické batérie za účelom získania zinku možno spracovávať pyrometalurgickými procesmi ktoré boli vyvinuté výlučne pre spracovanie takýchto batérií (Sumitomo, Recytec), alebo tiež procesmi ktorých prvotným cieľom bolo získavanie zinku z primárnych rúd (Waelz). Prostredníctvom týchto metód je možné získať zinok buď vo forme kovu (Sumitomo), alebo ako ZnO s vysokým obsahom Zn (Recytec, Waelz), ktorý je následne použitý ako surovina v primárnej výrobe zinku. Niektoré z týchto pyrometalurgických procesov možno aplikovať aj na spracovanie iných odpadov napr. teplomery, fluorescenčné lampy a iné (Recytec, TERA).

ZÁVER

Pri doterajšom štúdiu odbornej literatúry som zistil, že existuje veľmi málo publikácií zaoberajúcich sa základným výskumom pyrometalurgického spracovania zinkových batérií v laboratórnom meradle, ktoré by popisovali správanie sa zinku pri zvýšených teplotách z termodynamického hľadiska. Z tohto pohľadu je veľmi dôležité aj správanie sa ostatných prvkov nachádzajúcich sa v použitých prenosných batériách a ich vplyv na účinnosť získavania zinku z týchto batérií. Ide o prvky ako chlór, mangán, draslík, ktoré sú v zinkových batériách prítomné vo forme MnO₂, NH₄Cl, ZnCl₂, KOH a iné. Preto by som sa v ďalšom období chcel zaoberať aj štúdiom správania sa týchto kovov pri pyrometalurgickom spracovaní zinok-uhlíkových a alkalických batérií.

Podakovanie:

Táto práca vznikla v rámci riešenia projektu VEGA 1/0123/11.

LITERATÚRA

- [1] SAYILGAN. E. Et. al.: A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline a zinc-carbon batteries. In: Hydrometallurgy, 2009, s. 158-166
- [2] ADEKOLA. A. F. et. al.: Development of a combined pyro- and hydro-metallurgical route to treat spent zinc-carbon batteries. In: Journal of Hazardous Materials, 2009, s. 838-844
- [3] HAVLÍK. T., DEMETER. P.: Recyklácia použitých prenosných batérií a akumulátorov, Košice 2009, ISBN 978-80-89284-27-6.
- [4] ŠTOFKO M., ŠTOFKOVA M. Neželezné kovy, Košice 2000, ISBN 80-7099-527-0
- [5] BERNARDES A.M. et. al.: An overview on the current processes for the recycling of batteries. In: Journal of Power Sources, 2004, s. 311-319
- [6] FRENAY. J. et. al.: Minerallurgical and metallurgical processes for the recycling of used domestic batteries. In: Proceedings of the second international conferenceon recyclig of metals, 1994, ASM, pp. 13-20

STABILITA RÔZNYCH TYPOV KOLOIDNÝCH ROZTOKOV NA BÁZE KREMIČITANOV

THE STABILITY OF VARIOUS TYPES OF COLLOIDAL SOLUTIONS ON THE BASE SILICATES

Jana Bujdová, Ladislav Fröhlich

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra keramiky

ABSTRACT

Binders are important components of the refractory ceramics, because they connect grains of aggregate in refractory mixture and thereby they secure mechanical strength of these products. The main goal of this work is to investigate stability of colloidal solutions on the base silicates.

ÚVOD

Vodné sklo je všeobecne viskózný roztok kremičitanu sodného alebo draselného. Stratou vody sa vylučuje gél oxidu kremičitého, ktorý je príčinou samovoľného tuhnutia zmesi obsahujúcich vodné sklo ako spojivo. Vodné sklo sa často používa ako prímes do betónov pre zlepšenie ich vlastností [4]. Tiež sa používa pri príprave geopolymérov. Jeho hlavnou úlohou je poskytnúť prídavok kremíku a sodných či draselných iónov do systému [1]. Stabilita koloidných roztokov je ovplyvňovaná rôznymi vplyvmi. Jedným z nich je aj ich riedenie. Cieľom tohto článku je preštudovať stabilitu rôzne zriedených koloidných roztokov kremičitanu sodného.

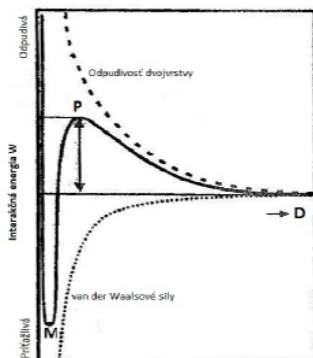
TEORETICKÁ ČASŤ

Vodné sklo je koloidný roztok s rôznym stupňom polykondenzácie silikátových aniónov. Patrí medzi fázové disperzné sústavy, kde častice predstavujú samostatný základ oddelený disperzným prostredím. Fázové rozhranie má veľkú povrchovú energiu a tým je značne termodynamicky nestále [3].

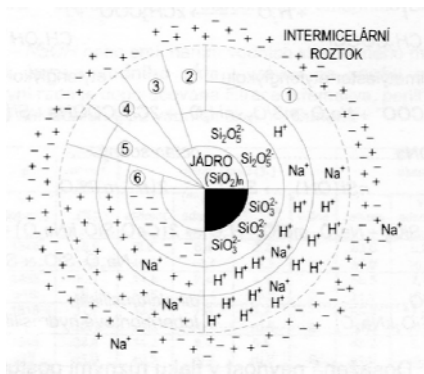
Stabilitou heterogénnych sústav sa rozumie schopnosť týchto sústav brániť sa priebehu dejov, ktoré by mohli viesť k zmene ich štruktúry, stupňa disperzity alebo k zmene rozdelenia častíc podľa rozmerov. U koloidných roztokov sa prejavuje predovšetkým agregátna nestabilita. Tá je spôsobená zhlukovaním koloidných častíc do väčších agregátov. Častice v koloidnom roztoku vykonávajú neustály tepelný pohyb. Vplyvom príťažlivých síl (coulombické a van der Waalsové medzimolekulárne interakcie) sa tieto častice k sebe približujú a v mieste dotyku sa spájajú, čím sústava prechádza do stavu o nižšej disperzite (nižšej energii) a stáva sa nestabilnou. Ak neexistuje energetická bariéra, ktorá by tomuto procesu zabránila tento proces prebieha spontánne. Jednou z možností ako zabrániť agregácii je elektrostatická stabilizácia [6].

Ak sa k sebe približujú dva rovnako nabitý povrchy, ustalať sa medzi nimi nové rozloženie iónov a tým sa mení aj priebeh potenciálov a hustoty náboja. Zmenšovaním vzdialenosti medzi povrchmi dochádza k desorpcii iónov, vzrastá Gibbsova energia systému, čo vedie k vzniku odpudivých síl medzi časticami, ktoré sa vplyvom tepelného pohybu od seba opäť vzdialia. Obr. 1 znázorňuje priebeh

závislosti interakčnej energie na vzdialenosti častíc pri rôznych iónových silách pre dve guľovité koloidné častice. Všetky krivky celkovej interakčnej energie majú hlboké minimum pre veľmi malú vzdialenosť D (príťažlivé sily). Stabilným stavom sú teda zkoagulované častice. Pri stredných hodnotách D sa na krivkách objavuje tzv. primárne maximum (P), ktorého výška závisí od hrúbky elektrickej dvojvrstvy (tj. hlavne od koncentrácie elektrolytu v disperznom prostredí). Maximá predstavujú energetické bariéry, ktoré musia dve častice prekonať, aby sa dostali do najstabilnejšej konfigurácie (M). Ak je energetická bariéra vysoká, agregácia takmer neprebíha a systém môže zotrvať po prakticky neobmedzenú dobu v dispergovanom stave. Tento stav označujeme ako koloidne stabilný [6].



Obr. 1 Závislosť interakčnej energie na vzdialenosti medzi časticami [6]



Obr. 2 Koloidná častica SiO_2 v alkalickom kremičitane [3]

Koloidný roztok vodného skla je tvorený časticou SiO_2 , na ktorú sú adsorbované ióny, čím vzniká tzv. micela (obr. 2). V zásaditom prostredí micela koloidného roztoku vodného skla má záporný náboj, pričom dochádza k tomu, že sa jednotlivé častice odpudzujú a roztok je relatívne stabilný.

Koaguláciu vodného skla spôsobujú koagulačné ióny (H^+) opačného znamienka ako má koloidná častica, pričom sa tvorí spojivová zložka – gél kyseliny kremičitej [4]. Vznik gélu je komplikovaný dej, zložený z veľkého spektra dejov chemickej a fyzikálnej povahy. Tento dej možno rozdeliť do troch etáp [2]:

1. Polymerizácia monomérov (vznik častíc) spojená s hydratáciou a hydrolýzou,
2. rast častíc,
3. vytváranie reťazcov spájaním častíc, tvorba priestorovej siete gélu.

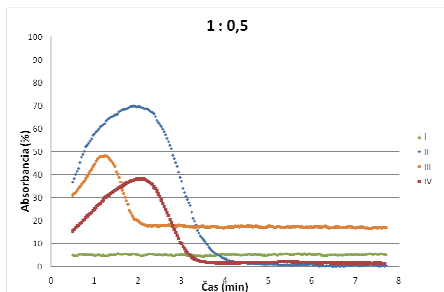
EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

V experimentálnej časti bol sledovaný priebeh gelácie rôzne zriedených kremičitanov. Riedenie jednotlivých kremičitanov je zapisované formou $X:Y$, pričom X predstavuje podiel jednotlivých typov kremičitanov a Y podiel destilovanej vody. Suroviny použité v experimente boli kremičitan (I), kremičitan sodný (II), kremičitan sodný modifikovaný hliníkom (III), kremičitan sodný modifikovaný fosforom (IV) a destilovaná voda. Priebeh gelácie bol pozorovaný na prístroji SPEKOL (fotoelektrický spektrálny fotometer) pri vlnovej dĺžke 700 nm (vo viditeľnej oblasti).

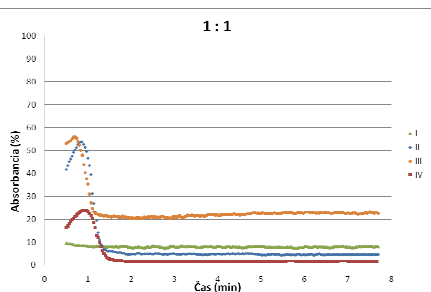
Jednotlivé navážené suroviny boli zmiešané v skúmavke s príslušným množstvom destilovanej vody, premiešané na dosiahnutie homogenity a preliate do kyvety. Kyveta bola vložená do nastavca spektrálneho fotometra. Jednotlivé priebehy gelácie sú graficky zaznamenané od 30-tej sekundy po zmiešaní reagentov, na zabezpečenie presnosti a porovnateľnosti jednotlivých meraní.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Grafy predstavujú závislosť absorbancie na čase rôzne zriedených kremičitanových roztokov. Ako môžeme vidieť na obr. 3 a 4 pri malých zriedeniach systémy jednotlivých kremičitanov spočiatku vykazovali zvyšovanie absorbancie s výnimkou systému I, čo odpovedá zakaleniu systému. Toto zakalenie je spôsobené tvorbou primárneho gélu, ktorej príčinou sú zrejme sodné ióny, nakoľko pri systéme čistého kremičitanu tento priebeh pozorovaný nebol. Po dosiahnutí určitého času, ktorý je však pre jednotlivé typy kremičitanov rôzny a skracuje sa pri zriedení 1:1, došlo k zmene stability systémov. Závislosť absorbancie systémov II, III a IV nadobudla klesajúci charakter a pri určitom čase, ktorý je opäť pre jednotlivé systémy rôzny, dosiahla konštantnú hodnotu. Možným vysvetlením je, že odpudivé sily medzi časticami prevládali nad príťažlivými. Nebola vytvorená dostatočne veľká energetická bariéra na geláciu systémov.

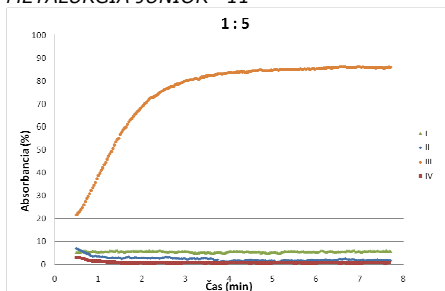


Obr. 3 Závislosť absorbancie na čase rôznych kremičitanových systémov pri pomere riedenia 1:0,5



Obr. 4 Závislosť absorbancie na čase rôznych kremičitanových systémov pri pomere riedenia 1:1

Pri vyššom zriedení (obr. 5) systémy I, II a IV nevykazovali žiadne príznaky gelácie a závislosti mali približne konštantný priebeh. V systéme III došlo k vytvoreniu gélu. Príčinou boli zrejme ióny hliníka. Bolo to možné pozorovať aj opticky. Pri obrátení kyvety si zreagovaný systém zachoval svoj tvar a ostal celistvý (obr. 6). Mal výrazný gélový charakter.



Obr. 5 Závislosť absorbancie na čase rôznych kremičitanových systémov pri pomere riedenia 1:5



Obr. 6 Gél systému III pri riedení 1:5

ZÁVER

V tomto článku bola sledovaná stabilita rôzne zriedených kremičitanových systémov. K tvorbe gélu dochádzalo len v systéme kremičitanu sodného modifikovaného hliníkom (III) a destilovanej vody a to v pomere 1:5. Hlavnou príčinou vzniku gélu sú zrejme sodné a hliníkové ióny. Nastala čiastočná destabilizácia sústavy, pričom sa porušili len niektoré časti na povrchu častíc. V dôsledku toho sa častice spojili len týmito miestami a takto vznikla priestorová sieť. V ostatných systémoch (II, IV), ale aj v systéme kremičitanu sodného modifikovaného hliníkom (III) došlo pri pomeroch riedenia 1:0,5 a 1:1 v počiatočnom štádiu k zvýšeniu absorbancie, čo je náznakom počiatku gelácie (teda zakalenia systému). Neskôr dochádza k zníženiu absorbancie teda k vyčisteniu sústavy. Medzivrstva medzi časticami bola zrejme hrubšia, medzimolekulové sily boli menšie a štruktúra menej pevná, teda kvapalnejšia. Predmetom ďalšieho výskumu bude zistiť dôvody, prečo sa tieto systémy takto správajú.

Pod'akovanie:

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA č. 1/0884/11.

LITERATÚRA

- [1] J.MELAR: Studium polykondenzace křemičitanu s hydroxohlinitanem ve vodném roztoku, Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíne, Fakulta technologická, 2008
- [2] K.JESENÁK: Sól – gélové metódy, Vysokoškolské skriptá, Univerzita Komenského, Bratislava, Prírodovedecká fakulta, 2005
- [3] P. JELÍNEK: Pojivové soustavy slévařenských formovacích směsí (Chemie slévařenských pojiv), 2004
- [4] Vodné sklo, dostupné na WWW: <http://www.matnet.sav.sk/index.php?ID=871>
- [5] R. GISKOW: Waterglass and Phosphate – A System for Alchemists?, In: Process Engineering, cfi/Ber. DKG 82 (2005) No. 4, s. E22 – E28
- [6] Bartovská, L., Šišková, M., Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav VŠCHT Praha 2005

ŠTÚDIUM KINETIKY LÚHOVANIA TERMICKY AKTIVOVANÉHO SERPENTINITU KYSELINOU CHLÓROVODÍKOVOU

THE KINETICS OF LEACHING OF THERMALLY ACTIVATED SERPENTINITE WITH HYDROCHLORIC ACID

Martin Hreus, Pavel Raschman, Gabriel Sučík

*Katedra keramiky, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach,
Letná 9, Košice*

ABSTRACT

This work is focused on leaching the thermally activated serpentinite - potential feed for producing pure magnesium compounds using hydrochloric acid. Samples were prepared by annealing the serpentinite from Dobšiná, Slovakia, at three different temperatures (640°C, 760°C and 830°C). The degree of magnesium, calcium, iron, aluminium, nickel and silicon dioxide dissolved in 1M, 3M and 5M HCl solutions during 60 minutes of leaching at a defined temperatures was measured. Dissolution rate of magnesium increased with the increase in the temperature and concentration of the hydrochloric acid. Considerable amount of silica gel was observed in solutions. Amount of silica gel in solutions highly depends on concentration of hydrochloric acid.

ÚVOD

Serpentinit je hornina pozostávajúca zo serpentínov, magnetitu, chromitu, granátu, pyroxénov, amfibolov a zvyškov primárnych nepremených minerálov ako je olivín. Štruktúru serpentinitu (vzorec $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$) charakterizujú dve striedajúce sa chemicky aj štruktúrne odlišné vrstvy. Vrstva zložená z dvojíc tetraédrov $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ s kyslým charakterom strieda vrstvu oktaédrov typu brucitu $[\text{MgO}_2(\text{OH})_4]^{6-}$ so zásaditým charakterom. Acidobazický charakter týchto vrstiev spomaľuje rozpúšťanie surového serpentinitu v roztokoch kyselín a silných zásad. Termickou aktiváciou serpentinitu sa dosiahne výrazné zrýchlenie rozpúšťania [1-5]. Pri lúhovaní serpentinitu v kyseline chlorovodíkovej dochádza k rozpúšťaniu jednotlivých oxidov viazaných v tuhom podiele a vzniku nerozpustného zvyšku.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Pre experimentálne účely bola vybraná vzorka serpentinitu z odpadovej haldy Dobšiná. Experimenty boli realizované so vzorkou s vybranou frakciou 315 - 500 μm .

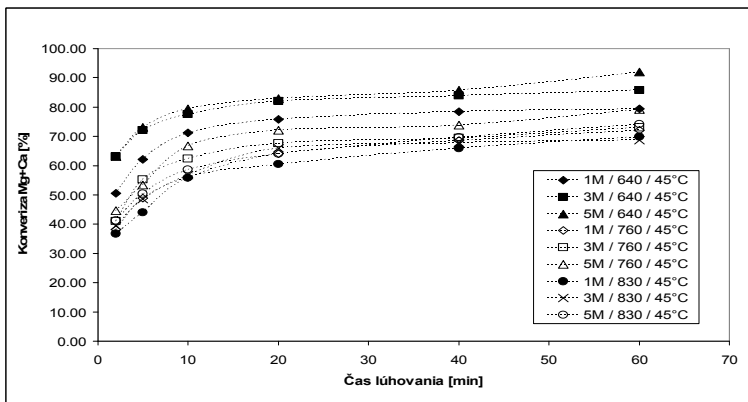
Chemická analýza surového serpentinitu je uvedená v tabuľke 1. Pred lúhovaním v kyseline chlorovodíkovej sa vzorky termicky aktivovali pri teplotách 640, 760, 830°C, pri rôznych výdržiach na daných teplotách. Každá z týchto teplôt reprezentuje rôzny stupeň termickej aktivácie. Vzorka žiňaná pri teplote 640 °C s dobou výdrže 90 minút je najreaktívnejším produktom s amorfou štruktúrou. Vzorka aktivovaná pri teplote 760°C počas 15 minút žiňania je o niečo menej

reaktívna, kvôli štruktúrnym zmenám prebiehajúcim tesne pred kryštalizáciou forsteritu. Termická aktivácia pri teplote 830°C s výdržou 7 minút spôsobuje čiastočnú tvorbu kryštalickej fázy forsteritu, čo spôsobí ešte väčšie zníženie reaktivity. Lúhovanie vzoriek prebiehalo v silnom prebytku kyseliny chlorovodíkovej, kvôli zachovaniu stabilného pH. Koncentrácia kyseliny sa menila v rozsahu od 0,5M, 1M, 3M, do 5M.

Rozpúšťanie prebiehalo pri teplotách 30,45,60°C. Lúhoval sa 1g termicky aktivovanej vzorky s presne nastavenou veľkosťou častíc 315 - 500 µm. Suspenzia bola miešaná miešadlom s intenzitou 500 min⁻¹. Počas lúhovania boli odoberané vzorky výluhu v čase 2,5,10,20,40 a 60 minút. Následne boli analyzované komplexometricky a metódou AAS. Zo zistených koncentrácií vo výluhoch a chemickej analýzy serpentinitu sa vypočítala konverzia jednotlivých prvkov Mg, Fe, Ca, Al, Ni a Si. Konverzia udáva percentuálny prechod prvku z rozpúšťaného tuhého podielu do výluhu.

Tab. 1 Chemická analýza použitého serpentinitu

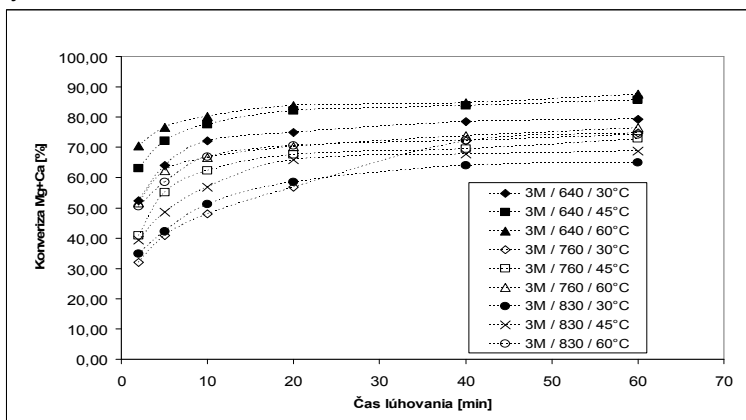
SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	NiO	strata žiháním
37,4	36,8	2,4	1,4	8,5	0,3	13,0



Obr.1 Vplyv koncentrácie kyseliny a reaktivity vzorky na konverziu Mg + Ca

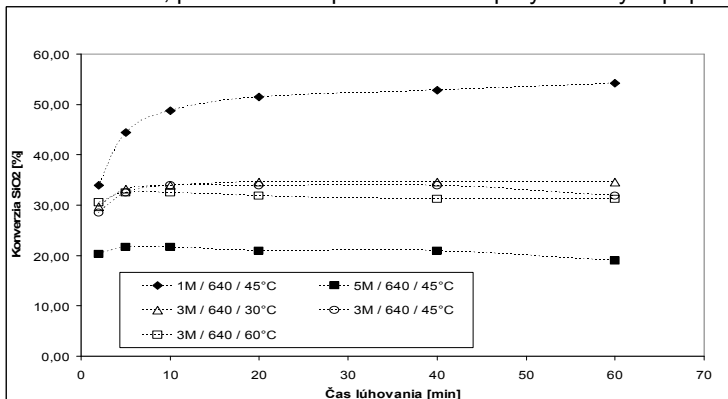
Obrázok 1 ukazuje rozpúšťanie horčíka a vápnika v kyseline chlorovodíkovej. Teplota kyseliny je konštantná (45°C). Mení sa koncentrácia HCl a reaktivita termicky aktivovaného produktu. Najreaktívnejší produkt vykazuje najvyššie hodnoty konverzie, taktiež najvyššiu rýchlosť rozpúšťania Mg a Ca na začiatku reakcie. Najvyššia konverzia - 90% - sa dosiahla pri rozpúšťaní tohto produktu v 5M HCl, po 60 minútach reakcie. Produkty žíhané pri teplotách 760 a 830°C majú porovnateľné rýchlosti rozpúšťania, limitná konverzia týchto produktov je však nižšia, ako v prípade vzorky žíhanej pri 640°C. Vplyv koncentrácie je zjavný u všetkých troch vzoriek. So zvyšovaním koncentrácie HCl narastá počiatková rýchlosť rozpúšťania a zvyšuje sa celková konverzia. Obrázok 2 ukazuje vplyv

teploty na rozpúšťanie Mg a Ca. S rastúcou teplotou rastie rýchlosť reakcie a zvyšuje sa celková konverzia.



Obr. 2 Vplyv teploty a reaktivity vzorky na konverziu Mg + Ca

Zaujímavá situácia nastáva v prípade prechodu oxidu kremičitého do výluhu. Vzhľadom na kyslý charakter SiO_2 by sa dala očakávať len veľmi malá koncentrácia SiO_2 vo výluhu. Avšak chemická analýza ukázala značné množstvo tohto oxidu vo vzorkách. Na obrázku 3 je znázornená konverzia oxidu kremičitého pri lúhovaní najreaktívnejšieho produktu. Konverzie po 60 minútach lúhovania ukazujú 55 % prechod do roztoku v prípade, kde sa použila 1M HCl. Ako je z obrázku vidno, množstvo SiO_2 vo výluhu je silne závislé od koncentrácie kyseliny. So znižovaním koncentrácie HCl sa zvyšuje koncentrácia SiO_2 vo výluhu. Vplyv teploty na konverziu je však malý oproti vplyvu koncentrácie, ako to vidno v prípade 3M HCl. Prítomnosť SiO_2 vo vzorkách výluhov pravdepodobne spôsobuje rozpadajúca sa „kyslá“ vrstva kremičitých tetraédrov v serpentinite, ktoré následne vytvárajú kremičitý gél. Prítomnosť gélu je zjavná aj makroskopicky, pri pohľade na výluhy, ktoré majú „olejovitý“ vzhľad. Ďalšou vlastnosťou tohto gélu je jeho problematické odstránenie z roztoku, pretože dobre prechádza cez póry filtračných papierov.



Obr.3 Vplyv teploty a koncentrácie na konverziu SiO_2

Pri rozpúšťaní serpentinitu sa do výluhov dostáva aj nikel a hliník. Ich rozpúšťanie je podobné ako u horčíka, kde v priebehu 60 minút konverzie dosahujú 90 až 100% a sú závislé od koncentrácie a teploty HCl. V prípade železa je situácia iná - do výluhov prechádza maximálne 25 percentný podiel železa. Zvyšok železa ostáva viazaný v nerozpustnom zvyšku v podobe magnetitu. Dôkazom je reakcia nerozpustného zvyšku na prítomnosť magnetického poľa v podobe permanentného magnetu. Nerozpustný zvyšok obsahuje prevažne SiO_2 a magnetit. Prítomné sú aj iné oxidy avšak už len vo veľmi malých množstvách.

ZÁVER

Rýchlosť rozpúšťania termicky aktivovaného serpentinitu v kyseline chlorovodíkovej je výrazne rýchlejšia ako v prípade surového. Z experimentov vyplýva, že po 60 minútach lúhovania sa do výluhu dostáva 70 – 100 percent horčíka, vápnika, niklu, hliníka. Priebeh ich rozpúšťania je závislý od koncentrácie a teploty kyseliny chlorovodíkovej, ako aj od reaktivity vzorky žiahaného serpentinitu. Dobré výsledky sa dosiahli aj s menej reaktívnymi produktmi, pri ktorých je výhodou ich skrátená doba žihania a to 7 až 15 minút oproti najreaktívnejšiemu produktu, ktorý sa žiha 90 minút.

Pod'akovanie

Táto práca vznikla s podporou operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja (projekt ITMS 26220120038 „Centrum excelentného výskumu získavania a spracovania zemských zdrojov II“).

LITERATÚRA

- [1] McDONALD, R. G, WHITTINGTON, B. I: Atmospheric leaching of nickel laterites review, Part I, Sulphuric acid technologies. In: *Hydrometallurgy*, roč. 91, 2008, s.35-55.
- [2] TEIR, S., REVITZER, H., ELONEVA, S., FOGELHOLM, C.- J., ZEVENHOVEN, R.: Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. In: *Int. J. Miner. Process*, roč. 83, 2007, s. 36 – 46.
- [3] SUČIK, G.: Možnosti spracovania serpentinitu. *Habilitačná práca*, Technická univerzita, Košice, 2008.
- [4] GUGGENHEIM, S., ZHAN, W.: Effect of temperature on the structures of lizardite - 1T and lizardite - 2H1. In: *The Canadian Mineralogist*, roč. 36, 1998, s. 1587-1594.
- [5] RASCHMAN P., FEDOROČKOVÁ A., SUČIK G.: *Produkty termického rozkladu serpentinitu s riadenou reaktivitou*. In: VI. Konferencia s medzinárodnou účasťou Partikulárne látky vo vede, priemysle a životnom prostredí, *Herľany, 2009*, s. 36-43.

VLASTNOSTI A SYNTÉZA PÓROVITÉHO MgO

PROPERTIES AND SYNTHESIS OF POROUS MAGNESIA

Adriana Szabóová, Gabriel Sučík

Katedra keramiky, Hutnícka fakulta, TU Košice, Letná 9, 042 00 Košice

ABSTRACT

The characterization of the properties of MgO powder, obtained by thermal decomposition of $\text{Mg}(\text{OH})_2$, synthesised by chemical precipitation from the solution of MgSO_4 , is presented. The microstructural differences between the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ powder and the MgO powder were examined by SEM. The specific surface area was studied by BET technique and was $\approx 255 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Porosity and pore size distribution of the MgO powder were measured by mercury porosimeter, mean pore diameter $0,6 \mu\text{m}$ and the most pores from $0,03$ to $0,22 \mu\text{m}$ were obtained.

ÚVOD

Problematika pórovitých materiálov je témou, ktorá zasahuje do rôznych oblastí prírodných a technických vied. Význam pórovitých látok je obrovský bez ohľadu na to, či sa jedná o látky organické, anorganické alebo látky hybridného charakteru [1]. Oxid horečnatý, MgO, sa využíva pod názvom „magnézia“ v mnohých odvetviach priemyslu. Okolo 60 % z celkového množstva sa používa na výrobu bázičných žiaruvzdorných materiálov pre oceliarsky a cementársky priemysel. Zvyšných 40 % nachádza využitie v celom rade ďalších aplikácií, od výroby kŕmnych zmesí a úpravy odpadových vôd, cez výrobu nosičov katalyzátorov a hnojív, až po výrobu papiera a celulózy.

Hlavným zdrojom magnézie je prírodný magnezit, morská voda a ložiská horečnatých solí. Technický oxid horečnatý sa vyrába termickým rozkladom magnezitu (MgCO_3) alebo termickým rozkladom brucitu ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) získaného zrážaním z vodných roztokov horečnatých solí. Takto pripravený produkt má vysoký špecifický povrch a je veľmi reaktívny. Jeho žíhaním pri vysokých teplotách sa získava hutný alebo pórovitý termicky stabilný MgO [2].

TEORETICKÁ ČASŤ

Príprava a vlastnosti pórovitého MgO

Pórovitým keramickým materiálom sa obvykle chápe také tuhé teleso, ktoré obsahuje póry, ktorých objem prevyšuje hranicu 45 % z celkového objemu tuhého telesa.

Vlastnosti pórovitých keramických materiálov ako sú odolnosť voči vlhkosti, voči vysokým teplotám, odolnosť voči erózii tekutinami, schopnosť udržiavať teplo a ich vysoký merný povrch sa uplatňujú v oblastiach stavebníctva, hutníckeho a elektrochemického priemyslu. Tieto progresívne materiály sa v priemysle aplikujú ako izolačné materiály, nosiče katalyzátorov, keramické filtre, pri adsorpcii ťažkých kovov, pri adsorpcii plynov a toxických látok ako aktívne snímače pre meranie ich koncentrácie.

Pórovitý oxid horečnatý sa môže klasifikovať podľa metódy prípravy a jeho

finálnych vlastností na reaktívny MgO a termicky stabilný MgO. Reaktívny pórovitý MgO sa pripravuje termickým rozkladom (kalcináciou) magnezitu (MgCO_3) alebo brucitu (Mg(OH)_2) pri nízkych teplotách (do 1000°C), čím sa získa vysoko reaktívny produkt s vysokým špecifickým povrchom, ktorý je nestabilný a ľahko reaguje s vodou alebo kyslými roztokmi, pri vysokých teplotách aj s inými tuhými oxidmi (napr. Al_2O_3 alebo SiO_2) a ľahko speká. Stabilný pórovitý MgO sa získava spekaním špeciálne pripravených výliskov alebo inak skusoveného práškoveho MgO pri vysokých teplotách, čím sa získajú produkty s požadovanými charakteristikami pórov (celkové množstvo pórov, ich veľkosť a tvar) pre špeciálne aplikácie. Takto pripravený pórovitý oxid horečnatý je podstatne menej reaktívny a najmä je aj pri vysokých teplotách objemovo stabilný, t.j. charakter pórov sa ani pri vysokých teplotách prakticky nemení [2].

Jedna z metód prípravy pórovitého MgO je založená na termickom rozklade Mg(OH)_2 získaného zrážaním z vodných roztokov horečnatých solí tzv. prekursorov. K prekursorom sa pridávajú zrážacie činidlá ako napríklad hydroxid amónny - NH_4OH alebo hydroxid draselný - KOH.

Metodika merania kritérií hutnosti syntetických práškov

Vlastnosti pórov sa popisujú kritériami hutnosti. Hodnotením kritérií hutnosti sa stanovuje množstvo, veľkosť a spojitosť pórov.

Množstvo pórov sa charakterizuje kritériami – objemová hmotnosť, hustota, zdánlivá a skutočná pórovitosť. Stanovenie objemovej hmotnosti, zdánlivej pórovitosti a skutočnej pórovitosti sa zakladá na metóde dvojitého váženia, ktorú popisuje norma ISO 5017. Stanovenie hustoty sa zakladá na kvapalinovej pyknometrickej metóde podľa normy ISO 5018.

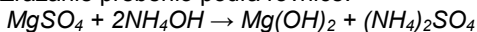
Veľkosť pórov sa stanovuje metódou kapilárnej depresie ortuti a kapilárnej elevácie vody. Kapilárna elevácia vody spočíva vo vytlačení vody z pórov vzorky pomocou stlačenia plynu. Kapilárna depresia ortuti spočíva vo vtláčaní ortuti do pórovitého materiálu a sledovaní dynamickej zmeny tlaku. Identifikačná metóda založená na stanovení distribúcie objemu pórov podľa ich veľkosti prostredníctvom kapilárnej depresie ortuti sa nazýva ortuťová porozimetria.

Metóda stanovujúca spojitosť pórov spočíva v meraní prietoku plynu pórovitou vzorkou pri rôznych tlakoch [3].

Medzi dôležitú identifikačnú metódu určujúcu merný povrch práškov sa radí metóda BET založená na adsorpcii plynu (N_2) na povrch pevnej látky. Iné metódy, ktoré slúžia na stanovenie vlastností pórovitých materiálov sú metóda SEM alebo XRD metóda popisujúca kryštalografiu práškov.

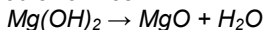
EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Predbežné experimenty boli zamerané na prípravu pórovitého oxidu horečnatého - MgO termickým rozkladom hydroxidu horečnatého – Mg(OH)_2 získaného zrážaním z vodného roztoku horečnatej soli pri teplote okolia. Ako východiskové materiály pri príprave oxidu horečnatého boli použité vodný roztok heptahydrátu síranu horečnatého – $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ s koncentráciou $3,82 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a 26%-tný hydroxid amónny – NH_4OH . Zrážanie prebehlo podľa rovnice:



Zrážacou reakciou vznikla biela zrazenina Mg(OH)_2 a roztok $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Zrazenina

bola dekantovaná a premývaná destilovanou vodou až do vymiznutia NH_4^{4+} a SO_4^{2-} iónov. Filtráciou oddelená zrazenina $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bola sušená v sušiarňi pri teplote 110°C na konštantnú hmotnosť. Vysušený produkt – brucit bol kalcinovaný v peci pri teplote 430°C počas 2 hodín. Teplota kalcinácie bola zvolená na základe výsledkov diferenčnej termickej analýzy zrážaného hydroxidu horečnatého. Priebeh kalcinácie prebehol podľa rovnice:



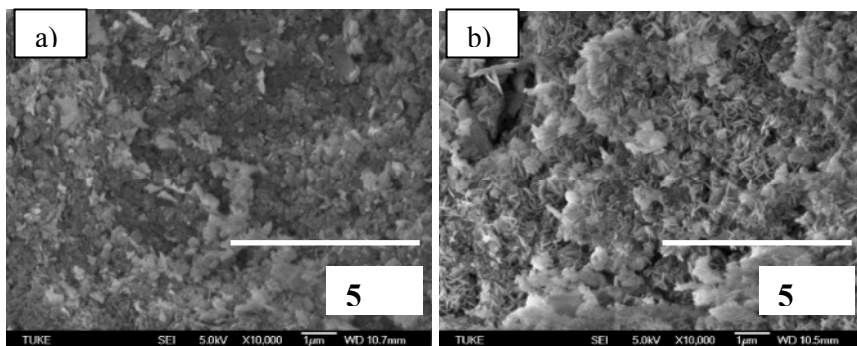
Konečným produktom kalcinácie $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bol oxid horečnatý – MgO.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vlastnosti produktov $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a MgO

Charakteristická vlastnosť vonkajšieho povrchu práškov je merný povrch. Stanovenie merného povrchu pripravených produktov bolo realizované metódou BET. Meraním bolo zistené, že merný povrch pripraveného $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bol $50,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, merný povrch pripraveného MgO bol $254,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a merný povrch chemikálie p.a. MgO bol $4,98 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Z porovnania výsledkov vyplýva, že pripravený MgO mal skoro 5 – krát väčší merný povrch ako pripravený $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a 50 – krát väčší merný povrch ako chemikálie MgO (p.a.).

Mikroštruktúra pripravených produktov bola identifikovaná pomocou elektrónového mikroskopu. Snímky $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a MgO sú zobrazené na obrázku č.1.

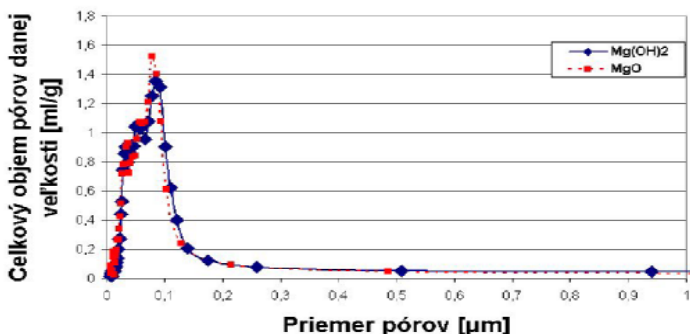


Obr.1 Mikroštruktúra a) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a b) MgO

Mikroštruktúra brucitu - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na obrázku č.1a, zväčšená na povrch jednej častice bola v celku kompaktná bez viditeľných trhlín a pórov. Mikroštruktúra oxidu horečnatého – MgO na obrázku č.1b, zväčšená na povrch jednej častice bola tvorená zhlukmi malých zahnutých lupienkov, čo bolo spôsobené kalcináciou brucitu, pri ktorej došlo k rekryštalizácii.

Kritéria hutnosti pripravených práškov ako veľkosť a množstvo pórov boli identifikované pomocou ortuťového porozimetra. Meraním na ortuťovom porozimetri bolo zistené, že pórovitosť brucitu bola 14 % a oxidu horečnatého bola 8 %. U oboch produktov predstavovala celkovú pórovitosť intragranulárna pórovitosť. Na obrázku č.2 je frekvenčná krivka pripraveného hydroxidu horečnatého – $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a pripraveného oxidu horečnatého – MgO a vyjadruje závislosť celkového objemu

pórov danej veľkosti od priemeru pórov. Hydroxid horečnatý mal priemerný priemer pórov 0,72 μm . Najviac pórov bolo s priemerom v rozhraní 0,03 – 0,26 μm . Najväčší podiel objemu pripadal na póry s priemerom 0,085 μm a minimálny podiel objemu pripadal na póry s priemerom 0,12 – 9 μm . Oxid horečnatý mal priemerný priemer pórov 0,6 μm . Najviac pórov bolo s priemerom v rozhraní 0,03 – 0,22 μm . Najväčší podiel objemu pripadal na póry s priemerom 0,08 μm a minimálny podiel objemu pripadal na póry s priemerom 0,12 – 10 μm .



Obr.2 Frekvenčná krivka hydroxidu horečnatého a oxidu horečnatého

ZÁVER

V tomto článku je charakteristika vlastností pórovitého oxidu horečnatého, ktorý bol pripravený termickým rozkladom $\text{Mg}(\text{OH})_2$ získaného zrážaním z vodného roztoku MgSO_4 . Vlastnosti pripravených produktov boli charakterizované metódou BET, SEM a ortuťovým porozimetrom. Ďalším cieľom práce by bolo pripraviť pórovitý oxid horečnatý z prírodných surovín (magnezitové úlety, serpentinit) a hodnotiť kritéria hutnosti ortuťovým porozimetrom a metódou BET.

Pod'akovanie

Táto práca vznikla s podporou operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja (projekt ITMS 26220120038 "Centrum excelentného výskumu získavania a spracovania zemských zdrojov II").

LITERATÚRA

- [1] JESENÁK, K.: Metódy prípravy syntetických pórovitých látok. In Silikátnik 2009. 2009, s. 9 – 19.
- [2] SZABÓOVÁ, A.: Príprava pórovitého MgO . Diplomová práca. Košice: TU HF, 2010, 77 s.
- [3] STAROŇ, Jozef. - TOMŠŮ, František: Žiaruvzdorné materiály - výroba, vlastnosti a použitie. Banská Bystrica: MEDIA, 2000. 445 s.

VPLYV FÁZOVÉHO ZLOŽENIA PÁLENÉHO MAGNEZITU NA SELEKTIVITU LÚHOVANIA KYSELINOU CHLOROVODÍKOVOU

EFFECT OF PHASE COMPOSITION OF HIGH-CALCIUM DEAD-BURNED MAGNESITE ON THE SELECTIVITY OF LEACHING WITH HYDROCHLORIC ACID

Marianna Špáková, Pavel Raschman

*Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra keramiky
Park Komenského č. 3, 040 00 Košice, SR*

ABSTRACT

The aim of the present work was to study the effect of hydrochloric acid concentration and annealing of the sample of high-calcium dead-burned magnesite on the rate of chemical dissolution of Mg, Ca and Fe and thus on the selectivity of the leaching process.

ÚVOD

Kľúčovú úlohu v procesoch chemického spracovania magnezitu zohráva *lúhovanie*, ktoré umožňuje oddelenie nežiadúcich prímies (Fe_2O_3 , CaO , SiO_2 , Al_2O_3) od horečnatej substancie a následné získanie čistých produktov. Veľmi dôležitý je výber lúhovacieho činidla a nastavenie vhodných reakčných podmienok lúhovania, čím je možné optimálne usporiadať nielen vlastný proces lúhovania (jednostupňové alebo viacstupňové), ale aj rozumne riadiť celkový technologický proces, až po získavanie finálnych produktov - čistých horečnatých zlúčenín. Keďže termicky upravený (žíhaný) slovenský magnezit je viaczložkový a viacfázový materiál, je dôležité vedieť, ako prebieha chemické rozpúšťanie horčíka a ďalších zložiek.

Bol zistený podstatný vplyv koncentrácie lúhovacieho činidla, teploty lúhovania, ako aj veľkosti častíc a zloženia termicky upraveného magnezitu na rýchlosť chemického rozpúšťania hlavných zložiek (Mg, Fe, Ca) [1,2].

Bolo by výhodné, keby proces lúhovania prebiehal selektívne, napr. s prednostným rozpúšťaním vápnika a železa. Podrobné štúdium vplyvu mineralogického zloženia vsádzky na priebeh lúhovania je predmetom tejto práce.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

V experimentálnej časti sme sa zamerali na sledovanie vplyvu koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej a vplyvu žihania vzorky na priebeh uvoľňovania Mg, Fe a Ca do výluhu a na selektivitu procesu lúhovania. Priebeh lúhovania bol sledovaný na vzorke magnézie označenej OS (SMZ, a.s. Jelšava) s chemickým zložením v tabuľke 1 a racionálnym zložením v tabuľke 2, ktorá bola pripravená na lúhovacie experimenty pomletím vo vibračnom mlyne na zrnitosť 0,090 – 0,200 mm. Taktiež sa sledoval priebeh lúhovania žihanej magnézie označenej Ž-OS, ktorá bola pripravená žihami vzorky magnézie OS (predtým pomletej na zrnitosť <0,045 mm) v muflovej elektrickej odporovej peci pri teplote 1550°C. Vzorka pre lúhovacie testy

bola ďalej upravená drvením a mletím na zrnitosť 0,090 – 0,200 mm.

Lúhovacím činidlom bola kyselina HCl s koncentráciou 1 M, 3 M a 5 M, pričom všetky experimenty prebiehali pri teplote 45°C. V prípade oboch vzoriek sa lúhoval 1 g vzorky v 1,1 l vsádzkovom reaktore za stáleho miešania po dobu 60 minút, počas ktorej boli odobraté vzorky výluhu s objemom cca 25 ml v 2., 5., 10., 20., 40. a v 60. minúte. Vo výluhoch boli následne stanovené koncentrácie Mg, Ca a Fe metódou AAS a paralelne $\Sigma (\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+})$ komplexometrickou titráciou.

Tab. 1 Chemické zloženie vzorky magnézie OS

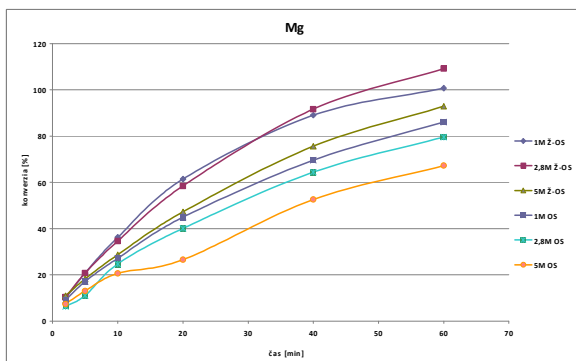
Chemické zloženie [hm. %]				
SiO₂	CaO	Al₂O₃	Fe₂O₃	MgO
0,50	7,20	0,30	6,80	85,20

Tab.2 Racionálne (vypočítané) zloženie vzorky magnézie OS

Racionálne zloženie [hm. %]					
dikalciumsilikát C₂S	brownmillerit C₄AF	dikalciumferit C₂F	(voľné) vápno CaO	periklas MgO	magnoforit MF
1,4	1,4	10,8	1,2	83,6	7,9

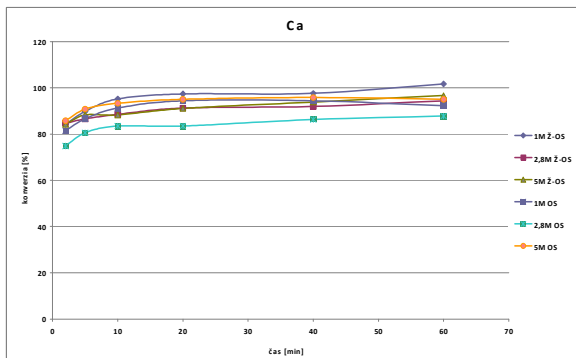
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z výsledkov experimentov vyplýva, že uvoľňovanie horčíka do výluhu prebieha postupne, a že rýchlosť rozpúšťania horčíka klesá so zvyšovaním koncentrácie HCl, čo platí pre oba vzorky (Obr.1). Toto správanie sa je charakteristické pre rozpúšťanie periklasu (MgO) v prebytku koncentrovaných roztokov HCl [1].



Obr. 1 Vplyv koncentrácie kys. HCl na konverziu horčíka v závislosti od času pri lúhovaní vzoriek OS a Ž-OS

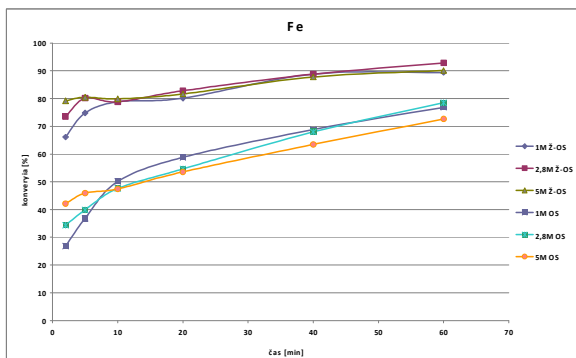
Čo sa týka rozpúšťania vápnika, tak z obr. 2 je zrejmé, že už hneď v počiatočných fázach lúhovania dosahovala jeho konverzia cca 80% v oboch vzorkách bez výrazného vplyvu koncentrácie lúhovacieho činidla.



Obr.2 Konverzia vápnika v závislosti od času pri lúhovaní vzoriek magnézie OS a Ž-OS v HCl

Zaujímavý je priebeh rozpúšťania železa (Obr.3), kde sa objavuje jeho relatívne rýchle uvoľňovanie do výluhu v počiatočných fázach lúhovania, pričom sa dosahovala vyššia konverzia železa pri vyššej koncentrácii kyseliny. Pri lúhovaní vzorky OS nasledovalo po „rýchlom“ štádiu procesu postupné rozpúšťanie a po 60 minútach dosahovala konverzia železa vo výluhoch cca 70 – 80%.

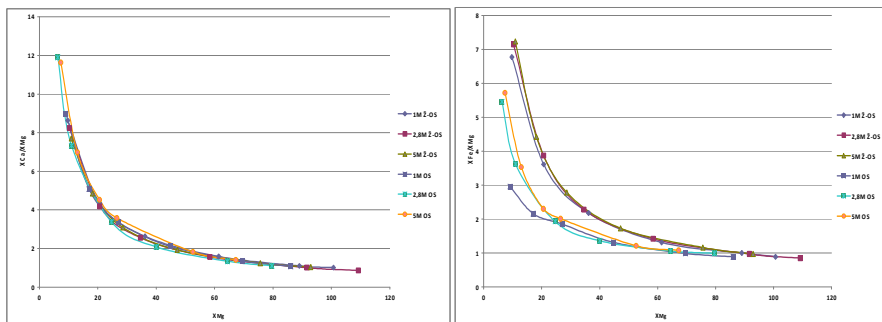
Výrazne sa prejavil vplyv žihania magnézie, kde pri lúhovaní vzorky Ž-OS dosahovala konverzia železa už v počiatočných fázach cca 70 – 80% a po 60 min. lúhovania dosiahla konverzia Fe cca 90%.



Obr.3 Konverzia železa v závislosti od času pri lúhovaní vzoriek magnézie OS a Ž-OS v HCl

Je teda možné povedať, že vplyvom žihania došlo k zmenám fázového zloženia vo

vzorke. Kým pri lúhovaní vzorky OS predpokladáme, že všetko železo nebolo úplne viazané len na vápnik, pretože sa dikalciumferit (príp. tuhý roztok $\text{CaO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$) rozpúšťa pomerne rýchlo a magnoferit (príp. $\text{MgO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$) sa rozpúšťa pomalšie kontinuálne [2,3]. Pri lúhovaní vzorky Ž-OS sa daný charakter rozpúšťania Fe zmenil a indikuje, že mohlo dôjsť k takmer úplnému viazaniu železa na vápnik.



Obr.4 Vzťah konverzie vápnika a železa ku konverzii horčíka pri lúhovaní v HCl

Grafy na obr. 4 poukazujú na skutočnosť, že lúhovanie vzoriek magnézie v HCl prebiehalo selektívne hlavne v počiatočných fázach procesu, vďaka rýchlejšiemu rozpúšťaniu vápnika a železa vo vzťahu k postupnému uvoľňovaniu horčíka do výluhu. Vplyv žihania vzorky na selektivitu lúhovania sa prejavil nárastom hodnoty pomeru konverzie Fe ku konverzii Mg. V tomto prípade sa totiž javí byť rozpúšťanie železa menej závislé na priebehu rozpúšťania horčíka.

ZÁVER

Výsledky prezentovaných experimentov potvrdili, že tento proces môže prebiehať selektívne, a že mineralogické zloženie magnézie má na selektivitu výrazný vplyv.

Pod'akovanie:

Táto práca vznikla s podporou operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja (projekt ITMS 26220120038 „Centrum excelentného výskumu získavania a spracovania zemských zdrojov II“).

LITERATÚRA

- [1] RASCHMAN P., FEDOROČKOVÁ A.: Study of inhibiting effect of acid concentration on the dissolution rate of magnesium oxide during the leaching of dead-burned magnesite, Hydrometallurgy 71, 2006, 403-412.
- [2] RASCHMAN P., FEDOROČKOVÁ A., SUČIK G.: Applicability of kinetic leaching data to the phase analysis of complex oxides, Acta Metallurgica Slovaca 4, Special Issue 4, 2001, str. 140 – 147.
- [3] KATARÍNA ŠTEFUŠOVÁ: Vplyv podmienok na selektivitu pri lúhovaní železitej magnézie, Diplomová práca 2009, TUKE HF Košice.

BIOMASA AKO ALTERNATÍVNE PALIVO PRE AGLOMERÁCIU ŽELEZNÝCH RÚD

BIOMASS AS AN ALTERNATIVE FUEL FOR IRON ORES SINTERING

Zuzana Bandošová

*Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra metalurgie
železa a zlievarenstva, Park Komenského 1, 04200 Košice, Slovenská
republika*

ABSTRACT

Renewable energy resources are involved in energy generation, because diminishes of fossil fuel resource inventories. The ecological matter for potential future changes of the climate system is biomass. Biomass represents after fossil energy carriers the second main power resource in our world.

ÚVOD

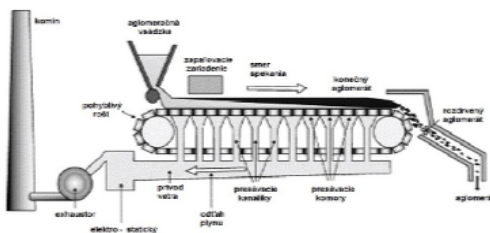
Dnešná situácia fosílnych palív na svete sa pomaličky približuje k červeným číslam. Dochádza nám ropa, uhlie a samotný zemný plyn. Vedci vo svete sa snažia vynachádzať a skúmať nové možnosti náhrady týchto fosílnych palív alternatívnymi palivami. Fosílna palivá a ich produkty po spracovaní pred pol storočím, boli na toľko využívané, že sme sa ani nenazdali a už nemáme skoro čo ťažiť a spracovávať. V posledných rokoch bolo pomocou výskumov zistené, že atraktívnym alternatívnym zdrojom energie je biomasa, ktorej energia sa rovná fosílnym palivám ako je uhlie.

TEORETICKÁ ČASŤ

Výroba železa je energeticky náročný proces. Najčastejšie používanou železonosnou vstupnou surovinou pre vysoké pece je aglomerát. Aglomerát sa vyrába na aglomeračnom páse spekaním aglomeračnej vsádzky, t.j. železná ruda, prachový koks a troskotvorné prísady.[1] Aglomeračný proces (obrázok 1) je energeticky náročný a vzniká pri ňom značné množstvo CO₂ zo spaľovania a praženia prachového koksu resp. uhličitanov. Veľa výskumov zahraničných vedcov prináša možnosť čiastočnej úspory prachového koksu a to pridaním vopred vybranej, preskúmanej a nakoniec upravenej biomasy do aglomeračného procesu.[2]

Biomasa

Biomasa je organický materiál, ktorý je obnoviteľný v krátkom čase. Počas fotosyntézy rastliny využívajú svetlo zo slnečnej energie, pomocou ktorej premieňajú oxid uhličitý a vodu na jednoduché cukry a kyslík.[3] Veľké množstvo slnečnej energie v rastlinách sa nachádza v ich listoch a konároch. Keď spaľujeme biomasu, využívame jej energiu na tvorbu tepla. Biomasu môžeme premeniť aj na plyné aj kvapalné palivá. [4]



Obr.1 aglomeračný proces spekania železných rúd

Dostupnosť biomasy pre výrobu energie a priemyselných výrobkov, závisí od celej rady pomerne komplikovaných faktorov, ktoré sa často líšia od miestnych podmienok, vrátane [5]:

- vhodnej pôdy a klímy pre rôzne plodiny
- dostupnosť vody a ďalších kľúčových zdrojov pre trvalý rast
- možnosti využitia rôznych druhov biomasy, najmä potravín, krmív a vlákien
- vplyvu na miestnu ekológiu, biodiverzitu a ďalšie environmentálne faktory
- efektívnosti poľnohospodárskych systémov, pokiaľ ide o pôdu, vodu a energiu

Vo všeobecnosti platí, že biomasu môžeme považovať za najvhodnejšiu čiastočnú náhradu prachového koksu v aglomerácii. Môžeme vyberať z týchto zdrojov [1]:

- poľnohospodárske plodiny
 - semená, napr. pšenica, repka
 - rastliny, napr. krátko rastúce porasty, tráva
- zvyšky z výroby biopalív
 - výlisky z ťažby ropy
 - zvyšky z výroby etanolu
- poľnohospodárske zvyšky
 - slama
 - rozsekané rastliny repky olejnej z kombajnov
- zvyšky zo spracovania potravín (nie živočíšne)
 - škrupiny z orechov napr. lieskové orechy, vlašské orechy, mandle
 - šupky z produkcie slnečnicového oleja
 - kôstky z olív

Keďže na Slovensku máme vhodné podnebie na pestovanie rýchlorastúcich drevín a bylín, vzniká tu možnosť do budúcnosti využívať práve túto biomasu. Podiel poľnohospodárskej pôdy a lesných pozemkov na celkovej rozlohe SR tvorí takmer 90%. V tabuľke 1 sú uvedené množstvá a hodnoty energetického potenciálu pôdohospodárskej biomasy, ktorý je značne vysoký a predstavuje teoreticky 15 % ročnej spotreby energie v Slovenskej republike. [6]

Tab. 1 - Množstvo a energetický potenciál pôdohospodárskej biomasy

Druh biomasy	Množstvo [tis. ton]	Energetický potenciál [PJ]
Lesná dendromasa	1810	16,9
Drevospracujúci priemysel	1410	18,1
Poľnohospodárska biomasa na spaľovanie	2031	28,6
Exkrementy hospodárskych zvierat	13 700	9,3
Účelovo pestovaná biomasa na výrobu energie	300 tis. ha	32,0
SPOLU:	-	104,9

Najviac pozorované prvky v tuhej biomase, ktorá sa používa ako alternatívne palivo v aglomeračnom procese sú dôležité a škodlivé prvky. Najdôležitejšie prvky sú uhlík, vodík a kyslík, ku tým škodlivým patria popol, S, Cl a N₂. Ak je zvýšený obsah týchto škodlivých prvkov v biomase zvyšuje sa obsah škodlivých látok v spaliniach. V tabuľke 2 sú uvedené niektoré druhy biomasy a pre porovnanie biomasy s fosílnymi palivami je uvedené aj čierne a hnedé uhlie.

Tab. 2 – chemické zloženie, výhrevnosť, obsah popola a teplota tavenia popola biomasy a fosílnych palív [7]

Palivo	zložky paliva v suchej hmote [%]						výhrevnosť [MJ.kg ⁻¹]	obsah popola [kg.kg ⁻¹]	teplota tavenia popola [°C]
	C	H ₂	O ₂	N ₂	S	Cl			
smrekové drevo s kôrou	49,8	6,3	43,2	0,13	0,015	0,005	18,8	0,6	1426
bukové drevo s kôrou	47,9	6,2	45,2	0,22	0,015	0,006	18,4	0,5	-
topoľové drevo - krátke výhonky	47,5	6,2	44,1	0,42	0,031	0,004	18,5	1,8	1335
vŕbové drevo - krátke výhonky	47,1	6,1	44,3	0,54	0,045	0,004	18,4	2	1283
kôra s ihličnaté - ho dreva	51,4	5,7	38,7	0,48	0,085	0,019	19,2	3,8	1440
pšeničná slama	45,6	5,8	42,4	0,48	0,082	0,190	17,2	5,7	998
jačmenná slama	47,5	5,8	41,4	0,46	0,089	0,400	17,5	4,8	980
repková slama	47,1	5,9	40,0	0,84	0,270	0,470	17,1	6,2	1273
pšeničné zrno so slamou	45,2	6,4	42,9	1,41	0,120	0,090	17,1	4,1	977
zrno pšenice	43,6	6,5	44,9	2,28	0,120	0,040	17,0	2,7	687
repkové semeno	60,5	7,2	23,8	3,94	0,100	0,000	26,5	-	-
Poľnohospodárske seno	45,5	6,1	41,5	1,14	0,160	0,220	17,4	5,7	1061
pasienková	46,1	5,6	38,1	1,34	0,140	1,390	16,5	8,8	-
čierne uhlie	72,5	5,6	11,1	1,30	0,940	<0,1	29,7	8,3	1250
hnedé uhlie	65,9	4,9	23,0	0,70	0,390	<0,1	20,6	5,1	1050

Avšak použitie pevnej biomasy v spaľovacom a v splyňovacom procese predstavuje rôzne technické problémy, ktoré musia byť skúmané s cieľom ich prekonať alebo prinajmenšom ich minimalizovať. Prvá problematika je spojená s nízkym bodom tavenia popola, čo môže viesť k spekaniu popola v spaľovacích zariadeniach. [8] Pre aglomeračný proces je veľmi dôležité poznať teplotu tavenia popola nachádzajúceho sa v palive. Podľa teploty tavenia popola rozdeľujeme popol na tri skupiny a to [7]:

- ľahko tavitelné popoly – teplota tavenia popola 1000 – 1200°C
- stredne tavitelné popoly – teplota tavenia popola 1200 – 1450°C
- ťažko tavitelné popoly – teplota tavenia popola >1450°C

Fosílna palivá obsahujú veľa oxidov hliníka a kremíka. Z tohto dôvodu majú popoly z týchto fosílnych palív vysokú teplotu tavenia. Biomasy majú prevažne vysoký obsah vápnika, horčíka, draslíka a sodíka. Vápnik s horčíkom zvyšujú teplotu topenia popola a draslík, chloridy a alkalické silikáty spôsobujú pokles bodu topenia, takže je tu možnosť regulovať túto teplotu topenia popola. Druhou problematikou je samotný obsah popola v palive, ktorý sa dá zistiť pomocou rovnice 1. Pomocou tejto rovnice vieme následne určiť vhodnosť a množstvo paliva pridávaného do aglomeračnej vsádzky, aby sme zlepšili a dokonca zvýšili výbornosť aglomerácie s minimálnym vznikom popola.[7]

$$A = \frac{m_p}{m_d} [-] \quad (1)$$

kde m_p je hmotnosť popola [g], m_d je hmotnosť suchej vzorky paliva [g].

Dôležitým faktorom je aj úprava biomasy a paliva pred samotným použitím v aglomerácii. Viacero skúšobných kritérií, ktoré už boli použité pri predúprave fosílnych palív v minulosti nemusia nutne platiť aj pri predúprave biomasy. Predupravením biomasy vzniká možnosť zvýšiť je množstvo na čiastočnú náhradu fosílného paliva v aglomerácii. Vyskytuje sa tu veľa otázok a možností, ktoré je potrebné ďalej experimentálne skúmať.

LITERATÚRA

- [1] ZANDIA, Mohammad – MARTINEZ-PACHECOB, Maria – A.T.FRAYA, Trevor: Biomass for iron ore sintering. Minerals Engineering, Volume 23, Issue 14, November 2010, s. 1139-1142
- [2] CHEAN-OOI, Tze – THOMPSON, Dennis – R.ANDERSON, David – FISHER, Ray – FRAY, Trevor – ZANDI, Mohammad: The effect of charcoal combustion on iron-ore sintering performance and emission of persistent organic pollutants. [Combustion and Flame, Volume 158, Issue 5](#), Máj 2011, s. 979-983
- [3] ASHTON, Sarah – MCDONELL, Lauren – BARNES, Kiley: Woody Biomass desk guide and toolkit. kapitola 2, str. 9. [online] [cit. 2011-04-05] Dostupné na internete:
< <http://www.nacdnet.org/resources/guides/biomass/pdfs/Chapter2.pdf>>
- [4] Elementary energy info book: Biomass. [online] [cit. 2011-03-28] Dostupné na internete:
< http://www.need.org/needpdf/infobook_activities/ElemInfo/BiomassE.pdf>
- [5] Industrial biotechnology and biomass utilisation – Prospects and Challenges for the Developing World. United nations industrial development organization, Vienna 2007. [online] [cit. 2011-03-25] Dostupné na internete:

http://www.unido.org/fileadmin/media/documents/pdf/Energy_Environment/Industrial_biotech_and_biomass_utilisation_EGM_report.pdf

- [6] ŠOOŠ, Ľubomír: Potenciál alternatívnych energonosičov. Alternatívne palivá, 2009, č.1, str.41. [online] [cit. 2011-02-15] Dostupné na internete: <<http://www.envira.sk/1-2009/40-43.pdf>>
- [7] JANDAČKA, Jozef – MALCHO, Milan – MIKULÍK, Marián. Biomasa ako zdroj energie – potenciál, druhy, bilancia a vlastnosti palív. ISBN 978-80-969161-3-9, st. 19 - 30
- [8] FERNÁNDEZ-LLORENTE, M.J. – CARRASCO-GARCÍA, J.E: Comparing methods for predicting the sintering of biomass ash in combustion, [Fuel](#), [Volume 84, Issues 14-15](#), October 2005, Pages 1893-1895

VPLYV OXIDU ŽELEZNATÉHO A MANGANATÉHO V EAF TROSKE NA ODFOSFORENIE OCELE

THE INFLUENCE OF IRON AND MANGANESE OXIDE IN EAF SLAG ON THE STEEL DEPHOSPHORIZATION

Tomáš Borovský

*Katedra metalurgie železa a zlivárénstva, Hutnícka Fakulta, Technická
univerzita, Košice*

ABSTRACT

This study deals about the relationship between iron and manganese oxide contents in electric arc furnace slag and the phosphorus distribution (between slag and metal phases) expressed as Φ_P . Both of these oxides originate from the oxidation of Mn and Fe from the charge or are present as oxides in raw materials. Iron oxides are essential for effective dephosphorization. It's known that rising of %FeO content in the EAF slag improves dephosphorization, but there exists some maximum value for every slag composition. The effect of manganese oxide is not absolutely clear yet. It was found, according to the statistical treatment of data from EAF plant, that the most optimal value of %FeO content in EAF slag is ~ 30 wt%. Due to strong scatter, there wasn't grafically found any clear relationship between dephosphorization and %MnO in the EAF slag.

ÚVOD

V zásaditých oxidačných technológiách výroby ocele v konvertoroch i elektrických obľukových peciach (ďalej skr. EAF) bolo všeobecne dokázané, že účinné odfosforenie vyžaduje splnenie týchto 3 najdôležitejších parametrov: 1.vysoká bazicita trosky, 2.vysoký oxidačný potenciál trosky, 3.relatívne nižšie teploty [1, 2]. V predchádzajúcom článku [3] bol jasne potvrdený pozitívny vplyv zvyšovania bazicity resp. obsahu CaO na prerozdelenie fosforu medzi trosku a kov (parameter Φ_P). Aj keď je známe, že zvyšovanie oxidačného potenciálu (t.j. obsahu FeO + MnO) zlepšuje hodnoty Φ_P , vie sa tiež, že príliš vysoké obsahy oxidačných zložiek spôsobujú prepád hodnôt, tzn. pre každú trosku musí existovať určité maximum obsahu oxidačných zložiek v troske [2, 4, 5, 6, 7]. Prítom pod FeO sa väčšinou myslí suma oxidov železa t.j. FeO + Fe₂O₃. Problematiku súvislosti odfosforenia a obsahu oxidov FeO, MnO študovalo niekoľko desaťročí mnoho autorov, no faktom je, že aj pri dodržaní rovnakých experimentálnych podmienok sa dosiahli neraz rozličné, príp. občas až protichodné výsledky [2, 8]. Napr. LI a kol. [4] tvrdia, že najlepšie odfosforenie sa dosahuje pri 25-35% FeO. TURKDOGAN [5] však uvádza optimum 14-24% FeO. SELIN [6] zistil najvyššie hodnoty Φ_P pri 20-22% FeO, u [7] to bolo pri 30-40% FeO. V staršej literatúre [9] sa uvádza, že zvyšovanie obsahu MnO z 1,5% vyššie (pri konštantnom %FeO) spôsobuje znižovanie hodnoty Φ_P . Avšak MORALES a FRUEHAN [10] experimentálne zistili, že až do obsahu 25% MnO sa odfosforenie nezhoršuje. Pramene [4, 11] tvrdia, že pridaním prísady na báze MnO možno zlepšiť odfosforenie ak sa zníži viskozita trosky a zvýšenie

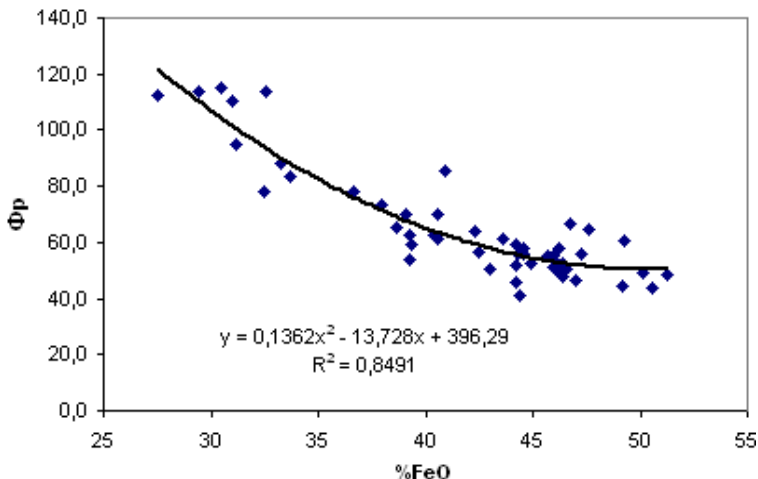
obsahu %MnO nebude realizované na úkor aktivity CaO. Toto v podstate platí aj pre FeO [11].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Štatisticky sa analyzovali priemerné dáta všetkých kampaní prevádzky EAF za obdobie jedného roka. Do každej tavby sa pridávalo určité štandardné množstvo troskotvorných prísad. Skúšňovanie bolo zabezpečované fúkaním kyslíka do objemu taveniny. Vzorky trosky aj kovu sa v prevádzke odoberali približne v tom istom čase pri teplotách 1550-1560°C použitím vzorkovacej lyžice. V prípade natavenia vyššieho obsahu P sa pridávalo dodatočné množstvo vápna. Po odobratí vzorky sa troska napeňovala injektážou uhlíka a nasledovalo zlievanie trosky. Kvantitatívne sa odfosforenie definovalo ako pomer obsahu P v troske ku obsahu P v kove (označ. ako prerozdelenie fosforu $\Phi_P = (P_2O_5)/[P]$). Na základe priemerných obsahov %FeO, %MnO, %P₂O₅ v troske a %P v kove boli zostrojené grafické závislosti rozdelenia fosforu Φ_P od obsahu MnO a FeO v troske.

DISKUSIA

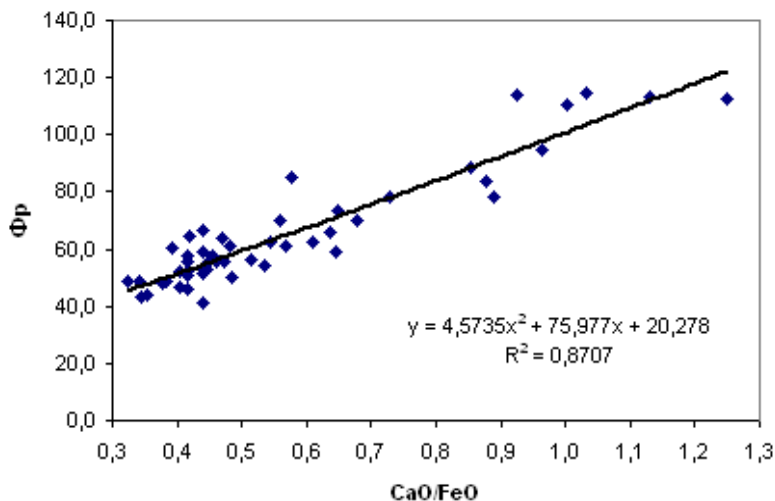
Z pohľadu chemického zloženia EAF trosky majú v problematike odfosforenia najdôležitejšie postavenie CaO a FeO. Kyslíkom kovu resp. trosky (FeO, MnO) sa P oxiduje na oxid fosforečný, ktorý prechádza do trosky kde je následne účinkom CaO viazaný na kalciumfosfáty. V sledovanom období sa priemerný obsah oxidov železa v troske pohyboval v rozmedzí 27,5 – 51,3 hm%. Priemerné hodnoty prerozdelenia fosforu sa pohybovali v reláciách $\Phi_P \sim 41,3 - 114,8$. Ako vidieť na



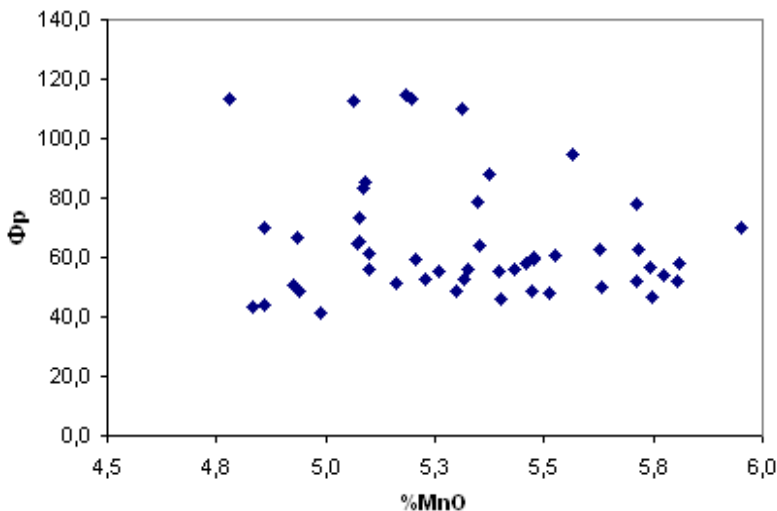
Obr. 1 Prerozdelenie P ako funkcia obsahu oxidov železa.

obr.1 priemerná hodnota Φ_P s nárastom obsahu %FeO klesala. Najnižšie hodnoty Φ_P sa nachádzajú za obsahom 50% FeO, takéto trosky sú de facto preoxidované a sú nežiadúce nielen z hľadiska neúčinnnej rafinácie, ale aj kvôli agresívnym účinkom na výmurovku a nízkej výťažnosti kovu. Najvyššie hodnoty Φ_P sú

koncentrované na úrovniach 27 – 32% FeO, čo možno považovať za oblasť optima obsahu FeO v EAF troske. Takýto trend (obr.1) je najskôr spôsobený tým, že nárast obsahu %FeO sa uskutočňoval na úkor obsahu (aktivity) oxidu vápenatého – odpovedá tomu úmerný pokles obsahov %CaO z priemerných 34 na 17%. Naproti FeO je však oxid vápenatý pri rafinácii oveľa dôležitejší, čo potvrdzujú nielen lit. pramene, ale aj graf na obr.2 vyjadrujúci účinok vzájomného vzťahu CaO a FeO (vyjadreného ako pomer oboch oxidov) na odfosforenie.



Obr. 2 Prerozdelenie P ako funkcia pomeru (%CaO)/(%FeO).



Obr.3 Prerozdelenie P ako funkcia obsahu %MnO.

Na obr. 3 je znázornený vplyv %MnO na Φ_P . Je na ňom možné badať vysokú mieru rozptylu hodnôt. Regresná krivka preložená týmito bodmi má hodnotu $R^2 \sim 0,03$, preto tu nemá zmysel krivku prekladať. Jasný vplyv MnO na Φ_P teda nebol preukázaný. Určitú rolu tu zohráva aj relatívne úzky interval obsahov %MnO v EAF troske (od 4,8 – 6,0%).

ZÁVER

Účinné odfosforenie v EAF nevyhnutne potrebuje vysoký obsah oxidov CaO i FeO v troske, a podľa možností nižšie teploty. V prípade oxidačného potenciálu (t.j. obsahu %FeO + %MnO) existuje určité optimum, ktoré by nemalo byť prekročené inak má odstránenie fosforu vyjadrené ako parameter Φ_P nízku úroveň. Aplikáciou štatistického spracovania priemerných údajov z 51 kampaní prevádzky EAF bol študovaný vplyv obsahov FeO, MnO a pomeru obsahov CaO/FeO na rozdelenie P medzi trosku a kov. Ukázalo sa, že zvyšovanie obsahu oxidov železa nad cca. 32% pôsobí na odfosforenie negatívne. V prípade grafu $\Phi_P = f(\text{MnO})$ nebola nájdená jasná grafická závislosť, možno aj kvôli nízkemu rozsahu obsahov MnO v troske. Funkcia $\Phi_P = f(\text{CaO/FeO})$ v súlade s teóriou dokázala prvoradý význam oxidu vápenatého (pridávanie vápna) v problematike odstraňovania P. Na výsledkoch sa mohli podpísať faktory ako: ľudský faktor, zastaralá metóda odberu vzoriek, možná kontaminácia vzoriek, používanie kyslíkovej trysky tesne pred odberom, atď.

LITERATÚRA

- [1] M. SWINNERTON: The influence of slag evolution on BOF dephosphorisation, Thesis, University of Wollongong, New South Wales, 2005.
- [2] R. J. FRUEHAN, CH. P. MANNING: Behavior of phosphorus in DRI/HBI during electric furnace steelmaking, Final Report, AISI/DOE Technology roadmap program, AISI, Pittsburgh, 2001.
- [3] T. BOROVSÝ: Vplyv oxidu horečnatého a bazicity EAF trosky na prerozdelenie fosforu medzi trosku a kov, Metalurgia Junior'10, Košice, 2010.
- [4] G. LI, T. HAMANO, F. TSUKIHASHI: ISIJ Interantional, Vol.45, No.1, pp.12-18, 2005.
- [5] E.T. TURKDOGAN: ISIJ International, Vol. 40, No. 9, pp.827-832, 2000.
- [6] R. SELIN: Scandinavian journal of metallurgy, ISSN 0371-0459, Vol.20, No.5, pp.279-299, 1991.
- [7] H. SUIITO, R. INOUE, M. TAKADA: Transactions ISIJ, Vol.21, 1981.
- [8] K. IDE, R. J. FRUEHAN: Iron & steelmaker, ISSN 0275-8687, Vol. 27, No. 12, pp. 65-70, 2000.
- [9] P. FREMUNT, J. ŠIMON: Tavení oceli v elektických pecích, SNTL, Praha, 1984.
- [10] A. T. MORALES, R. J. FRUEHAN: Metall. And Materials Transactions B, 1996.
- [11] H. SUIITO, R. INOUE: ISIJ International, Vol. 35, No. 3, pp. 258-265, 1995.

VPLYV RÝCHLOSTI LISOVANIA TEKUTÉHO KOVU A DOTLAKU NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI TLAKOVO LIATÝCH ODLIATKOV

INFLUENCE OF PRESSING SPEED OF LIQUID METAL AND FINAL PRESSURE ON MECHANICAL PROPERTIES OF DIE CASTINGS

L'ubomír Eperješí¹ – Jozef Malík¹ – Štefan Eperješí¹ - Daniel Fecko¹

¹Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, KMŽaZ

ABSTRACT

Die casting technology is influenced by many technological factors. These factors are interrelated. Among the technological factors affecting the quality of the cast belongs speed liquid metal pressing and final pressure. Compression speed is the determining factor in filling regime of forms. Final pressure replaces gravity feeding of liquid metal into casting voids and suppresses aggregation of bubbles.

ÚVOD

V procese odlievania odliatkov technológiou tlakového odlievania sa stretávame s pojmami ako sú tlak a lisovacia rýchlosť.

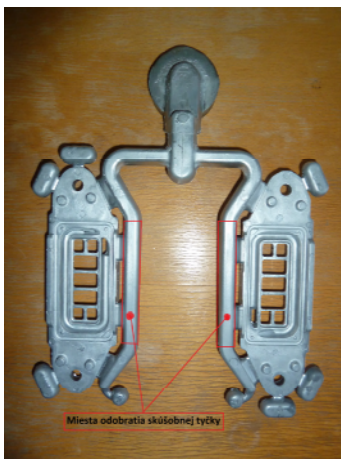
Tlak – zabezpečuje pohyb kovu a tým aj dokonalé vyplnenie dutiny formy a ostré vykreslenie reliéfu odliatku. V procese odlievania sa tlak delí na tieto druhy: statický tlak, pracovný tlak, lejací tlak, dotlak.

- Dotlak - je tlak tekutého kovu po vyplnení dutiny formy, je to konečný prevádzkový tlak ktorý vylepšuje akosť a hustotu odliatkov.

Rýchlosť lisovania – je to faktor ktorý pozitívne ovplyvňuje vyplňanie dutiny formy, rýchlosť lisovania je rovnaká s rýchlosťou pohybu piesta v tlakovom valci. Veľmi vysoké rýchlosti lisovania sú vzhľadom na kvalitu odliatkov a životnosť formy škodlivé [1].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Vplyv rýchlosti lisovania tekutého kovu a dotlaku na mechanické vlastnosti bol experimentálne uskutočnený v prevádzkových podmienkach tlakovej zlievarne MOPS PRESS s.r.o. Snina. Na tlakovo lejacom stroji s označením CLH400 boli odlievane odliatky z materiálu AlSi9Cu3 pri pomere nový materiál ku vratnému materiálu (30:70). Teplota odlievania odliatkov bola 648 °C a teplota formy 180°C. Na experimentálnu časť boli použité odliatky odlievane do dvojnásobnej tlakovej formy. Na obr. 1 je rozmiestnenie odliatkov s vtokovým systémom.



Obr. 1 Rozmiestnenie odliatkov vo forme

Na základe experimentu boli sledované 2 činitele, ktoré vplývali na mechanické vlastnosti skúmaných vzoriek.

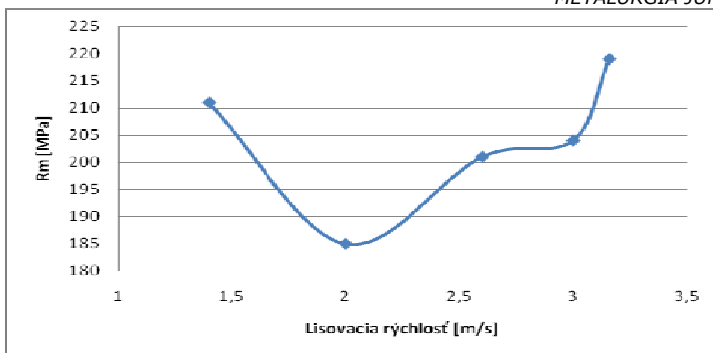
- Lisovacia rýchlosť – 1,4; 2; 2,6; 3; 3,16 m/s
- Dotlak – 65; 55; 45 Mpa.

Z vtokovej sústavy boli odobraté tyčky a podrobené skúške ťahu na stroji ZWICK-EXTENSOMETER 200 kN.

Experimentálne stanovené hodnoty medze pevnosti R_m v závislosti od rýchlosti piestu v lisovacej komore pri max. dotlaku 65 Mpa sú stanovené v tab. 1 a graficky znázornené na obr. 2.

Tab. 1 Hodnoty medze pevnosti R_m v závislosti od lisovacej rýchlosti

č.vzorky	Dotlak [MPa]	Lisovacia rýchlosť [m/s]	R_m [MPa]
1	65	1,4	211
2		2	185
3		2,6	201
4		3	204
5		3,16	219

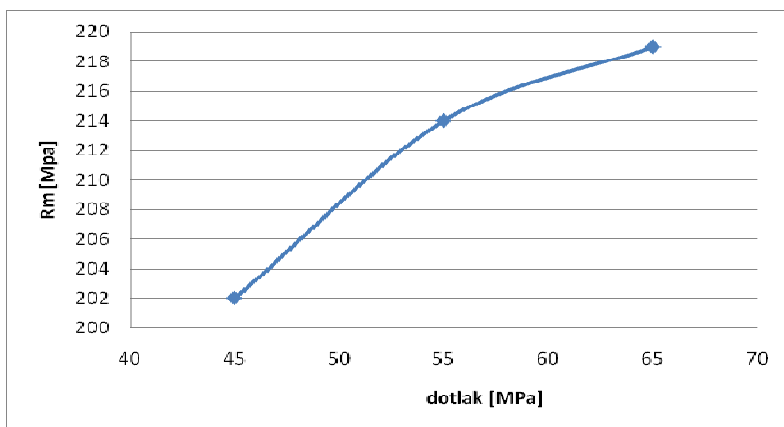


Obr. 2 Závislosť medze pevnosti na lisovacej rýchlosti pri max. dotlaku 65 MPa

Experimentálne stanovené hodnoty medze pevnosti R_m v závislosti na dotlaku pri max. lisovacej rýchlosti 3,16 m/s sú v tab. 2 a graficky znázornené na obr. 3.

Tab. 2 Hodnoty medze pevnosti R_m v závislosti od dotlaku

č. vzorky	Lisovacia rýchlosť [m/s]	Dotlak [MPa]	R _m [MPa]
1	3,16	45	202
2		55	214
3		65	219



Obr. 3 Závislosť medze pevnosti na dotlaku pri max. rýchlosti 3,16 m/s

ZÁVER

Na základe čiastočných experimentov bolo dokázané, že na výslednú kvalitu odliatkov a mechanické vlastnosti má vplyv aj lisovacia rýchlosť a dotlak.

V blízkej budúcnosti budú realizované ďalšie experimentálne tavby pri rôznych pomeroch vratného a nového materiálu, kde chceme preukázať to, že na výslednú kvalitu odliatkov vplyvajú aj rôzne pomery vratného a nového materiálu.

LITERATÚRA

- [1] RAGAN, E. a kol.: Liatie kovov pod tlakom, Prešov 2007
- [2] MALIK, J.; VASKOVÁ, I.; EPERJEŠI, L.; Technologické faktory a kvalita tlakových odliatkov, Technológ, apríl 2010, ročník II., str. 145-150, ISSN 1337-8996

VYHODNOCOVANIE VÝSLEDKOV SIMULÁCII ZÍSKANÝCH V PROGRAMOCH MAGMASOFT A NOVAFLOW&SOLID

EVALUATION OF SIMULATION RESULTS OBTAINED FROM PROGRAMS MAGMASOFT AND NOVAFLOW&SOLID

Daniel Fecko

*TUKE, Hutnícka fakulta, Katedra metalurgie železa a zlievarenstva, Letná
9, 04001 Košice, tel. 055 6023141, daniel.fecko@tuke.sk*

ABSTRACT

The work is concentrated on comparison of simulation programs MAGMASoft and NovaFlow&Solid from the results accuracy point of view. The main aim is to compare these two programs in simulation of filling and solidification and expected occurrence of defects on the same casting. The results obtained from simulations will be compared from the view of results accuracy, mainly the process of filling of the mould cavity, the solidification process, the expected occurrence of foundry defects and mechanical properties of the simulated castings. The next aim is to compare both simulation programs in terms of time consumption that is needed to prepare the simulation, simulate and evaluate the obtained results.

ÚVOD

Používanie simulačných programov sa stáva čím ďalej dôležitejšou súčasťou dnešných zlievarní. S využitím zlievarenských simulačných programov môžeme jednoducho a oveľa rýchlejšie určiť vhodný tvar odliatku a náliatkov, napojenie náliatkov ku odliatkom, optimálny čas liatia, tuhnutia a chladnutia odliatkov, optimálnu teplotu liatia, predpoklad výskytu stiahnutí, štruktúru odliatku, výsledné mechanické vlastnosti a taktiež zvyškové pnutia v odliatkoch po stuhnutí.

Všetko toto prispieva k rýchlemu riešeniu technologických problémov v predvýrobnej etape, zahŕňajúc tvar odliatku, tvar vtokovej sústavy, systematické eliminovanie technologických chýb, skracovaniu času predvýrobnej etapy, vzdelávaniu technológov a k značnému znižovaniu výrobných nákladov.

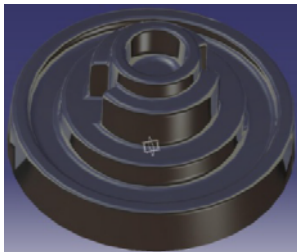
Táto práca je zameraná na porovnanie dvoch simulačných programov, MAGMASoft a NovaFlow&Solid. Bude preskúmaná presnosť dosiahnutých výsledkov a čas potrebný na vykonanie simulácie. Výsledky, ktoré budú porovnávané sú tok tekutého kovu a vyplnenie dutiny formy, distribúcia tekutej fázy počas tuhnutia, výskyt stiahnutí po stuhnutí a porovnanie presnosti výsledkov predpokladanej tvrdosti podľa Brinella.

Experimentálna časť

Odliatok, ktorý bol použitý pre simuláciu je znázornený na Obr. 1. Používa sa ako súčiastka do čerpadiel pre ťažobný priemysel. Váha odliatku je 0,8 kg. Na modelovej doske sa nachádza 12 odliatkov. Ako vtok je použitý Connorov vtok, ktorého tvar a rozmery sa menili počas simulácie pre dosiahnutie výroby zdravých

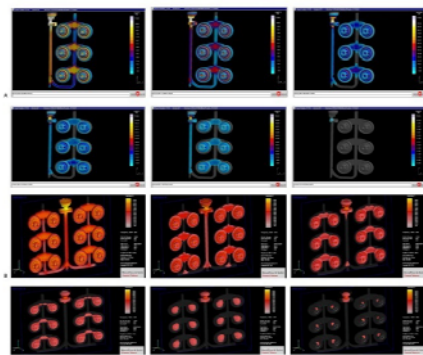
odliatkov. Na výrobu tohto odliatku sa používa liatina s lupienkovým grafitom, EN GJL 15. Teplota liatia bola stanovená na 1350°C, čas liatia bol 9 sekúnd. Formovací materiál je jednotná bentonitová formovacia zmes s počiatočnou teplotou 20°C. Okrajové podmienky boli nastavené na normálne, s teplotou okolia 20°C.

Odlievanie bolo nastavené na liatie z pánve so spodnou výpusťou, s prietokom kovu 1,5 kg/s. Pre model výpočtu stiahnutí sa bral do úvahy vplyv gravitácie.



Obr. 1 Simulovaný odliatok (EN GJL 15, priemer 88mm, výška 43 mm, hmotnosť 0,8 kg)

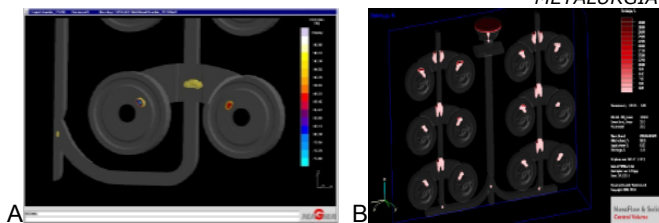
Po odsimulovaní prvej verzie v oboch simulčných programoch boli zhromaždené a porovnané výsledky. Na Obr. 2 je znázornené porovnanie rozmiestnenia tekutej fázy počas tuhnutia.



Obr. 2 Porovnanie rozmiestnenia tekutej fázy (A) MAGMASoft, (B) NovaFlow&Solid; doba tuhnutia 320 sekúnd (obrázky zľava: 70%, 50%, 30%, 20%, 10% a 0/5% tekutej fázy)

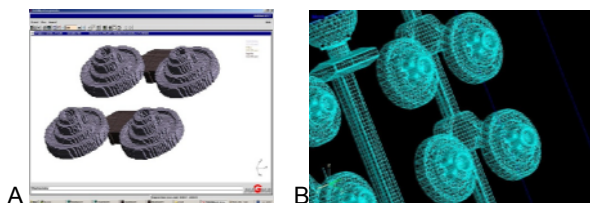
Ako je zrejmé z Obr. 2, tuhnutie prebieha takmer rovnako v oboch programoch. Sú tu menšie odchýlky pri 20 a 10% tekutej fázy. Je to spôsobené tým, že pre obidva programy sa používa iný spôsob zosieťovania modelu. V prípade programu NovaFlow&Solid je vidno na poslednom obrázku, že tekutý kov stuhne nakoniec v odliatku, čo nie je vhodné, lebo tieto miesta sú potenciálnymi miestami vzniku stiahnutí.

Na obr. 3 je znázornený výskyt stiahnutí, ktoré sa nachádzajú v odliatkoch a takisto aj v Connorových vtokoch. V tomto prípade obidva programy ukázali zhodné výsledky.

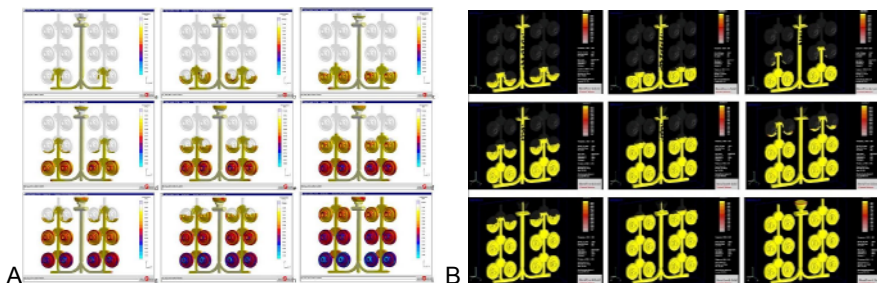


Obr. 3 Zobrazenie výskytu stiahnutí (A) MAGMASoft – detail v reze, (B) NovaFlow&Solid – zobrazenie stiahnutí v dutine formy

Z dôvodu vyskytovanie sa stiahnutí v odliatku bol použitý iný tvar a rozmery Connorovho vtoku. Sieťovanie odliatkov a vtokovej sústavy je znázornené na Obr. 4.



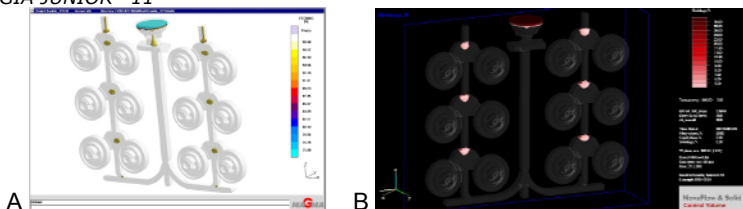
Obr. 4 Detail vytvorenej siete, (A) MAGMASoft, (B) NovaFlow&Solid



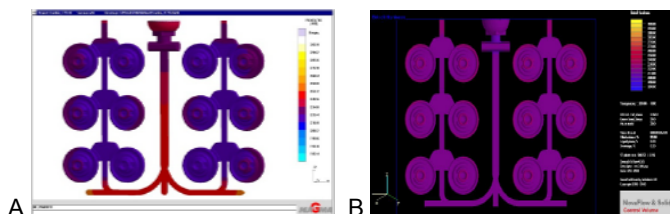
Obr. 5 Zobrazenie priebehu plnenia, (A) MAGMASoft, (B) NovaFlow&Solid

Je tu veľký rozdiel v sieťovaní v týchto dvoch programoch. Zatiaľ čo MAGMASoft používa metódu konečných diferencií (FDM) pre vytvorenie siete a simuláciu, je vidno malé kocky na okrajoch modelu. Na druhej strane, NovaFlow&Solid používa metódu kontrolných objemov (CVM), ktorá zabezpečí hladký povrch odliatku a je výhodnejšia pre simuláciu.

Na obr. 5 je znázornený priebeh plnenia dutiny formy. Obidva program ukázali, že plnenie prebieha hladko, bez rozstrekov tekutého kovu pri vstupe do dutiny formy.



Obr. 6 Výskyt stiahnutí v ztuhnutej zostave, (A) MAGMASoft, (B) NovaFlow&Solid



Obr. 7 Zobrazenie očakávanej tvrdosti podľa Brinella, (A) MAGMASoft, (B) NovaFlow&Solid – približne rovnaké hodnoty – 210 – 230 HB

Z Obr. 6 je jasné, že obidva program ukázali, že výskyt stiahnutí bude iba v Connorových vtokoch, čiže odliatok stuhne zdravo. Je zrejme málo odlišné miesto výskytu stiahnutí (pár milimetrov).

ZÁVER

Simulácie plnenia ukázali približne rovnaké výsledky. Taktiež simulácia tuhnutia bola takmer identická. Predikcia stiahnutí ukázala rovnaké výsledky, s malým rozdielom v umiestnení. Sieťovanie v týchto programoch je rozdielne kvôli použitej metóde v programe (FDM – MAGMASoft, CVM – NovaFlow&Solid).

Hlavný rozdiel je zrejmy v čase vykonávania simulácie plnenia a tuhnutia. MAGMASoft potreboval na celkový výpočet simulácie zhruba 14 hodín, zatiaľ čo NovaFlow&Solid vykonal tieto výpočty za menej ako 5 hodín. Tento rozdiel je spôsobený použitou metódou pri simulácii (FDM vs CVM).

Po zmene rozmerov a tvaru Connorovho vtoku, bolo navrhnuté použitie druhej verzie pre výrobu týchto odliekov. Po zavedení do výroby boli výsledkom zdravé odlieky bez chýb, z čoho vyplýva, že výsledky simulácie boli prakticky overené.

LITERATÚRA

- [1] HERMAN, A. a kol.: Počítačové simulace ve slévárenství, ČVUT, 2000, ISBN 80-01-02220 – X
- [2] FECKO, D.: Diplomová práca: Počítačová simulácia tuhnutia odliekov z liatiny s lupienkovým grafitom, Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra metalurgie železa a zlievarenstva, odbor Zlievarenstvo, 2009
- [3] MAGMASOFT 4.4: Manual, 2005
- [4] NovaFlow & Solid CV: Manual, 2010

DECHLORÁCIA ODPADOVÝCH PLASTOV

WASTE PLASTICS DECHLORINATION

Miroslav Závodný

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra metalurgie železa a zlievarstva

ABSTRACT

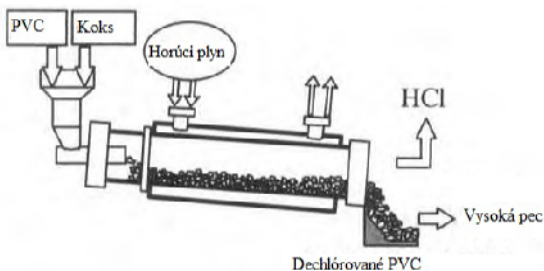
To utilize waste polyvinyl chloride(PVC), the removal of chlorine in PVC has been studied by newly designed rotary kiln. Coarse coke was simultaneously supplied to prevent an agglomeration of PVC particle and sticking to an inner wall of kiln during PVC dechlorination reaction. The heat for dechlorination was supplied from the outer tube of the rotary kiln so as to minimize the amount of processed gas containing HCl. It was observed that dechlorinated residue was a porous materials formed along with the removal of HCl and was coated with coke particle.

ÚVOD

Plasty nachádzajú široké pole využitia vďaka svojej výbornej spracovateľnosti a trvanlivosti. Práve ich extrémne vysoká trvanlivosť zapríčiňuje to, že sa hromadia, a keďže neexistujú technológie ktoré by nám umožňovali ich 100% recykláciu, podstatná časť plastových odpadov sa jednoducho spaľuje v spaľovniach. Jedným z riešení je použitie týchto plastov ako náhradného paliva pre vysokú pec, čím ušetríme nielen koks ale aj práškové uhlie. Odpadové plasty na injektovanie je potrebné pripraviť buď drvením alebo aglomeráciou.

Dechlorácia odpadových plastov

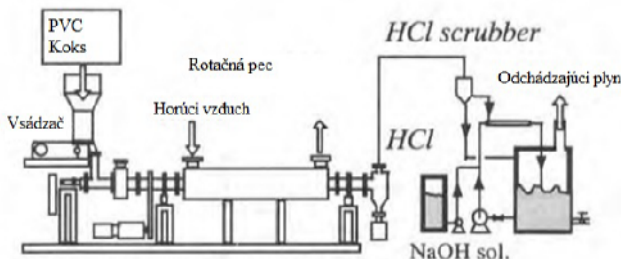
Na odstránenie chloridu z odpadových plastov, teda z PVC bol vyvinutý systém nepriameho zahrievania plastov s prídavkom koksu. Koks zabraňuje nalepovaniu mäkkých plastov na vnútorné steny pece a ich spečeniu. Takto upravené PVC je možné použiť ako vsádzku do vysokej pece. Chlorid z procesu odchádza vo forme HCl v plyne. Technologická schéma je znázornená na Obr. 7.



Obr. 9 Technologická schéma dechlorácie.

Zostaveniu tohto zariadenia predchádzali testy na zariadení zobrazenom na Obr. 8.

Je to model s rotačnou pecou s vnútorným priemerom 100 mm a dĺžkou 1200 mm. Kapacita tohto modelu je 5 kg/h tvrdého PVC. Ako ochranná atmosféra sa v rotačnej peci používa dusík, aby sa zabránilo oxidácii PVC. Vplyv reakčných podmienok na odstránenie chloridu bol skúmaný zmenou teploty a zmenou rýchlosti rotácie pece, teda predĺžením reakčnej doby. Teplota spracovania PVC bola stanovená podľa teploty plynu odchádzajúceho z rotačnej pece. Boli otestované rôzne druhy PVC uvedené v Tab. 1.

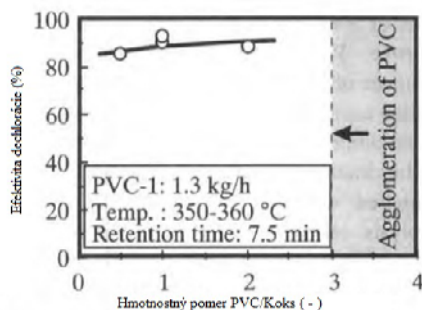


Obr. 10 Experimentálny model dechlorácie PVC [1]

Tab. 4 Použité PVC

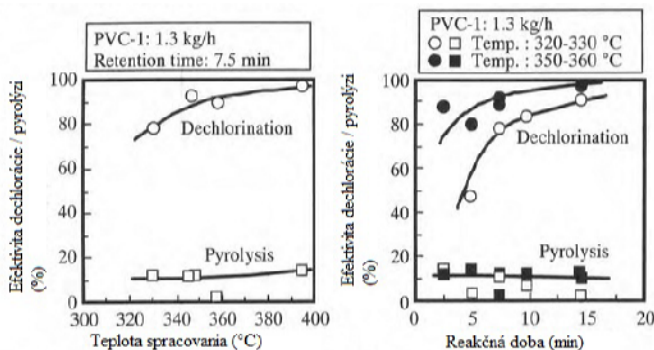
	Tvrdosť	Obsah Cl	Špecifikácia
PVC-1	tvrdé	51,40%	tabule
PVC-2	mäkké	41,00%	fólie
PVC-3	tvrdé	55,20%	trubky
PVC-4	tvrdé	50,30%	pelety
PVC-5	mäkké	40,00%	laminované PE
PVC-6	mäkké	19%	laminované papierom

Aby sa určili primerané podmienky dechlorácie boli prevedené testy reakčných podmienok s použitím vzorky PVC-1. Obr. 9 zobrazuje vplyv pomeru PVC ku koksu vo výsádzke. Efektivita dechlorácie sa nemenila v rozpätí 0.5 až 2.0 hmotnostného pomeru PVC/koks. Pri použití vyšších pomerov dochádzalo k aglomerácii, spekaniu plastov. Takisto ani množstvo uhlíkovodíkov uvoľnených pyrolýzou PVC sa nemenilo. Takže pomer hmotnosti 1 až 2 PVC/koks pre výsádzku je optimálny a zabezpečuje prevenciu proti spekaniu mäkkých plastov a zabezpečuje lepší prenos tepla v peci medzi časticami PVC.



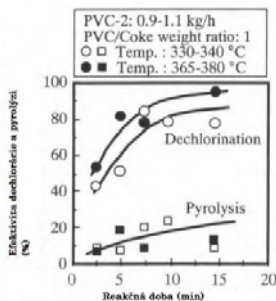
Obr. 11 Vplyv pomeru PVC/koks na efektivitu dechlorácie

Obr. 10 zobrazuje vplyv teploty a reakčného času na efektivitu dechlorácie a priebeh pyrolýzy, ako vzorka bola použitá vsádzka s pomerom PVC/koks rovným 1. Efektivita pyrolýzy, ktorá naznačuje rozklad PVC na uhľovodíky bola vypočítaná na základe materiálovej bilancie. Zo zvyšujúcim sa reakčným časom a rastúcou teplotou sa zvyšuje aj efektivita dechlorácie. Pri pyrolýze PVC sa súčasne okrem HCl aj uhľovodíky, benzén, toluén a sadze. Efektivita pyrolýzy nezávisí od týchto parametrov a udržiavala sa na hladine 10%.



Obr. 12 Vplyv reakčných podmienok na dechloráciu [1]

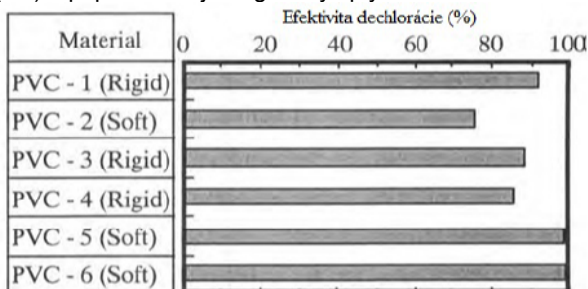
Veľa PVC materiálov obsahuje zmäkčovacie prídavky na zlepšenie ich vlastností. Preto bolo potrebné preskúmať priebeh dechlorácie aj pre mäkké PVC. Obr. 11 znázorňuje priebeh dechlorácie vzorky PVC-2. V porovnaní s tvrdými PVC bol priebeh dechlorácie menej efektívny, zatiaľ čo efektivita pyrolýzy bola vyššia u mäkkých PVC, napriek rovnakým reakčným podmienkam. Dechlorácia prebiehala odlišne pri tvrdých a mäkkých PVC. Častice tvrdého PVC po dechlorácii bolo pórovité, pripomínajúce penu v dôsledku odstránenia HCl, na druhej strane častice mäkkých plastov sú tenké a po ich zahriati sa scvrkávajú. Predpokladá sa, že rozdiel v dechlorácii zapríčiňujú mäkkidlá v PVC a takisto aj tvar jednotlivých častíc PVC.



Obr. 13 Vplyv reakčného času na dechloráciu

Z vyššie uvedeného vyplýva, že optimálne reakčné podmienky pre dosiahnutie 95% dechlorácie PVC sú teplota 350°C, reakčný čas 15 minút a pomer vsádzky PVC/koks rovný 1.

Nakoniec boli prevedené testy všetkých vzoriek. Na Obr. 12 vidíme efektivitu dechlorácie vzoriek PVC-1 až PVC-6. Pri všetkých vzorkách sa efektivita pohybuje okolo 90% okrem vzorky PVC-2. Vzorky PVC-5 a PVC-6 dosiahli najvyššiu efektivitu aj napriek tomu, že sa jedná o mäkké PVC, takže môžeme predpokladať že polyetylén (PE) a papier nemajú negatívny vplyv na dechloráciu.



Obr. 14 Efektivita dechlorácie rôznych PVC materiálov Vsádzka PVC 0,8 – 1,35 kg/h, Hmotnostný pomer PVC/Koks : 1, Reakčná doba : 7,5 min, Teplota spracovania : 345-360°C

LITERATÚRA

- [1] MINORU ASANUMA, TATSURO ARIYAMA, MIKOTO IEMOTO, Development of PVC Dechlorination Process, staff.aist.go.jp/tohru-kamo/FSRJ/output/7_nenkai/02/ISFR99/DE-4.pdf
- [2] M. ASANMA, et al : Establishment of Advanced Recycling Technology for Waste Plastics in Blast Furnace, JFE TECHNICAL REPORT No. 13, May 2009, 34-40

ODOLNOSŤ KAROSÁRSKÝCH OCEĽOVÝCH PLECHOV VOČI STABILNÉMU RASTU TRHLINY

THE CRACK GROWTH RESISTANCE OF AUTOMOTIVE STEEL SHEETS

*Ľubomír Ambriško, Ladislav Pešek
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta,
Katedra náuky o materiáloch*

ABSTRACT

The crack growth resistance (CGR) of automotive steel sheets is the topic of this paper. Videoextensometry technique was used for monitoring the stable crack growth on CT (Compact Tension) specimens with parallel and perpendicular notch orientation to rolling direction. Specimens of three steel grades with an electro-spark notch were loaded by eccentric tension by loading rate of 130 mm/min. J_R -curve and δ_R -curve were established from obtained data, respectively. The CGR for each material was determined.

INTRODUCTION

Detailed data about CGR of the automotive steel sheets (1-2 mm) are missing in the literature. The resistance against the crack growth initiated by crash should be high enough, so that high occupant safety can be guaranteed.

R -curve characterizes the CGR of a ductile material. The relationship between the applied value of J -integral and amount of the stable crack extension is known as the J_R -curve. The full J_R -curve is a material property and is indicative of the materials toughness [1].

The tearing modulus T represents a dimensionless form of the J_R -curve slope and is expressed by the following equation [2]:

$$T = \frac{dJ}{da} \frac{E}{R_{em}^2} \quad R_{em} = \frac{R_e + R_m}{2} \quad (1)$$

The J_R -curve for the stable crack growth is commonly used, although it is accepted that the J_R -curve may depend on the geometry of the specimen or of the component [3]. The range of validity, i.e. the geometry independence is obviously much larger for crack tip opening displacement CTOD resistance curve, δ_R -curve, than that for J_R -curve [4]. The CTOD (δ) is an alternative to the J -integral for representing CGR of materials under elastic-plastic loading. There is a linear relationship between CTOD and J -integral [1].

The main aim of this work was to analyze both the effect of the microstructure and the rolling direction on the CGR of thin steel sheets.

MATERIAL AND METHODS

Three grades of zinc coated automotive steel sheets (XSG, HR 45 and DP, Fig. 1) were used for the investigations. XSG is a deep drawing interstitial free steel with ferrite microstructure ($C=0.0013\%$), HR 45 is a microalloyed steel with ferrite-pearlite microstructure ($C=0.16\%$) and DP is a dual phase steel with ferrite-martensite microstructure ($C=0.072\%$). Thickness t and mechanical properties of the investigated steel sheets are in Tab. 1.

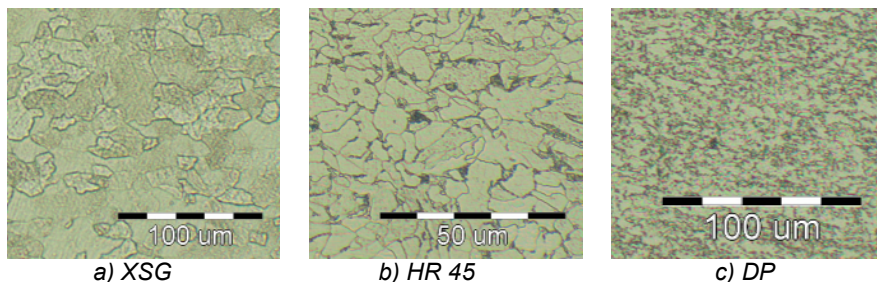


Fig. 1 Microstructure of the investigated steels

Tab. 1 Mechanical properties of the investigated steels

Grade	t [mm]	$R_{p0.2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A_{80} [%]
XSG	1.95	182	299	47.3
HR 45	1.80	382*	493	29.4
DP	1.60	357	580	26.3

* R_e

Stable crack growth was monitored with the videoextensometry technique on the CT specimens with an electro-spark produced notch (tip radius 0.1 mm). Specimens with spot welds in the fixative hole area and with anti-buckling plates were loaded (130 mm/min) by eccentric tension on a tensile testing machine FP 100/1, whereby the deformation in the notch area was recorded by a non-contact displacement measurement – a videoextensometry technique [5]. The crack mouth opening displacement CMOD was determined by continual recording of the co-ordinates of centre of gravity of the dots applied properly in the notch area by appropriate software. The crack growth Δa in both directions, perpendicular (LT) and parallel to the rolling direction (TL), was evaluated using a special program, based on MATLAB software, from recorded images. The CMOD values have been transformed to CTOD values using the plastic hinge model, used equations are in [6]. The J-integral values were determined according [7].

RESULTS

Obtained R-curves are presented in Fig. 2 and Fig. 3 in terms of both J-integral and CTOD values. Maximum CTOD as well as J-integral values were obtained by XSG steel.

The R-curve slope characterizes the CGR. The CGR characteristics (Tab. 2) of the

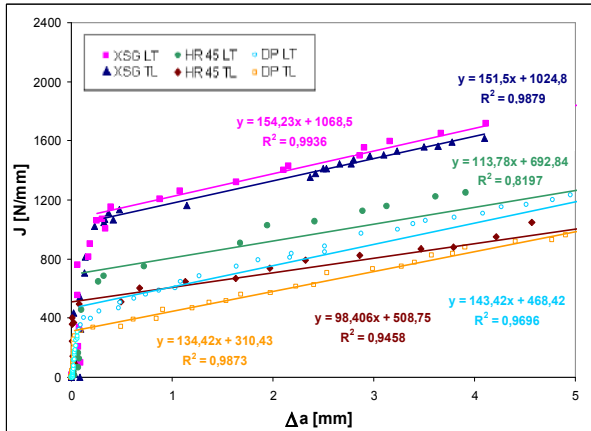


Fig. 2 J_R -curve of the investigated steels

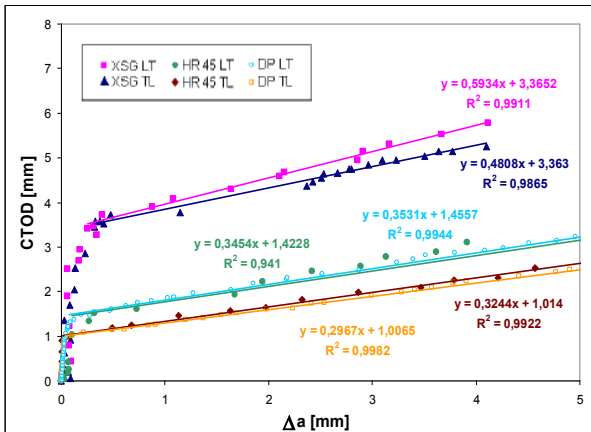


Fig. 3 δ_R -curve of the investigated steels

Tab. 2 Crack growth resistance characteristics of the investigated steels

	TL orientation			LT orientation		
	dJ/da [N/mm ²]	T	dCTOD/da	dJ/da [N/mm ²]	T	dCTOD/da
XSG	152	550	0.481	154	560	0.593
DP	134	129	0.297	143	137	0.353
HR 45	98.4	108	0.324	114	125	0.345

investigated steels (dCTOD/da, dJ/da and T) by the crack growth in direction

perpendicular to the rolling direction (LT) are bigger as by the crack growth in the rolling direction (TL). In Fig. 4 are presented the CGR characteristics of the investigated steels (dCTOD/da and T). The CGR characteristic T of the investigated steels in direction perpendicular to the rolling direction (LT) is bigger by 2-16 % comparing with the rolling direction (TL). Bigger differences (7-23 %) were determined for dCTOD/da.

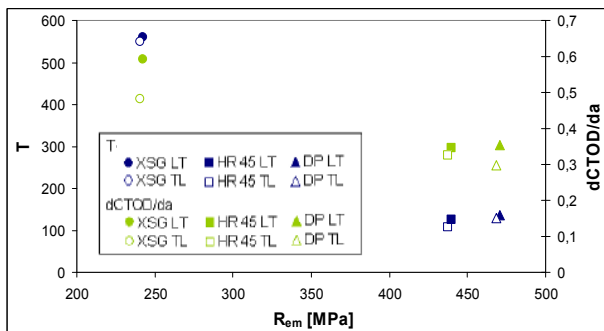


Fig. 4 The crack growth resistance characteristics of the investigated steels

CONCLUSIONS

The CGR characteristics dJ/da , tearing modulus T and $dCTOD/da$ reach maximum values by XSG (IF steel). Minimum values were determined for HR 45 steel (ferrite-pearlite). The XSG steel has the highest CGR. Maximum differences between investigated steels were determined by tearing modulus.

Crack growth direction significantly affects the CGR. The most sensitive steel on the crack growth direction is DP (dual phase) steel. The CGR is higher for crack growth perpendicular to the rolling direction compared with the parallel direction.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the APVV Project No. APVV-0326-07.

REFERENCES

- [1] SAXENA, A.: Nonlinear fracture mechanics for engineers, CRC Press, 1st ed., 1998, pp. 472.
- [2] LAMPMAN, S. R. et al.: ASM Handbook, Volume 19, Fatigue and fracture, 1st ed., ASM International, 1996, pp. 171 – 172.
- [3] DHAR, S., MARIE, S., CHAPULIOT, S.: International Journal of Pressure Vessels and Piping 85, 2008, pp. 313–321.
- [4] BROCKS, W., ANUSCHEWSKI, P., SCHEIDER I.: Engineering Failure Analysis 17, 2010, pp. 607–616.
- [5] AMBRIŠKO, Ľ., PEŠEK, L.: Acta Metallurgica Slovaca 15, 2009, pp. 105-111.
- [6] BS 5762: 1979, Methods for Crack Opening Displacement (COD) Testing.
- [7] ESIS PI-92: 1992, Recommendations for Determining the Fracture Resistance of Ductile Materials.

ANALÝZA VÝSLEDKOV RÁZOVEJ OHYBOVEJ SKÚŠKY Z POVRCHOVEJ OBLASTI BRAMY Z Ti-Nb MIKROLEGOVANEJ OCELE

ANALYSIS RESULTS OF IMPACT BENDING TEST OF SURFACE ZONE IN SLAB OF Ti-Nb MICROALLOYED STEEL

Pavel Bekeč, Margita Longauerová

*Katedra náuky o materiáloch, Technická Univerzita v Košiciach, Hutnícka
fakulta, 042 00 Košice, Slovenská Republika*

ABSTRACT

The article deals with continuously cast TiNb microalloyed steel. The notch toughness (KCV) heterogeneity of slab surface layer depending on pulling rate was analysed. The KCV was higher in surface layer of the slab cast with lower pulling rate (0,5m/min) when ductile fracture morphology prevailed on fracture surface after test. When pulling rate was higher (0,8m/min), KCV values were lower and brittle fracture morphology was dominant. Microstructure of steel composed of ferrite and pearlite. Ductile sample with smallest grain size had highest KCV value. In the brittle sample the large occurrence of allotriomorphic ferrite was observed which was oriented perpendicularly to the slab surface. The ferrite grain size was higher and showed large dimension heterogeneity. Also local occurrence of fine particle rows was observed. Joint effect of these features can be responsible for lower ductility of this sample.

ÚVOD

Kvalita povrchu plynule odlievajúcich brám ovplyvňuje najmä kvalitu povrchu valcovaných plechov za tepla a za studena. Predpokladom získania kvalitných finálnych oceľarských výrobkov sú rovnomerná hrúbka kôry, homogénna štruktúra a homogénne chemické zloženie v povrchovej zóne plynule odlievajúcich polotovarov [1]. V niektorých lokalitách povrchovej zóny brám sa môže vyskytovať v mikroobjektoch heterogenita mikroštruktúry v podobe rozdielnej veľkosti feritického zrna. Táto heterogenita štruktúry je dôsledkom rôznej veľkosti pôvodného austenitu. Ide pritom o oblasti, kde povrchová teplota plynule liateho polotovaru bola pred fázovou premenou odlišná, zrejme v dôsledku rozdielnej rýchlosti ochladzovania. Prítomnosť štruktúrnych heterogenít v povrchovej zóne môže negatívne ovplyvňovať kvalitu a vlastnosti finálnych výrobkov [2]. Cieľom tejto práce je štúdium povrchovej zóny bramy z Ti-Nb mikrolegovanej ocele v závislosti od rýchlosti vyťahovania so zameraním na heterogenitu rázovej húževnatosti.

MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

Ako experimentálny materiál bola použitá brama z Ti-Nb mikrolegovanej ocele o chemickom zložení uvedenej v tab.1. Vzorky boli odobrané z povrchového výrezu bramy na strane polomeru „r“. Označenie výrezov pre 2 rýchlosti vyťahovania je

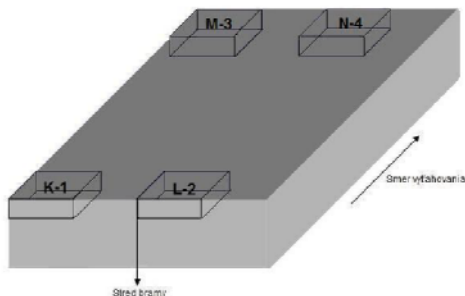
nasledovné:

- Výřezy s označením K-1 (okrajový) a L-2 (stredový): rýchlosť vyťahovania – 0,5 m/min.
- Výřezy s označením M-3 (okrajový) a N-4 (stredový): rýchlosť vyťahovania – 0,8 m/min.

Charakteristické údaje plynule odliavaných brám sú nasledovné: rozmery bramy sú 220 x 1540 x 7360 mm, teplota likvidu 1527 °C, začiatok bramy – rýchlosť vyťahovania 0,5 m/min, koniec bramy – rýchlosť vyťahovania 0,8 m/min.

Na obr.1 je znázornené miesto odberu výrezov z bramy a smer vyťahovania bramy.

Tavebné chemické zloženie analyzovanej bramy je uvedené v tabuľke 1.



Obr.1 Miesto odberu výrezov analyzovanej bramy a smer vyťahovania bramy

Tab.1 Tavebné chemické zloženie brám [hm. %]

C	Mn	Si	P	S	Al	Mo	Ti	V	Nb
0,076	0,468	0,013	0,01	0,0061	0,024	0,002	0,017	0,001	0,018
B	Ca	Cu	Ni	As	Sn	Sb	Cr	Zn	N
0,0002	0,0002	0,021	0,012	0,005	0,002	0,002	0,012	0,001	0,0042

Pre rázovú ohybovú skúšku sa použilo Charpyho kyvadlové kladivo pri teplote skúšania +20°C. Vo všetkých výrezoch sa použili dva typy vzoriek o rozmeroch 10 x 10 x 55 mm a 5 x 10 x 55 mm s V vrubom o hĺbke 2 mm. Všetky vzorky na rázovú ohybovú skúšku sa odobrali z výrezov v smere rovnobežnom so smerom vyťahovania bramy. Na vzorkách sa ponechal povrch odpovedajúci povrchu bramy v pôvodnom stave, tzn. sa neodbrúsil.

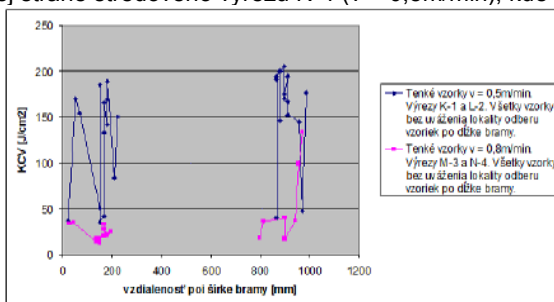
Na štúdium lomovej čiary a mikroštruktúry sa použili vzorky s rozdielnymi hodnotami KCV vyznačené na obr.3. Dve vzorky boli tvárne z hodnotami KCV ($K20 = 239,3 \text{ J/cm}^2$ a $L27 = 136 \text{ J/cm}^2$) a jedna krehká z hodnotou KCV ($K8 = 21,4 \text{ J/cm}^2$). Lomové plochy sa poniklovali, aby pri príprave výbrusu sa lomová čiara nezaoblila. Na prípravu vzoriek pre metalografickú analýzu sa použil bežný postup mechanického brúsenia a leštenia. Ďalej sa vzorky leštili na suspenzii OP-S Suspension na plátne MICROCLOTH, pre zvýšenie kvality metalografických vzoriek z hľadiska feritických zŕn s následným leptaním v 2 % Nitale.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Hodnotenie závislostí z rázovej ohybovej skúšky pri +20 °C poukazuje na veľký

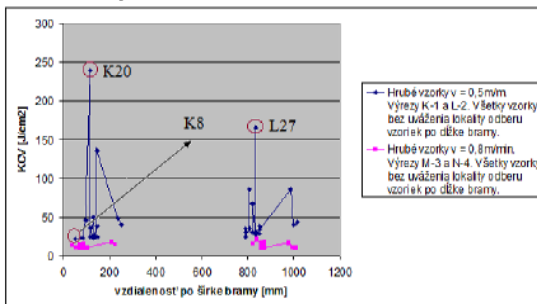
rozptýl hodnôt KCV po šírke bramy. Boli zistené výrazné rozdiely hodnôt KCV aj vo vzorkách, pri ktorých bola vzájomná vzdialenosť pri odbere malá. Poukazuje to na heterogenitu nameraných hodnôt.

Obr.2 dokumentuje závislosť vrubovej húževnatosti na vzdialenosti po šírke bramy pre tenké vzorky pri oboch rýchlostiach vyťahovania. Zo závislostí vyplýva, že hodnoty vrubových húževnatostí pri rýchlosti vyťahovania 0,5 m/min sú podstatne vyššie ako hodnoty vrubových húževnatostí pri rýchlosti vyťahovania 0,8 m/min, kde sú lomy väčšinou krehké. Výnimku tvoria len dve hodnoty KCV (99,2 a 133,6 J/cm²) na pravej strane stredového výrezu N-4 ($v = 0,8$ m/min), kde sú lomy tvárne.



Obr.2 Závislosť vrubovej húževnatosti na vzdialenosti po šírke bramy pre tenké vzorky pri oboch rýchlostiach vyťahovania.

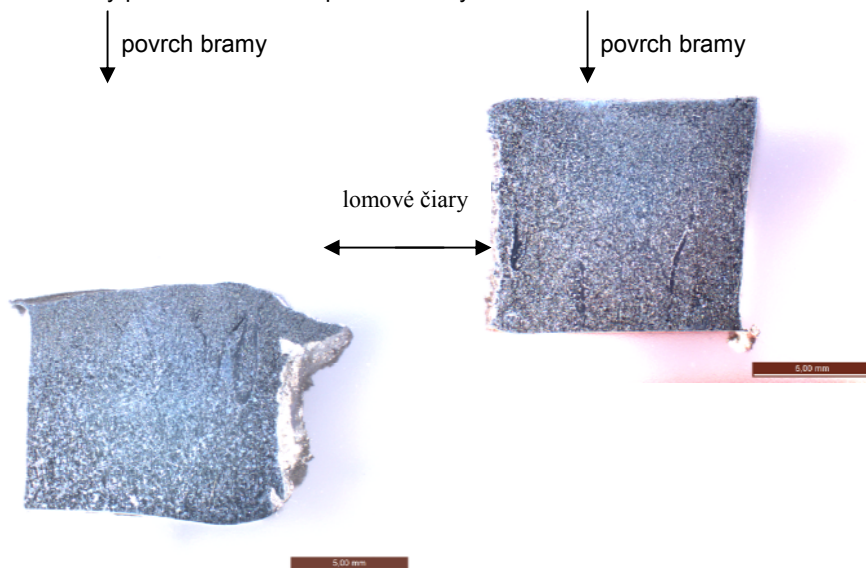
Na obr.3 je závislosť vrubovej húževnatosti na vzdialenosti po šírke bramy pre hrubé vzorky pri oboch rýchlostiach vyťahovania bramy. Z grafov vyplýva, že pri nižšej rýchlosti vyťahovania (0,5 m/min) sú hodnoty KCV pri hrubých vzorkách vyššie ako pri vyššej rýchlosti vyťahovania (0,8 m/min). Lomy sú prevažne krehké. Pri nižšej rýchlosti vyťahovania na okrajovom výreze K-1 mali dve hrubé vzorky lomy tvárne s hodnotami KCV (136 a 239,3 J/cm²). V stredovom výreze N-2 mala jedna vzorka s tvárnym lomom hodnotu KCV 85,4 J/cm². Ukazuje sa, že pri vyššej rýchlosti vyťahovania bramy pri použití hrubých vzoriek sú jednak všetky hodnoty KCV nižšie, ale aj rozptýl hodnôt je menší v intervale 8,9-20,9 J/cm² oproti nižšej rýchlosti vyťahovania bramy.



Obr.3 Závislosť vrubovej húževnatosti na vzdialenosti po šírke bramy pre hrubé vzorky pri oboch rýchlostiach vyťahovania.

Pre vysvetlenie výrazne odlišných hodnôt KCV sa vybrali na štruktúrnú analýzu

tvárne vzorky K20, L27 a krehká vzorka K8, ako je odber vyznačený na obr.3. Ich makroštruktúra v osovom reze vzorkou je na obr.4 pre vzorku K27 a na obr.5 pre krehkú vzorku K8 s vyznačením lomu a povrchu bramy. Na krehkej vzorke v porovnaní s tvárnymi sa pozoroval najväčší výskyt alotriomorfneho feritu, orientovaný približne kolmo na povrch bramy.



Obr.4 Makroštruktúra tvárnej vzorky K27 Obr.5 Makroštruktúra krehkej vzorky K8

Vzorka K20 ($KCV = 239,3 \text{ J.cm}^{-2}$)

Povrchová zóna je jemnozrná, štruktúra je tvorená feritom a perlitom. V tejto tvárnej vzorke sa pozorovala najjemnozrnnejšia štruktúra, pričom porovnávacou metódou sa stanovila veľkosť feritického zrna, ktorá mala č.7. Miestami bol pozorovaný riadkovito vylúčený perlit, orientovaný približne kolmo na povrch bramy (obr.6). Tesne pod lomovou čiarou sa ojedinele pozoroval alotriomorfny ferit, v ktorom boli pozorované riadkovito usporiadané inklúzie (obr.7).

Vzorka K8 ($KCV = 21,4 \text{ J.cm}^{-2}$)

Štruktúra povrchovej zóny je taktiez feriticko-perlitická. Veľkosť feritického zrna je č.6, čiže v porovnaní so vzorkou K20 je hrubozrnnejšia. Miestami možno na povrchu pozorovať heterogenitu vo veľkosti feritických zŕn. Na tejto vzorke sa pozoroval najväčší výskyt alotriomorfneho feritu, orientovaný približne kolmo na povrch bramy. V tomto ferite sa niekedy nachádzali aj riadkovito vylúčené inklúzie.

Vzorka L27 ($KCV = 165,6 \text{ J.cm}^{-2}$)

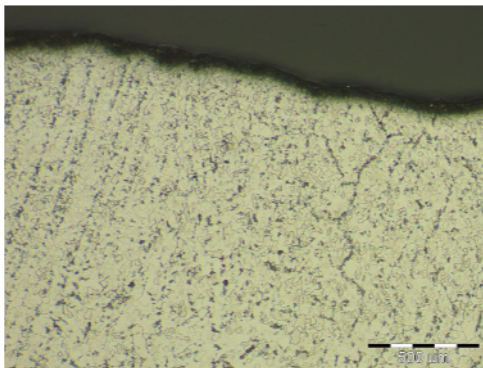
Mikroštruktúra v tejto vzorke je tvorená feritom a perlitom s veľkosťou feritických zŕn č.4. V porovnaní s ostatnými vzorkami je štruktúra najhrubozrnnejšia. V mieste oscilačnej vrásky sa identifikovala heterogenita vo veľkosti feritických zŕn. Aj na

tejto vzorke sa pozoroval miestne alotriomorfny ferit, niekedy s riadkovito vylúčenými inklúziami.

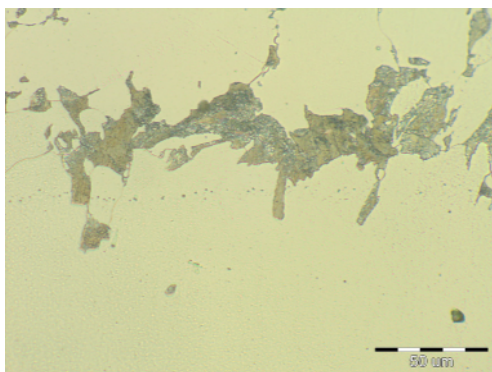
Na všetkých troch vzorkách sa lineárnou metódou stanovil percentuálny podiel perlitu (tab.2).

Tab.2 Percentuálny podiel perlitu

Vzorka	Podiel perlitu (%)
K8	9,7
K20	10,3
L27	10,5



Obr.6 Riadkovito vylúčený perlit, K20



Obr.7 Riadok inklúzií, K20

Hodnoty vrubovej húževnatosti sú vyššie pri tenkých vzorkách. Je to v dôsledku iného stavu napätosti a vhodnejšieho zohľadnenia faktoru liacej štruktúry v porovnaní s hrubými vzorkami. Hodnota húževnatosti závisí od hrúbky telesa. Krehké lomy vznikajú prednostne v hrubostenných konštrukciách. Možno to vysvetliť tým, že čím je hrúbka namáhaného telesa väčšia, tým väčšie je napätie

v smere hrúbky σ_z , v dôsledku čoho vznikajú priaznivejšie podmienky pre rovinnú deformáciu. Pri menších hrúbkach sa v daných podmienkach nedosahuje stav rovinnej deformácie, ale len stav rovinnej napätosti [3]. Vrubovú húževnatosť brám je vhodné hodnotiť v presne definovaných zónach po jej hrúbke, rovnobežne s jej povrchom. Vzorky o rozmeroch 5 x 10 x 50 mm s V vrubom o hĺbke 2 mm je výhodné použiť vtedy, keď povrchová kôra obsahuje rovnoosú štruktúru. Zohľadní sa tým faktor štruktúry alebo faktor segregácie prímеси na vrubovú húževnatosť. Z hľadiska hodnotenia vrbovej húževnatosti sú vhodnejšie vzorky orientované v smere vyťahovania bramy, pretože sa môže skôr prejavíť vplyv vrások na skrehnutie. Vrub je vhodné umiestniť tak, aby sa oscilačná vráska nachádzala v koreni vrubu [4].

ZÁVERY

Zo získaných výsledkov analyzovanej bramy z Ti-Nb mikrolegovanej ocele vyplývajú nasledovné závery:

1. Z výsledkov rázovej ohybovej skúšky vzoriek z povrchovej zóny bramy vyplýva, že hodnoty KCV sú vyššie na vzorkách bramy liatej nižšou rýchlosťou vyťahovania 0,5 m/min, kde prevládajú tvárne lomy, ako na vzorkách bramy liatej vyššou rýchlosťou vyťahovania 0,8 m/min, kde sú lomy väčšinou krehké.
2. Hodnoty vrbovej húževnatosti sú vyššie pri tenkých vzorkách. Hodnotenie výsledkov rázovej ohybovej skúšky pri +20 °C poukazuje na veľký rozptyl hodnôt KCV po šírke bramy. Boli zistené výrazné rozdiely hodnôt KCV aj pri vzorkách odobraných tesne za sebou, čo poukazuje na štruktúrnú, príp. chemickú heterogenitu analyzovanej bramy z Ti-Nb mikrolegovanej ocele.
3. Štruktúra povrchovej zóny skúmaných vzoriek je tvorená feritom a perlitom. Najjemnoznrnnejšia štruktúra sa preukázala pri tvárnej vzorke K20 s najvyššou hodnotou KCV s veľkosťou feritického zrna č.7. Pri krehkej vzorke K8 s väčším feritickým zrnom o veľkosti č.6 sa pozoroval najvyšší výskyt alotriomorfného feritu, orientovaný približne kolmo na povrch bramy. Riadkovito vylúčené inklúzie v tomto feritickom sieťoví spolu s hrubším feritickým zrnom a tiež heterogenitou vo veľkosti zrn sú zodpovedné za skrehnutie tejto vzorky K8. Nemožno vylúčiť aj vplyv heterogénnej distribúcie častíc na báze Ti, Nb, čo však bude predmetom ďalšej štúdie.

Podakovanie

Práca vznikla vďaka podpore projektu č.1/0387/11 Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR a SAV.

LITERATÚRA

- [1] Longauerová, M. – Fedorová, M. – Longauer, S. – Hrabčáková, L.: Heterogenita krehkolomových vlastností po šírke bramy z IF ocele, Proc. Of the Conf. „Fractography 2006“, Edit. By Parilák, IMR SAS Košice, 2006, ISBN 80-968543-5-6, str. 220-236.
- [2] Longauerová, M. – Bekeč, P. – Fedorová, M. – Longauer, S.: Effect of casting rate on slab surface zone structure of Ti-Nb microalloyed steel, In: Acta Metallurgica Slovaca Conference No.1, 2010, 167-172
- [3] Veles, P.: Mechanické vlastnosti a skúšanie kovov, 2.vyd., 1989.
- [4] Longauerová, M.: Segregácia a precipitácia pri plynulom odlievaní, KNoM HF TU Košice, ISBN 80-8073-512-3, 2006, 154 strán.

TRIBOLOGICKÉ VLASTNOSTI BIOMATERIÁLOV nTi, cpTi a ZrO₂

TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF BIOMATERIALS nTi, cpTi AND ZrO₂

Izabela Bernáthová

*Katedra náuky o materiáloch, Hutnícka fakulta TU
Košice, Park Komenského 11, 043 85 Košice*

ABSTRACT

In article are presented results of measurements of tribological properties of commercial pure titanium /cpTi/ and titanium with nanostructure /nTi/ prepared by ECAP (Equal Channel Angular Pressing) process. Tribological properties were evaluated by **High Temperature Tribometer CSM** under conditions of "ball-on-disc" method by using marble from ZrO₂ of diameter 6 mm, dry conditions at laboratory temperature. Testing conditions were as follows: maximal friction force of 1 N and 2 N, radius 2 mm, distance 50 m, speed 10 cm/s. At selected conditions were coefficients of friction and speed of wearing the lower for specimen from nTi, what was also confirmed also for the higher used loading. Total wearing was not increased in proportion to the loading increase. Wearing of ceramic marble was very similar in all cases.

ÚVOD

V biomechanike medzi primárne experimenty patrí stanovenie mechanických vlastností materiálov, vrátane tkanív a umelých materiálov, overenie mechanickej spoľahlivosti implantovaných materiálov a taktiež posúdenie zlučiteľnosti mechanických vlastností týchto materiálov s okolitým biologickým prostredím,[1].

Tribologické skúšky sú nezastupiteľné pri skúmaní interakcie dvoch povrchov v kontakte. Zirkónová keramika je široko používaným materiálom v oblasti biomedicíny pri výrobe protetických pomôcok, z dôvodu vynikajúcich mechanických, chemických a estetických vlastností. Používa sa pri výrobe totálnych endoprotéz bedrového kĺbu, kolenného kĺbu, ale aj v zubnom lekárstve pre výrobu dentálnych implantátov.

Ak je keramika použitá pre výrobu bedrového kĺbu, prichádza do priameho kontaktu s titánovým implantátom. Z dôvodu rozdielnej tvrdosti keramických a titánových materiálov a ich následnom opotrebovaní môže dôjsť k uvoľňovaniu medzi implantátom a kosťou, ale aj k alergiám vyvolaným únikom materiálu z poškodených častí implantátu do telesných tekutín, [3,6].

EXPERIMENTÁLNY MATERIÁL

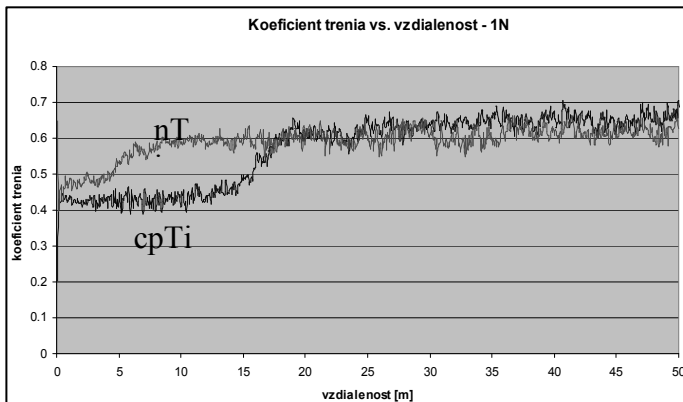
Ako experimentálny materiál bol použitý čistý titán cpTi, ktorý bol dodaný v tyčiach priemeru 9,96mm ťahaných za studena a titán s nanoštruktúrou nTi priemeru 7,56mm pripravený uhlovým pretláčaním. Základné mechanické vlastnosti cpTi a nTi a tvrdosť uvádza tab. 1. Trecia guľôčka bola zo ZrO₂, o priemere 6mm.

Tab. 1 Tvrdosť a základné mechanické vlastnosti cpTi a nTi.

Materiál	R _{p0,2} [MPa]	R _m [MPa]	A ₅ [%]	Z [%]	HV
cpTi	645	665	17,0	66,5	203 - 214
nTi	1290	1310	10,0	51,0	321 - 333

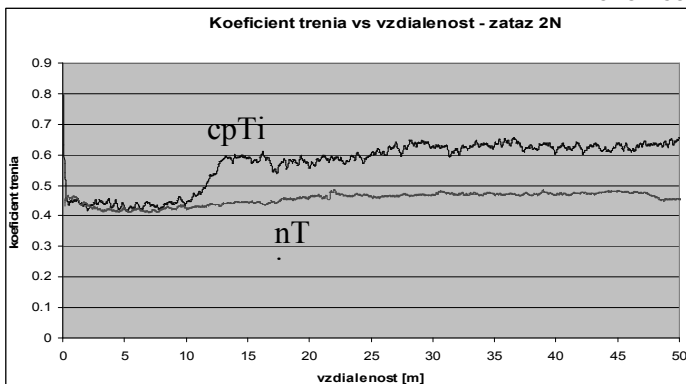
ZÍSKANÉ VÝSLEDKY A ICH DISKUSIA

Po počiatčnom rozbehu (COF u oboch začína okolo 0,45) sa koeficient trenia zvýšil a ostal stabilný v rozmedzí 0,6 až 0,7. U vzorky z cpTi je nevýznamne vyšší, viď obr. 1.

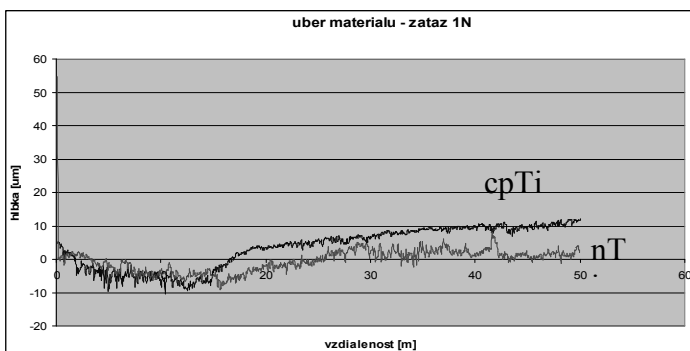


Obr. 1 Závislosť koeficientu trenia od vzdialenosti pri zaťažení 1N.

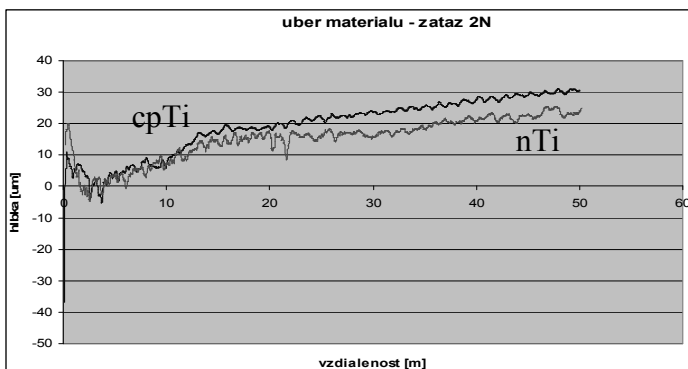
Napriek zjavnému opotrebeniu ostal koeficient trenia pri zaťažení 2N u vzorky z nTi stabilný na úrovni 0.45 až 0.48, nedošlo k jeho zvýšeniu počas testu a na konci testu sa znižoval, viď obr. 2. Koeficient trenia vzorky z cpTi pri zaťažení 2N je vyšší (0,6 - 0,65) prakticky počas celého testu. Krivky hĺbky úberu materiálu zodpovedajú aj meraniam profilometrom, kde pri zaťažení 1N u vzorky z cpTi sa dosahuje hĺbka približne 16 µm a u nTi okolo 10 µm, viď obr. 3.



Obr. 2 Závislosť koeficientu trenia od vzdialenosti pri zaťažení 2N.

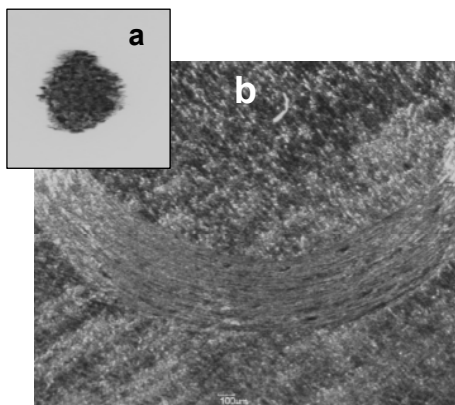


Obr. 3 Závislosť hĺbky úberu materiálu od vzdialenosti pri zaťažení 1N.

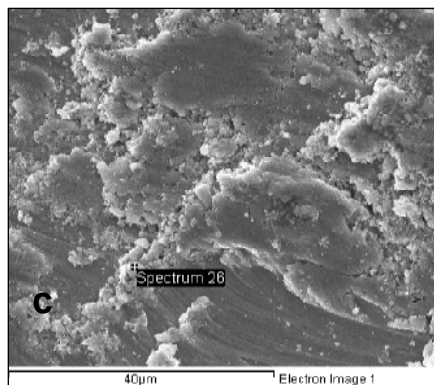


Obr. 4 Závislosť hĺbky úberu materiálu od vzdialenosti pri zaťažení 2N.

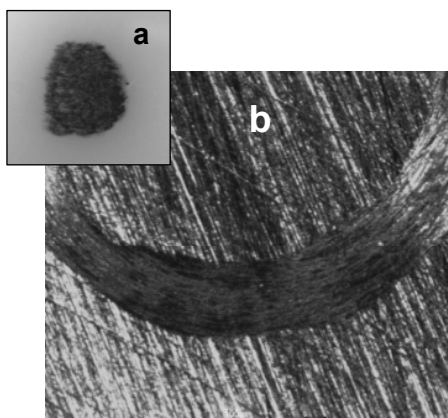
Menší úber materiálu u vzorky z nTi sa prejavil aj pri zaťažení 2N, vid' obr. 4. Opatrenie keramickej guľôčky bolo vo všetkých prípadoch podobné, zodpovedá predovšetkým transferu úlomkov titánu na povrch ZrO_2 , vid' obr. 5a a 6a. Na obr. 5b a 6b sú znázornené dráhy po opotrebení a na obr. 5c a 6c sú plochy po opotrebení pozorované pomocou SEM.



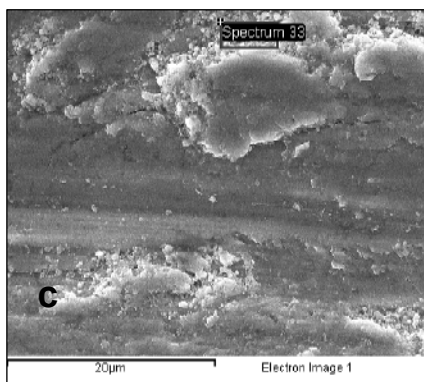
Obr. 5a Opatrenie ZrO_2 guľôčky,
5b dráha po opotrebení na nTi



Obr. 5c Plocha po opotrebení na nTi
pri zaťažení 1N, SEM



Obr. 6a Opatrenie ZrO_2 guľôčky,
6b dráha po opotrebení na cpTi



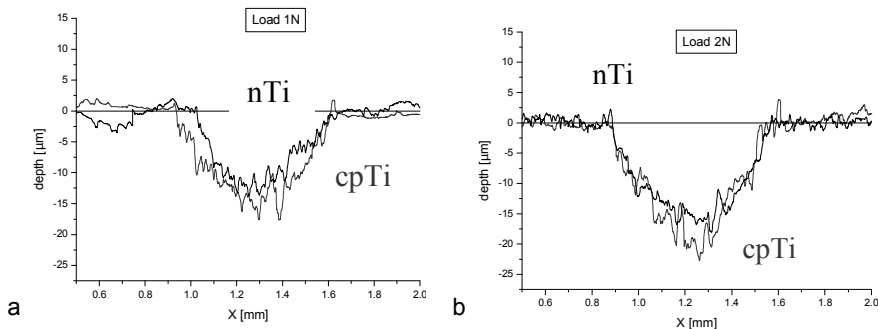
Obr. 6c Plocha po opotrebení na cpTi
pri zaťažení 1N, SEM

Rýchlosti opotrebenia

Z merania profilov dráhy, vid' obr. 7a, a b, boli vypočítané objemy odobratého materiálu. Rýchlosti opotrebenia potom boli vyhodnotené ako objem odobratého materiálu na jednotku dráhy a zaťaženia [$mm^3/(m.N)$], vid' tab. 2.

Tab. 2 Rýchlosť opotrebenia nTi a cpTi pri zaťažení 1N a 2N.

Záťaž	Rýchlosť opotrebenia	
	cpTi	nTi
1 N	$1,148 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{m.N})$	$0,892 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{m.N})$
2 N	$0,896 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{m.N})$	$0,584 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{m.N})$



Obr. 7a,b Príklady profilov meraných profilometrom pri oboch zaťaženiach.

ZÁVER

Za zvolených podmienok skúšky opotrebenia boli vyvedené tieto závery:

1. Koeficienty trenia boli stabilné s tendenciou k mierne nižšiemu treniu u vzorky nTi. Prejavilo sa to viac pri vyššom zaťažení.
2. Podobná tendencia sa pozorovala u rýchlosti opotrebenia, kde vyššia miera opotrebenia u vzorky cpTi je vo všetkých prípadoch zrejmalá.
3. Celkové opotrebenie sa nezvyšovalo priamo úmerne s rastom zaťaženia a preto pri zaťažení 2 N vychádza rýchlosť opotrebenia nižšia ako pri 1 N.
4. Opotrebenie keramickej guľôčky bolo vo všetkých prípadoch podobné, zodpovedá predovšetkým transferu úlomkov titánu na povrch ZrO_2 .

LITERATÚRA

- [1] PIETRABISSA, R, QUAGLINI, V, VILLA, T.: Experimental Methods in Testing of Tissues and Implants, Kluwer Academic Publishers, Meccanica 37, (2002), 477-488
- [2] PETRUŽELKA, J., et al.: Nanostrukturní titan – nový materiál pro dentální implan- táty, Čes. Stomat., roč. 106, 2006, 4.3, s. 72-77
- [3] MARC LONG H.J., RACK.: Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective, Biomaterials (1998) 1621 - 1639, USA
- [4] WOO-JIN KIM, et al.: Fatigue strength of ultrafine grained pur Ti after severe plastic deformation, Scripta Materiala 54 (2006) 1745-1750
- [5] KOMLOSSY, M.: Analyticko experimentálne charakteristiky biotribologických systémov, Žilinská univerzita v Žiline, SjF, Dizertačná práca (2005)
- [6] VALIEV, R.Z., et al.: Nanostructured Titanium for Biomedical Applications, Advanced Engineering Materials 2008, 10, No 8

KORÓZNE VLASTNOSTI ZLIATINOVÝCH Ni GALVANICKÝCH POVLAKOV A METODIKA ICH STANOVENIA

CORROSION PROPERTIES OF ELECTRODEPOSITION Ni ALLOY COATINGS AND METHODS OF THEIR DETERMINATION

*Rastislav Dziedzina, Mária Hagarová, Maroš Halama
Katedra náuky o materiáloch, HF TU v Košiciach,
Park Komenského 11, 042 00 Košice*

ABSTRACT

This paper deals with the corrosion resistance of electrodeposited Ni alloy coatings and methods of their evaluation. The alloy coatings based on nickel are used in a wide range of applications for the aerospace industry, power engineering and especially for the corrosion defence. Corrosion properties of electrodeposited Ni alloy coatings have been determinate using following tests: gravimetric analysis, measurement of corrosion potential in various corrosive environments, potentiodynamic curves with determination of polarization resistance by Tafel and Stern methods and electrochemical noise analysis (ENA).

ÚVOD

Vhodnou kombináciou vylučovaných kovov, základného zloženia kúpeľa a pracovných podmienok je možné vytvárať povlaky, ktoré spĺňajú vopred dané špecifické požiadavky. Týka sa to nielen vzhľadu a koróznej odolnosti, ale aj tvrdosti, pevnosti, odolnosti voči opotrebeniu a iných vlastností.

Zliatinové povlaky na báze niklu sa používajú v širokej škále aplikácií pre letecký priemysel, v energetike a hlavne na ochranu proti korózii, a to najmä v prostrediach, kde materiály musia odolávať vysokým teplotám a oxidačným podmienkam. Medzi zliatinové povlaky, ktoré v poslednom období získavajú na popularite možno zaradiť hlavne Ni-Co, Ni-P a Ni-W povlak [1,2,3].

Koróznou odolnosť zliatinového povlaku treba skúmať vždy vo vzťahu k podkladovému kovu. Celistvosť takéhoto povlaku vplýva na jeho korózne vlastnosti; kým pri chemickej korózii majú nepriaznivý účinok len väčšie póry, lebo menšie sa vznikajúcimi koróznymi spločinami utesnia. Pri elektrochemickej korózii kovových povlakov vytvára sa v mieste póru korózný článok. Podľa funkcie povlakového kovu v tomto článku možno povlaky rozdeliť na katodické a anodické. Typickým katodickým povlakom je nikel na oceli, anodickým zinok na oceli. Článok vznikajúci v mieste póru katodického povlaku je charakterizovaný malou plochou anódy oproti veľkej ploche katódy. V takomto prípade podkladový kov v mieste póru intenzívne koroduje. V niektorých prostrediach nie sú splnené elektrochemické predpoklady pre úplnú funkciu uvedeného článku, v iných sa tvoria nerozpustné korózne spločiny utesňujúce póry, čo môže nebezpečenstvo podkorodovania

povlaku znížiť [4].

Odhad očakávanej účinnosti povlaku vyžaduje súčasnú znalosť korózneho účinku prostredia a kinetiky znehodnocovania povlaku. Vhodne volené skúšky vzoriek, výrobkov alebo ich častí v skutočných popr. modelových podmienkach dávajú obsiahlejšiu informáciu o kvalite a správaní sa povlakových systémov. Kvalitatívne a kvantitatívne sledovanie zmien vlastností povlakov pri pôsobení degradačných vplyvov umožňuje objektívne posúdenie ochrannej účinnosti [5].

KORÓZNE VLASTNOSTI ZLIATINOVÝCH NI GALVANICKÝCH POVLAKOV

Variabilita vlastností jednozložkových galvanických povlakov je značne obmedzená a v náročnejších podmienkach nie sú tieto povlaky schopné obstáť. Kombináciou základného kovu s iným vhodným kovom, sa dajú modifikovať vlastnosti takýchto povlakov hlavne ich korózna odolnosť a mechanické vlastnosti.

Väčšinou však je korózna odolnosť zliatinových galvanických povlakov na báze Ni daná aj percentuálnym podielom druhého kovu, ktorý sa v danej zliatine nachádza. Pri zliatinovom systéme Ni-Co povlaku podľa [6] zvýšenie obsahu Co v zliatine s povlakom spôsobuje posun korózneho potenciálu k zápornejším hodnotám, tab. 1, a tým k jeho slabšej koróznej odolnosti. Najlepšia korózna odolnosť zliatinového Ni-Co povlaku je daná pri zložení 20% Co v povlaku.

Tab. 1 Elektrochemické parametre Ni-Co povlaku [6]

podklad/povlak	E_{cor} [V]	i_{cor} [μAcm^{-2}]	R_p [$k\Omega cm^2$]
oceľ / Co	- 0,629	2,602	7,506
oceľ / Ni	- 0,316	0,527	24,72
oceľ / Ni-20%Co	- 0,268	0,455	36,52
oceľ / Ni-50%Co	- 0,316	0,894	24,70
oceľ / Ni-80%Co	- 0,462	2,139	9,424
mosadz / Co	- 0,581	3,128	5,396
mosadz / Ni	- 0,246	0,836	27,68
mosadz / Ni-20%Co	- 0,194	0,179	82,37
mosadz / Ni-50%Co	- 0,218	1,419	13,30
mosadz / Ni-80%Co	- 0,471	2,402	8,76

V práci [7] bolo preukázané, že Ni-W povlak je viac odolný proti korózii ako korozivzdorná oceľ v kyslom prostredí, ale ako je možné z údajov z tab. 2 vidieť, najlepšiu koróznou odolnosť dosahuje zliatinový galvanický Ni-W povlak pri 4% W v zliatine [8].

Tab. 2 Elektrochemické parametre Ni-W povlaku v závislosti od % W v zliatine [8]

podklad/povlak	E_{cor} [V]	R_p [Ωcm^2]
med' / Ni – 4% W	- 0,230	1 679
med' / Ni – 7% W	- 0,270	815,8
med' / Ni – 11% W	- 0,343	899,6
med' / Ni – 20% W	- 0,679	1 026
med' / Ni – 26% W	- 0,490	970,5

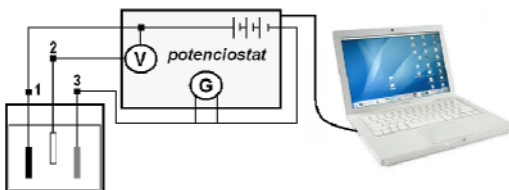
METODIKA STANOVENIA KORÓZNYCH VLASTNOSTÍ POVLAKOV

Pre stanovenie korózných vlastností zliatinových galvanických povlakov v podmienkach elektrochemickej korózie sa v praxi najčastejšie využívajú nasledujúce laboratórne skúšky [9]:

- gravimetrická analýza,
- meranie korózných potenciálov v rôznych korózných prostrediach,
- meranie potenciodynamických polarizačných závislostí podľa Tafela a Sterna,
- meranie elektrochemického šumu (ENA).

Gravimetrická analýza určuje hmotnostné zmeny povlakovaného materiálu, ktoré sú výsledkom reakcie povrchu kovového povlaku s okolitým prostredím. Touto metódou sa dajú analyzovať degradačné vplyvy atmosférickej expozície s ohľadom na agresivitu prostredia. Matematicky spracované závislosti nám umožňujú stanoviť približnú dobu životnosti povlakovaných materiálov.

Korózný potenciál E_k povlakovaného materiálu určuje jeho správanie sa v rôznych korózných prostrediach, čo je nevyhnutné poznať pre aplikáciu daného povlakovaného materiálu v praxi. Výber jednotlivých elektrolytov pre meranie korózneho potenciálu resp. potenciodynamických polarizačných závislostí je volený tak, aby simuloval rôzny stupeň agresivity atmosféry, od mierne kyslých (SARS) cez priemyselne znečistené (1%Na₂SO₄) až po prímorské prostredie (3%NaCl). Meranie korózných potenciálov je vždy realizované voči (najčastejšie) nasýtenej kalomelovej elektróde (SCE) [9,10].

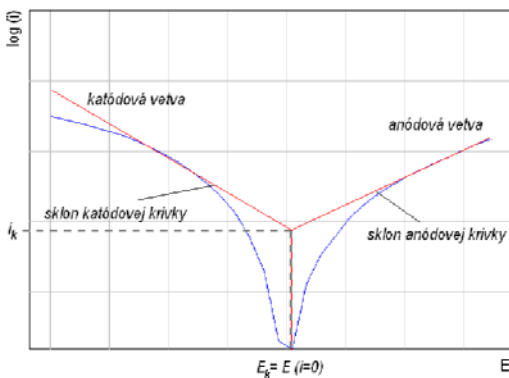


Obr. 1 Schéma zapojenia zariadenia na meranie lineárnej polarizácie

Kovový zliatinový povlak charakterizuje na základe závislostí: korózna prúdová hustota – potenciál potenciodynamická polarizácia, kde sa testovaná vzorka postupne polarizuje z vonkajšieho zdroja jednosmerným prúdom v zvolenom intervale potenciálov. Výsledky merania sa potom vyhodnocujú pomocou príslušného softvéru. Zariadenie na meranie lineárnej polarizácie, obr. 1, využíva

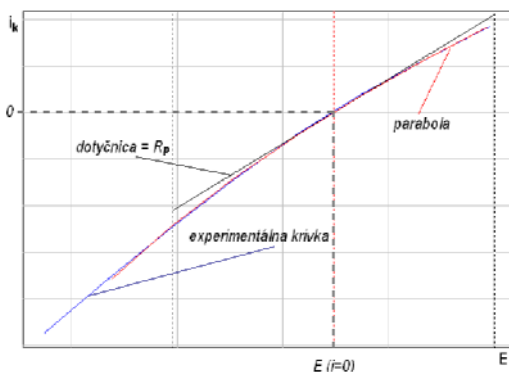
trojelektrodové zapojenie: 1. testovaná vzorka, 2. referenčná nasýtená kalomelová elektróda (SCE) a 3. pomocná platínová elektróda.

Princíp určenia korózneho potenciálu E_k a koróznej prúdovej hustoty j_k pomocou Tafelovej metódy je na obr. 2. V mieste, kde sa pretína katódová a anódová vetva krivky sa potom vyhodnocuje z grafu, ktorý je zvyčajne v semilogaritmických súradniciach, korózna prúdová hustota a korózny potenciál.



Obr. 2 Princíp Tafelovej metódy určenia E_k a j_k

Vyhodnotením polarizačných kriviek Sternovou metódou sa stanoví polarizačný odpor R_p , obr. 3, ktorý sa vyhodnotí ako sklon dotyčnice k parabole v bode E ($i=0$).



Obr. 3 Princíp učenia E_k a R_p podľa Sterna

V poslednom období sa čoraz častejšie používa na meranie korózných procesov metóda elektrochemického šumu (ENA). Hlavná výhoda tejto metódy je v tom, že umožňuje monitoring korózných procesov „in situ“ a nevyžaduje žiadnu externú

polarizáciu elektród, ktorá môže pôsobiť rušivo na korózný proces. Meranie si vyžaduje dve nominálne identické elektródy prepojené s ampérmetrom s nulovým odporom. Signál z merania ENA zahŕňa základné informácie o povahe a rýchlosti korózie, ktoré sa vyhodnocujú pomocou príslušného softvéru [10].

ZÁVER

Nové trendy v galvanotechnike smerujú k vývoju a aplikácii zliatinových binárnych povlakov, príp. trojkomponentných povlakov. Zliatinové galvanické povlaky na báze Ni musia spĺňať podmienky zachovania dostatočnej kvality počas ich aplikácie v praxi, a to hlavne ich korózne odolnosti.

Na korózne vlastnosti zliatinových povlakov na báze Ni má podstatný vplyv percentuálny podiel druhého kovu, ktorý sa v danej zliatine nachádza a taktiež technologické parametre pokovovania: zloženie elektrolytu, prúdová hustota, napätie.

LITERATÚRA

- [1] SMITH, W.F. Foundations of Material Science and Engineering, McGraw-Hill Inc., 1993, p. 502.
- [2] CALLISTER Jr., W.D. Material Science and Engineering, An Introduction, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1994, p. 677.
- [3] LANDOLT, D. - MARLOT, A. Microstructure and composition of pulse-plated metals and alloys. Surface and Coatings Technology, 2003, vol. 169, p. 8–13.
- [4] KOCICH, J. - TULEJA, S. Korózia a ochrana kovov. 4. vyd. Košice: HF TU v Košiciach, 1998. ISBN 80-7099-393-6.
- [5] KRAUS, V. Povrchy a jejich úpravy. 1.vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000. ISBN 80-7082-668-1.
- [6] SRIVASTAVA, M. et al. Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited nickel–cobalt alloy coatings. Surf. Coat. Technol., 2006, vol. 201, no. 6, p. 3051–3060.
- [7] YAO, S. et al. A New Amorphous Alloy Deposit with High Corrosion Resistance. Corrosion, 1996, vol. 52, no. 3, p. 183–186.
- [8] ALIMADADI, H. et al. Corrosion properties of electrodeposited nanocrystalline and amorphous patterned Ni–W alloy. Materials and Design, 2009, vol. 30, no. 4, p. 1356–1361.
- [9] HAGAROVÁ, M. Stanovenie úžitkových vlastností PVD povlakov: Habilitačná práca. Košice: HF TU v Košiciach, 2008.
- [10] HALAMA, M. Bimetalická korózia konštrukčných materiálov v atmosfére: Dizertačná práca. Košice: HF TU v Košiciach, 2006.

PRÍČINY VZNIKU POZDĹŽNYCH TRHLÍN NA PLYNULE ODLIEVANÝCH BRAMÁCH

COUSES OF LONGITUDINAL CRACKS ON CONTINUOUSLY CAST SLABS

Sandra Fedáková,

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta,

Katedra náuky o materiáloch, Park Komenského 11, Košice

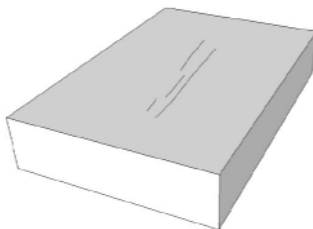
ABSTRACT

The main aim of this paper is study of longitudinal cracks on continuously cast slabs of structural steels. It was found that these cracks occur in places of depression, which also have lightest thickness of solidified shell (chill). In these places of overheated localities the stresses are concentrated, which cause shell cracking in withdrawal direction after exceeding the tensile strength.

ÚVOD

Väčšina chýb pri plynulom odlievaní ocele vzniká počas tuhnutia. Chyby sa nachádzajú na povrchu v strede a na rohoch plynule odlievaných brám. Medzi závažné chyby patria pozdĺžne trhliny stredové vyskytujúce sa na širokých stenách brám (Obr.1). Tieto trhliny sú na horúcom povrchu bramy slabo viditeľné a preto spôsobujú oceliarom nemalé problémy. Identifikované sú často až pred vsádzaním brám do narážacích pecí. Defektné bramy sú zadržané a vyradené z materiálového toku a následne upravované skarfovaním alebo brúsením [1-3]. Príčiny a mechanizmus vzniku týchto trhlín sú stále nejasné. Predpokladá sa, že dôležitú úlohu pri ich vzniku zohrávajú [4-5]:

- tepelné a mechanické faktory (klinovitosť kryštalizátora, prudké zmeny výšky hladiny ocele v kryštalizátore, turbulentné alebo asymetrické prúdenie ocele v kryštalizátore, nerovnomerná hrúbka liacej kôry, nerovnomerné chladenie, lokálne termické napätia),
- vlastnosti použitého liacieho prášku,
- chemické zloženie odlievanej ocele.



Obr. 1 Pozdĺžne trhliny stredové na širokých stenách bramy

EXPERIMENTÁLNY MATERIÁL A METÓDY ŠTÚDIA

Predmetom skúmania bola brama konštrukčnej uhlíkovej ocele, pri odlievaní ktorej sa vyskytla pozdĺžna trhlina stredová. Trhlina sa vyskytovala na druhom metri prvej bramy z tavby. Brama bola následne podrobená analýze výrobné - technologických dát a metalografickej analýze. Metalografická analýza bola uskutočnená na makroskope Leica a mikroskope Olympus Th-200. Vzorky boli pripravené štandardnou technikou brúsenia, leštenia a leptania. Chemické zloženie analyzovanej tavby je uvedené v *Tab. 1*.

Tab. 1 Chemické zloženie tavby [hmot.%].

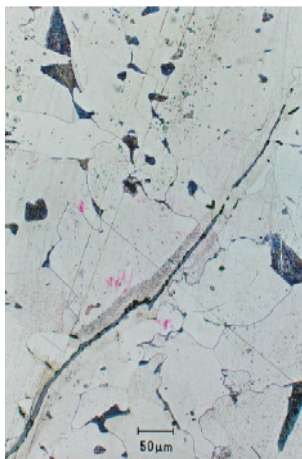
	C	Mn	Si	P	S	Al	Cu	N ₂
Tavba	0,098	0,397	0,07	0,009	0,0081	0,036	0,038	0,042

METALOGRAFICKÁ ANALÝZA

Trhlina sa šíri nespojite pričom ústie trhliny na povrchu bramy dosahuje premenlivú šírku. Trhlinu v priečnom reze s vyvolanou dendritickou štruktúrou dokumentuje *Obr.2*. Trhlina vznikla v oblastiach s depresiou, kde liaca kôra dosahuje najmenšiu hrúbku približne 6mm. Z detailu koreňa trhliny *Obr.3* je zrejmé, že rast trhliny do hrúbky prebiehal etapovite. Pozdĺžna trhlina vychádzajúca na povrch bramy iniciovala vznik vlásočnicovej trhliny dĺžky cca 1mm. Pri koreni trhliny boli zistené oxidačné častice.



Obr.2 Priečný rez pozdĺžnou trhlinou

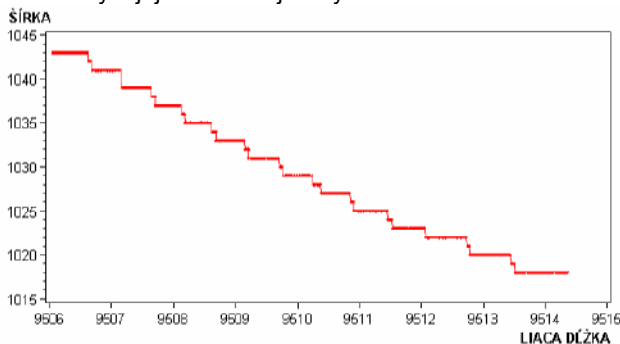


Obr.3 Detail koreňa trhliny

ANALÝZA PROCESU ODLIEVANIA BRAMY

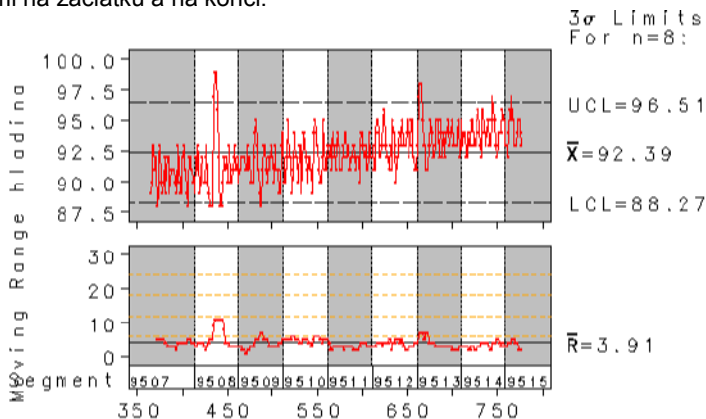
Priebeh procesu odlievania bramy bol analyzovaný zo sekundových dát analytického systému IAE, kde sú jednotlivé významné veličiny priradené

konkrétnemu miestu na brame. Brama bola odlievaná od 9506m do 9514m v sekvencii na ZPO. Z analýz vyplynulo, že sa jedná o prechodovú bramu, ktorá bola počas odlievania zužovaná zo šírky 1044mm na 1020mm (Obr.4). Zužovanie bramy mohlo viesť k pumpáži, tzv. *bulging-u*, ktorý mohol spôsobiť vysoký rozkmit hladiny a jej nakmitanej dĺžky.



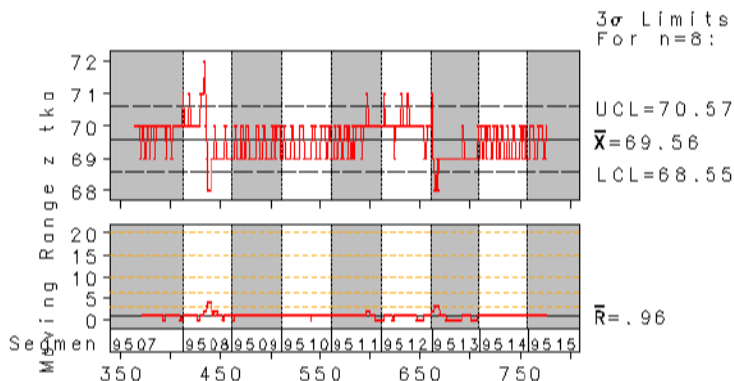
Obr. 4 Zužovanie šírky bramy – klinovitá brama

Tavba bola odlievaná stabilnou rýchlosťou $1,2 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. Dvojicou regulačných diagramov $\bar{X}$ a R bolo preverené o koľko došlo k prekročeniu regulačných medzí UCL a LCL pri hladine ocele v kryštalizátore. Na Obr.5 je viditeľné, že rozkmit hladiny ocele je mimo regulačných medzí hlavne na liacej dĺžke segmentu medzi 9508m a 9513m liacej dĺžky sekvencie ZPO, t.j. na 2m bramy a 7m bramy. Stredná hodnota hladiny ocele vykazuje rastúci trend po celej dĺžke bramy, s dvoma anomáliami na začiatku a na konci.



Obr. 5 Regulačné diagramy $\bar{X}$ a R hladiny ocele v kryštalizátore – brama

Regulačným diagramom $\bar{X}$ a R bol zistený pohyb zátky, ktorý reguluje prísun tekutej ocele z medzipanvy do kryštalizátora. Tu taktiež došlo k rozkmitu zátky hebľovaním, ktoré úzko súvisí s rozkmitom hladiny ocele. Na Obr. 6 vidieť, že pri otvorení zátky boli prekročené regulačné medze UCL a LCL na segmente 9508 (2m bramy)

Obr.6 Regulačné diagramy $\bar{X}$ a R pohybu zátky

Na teplotnej mape horného radu termočlánkov boli na malom rádiuse a na segmentoch 9507 - 9509 a 9512 – 9513 zaznamenané pozdĺžne teplotné depresie. Teplotné depresie na segmente 9507 – 9509 odpovedajú mieste vzniku trhliny na brame. Z výsledkov prevedených analýz vyplýva nasledovná postupnosť vzniku pozdĺžnych trhlín:

ZÁVER

Z výsledkov metalografickej analýzy a analýzy dát o procese odlievania vyplynulo, že hlavnými príčinami vzniku pozdĺžnej stredovej trhliny boli:

- nerovnomerná hrúbka liacej kôry,
- zužovanie šírky bramy,
- vznik teplotnej depresie,
- rozkmitanie hladiny ocele v dôsledku hebľovania.

LITERATÚRA

- [1] MIŠIČKO, R.: Štruktúra a defekty oceľových kontodliatkov, Košice : Emilena, 2007, ISBN 978-80-8073-722-1.
- [2] MIŠIČKO, R.: Teórie a hypotéty praskania plynule odlievaných polotovarov. *Acta Metallurgica Slovaca*, 2005, Vol. 11, 1, pp. 116-125.
- [3] MIŠIČKO, R., FEDÁKOVÁ, S.: Metallographic analysis of longitudinal cracks type II. on continuously cast slabs. *Acta Metallurgica Slovaca Conference*. [Zborník z konferencie]. 2010. Vol. 14, 1.
- [4] KOHNO, T., et. al.: The Metallographical Characteristics and the Formation Mechanism of Longitudinal Surface Cracks in CC Slabs. *Tetsu-to-Hagané*. 1982, Vol. 82.
- [5] EMI, T.: Surface Defects on Continuously Cast Strands. Pittsburgh : The AISE Steel Foundation, 2003.

VYHODNOTENIE VZORIEK Z TiNb OCELE PO PLASTOMETRICKEJ SKÚŠKE KRUTOM ZA TEPLA

EVALUATION OF SAMPLES OF TiNb IF STEEL AFTER PLASTOMETER TORSION TEST

Mária Fedorová - Margita Longauerová – Aleš Bořuta
TU HF Katedra Náuky o materiáloch, Park Komenského 11, Košice

ABSTRACT

The main aim of this paper is to evaluate the hot ductility loss in TiNb IF steel using plastometer torsion test. Embrittlement of this steel was identified at temperature 700°C and 1100°C, which was result of cracks initiation and also were observed particles probably on Ti base.

ÚVOD

Vývoj plynulého odlievania smeruje predovšetkým k zvyšovaniu rýchlosti odlievania a znižovaniu hrúbky brám, čo vedie k zvýšeniu pravdepodobnosti vzniku trhlín na brámach. Z toho hľadiska je dôležité skúmať a kvantifikovať vysokoteplotné vlastnosti ocelí, za pomoci ktorých je možné lepšie objasniť podmienky a príčiny vzniku týchto defektov. Vysokoteplotné vlastnosti ocele sa skúšajú na rôznych zariadeniach a pri odlišných experimentálnych podmienkach. Vhodnými metódami sú vysokoteplotná ťahová skúška, plastometrická skúška krutom za tepla alebo ich kombinácia. [1]

Cieľom príspevku je analyzovať minimum plasticity v oblasti stabilného austenitu a sledovať mikroštruktúru lomových čiar vzoriek z IF TiNb ocele získaných plastometrickou krutovou skúškou za tepla.

MATERIÁL A EXPERIMENTÁLNE METODIKY

Ako experimentálny materiál sa použili vzorky z výrezov brámy TiNb IF ocele, ktorá bola odliata na zariadení pre plynulé odlievanie so zakriveným kryštalizátorom. Chemické zloženie je uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Chemické zloženie analyzovanej ocele

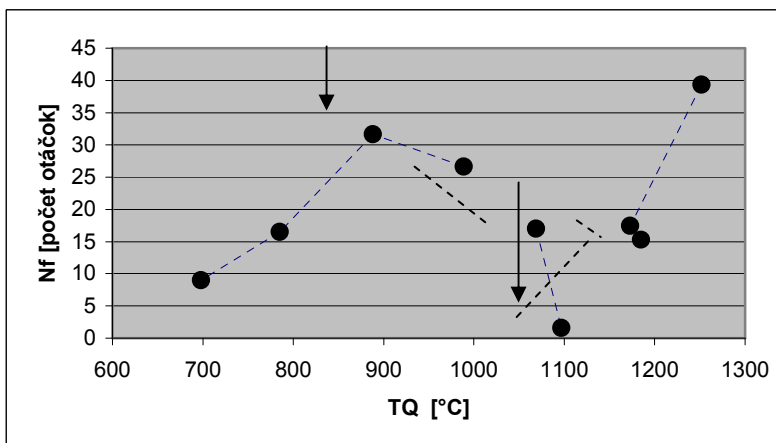
Chemické zloženie [hm. %]								
C	Mn	Si	P	S	Al	Mo	Ti	V
0,0039	0,42	0,007	0,071	0,006	0,038	0,002	0,034	0,001
B	Ca	Cu	Ni	As	Sn	Sb	Nb	Zn
0,0005	0,0002	0,02	0,011	0,003	0,003	0,002	0,044	0,001

Vysokoteplotné skúšky sa realizovali na krutovom plastometri SETARAM vo Výskumnom ústave, a.s. Vítkovice, Ostrava. Podmienky základného programu skúšky v teplotnom intervale 698 – 1252°C boli nasledovné: rozpúšťacie žiňanie pri 1375°C/0,75°, výdrž na teplote deformácie 1', rýchlosť ochladzovania z rozpúšťacieho žiňania na teplotu deformácie $v_2 = 4^\circ\text{C/s}$, deformčná rýchlosť $4 - 8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Ohrev, ochladenie a následná deformácia sa vykonali v ochrannnej argónovej atmosfére. Plasticita sa hodnotila počtom otáčok do porušenia N_f . Pre experimenty sa použili vzorky o polomere 6 mm, $l_0 = 50$ mm, ktoré boli vyrezané z povrchu bramy s malým polomerom r v smere vyťahovania bramy. Driek skúšobných tyčí odpovedal hĺbke 17 mm pod povrchom bramy (vzorky č. C11 – C17), resp. hĺbke 40 mm (vzorky č. D21 a D23).

Vzorky boli študované pomocou makroskopu WILD M3Z LEICA a svetelného mikroskopu OLYMPUS VANOX-T na porušených vzorkách v ich osovom reze. Lomy pred metalografickou analýzou sa poniklovali pre zabránenie zaoblenia lomových čiar počas prípravy výbrusu.

ZÍSKANÉ VÝSLEDKY A ICH DISKUSIA

Vysokoteplotná plasticita sa hodnotila počtom otáčok N_f do lomu. Obr. 1 znázorňuje teplotnú závislosť počtu otáčok do porušenia N_f získaných po krutovej skúške za tepla. Potvrdilo sa kritické zníženie plasticity pri 698°C, a to v oblasti fázovej premeny $\gamma \rightarrow \alpha$ a pri 1100°C, ktoré odpovedá skrehnutiu v oblasti stabilného austenitu.



Obr. 1 Teplotná závislosť plasticity za tepla pri krutovej skúške

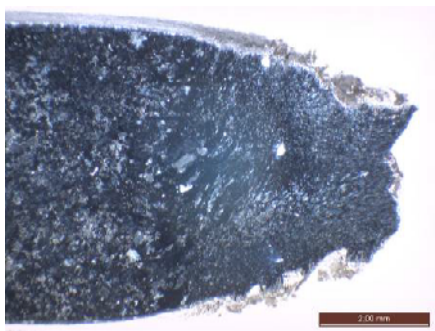
Výrazný pokles plasticity v oblasti stabilného austenitu nastáva teda pre analyzovanú TiNb IF ocel' pri teplote 1100°C, kde počet otáčok do porušenia vzorky N_f je najnižší, a to 1,94 (obr.1). V tejto teplotnej oblasti sa krehkosť pripisuje predovšetkým precipitácii jemných sírníkov, oxidov, častíc na báze mikrolegúr a tiež segregácii prímiesí na hranice austenitických zŕn [1]. Ide o precipitáciu jemných častíc sulfidov MnS, (FeMn)S na hraniciach austenitických zŕn, prípadne v kombinácii so segregáciou S na tieto hranice, resp. rozhrania precipitát - matrica

alebo na rozhranie s mikrodefektami v oceli. Uvedené častice alebo atómy prímiesi potom môžu pôsobiť ako nukleačné miesta pre vznik dutín a v prípade ich veľkého počtu sa urýchľuje ich koalesencia, ktorej výsledkom môže byť finálne skrehnutie. Makroskopicky a mikroskopicky sa analyzovali vzorky č. D21 s najmenším počtom otáčok 1,94 a vzorka č. C13 s počtom otáčok 31,65. Sú to vzorky vyznačené na obr. 1 šípkou.

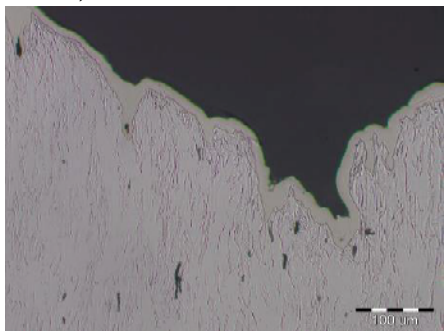
Povrch vzorky č. C13 deformovanej pri 888°C s vysokou hodnotou N_f bol po krutovej skúške značne deformovaný a tiež sú viditeľné trhliny na drieku skúšobnej vzorky v smere deformácie (obr. 2). Makroštruktúra v osi vzorky je dokumentovaná na obr.3.



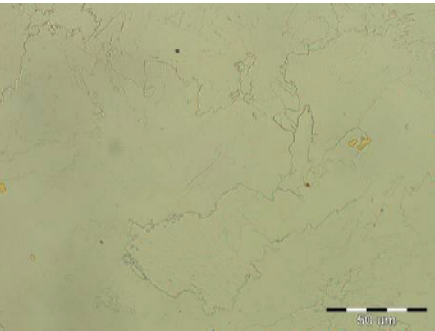
Obr. 2 Detail driekovej časti vz. č. C13 6,3 x



Obr. 3 Makroštruktúra v osi vzorky č. C13



Obr. 4 Mikroštruktúra lomu vz. č. C13



Obr. 5 Častice v strede vzorky č. C13

Na lomovej ploche sú viditeľné miesta, kde prebiehalo porušenie materiálu krutom. Výsledný lomový povrch sa získal dolomením vzorky ťahovou skúškou pri teplote 20°C. Obr. 4 dokumentuje mikroštruktúru v oblasti lomovej čiary, ktorá je feritická s výskytom trhlín a dutín, ktoré sú orientované v smere deformácie. V mikroštruktúre boli prítomné aj jemné častice oranžovej farby (obr. 5). Podľa morfológie to môže byť $TiCN$. Tieto častice môžu byť miestami nukleácie mikroductín a ich následnou koalescenciou potom nastáva interkryštalické porušenie. Minimálnu hodnotu plasticity v oblasti stabilného austenitu pri teplote deformácie 1100°C reprezentuje vzorka č. D21. Na povrchu je vidieť minimálnu deformáciu vzorky (obr.

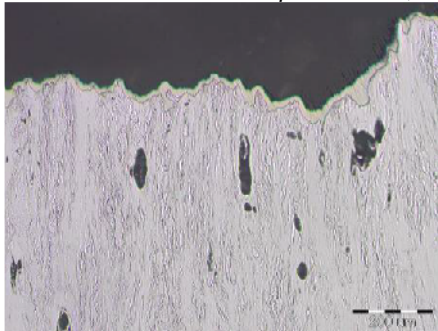
6). Makroštruktúru vzorky znázorňuje obr. 7. Feritickú mikroštruktúru v oblasti lomu orientovanú v smere deformácie dokumentuje obr. 8. V porovnaní so vzorkou č. C13 je v tejto vzorke vyšší podiel malých trhlín a dutín. V mikroštruktúre sa tiež pozorovali oranžové častice pravdepodobne na báze Ti (obr. 9), ale oveľa jemnejšie v porovnaní so vz. č. C13. Častice sa obvykle nachádzajú v dutinách.



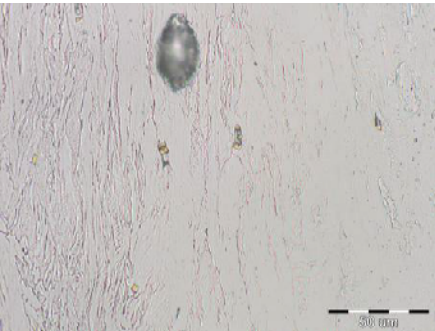
Obr. 6 Vzhľad vz. č. D21 po skúške 6,3x



Obr. 7 Makroštruktúra vz. č. D21



Obr. 8 Mikroštruktúry s dutinami vz. č. D21



Obr. 9 Častice pod lomom vz. č. D21

ZÁVER

Vyhodnotením výsledkov vysokoteplotnej plastometrickej krutovej skúšky v teplotnom intervale 698 – 1252 °C sa zistil pokles plasticity pri teplote 698°C v oblasti fázovej premeny $\gamma \rightarrow \alpha$ a pri teplote 1100°C v oblasti stabilného austenitu. Mikroštruktúra potvrdila zvýšený výskyt dutín a trhlín vo vzorke s najnižším počtom otáčok v porovnaní so vzorkou č. C13 (31,65 otáčok). V dôsledku výskytu častíc došlo ku zníženej plasticite pri teplote 1100°C, ktoré pôsobili ako zárodky pre vznik dutín a ich následnou koalescenciou došlo ku lomu. Sú potrebné ešte ďalšie analýzy na potvrdenie aj jemnejších častíc, a to použitím uhlíkových extrakčných replík na TEM, ktoré sa v blízkej budúcnosti zrealizujú.

Podakovanie:

Práca vznikla na základe podpory Vedeckej grantovej agentúry SR VEGA č. 1/0387/11.

LITERATÚRA

[1] Suzuki, H.G. et al.. Trans. ISIJ, Vol.22, 1982,48

STANOVENIE ROZDIELOV V MECHANICKÝCH VLASTNOSTIACH NANOINDENTAČNOU METÓDOU MEDZI JEDNOTLIVÝMI ZRNOVÝMI ORIENTÁCIAMI V ELEKTROTECHNICKÝCH OCELIACH

TO DETERMINE THE DIFFERENCES IN MECHANICAL PROPERTIES BY NANOINDENTATION TECHNIQUE BETWEEN THE GRAIN ORIENTATION OF ELECTROTECHNICAL STEELS

*Petra Gavendová, Mária Molnárová, Ivan Petryshynets, Vladimír Stoyka
Slovenská akadémia vied, Ústav materiálového výskumu, Watsonova 47,
040 01 Košice*

ABSTRACT

The main aim of this paper is to determine the difference in mechanical properties between the grains possessing three predefined orientations (with (100); (110) and (111) planes perpendicular to the loading) by the nanoindentation method. By means of spherical indentation technique was measured a significant differences in deformation behavior between grain orientations in polycrystalline material, which is more difficult to determine by another method (such as microhardness test or uniaxial tensile test).

ÚVOD

Neorientované elektrotechnické ocele sa vyznačujú približne rovnakými magnetickými vlastnosťami vo všetkých smeroch roviny plechu. Z tohto dôvodu je optimálne ak smerová izotrópia magnetických vlastností v neorientovaných elektrooceliach je zabezpečená kubickou textúrnou zložkou $\{100\} <0vw>$. Zlepšenie magnetických vlastností často spôsobuje zhoršenie mechanických vlastností. Zlepšenie magnetických vlastností v elektrooceliach zahŕňa optimalizáciu viacerých dôležitých fyzikálno-metalurgických charakteristík ako sú veľkosť zrna, kryštalografická textúra, stavba hraníc zŕn a sekundárne inklúzie[1]. Nanoindentačná metóda je jednou z najpoužívanejších metód merania mechanických vlastností materiálov, najmä tvrdosti „H“, ktorá charakterizuje mieru odolnosti voči plastickej deformácii [2]. Podľa metódy Olivera a Pharra je tvrdosť definovaná ako:

$$H = F_{\max} / A_c \quad (1)$$

kde $F_{\max}$ je maximálna indentačná zaťažujúca sila a A_c je projekčná kontaktná plocha [3]. Koncept vzťahujúci parametre nanoindentačnej skúšky sférickým indentorom k skutočným napäťovo-deformačným krivkám bol predstavený v roku 1951 Taborom. Tabor prezentoval významnú koreláciu medzi plasticou deformáciou a priemerom vtlačku po odľahčení, pričom hodnota odpovedajúceho skutočného napätia je stanovená ako jedna tretina hlavného kontaktného tlaku pod

indentorom pre plne plastické vŕačky. Táto metodika bola neskôr rozpracovaná ďalšími autormi, pričom stále vychádzala z Taborovho vzťahu pre plastickú deformáciu ε :

$$\varepsilon = 0.2 a / R \quad (2)$$

kde a je kontaktný polomer a R je polomer indentora. Skutočné napätie σ_t sa koreluje so stredným kontaktným tlakom P_m , ktorý je daný vzťahom medzi aplikovanou silou F a projekčnou kontaktnou plochou A_c ($P_m = H$). Pre skutočné napätie teda platí vzťah:

$$\sigma = P_m / \psi \quad (3)$$

kde ψ je constrain faktor a jeho hodnota je 3 [4].

Predmetom príspevku bolo pomocou nanoindentačnej metódy stanoviť rozdiely v mechanických vlastnostiach v rámci jednotlivých zrnových orientácií na vzorke F1 z neorientovanej elektrotechnickej ocele.

EXPERIMENTÁLNY MATERIÁL A METÓDY

Ako experimentálny materiál bola použitá vzorka zo zrnovo neorientovanej elektroocce (F1) po studenom valcovaní so 74% deformáciou. Vzorka bola následne žihaná v laboratórnych podmienkach pri teplote 800°C po dobu 10 minút vo vodíkovej atmosfére. Chemické zloženie tejto ocele je uvedené v tabuľke 1.

Tab. 1 Chemické zloženie ocele F1(wt %)

Materiál	C [%]	Mn [%]	Si [%]	P [%]	S [%]	Al [%]	N [%]
F1	0,006	0,24	1	0,07	0,009	0,013	0,011

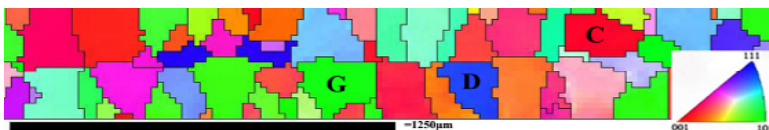
Nanoindentačný test bol na vzorke F1 realizovaný po hrúbke plechu v rámci jednotlivých zrnových orientácií – Gossova (011), deformačná (111) a kubická (001) pomocou prístroja „*Universal Nanomechanical Tester*“. Meranie pozostávalo z testu nanotvrdosti HV a zo stanovenia deformačných kriviek ($\sigma - \varepsilon$). Stanovenie nanotvrdosti bolo prevedené pomocou CSM (Continuous Stiffness Measurement) metódy využitím Berkovichovho hrotu s maximálnym zaťažením 100 mN. Bolo prevedených niekoľko ľubovoľných vpichov v rámci jednotlivých zrnových orientácií. Stanovenie $\sigma - \varepsilon$ kriviek bolo pomocou CSM metódy využitím sférického indentora o polomere 50 μm s maximálnym zaťažením 600 mN, meranie bolo zvolené do matice 3x3 v rámci jednotlivých zrnových orientácií.

VÝSLEDKY MERANIA A DISKUSIA

Na obr.1 je zobrazená mikroštruktúra pozorovanej vzorky ocele F1 po tepelnom spracovaní v laboratórnych podmienkach, žihanej pri 950°C / 5min. Ako si môžeme všimnúť materiál je charakteristický kolumnárnou mikroštruktúrou s priemernou veľkosťou zŕn cca 200 μm . Pomocou EBSD (Electron backscatter diffraction) analýzy bola vytvorená IPF (Inverse pole figure) mapa (obr.2), na základe ktorej sa identifikovali jednotlivé zrnové orientácie v materiáli.

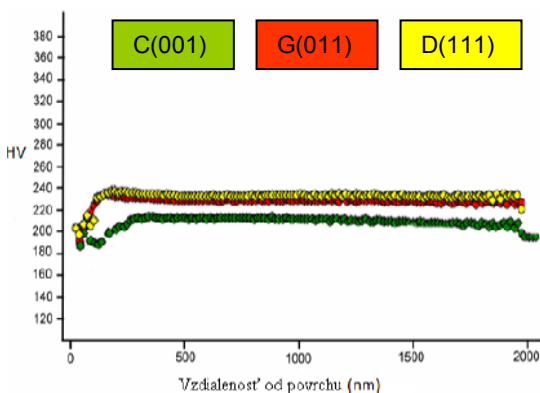


Obr.1 Kolumnárna mikroštruktúra ocele F1



Obr.2 IPF mapa pozorovanej ocele F1 s kolumnárnou mikroštruktúrou

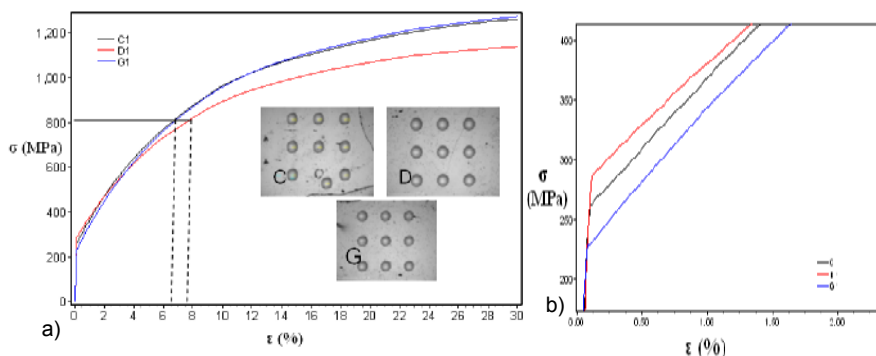
Z každej orientácie bolo vybrané jedno zrnó – Gossova (G), deformačná (D), kubická (C), v rámci ktorých boli prevedené nanoindentačné merania. Výsledky merania tvrdosti sú zobrazené na obr.3.



Obr.3 Závislosť tvrdosti HV od vzdialenosti od povrchu

Ako je vidieť z obr.3 najnižšie hodnoty tvrdosti boli namerané v zrnách s kubickou (011) orientáciou a naopak najvyššie hodnoty tvrdosti boli pozorované v zrnách s deformačnou (111) orientáciou. Deformačné krivky ($\sigma - \epsilon$) boli stanovené pre každú vybranú zrnovú orientáciu (D, C, G). Boli vyhodnotené priemerné deformačné krivky a len tie boli ďalej analyzované (obr.4a, b). Ako si môžeme všimnúť z obrázkov medzi jednotlivými zrnovými orientáciami je značný rozdiel. V oblasti počiatku plastickej deformácie (do cca 4%) má najvyšší deformačný odpor zrnó s rovinou (111). V oblasti stupňa deformácie nad 4% dochádza k zmene priebehov deformačného spevnenia. Deformačný odpor v zrne s rovinou (111) je výrazne nižší v porovnaní s rovinami (001), (011), t.j. pri deformácii polykrystalického materiálu deformácia nie je homogénna a vzhľadom ku kryštalografickej orientácii a spôsobu deformácie dosiahne rôznu intenzitu

deformačného spevnenia v jednotlivých zrnách.



Obr. 4a,b Závislosť ($\sigma - \varepsilon$) pre jednotlivé zrnové orientácie, b) časť obr. 4a

ZÁVER

Na základe rozdielu v deformačných krivkách možno konštatovať, že jednotlivé zrnové orientácie majú rôznu intenzitu deformácie. Rozdiel v priebehoch týchto kriviek pre jednotlivé kryštalografické orientácie nám umožňuje optimalizovať hodnoty intenzity deformácie s cieľom vytvoriť taký stav deformovaného materiálu, aby sme využili deformačnú energiu kumulovanú v jednotlivých zrnách na vypestovanie mikroštruktúry s kubickou (001) resp. Gossovou (011) kryštalografickou orientáciou na úkor zŕn s deformačnou (111) orientáciou.

Pod'akovanie:

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: „Nové materiály a technológie pre energetiku“, ITMS 26220220061, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

LITERATÚRA

- [1] CARDOSO R., BRANDAO L., CUNHA M.: Influence of Grain Size and Additions of Al and Mn on the Magnetic Properties of Non-Oriented Electrical steel. In Materials research, vol.11, no.1, 2008, p. 51-55
- [2] CHOI M.J., KANG I., KIM K.H., KWON D.: Application of Instrumented Indentation Technique to evaluate residual stress and stress directionality. In Key Engineering Materials, Vols. 385-387, 2008, p.889-892
- [3] OLIVER W.C., PHARR G.M.: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. In Journal of Materials Research, 7, 1992, p.1564-1583
- [4] LISICKÝ P.: Hodnotenie ťahových vlastností ocelí použitím indentačnej skúšky. In Křehký lom, Brno, 2007, p.111-114

KINETIKA RASTU ZŔN V NEORIENTOVANÝCH OCELIACH POD VPLYVOM GRADIENTNÝCH DEFORMÁCIÍ

GRAIN GROWTH KINETIC IN NON – ORIENTED STEELS UNDER GRADIENT DEFORMATION

*Petra Gavendová, Ivan Petryshynets, Mária Molnárová, Vladimír Stoyka
Ústav materiálového výskumu Slovenskej akadémie Vied
Watsonova 47, 04 001 Košice*

ABSTRACT

The present work is aimed to investigate the kinetic of grain boundary migration induced by gradient of applied deformation in non – oriented electro-technical steels. Dynamic grain growth was investigated by deformation gradient which was carried out on one steel. The obtained experimental results were realized to deeper understanding of grain growth phenomena in the non oriented electrical steels. The mentioned type of deformation gradient was changed in a stepwise mode along the investigated samples sheet. This work is an investigation of the influence of stepwise gradient deformation on grain growth taking place exclusively in one sample.

INTRODUCTION

The non-oriented (NO) steels are mainly used as core materials for rotating equipments [1]. The properties of these kinds of steels, from a technological point of view, are controlled by the microstructure and substructure states i.e. grain size, grain morphology, density of crystallographic defect, preferable crystallographic orientation, chemical composition of the solid solution and presence of secondary phase particle [2]. Often, the design procedure uses a simulation process to assist in understanding of the phenomena taking place during processing of the non-oriented steels. An important feature of these kinds of soft magnetic materials is the final microstructure and texture [3].

Grain growth kinetic significantly affects the evolution of the final texture and consequently the final magnetic properties. To obtain the appropriate magnetic properties, NO steels are subjected to various thermo-mechanical treatments. The grain size of processed NO steels is very dependent on stored energy in the grains, released at elevated deformation. The main difficulty is the control of final grain size and texture state as a result of production process and is particular important in NO electrical steels [4].

The influence of mechanical deformation on the grain growth was investigated in this work. The stored energy of the grains depends on introduced deformation. It is well know, that stored deformation energy accumulated in the material depends on dislocation density, chemical potential and the dislocation Burgers vector. Deformation in combination with the temperature annealing plays an important role in study of grain boundary motion mechanism [5]. The gradient deformation was applied to investigate the grain growth kinetic within the limits of one sample.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

The experimental material (FS) was fully-processed NO electrical steel with a final microstructure. As it was already mentioned gradient deformation was used. The stepwise deformation was carried out on the investigated samples. The deformation was performed by the specially prepared form which is shown in Fig.1. The first step deformation changes represent local deformation gradient in 6% and the second one in 4%. The chemical conception of the experimental material is

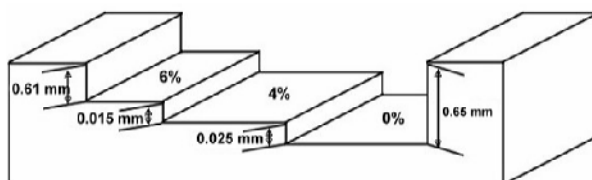


Fig.1 Prepared forms for deformation gradient.

presented

in Table 1. The thickness of the investigated steel is $d = 0.5\text{ mm}$. The deformed material was subjected to laboratory annealing at the temperature 900°C for 20, 40, 60, 120, 180 and 240 seconds. The annealing atmosphere was pure argon (d.p. $\sim -23^{\circ}\text{C}$).

Tab. 1 Chemical composition of the investigated steel (in wt. %)

Mat. des.	C	Mn	Si	P	S	Al	N
FS	0.0045	0.275	2.43	0.012	0.004	0.37	0.005

The heat treatment was realized by furnace "Nabertherm" with an electronic control system C19/S19. The microstructure of the investigated specimens was examined in plane parallel to the sheet surface and in the plane of normal direction using optical microscope. The humidity of the annealing atmospheres was measured by "Optidew" system with "High Performance Optical Dew-Point Transmitter" from "Michel Instruments".

RESULTS AND DISCUSSION

The microstructure of metals is often critical to their behavior in some application. It is necessary to be able to characterize microstructural parameters for predicting materials behavior. Grain size of the materials is an important engineering parameter which influences the materials properties such as induction, magnetic saturation coercive force, yield strength etc.

In order to prediction of grain growth, it is necessary to investigate dependence of grain growth on applied deformation, heat treatment, chemical composition and annealing atmosphere. In this part of this work an investigation of grain boundary motion in dependence of applied gradient deformation and annealing time is

described.

Fig 2 represent investigation of kinetic of grain growth in samples of FS steels which were after application of stepwise deformation gradient. These samples were annealed at $T = 900^{\circ}\text{C}$ for different times. As one can see, the microstructure progress indicated in this figure took place on the threshold of the deformation intensity changes from $\varepsilon \sim 0\%$ to $\varepsilon \sim 4\%$.

Sample presented in Fig. 2a was annealed for 20 seconds. Mean grain size of the microstructure presented in the figure is in the range of $\sim 30 - 40 \mu\text{m}$. The next Figs. 2b, c, d, e and f present samples annealed for 40, 60, 120, 180 and 240 seconds respectively. As one can see the microstructure progress in the investigated steel is a direct function of the annealing time. Pronounced microstructure changes become visible after annealing the sample for 2 min, see Fig. 2d. As one can see, the increase of the annealing time leads to increasing of

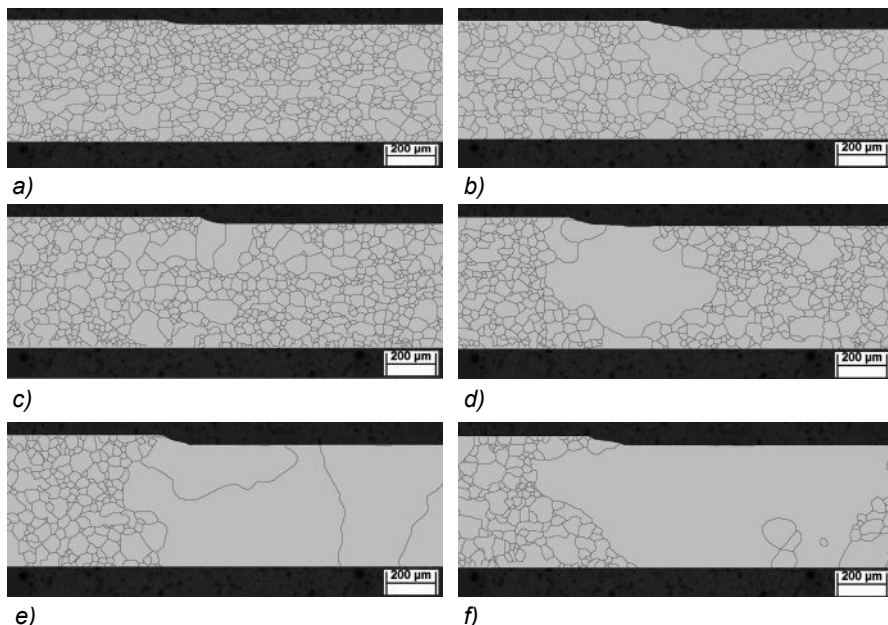


Fig. 2 Kinetics of grain growth of investigated steels FS with stepwise deformation gradient at $T=900^{\circ}\text{C}$ for: a) $t_1=20\text{s}$, b) $t_2=40\text{s}$, c) $t_3=60\text{s}$, d) $t_4=120\text{s}$, e) $t_5=180\text{s}$, f) $t_6=240\text{s}$

the size of the growing grains in the deformed part of the sample, see right side of the Figs. 2e and f. Fig. 2f represents the microstructure obtained after annealing the investigated sample for 4 min. It is clearly visible that the fraction of the fine grains has the lowest value among the presented ones in Fig.2. Moreover, the analysis of the microstructure presented in Figs. 2d-f shows the fact that the grain growth is directed along the line of the deformation gradient increase. This fact is could be clearly followed from the microstructures presented in Fig. 2 obtained after gradual increase of the annealing time. Hence, concluding the about mentioned facts one

can suggest that grain growth activated by the heat treatment is directed along increasing deformation intensity.

CONCLUSION

The kinetic grain boundary migration induced by deformation gradient in NO steel was investigated. The mentioned describe gradient deformation was realized in a stepwise form along the investigated steel sheet sample.

Summarizing the obtained results in the present work one can conclude: The described application of deformation gradient enables to investigate the dynamic of grain growth in dependence of deformation intensity within one sample.

The final microstructure is depended on applied intensity of deformation. Abnormal grain growth takes place in the deformed area of the investigated samples. This kind of grain growth proceeded along the decreasing of deformation gradient direction. The primary recrystallized microstructure was observed in the samples at the area with absence of deformation.

ACKNOWLEDGEMENT

This publication is the result of the Project implementation: Research centre for efficient integration of the renewable energy sources, ITMS: 26220220064 supported by the Research & Development Operational Programme funded by the ERDF.

REFERENCES

- [1] CASTRO S.F., GALLEGO J., LANDGRAF F.J.G., KESTENBACH H.J.: Orientation dependence of stored energy of cold work in semi-processed electrical steels after temper rolling. In Materials Science and engineering A 427, 2006, p. 301-305
- [2] DŽUBINSKY M., SIDOR J., KOVÁČ F.: Kinetics of columnar abnormal grain growth in low-Si non-oriented electrical steel. In Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties 385, No. 3, 2004, p.481-491
- [3] KOVÁČ F., DŽUBINSKÝ M., SIDOR J.: Columnar grain growth in non-oriented electrical steels. In Journal of magnetism and magnetic materials, vol.269, No.3, 2004, p. 333-340
- [4] GOTTSTEIN G., SHVINDLERMAN L.S.: In Grain boundary migration in metals, CRC Press LLC Florida, 1999, p. 385
- [5] RIOS R.R., GLICKSMAN M.E.: Topological and metrical analysis of normal grain grown in three dimensions. In Acta Materialia 55, 2007, p. 1565-1571

SCHOPNOST VYSOKOPEVNÝCH OCEĽOVÝCH PLECHOV POHLCOVAŤ ENERGIU PRI NÁRAZE

ENERGY ABSORPTION OF HIGH STRENGTH STEEL SHEETS UNDER CRASH

Stanislava Hlebová¹, Ladislav Pešek²

¹*Department of Material Science, Faculty of mechanical engineering,
Technical University of Liberec, Studentská 2, 461 17 Liberec 1, Czech
Republic*

²*Department of Materials Science, Faculty of Metallurgy, Technical
University of Košice, Park Komenského 11, 043 85 Košice, Slovakia*

ABSTRACT

The increasing of requirements to crashworthiness passenger safety, environmental protection, reducing of emission and weight of automobile forces automotive companies to develop new materials and new construction design. High strength steels will be therefore used more and more in the car design. The article analyses commonly used materials in the automotive industry and their energy absorption ability in a car structure. The quantity of absorbed energy depends on strength, sheet thickness, strain rate, area of deformation, profile section, temperature. The most frequently used experimental tests are 3-point bending test and axial crash test.

INTRODUCTION

Crumple zone characterize the area most frequently exposed to deformation by the crash. In these area the high strength steels ($R_e > 1000$ MPa) are applied. Currently the most attention in material research is paid to AHSS, EHSS and UHSS (A-advanced, E-extra, U-ultra High Strength Steel). The AHSS group includes the dual phase (DP), complex phase (CP), and steel with transformation-induced plasticity (TRIP); the EHSS-AHSS category includes M-TRIP, SB-TRIP progressive steels and ULTRA-AHSS category includes TWIP, SBIP (shear band induced plasticity) a MBIP (micro band induced plasticity). [1]

CRASHWORTHINESS AND ENERGY ABSORPTION

Absorption of energy is one of the most important parameters of the automotive sheet steels. Crashworthiness is defined as the ability of a component to withstand loads up to a certain level and to minimize the damage caused in those cases involving excessive dynamic loads [2]. An efficient crashworthy design system shall be able to: (i) dissipate the kinetic energy of the impact in a controlled manner, (ii) retain a survival space for the occupants, and (iii) minimize the forces and accelerations experienced by the occupants [3]. One of the important parameter in the study of crashworthiness is the specific energy absorption (SEA), i.e. the energy absorbed per unit weight of the energy absorber which is strongly influenced by both the cross sectional geometry of the energy absorber and its

material. [4] Crash energy depends also on the intensity and direction of crash. Front and rear parts of the car are suitable to absorption of energy because of sufficient length of the deformation zone. Side structure allows minimum energy absorption because of small deformation zone. [5]

The front of automobile is constructed to distribution energy to several directions. Important parts in terms of front crash are front bumper and deformation elements - crash box and longerons, Fig 1 a) b).

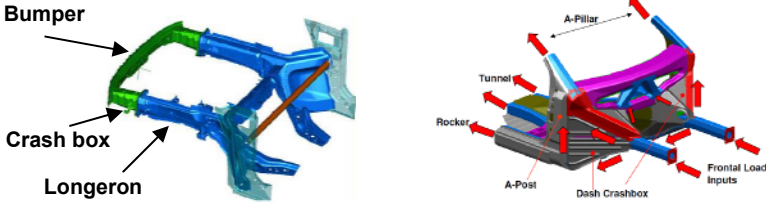


Fig. 1 Front of crumple zone

a) bumper and crash box [6]

b) distribution of energy by the crash [7]

Distribution of energy by the crash Euro NCAP/front crash (50 km/h):

Bumper = 7,9 %

Crash box = 6,5 %

Longitudinal longerons = 18 % - the most absorbing part of automobile

Subframe = 15,1 %

Pyramids = 15,8 %

Barrier into the car will crash = 36,7 % [8]

Scheme of the tests used for testing the energy absorption and output in the form of graphs are shown in figure 2, 3, 4, 5.

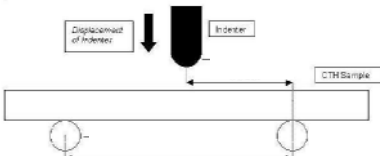


Fig. 2 Schema of 3 point bending test (3PB)

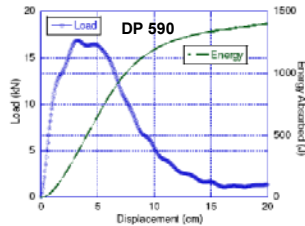


Fig. 3 Load- and absorbed energy-displacement diagram, 3PB test [4]

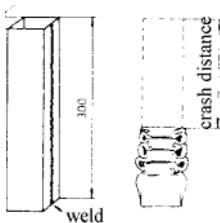


Fig. 4 Test specimen before and

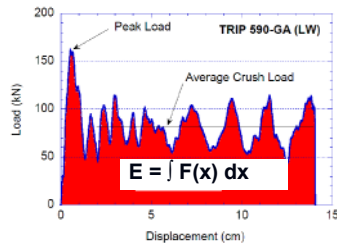


Fig. 5 Load-displacement diagram, 188

Strength of material, sheet thickness, crash distance are important parameters that affect the energy distribution in the deformation zone. From the research of published works and experiments [4,7,8-13,16] we can extract the relationships between the absorbed energy and the tensile strength R_m , yield strength R_e and sheet thickness, respectively:

$$E = 7,13 R_e \cdot 0.571 \cdot t^{1.882} \quad [\text{J}] \quad \text{for 3PB test} \quad (1)$$

$$E = 0,158 R_m \cdot 0.506 \cdot t^{1.498} \quad [\text{kJ}] \quad \text{for axial test} \quad (2)$$

Absorbed energy increases about 3 times when the thickness increases 2 times, see fig. 6. Figure 7 shows relation between mean plastic strength R_{em} and absorbed energy and compares both of test, 3PB and axial test. The absorbed energy for simple profile of real size for axial test is 4 times higher than that for the 3PB test by the same sheet thickness.

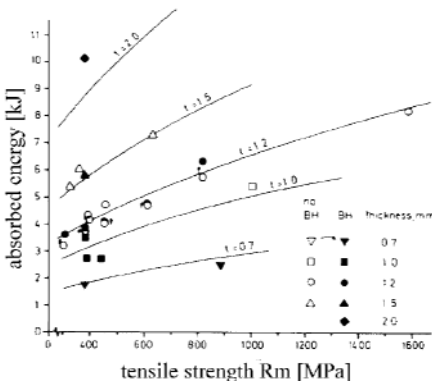


Fig. 6 Relation between R_m and absorbed E considering to thickness – axial test [9]

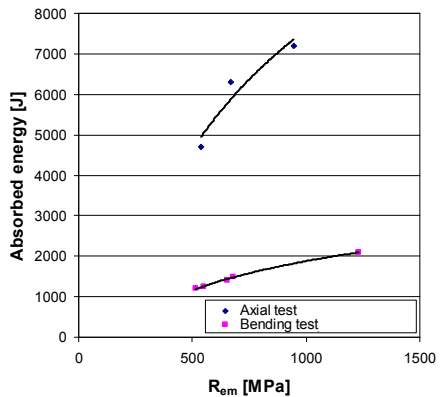


Fig. 7 Relation between R_{em} and absorbed energy

$$R_{em} = (R_e + R_m) / 2 \quad (3)$$

R_{em} - mean plastic strength [MPa]

Tab. 1 gives the information about the change of absorbed energy when selected parameters, R_m , t , x_c will increase 2 times.

Tab. 1 Increase of energy (E) when selected parameter increases twice

parameter	2× increase ==>	Strength R_m [MPa]	Thickness t [mm]	Crash distance x_c [mm]
change of E	3PB	1,5×	4×	2× *
	Axial test	1,5×	3×	2×

* exponential relationship, for the most of range the increase is twice.

CONCLUSIONS

Energy absorption increases with increasing the mean plastic strength for high strength steels up to 1250 MPa. Axial loading absorbs 4 times more energy to comparing with bending loading. The effect of thickness on the absorbed energy is greater in the case of bending loading. The crash distance in both axial and bending test is about 100 mm. The absorbed energy depends approximately linearly on the crash distance; in case of bending, the relationship becomes regressive for larger crash distances, because of exponential dependence. Absorbed energy increases 1.5x when strength is increasing 2 times for both of cases. For the comparison of real and model profiles, it is important to know the relation between the mechanical properties and selected parameters considering to absorbed energy.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the APVV Project No. APVV-0326-07.

REFERENCES

- [1] KWON, O., et al., Material sci. forum. 2010, 638-642, 136-141
- [2] MAHDI E., et al. 2006, Key Engineering Materials. 2007, Vol. 348-349, 661-664
- [3] Mc GREGOR, L.J., et al., Structural Crashworthiness and Failure, 1993, Elsevier Science Publisher, pp. 385-421.
- [4] LINK, T. M., Jensen C. M.: SAE World Congress, 2009, Detroit, 2009-01-0797
- [5] VLK, F. Karosérie motorových vozidel. Brno: 2000, 243 s.
- [6] QING-FEN, L., et al: Key Engineering Materials. 2010, Vol. 452-453, 169-172
- [7] Dostupné na interente: <http://www.autosteel.org>
- [8] GRIŠKEVICIUS, P. ŽILIUKAS, A.: TRANSPORT. 2003, Vol 18, No 2, 97-101.
- [9] SPERLE, J. O., OLSON K. High Strength and ultra high strength steels for weight reduction in structural and safety related application. Sweden: Steel Sheet Handbook SSAB Tunnplåt
- [10] Dostupné na internete: <<http://legacy.autosteel.org/AM/Template.cfm?Section=Home&TEMPLATE=/CM/ContentDisplay.cfm&CONTENTID=28169>>
- [11] Dostupné na internete <http://www.euro-inox.org/pdf/auto/Nordberg_EN.pdf>
- [12] PORTILLO O., ROMERO L.E.: World Congress on Engineering. 2008, Vol II.
- [13] PEIXINHO, N., JONES, N., PINHO A.: Mater. sci. forum. 2005, 502, 181-188
- [14] DURAES, M., PEIXINHO, N.: Mater. sci. forum. 2008, Vol. 587-588, 941-945
- [15] TAKAHASHI, M., et al.: Material sci. forum. 2007, Vol. 539-543, 4386-4390

HODNOTENIE KINETIKY REKRYŠTALIZÁCIE V HLINÍKOM UPOKOJENÝCH OCELIACH

THE EVALUATION OF RECRYSTALLIZATION KINETICS IN ALUMINIUM KILLED STEELS

Ivana Maková, Štefan Nižník

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra náuky o materiáloch, Park Komenského 11, 042 00, Košice

ABSTRACT

This contribution deals with determination the time - temperature dependence of recrystallization kinetics in Al - killed low carbon steels. Based on theoretical equations and regression analysis of experimental data the influence of precipitation processes on recrystallization kinetics has been verified. Salt bath isothermal annealing has been applied to cold rolled samples after high cold deformation (92 %) at various temperatures (600 - 800 °C). The results of measurements have been plotted in the so called - kinetics curves of recrystallization in different coordinates.

ÚVOD

Žihanie nízkouhlíkových hliníkom upokojených ocelí po predchádzajúcom valcovaní za studena je v súčasnosti predmetom početných výskumov. Pozornosť je sústreďovaná najmä na kinetiku rekryštalizácie, mikroštruktúry a textúry vývoj pri konštantnom alebo meniacom sa chemickom zložení, danej termickej histórii pred spracovaním za studena a rôznych podmienok žihania [1 - 6]. Precipitácia nitridov hliníka (AlN) v hliníkom upokojených oceliach má na priebeh rekryštalizácie veľký vplyv. Preto je nutné precipitáciu vhodne usmerniť a kontrolovať [7,8]. Jednou z možností hodnotenia priebehu rekryštalizácie sú kinetické krivky rekryštalizácie tzv. S - krivky v súradniciach: rekryštalizovaný podiel (X_v) - doba žihania (t , $\log t$), teplota žihania (T) - doba žihania (t , $\log t$), v Avramiho súradniciach: $\ln \{- \ln (1 - X_v)\}$, $\ln t$ získaných z Avramiho rovníc (rovnica 1,2):

$$X_v = 1 - \exp(-B \cdot t^n) \quad B = B_0 \exp(-Q/R \cdot T) \quad (1)$$

$$\ln \{- \ln (1 - X_v)\} = \text{konšt.} - Q/R \cdot T + n \ln t \quad (2)$$

,kde X_v - podiel rekryštalizovaného objemu, B - kinetický koeficient, t - doba žihania, T - teplota rekryštalizácie, Q - aktivačná energia, R - plynová konštanta, na B_0 - konštanty.

MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

Experimentálny program izotermického žihania za studena deformovaných vzoriek plechov z nízkouhlíkovej Al - upokojenej ocele ($\varepsilon = 92\%$) bol realizovaný pri teplotách 600 - 800 °C. Chemické zloženie analyzovanej ocele udáva tab.1.

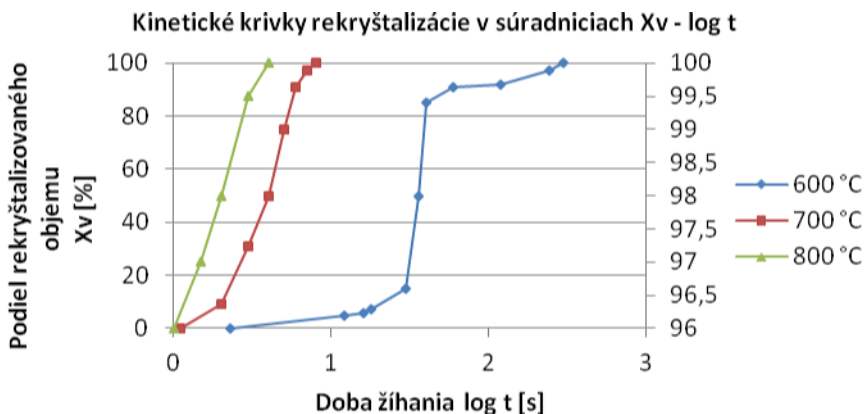
Základné parametre výroby teplého a studeného pásu sú: $T_{\text{DOV}} = 870\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{ZVIN}} = 720\text{ }^{\circ}\text{C}$, hrúbka studeného pásu $0,2\text{ mm}$. Podiel rekryštalizovaného objemu X_v bol stanovený kvantitatívnou metalografiou na vzorkách v pozdĺžnom reze, pomocou sieťovej metódy.

Tab. 5 Chemické zloženie nízkouhlíkovej Al - upokojenej ocele v hm. %

Prvok	C	Mn	Si	P	S	Al	N
Hm. %	0,0250	0,253	0,008	0,008	0,0069	0,043	0,0034

VÝSLEDKY A ICH DISKUSIA

Kinetické krivky izotermického rekryštalizačného žihania pri troch teplotách $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ v súradniciach $X_v - \log t$ vykazovali klasický sigmoidálny charakter (obr.1). Je vidieť, že vyššie teploty žihania ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$) mali viac klasický priebeh, hoci hovoriť o klasike pri pár sekundovej rekryštalizácii je otáznke.

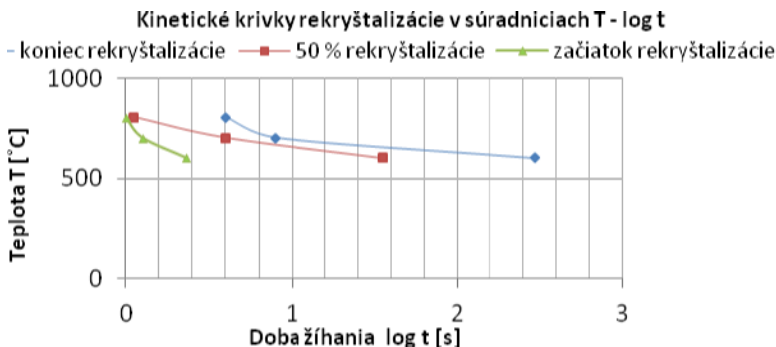


Obr.1 Kinetické krivky rekryštalizácie v súradniciach $X_v - \log t$

Pri najvyššej teplote žihania $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ došlo ku kompletnej rekryštalizácii ($X_v = 100\%$) už po 4 s žihania, zatiaľ čo pri žihaní $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ po 8 s žihania. S - krivka mala veľmi strmý priebeh. Rekryštalizácia pri týchto teplotách bola urýchlená vysokou uloženou energiou po 92 % redukcií za studena. Až pri teplote žihania $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ bolo možné sledovať výrazné rozdiely v kinetike deja. Pri podiele rekryštalizovaného objemu $X_v = 85\%$ bol zrazu proces spomalený, takmer zastavený. Toto zbrzdzenie trvalo takmer 200 s. Vzhľadom na celkový rýchly priebeh všetkých sledovaných dejov bolo 200 s skutočne veľa. Zatiaľ bez subštruktúrnej analýzy možno iba predpokladať nízko teplotnú precipitáciu AlN.

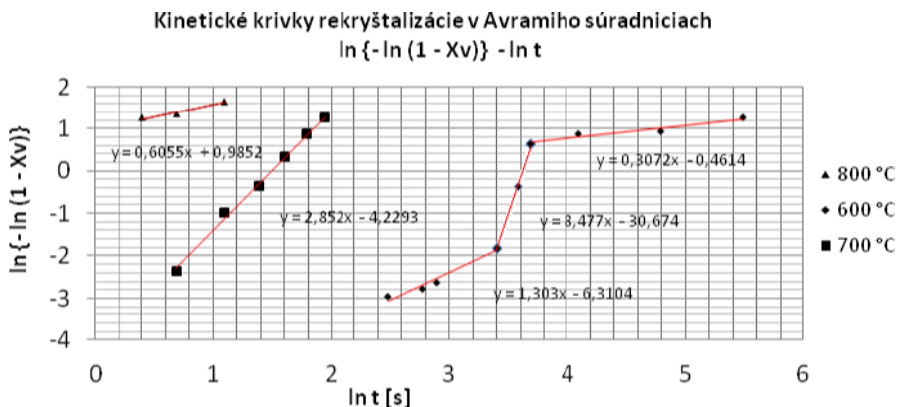
Nie je prekvapujúce, že v súradniciach teplota žihania verus doba žihania ($T - \log t$) sa retardácia rekryštalizácie taktiež výrazne prejavila. Tri krivky predstavovali počiatok rekryštalizácie ($X_v = 0\%$), stred pri $X_v = 50\%$ a ukončenie rekryštalizácie

pri $X_v = 100\%$ (obr.2). Oproti predchádzajúcim výsledkom je zaujímavé, že retardáciu bolo možné postrehnúť aj pri teplote $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Obr.2 Kinetické krivky rekryštalizácie v súradniciach $T - \log t$

Vrcholom analýzy kinetiky rekryštalizácie bolo zapojenie Avramiho rovníc (1,2). V diagrame sú vynesené závislosti rekryštalizovaného podielu X_v v tvare $\ln \{- \ln (1 - X_v)\}$ na dobe žihania $\ln t$. V prípade normálneho priebehu rekryštalizácie má kinetika rekryštalizácie v týchto súradniciach lineárny priebeh s jednou smernicou n . Podľa [9] je hodnota n priamoúmerná objemovému podielu častíc AIN a nepriamoúmerná štvorcu veľkosti častíc. Na obr.3 je vidieť zmeny smernice n iba v prípade žihania pri teplote $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Registrované boli 3 čísla: $n_{\text{začiatku}} = 1,303$, $n_{\text{stred}} = 8,477$, $n_{\text{konca}} = 0,307$. Prvá hodnota vyjadrovala pozvoľný nástup rekryštalizácie, typický pre ocelové plechy. Druhý exponent reprezentoval rýchly proces, ktorý na obr.1 končil pri $X_v = 85\%$. Potom nasledovalo výrazné spomalenie procesu s $n = 0,307$. Tento proces bol pri experimentoch preukázateľne najpomalší. Zaznamenaný exponent n pri $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ bol $2,852$, pri $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ $n = 0,605$. Experimenty preukázali, že v ďalšom je potrebné vyjasniť stav subštruktúry, predovšetkým precipitačné procesy pomocou TEM.



Obr.3 Kinetické krivky rekryštalizácie v súradniciach $\ln \{- \ln (1 - X_v)\} - \ln t$

ZÁVER

V práci bola hodnotená kinetika izotermickej rekryštalizácie vybraných obalových plechov po 92 % redukcii za studena. Z výsledkov vyplývajú nasledovné závery:

- 1) Pri vyšších teplotách žihania 700 °C, 800 °C má rekryštalizácia prudký priebeh a je ukončená v priebehu niekoľkých sekúnd ($t_{700} = 8$ s, $t_{800} = 4$ s)
- 2) Pri teplote žihania 600 °C sa po dosiahnutí rekryštalizovaného podielu $X_v = 85$ % proces výrazne spomalí po dobu 200 s. Rekryštalizácia je ukončená po 300 s žihania.
- 3) Smernica priamky n podľa Avramiho rovnice pri teplote 600 °C má 3 hodnoty (1,303; 8,477; 0,307). Hodnota $n = 0,307$ svedčí o výraznej retardácii rekryštalizácie. Napriek absencii elektrónomikroskopických pozorovaní možno uvedený jav prisúdiť vplyvu precipitácie.

LITERATÚRA

- [1] LLEWELLYN, D.T., HUDD, R.C.: Steels (Metallurgy and Applications), third ed., Reed Educational and Professional Publishing Ltd., Oxford, 2000, ISBN 0 7506 37 57 9
- [2] CARDOZO, J.J., RIVAS, A.L., COLAS, R.: Effect of the Annealing Conditions on the Microstructure and Mechanical Properties of a 0,04 % C Al killed Steel. In: Materials Science Forum, Vols. 539 - 543 (2007), pp.4208 - 4213
- [3] FERRY, M., MULJONO, D., DUNNE, D.P.: Recrystallization Kinetics of Low nad Ultra Low Carbon Steels during High - rate Annealing. In: ISIJ International, Vol. 41 (2001), No.9, pp.1053 - 1060
- [4] HUTCHINSON, B.: Deformation substructures and Recrystallization. In: Materials Science Forum, Vols. 558 - 559 (2007), pp.13 - 22
- [5] JUNTUNEN, P., KARLALAJNEN, P., PELTOLA, A.: Effect of Annealing Conditions on the Texture and Normal Anisotropy of Al - killed Steels in Simulated Batch Annealing. In: Steel Research int., Vol. 75 (2004), No.3, pp. 182 - 189
- [6] MARTÍNEZ - DE - GUERENU, A., ARITZI, F., DÍAZ - FUENTES, M., GUTIÉRREZ, I.: Recovery during annealing in a cold rolled low carbon steel. Part 1: Kinetics and microstructural characterization. In: Acta Materiala, Vol. 52 (2004), pp. 3657 - 3664
- [7] MASSARDIER, V., GUÉTAZ, V., MERLIN, J., SOLER, M.: Kinetic and Microstructural study of a aluminium nitride precipitation in a low carbon aluminium - killed steel. In: Materials Science and Engineering A, Vol. 355 (2007), No.1 - 2, pp.299 - 310
- [8] NIŽNÍK, Š., KOČIOVÁ, D.: Vplyv rýchlosti ohrevu pri anizotermickom žíhaní na kinetiku rekryštalizácie Al upokojenej ocele, In: Hutnícké listy, č.12 (1993), str. 21 - 26
- [9] MEYZAUD, Y., PARNIERE, P.: Etude du recuit des tôles minces d'acier extradoux par résistivité électrique - I. Techniques et phénomènes fondamentaux. Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie, Vol.71 (1974), No. 7 - 8, pp.415 - 422

ZMENA CHARAKTERU EUTEKTIKA ZLIATINY AISi7Mg0,3 SPÔSOBENÁ APLIKÁCIOU TEPELNÉHO SPRACOVANIA A TECHNOLOGIE ECAP

THE CHANGE OF AISi7Mg0.3 ALLOY EUTECTICUM CHARACTER CAUSED BY APLICATION OF HEAT TREATMENT AND ECAP TECHNOLOGY

Miloš Matvija¹, Martin Fujda¹, Tibor Kvačkaj²

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta

¹*Katedra náuky o materiáloch, Park Komenského 11, Košice*

²*Katedra tvárnenia kovov, Vysokoškolská 4, Košice*

ABSTRACT

The effect of heat treatment and ECAP technology (equal channel angular pressing) on character of AISi7Mg0.3 alloy eutectic was investigated. The alloy annealing treatment at temperature 550 °C was followed by alloy quenching and aging at temperature 250 °C. The application of this heat treatment caused modification of alloy primary microstructure. Increasing of eutectic Si-particles average size and decreasing of their number per unit area was a result of the partial spheroidization and coarsening of eutectic Si-particles during applied annealing treatment. ECAP of heat treated alloy state at temperature 25 °C caused fragmentation of eutectic Si-particles and homogenization of their distribution by severe plastic deformation. The average size of eutectic Si-particles was decreasing and their number per unit area was increasing.

ÚVOD

Zlievarenské zliatiny typu Al-Si-Mg sú využívané predovšetkým v automobilovom priemysle z dôvodu ich výborných zlievarenských vlastností, dobrých mechanických vlastností pri zvýšených teplotách, dobrej odolnosti voči korózii a opotrebeniu, nízkej mernej hmotnosti a nízkej teplotnej rozťažnosti. Ich širšie uplatnenie však obmedzuje nízka plasticita a húževnatosť ich odliatkov. Typickým predstaviteľom zliatin tohto typu je komerčná podeutektická zliatina AISi7Mg0,3. Súčasným trendom v oblasti týchto zliatin je hľadanie nových možností ich aplikácie v praxi prostredníctvom zvýšenia ich plasticity zmenou charakteru ich mikroštruktúry, tepelným spracovaním a aplikáciou techník využívajúcich intenzívne plastické deformácie za studena. Medzi najpoužívanejšie patrí technológia pretlačania materiálov uhlovým kanálom rovnakého prierezu – technika ECAP, ktorá využíva intenzívnu plastickú deformáciu jednoduchým šmykom na tvorbu ultra-jemnozrnnej štruktúry spracovaných materiálov so zlepšenými mechanickými vlastnosťami [1]. Cieľom tejto práce je zhodnotiť vplyv aplikácie tepelného spracovania a technológie ECAP na zmenu charakteru eutektika, resp. eutektických častíc kremíka podeutektického siluminu AISi7Mg0,3.

MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

Experimentálnym materiálom bola zlievarenská zliatina AlSi7Mg0,3 , ktorej normované chemické zloženie je v tab. 1. Optimálny charakter liacej štruktúry tohto podeutektického silumínu bol docielený modifikovaním Sr na úroveň 0,01 % a očkovaním zliatinou AlTi5B1 na úroveň 0,15 % Ti. Odliatky analyzovaného silumínu boli odliate technológiou gravitačného liatia do kovových foriem s optimalizovaným chladením. Východzí stav pre analýzu zmien mikroštruktúrnych parametrov predmetnej zliatiny predstavovali vzorky odobraté z odliatkov z horizontálnej roviny vo vzdialenosti ~ 5 mm pod ich povrchom. Dvojstupňové tepelné spracovanie zahŕňalo žihanie vzoriek pri teplote 550°C počas 4 hodín, následné kalenie vzoriek do vody a ich žihanie pri teplote 250°C počas 5 hodín. Technológia ECAP bola realizovaná pri izbovej teplote procesným spôsobom otáčania A (bez rotácie vzorky medzi jednotlivými ECAP prechodmi). Vzorky kruhového prierezu boli 4 krát pretlačené ECAP-zápusťou s uhlom kontaktu kanálov $\Phi = 90^\circ$.

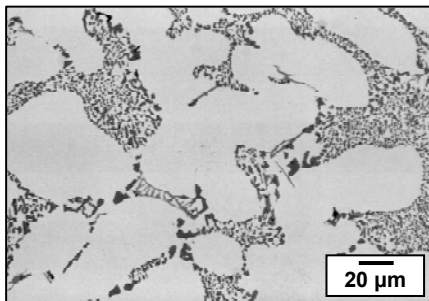
Tab. 1 Normované chemické zloženie zliatiny AlSi7Mg0,3 [hm. %]

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
6,5 – 7,5	max. 0,15	max. 0,03	max. 0,1	0,3 – 0,45	max. 0,07	0,1 – 0,18	bal.

Analýza zmeny charakteru eutektika zliatiny AlSi7Mg0,3 spočívala v hodnotení morfológie eutektických častíc Si, ich priemernej veľkosti a plošnej početnosti štatistickými metalografickými metódami. Realizovala sa prostredníctvom svetelného mikroskopu OLYMPUS Vanox-T AH 2 na metalografických vzorkách pripravených brúsením, leštením (diamantová suspenzia a suspenzia na báze SiO_2) a leptaním (0,5 % HF v H_2O).

ZÍSKANÉ VÝSLEDKY EXPERIMENTOV A ICH DISKUSIA

Mikroštruktúra podeutektického silumínu AlSi7Mg0,3 v liatom stave (obr. 1) je tvorená tuhým roztokom α , eutektikom ($\alpha + \text{Si}$) a časticami intermetalickej fázy π vo forme eutektika ($\pi + \alpha$). V tomto stave sú eutektické častice Si heterogénne distribuované v Al matici, majú tvar čiastočne zoskupených tyčiniek v strede zárodka eutektickej bunky a pomerne hrubých a hranatých nepravidelných častíc v blízkosti vetiev dendritov fázy α .



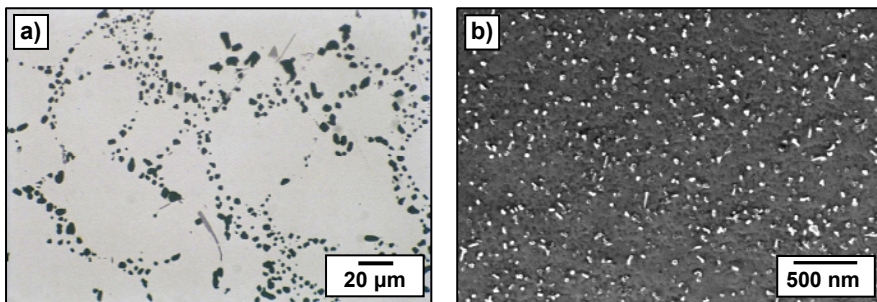
Obr. 1 Mikroštruktúra zliatiny AlSi7Mg0,3 v liatom stave (SM)

Rovnaký charakter liacej štruktúry potvrdzujú aj výsledky prác autorov [2–6].

Použitie kombinované tepelné spracovanie (rozpušťaie žihanie pri 550°C + kalenie + umelé starnutie pri 250°C) analyzovanej zliatiny zabezpečí jej prestarnutý stav a následne zvýši jej plasticitu [6, 7]. Aplikované tepelné spracovanie liateho stavu zliatiny viedlo

k sféroidizácii a výraznej koagulácii eutektických častíc Si a v procese starnutia došlo k rovnomernej precipitácii nekoherentných častíc Mg_2Si a Si z tuhého roztoku

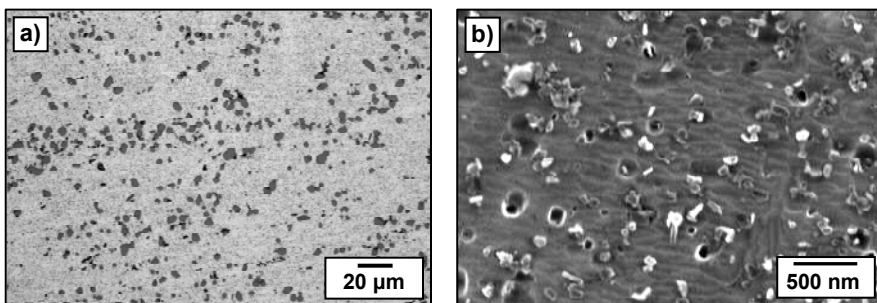
(obr. 2a, b). Došlo k nárastu priemernej veľkosti a značnému poklesu plošnej počtenosti eutektických častíc Si v porovnaní s liatym stavom analyzovanej zliatiny. Túto skutočnosť potvrdzujú hodnoty uvedené v tab. 2, z ktorej vyplýva nárast hodnoty priemernej veľkosti eutektických častíc Si z $1,3 \mu\text{m}$ v liatom stave analyzovanej zliatiny na hodnotu $3,1 \mu\text{m}$ a k poklesu plošnej počtenosti týchto častíc z $8,7 \cdot 10^4 \text{ mm}^{-2}$ v liatom stave na hodnotu $0,9 \cdot 10^4 \text{ mm}^{-2}$ [5, 6].



Obr. 2 Mikroštruktúra zliatiny AlSi7Mg0,3: a) v stave po tepelnom spracovaní (SM); b) vyprecipitované častice Mg_2Si a Si z tuhého roztoku (REM) [6]

Tab. 2 Normované chemické zloženie zliatiny AlSi7Mg0,3 [hm. %]

Stav zliatiny	Priemerná veľkosť eutektických častíc Si [μm]	Plošná počtenosť eutektických častíc Si [mm^{-2}]
Liaty stav	1,3	$8,7 \cdot 10^4$
550 °C / 4 h + kal. + 250 °C / 5 h	3,1	$0,9 \cdot 10^4$
ECAP (N = 4; T = 25 °C; sp. A)	2,4	$1,7 \cdot 10^4$



Obr. 3 Mikroštruktúra zliatiny AlSi7Mg0,3: a) v stave po aplikácii technológie ECAP (SM); b) častice Mg_2Si a Si (REM)

Aplikácia intenzívnej plastickej deformácie technikou ECAP pri teplote 25 °C tepelne spracovaného stavu zliatiny AlSi7Mg0,3 zabezpečila odstránenie heterogénnej distribúcie eutektických častíc Si a homogenizáciu mikroštruktúry prostredníctvom drobenia a prerozdelenia týchto častíc, čo dokumentuje obr. 3a.

Bola pozorovaná fragmentácia väčších častíc Si, čo sa prejavilo poklesom priemernej veľkosti týchto častíc na hodnotu $2,4 \mu\text{m}$ a nárastom ich plošnej počtosti na hodnotu $1,7 \cdot 10^4 \text{ mm}^{-2}$ v porovnaní s nedeformovaným tepelne spracovaným stavom analyzovanej zliatiny (tab. 2). Došlo k hrubnutiu častíc Mg_2Si a Si vyprecipitovaných počas procesu starnutia analyzovanej zliatiny, čo je zrejmé z porovnania obr. 2b a obr. 3b. Použitý spôsob deformácie analyzovanej zliatiny technikou ECAP bez rotácie vzorky medzi jednotlivými prechodmi (spôsob A) mal rovnaký homogenizačný štruktúrny vplyv, ako v prípade prác venovaných štúdiu vplyvu ECAPu na štruktúru a vlastnosti rovnakého typu zliatiny [8-10].

ZÁVER

Aplikácia kombinovaného tepelného spracovania podeutektickej zlievarenskej zliatiny AlSi7Mg0,3 viedla k sféroidizácii a hrubnutiu eutektických častíc Si. Došlo k nárastu ich priemernej veľkosti a poklesu ich plošnej počtosti v porovnaní s liatym stavom analyzovanej zliatiny.

Intenzívna plastická deformácia tepelne spracovaného stavu analyzovanej zliatiny technológiou ECAP pri teplote 25°C procesným spôsobom A efektívne odstránila heterogénnu distribúciu eutektických častíc Si v tuhom roztoku a zjemnila ich drobením. Došlo k miernemu poklesu ich priemernej veľkosti a nárastu ich plošnej počtosti v porovnaní s tepelne spracovaným nedeformovaným stavom analyzovanej zliatiny.

Podakovanie

Práca bola realizovaná v rámci finančnej podpory projektu č. 1/0866/09 podporeného Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR a SAV (VEGA).

LITERATÚRA

- [1] SEGAL, V. M. *Materials Science and Engineering A*. 2004, vol. 386, p. 269-276
- [2] COLÁS, R. – Velasco, E. – Valtierra, S. Castings. Edited by G. E. Totten, D. Scott MacKenzie. In *Handbook of Aluminum : Physical Metallurgy and Processes*. Boca Raton : Taylor and Francis Group, 2003, vol. 1, p. 591-64
- [3] FUJDA, M. – NIŽNÍK, Š. *Proceedings book : 8th International Foundrymen Conference 2008*. Opatija : University of Zagreb, 2008. [CD ROM]
- [4] ZHANG, D. L. – ZHENG, L. H. – STJOHN, D. H. *Journal of Light Metals*. 2002, vol. 2, p. 27-36
- [5] MATVIJA, M. – FUJDA, M. *Slévárenství*. 2011, vol. 1-2, p. 11-14
- [6] FUJDA, M. – MILKOVIČ, O. – VOJTKO, M. – KVAČKAJ, T. – DONIČ, T. *Hutnícke Listy*. 2009, vol. 62, no. 1, p. 14-19
- [7] MATVIJA, M. – FUJDA, M. – VOJTKO, M. *Acta Metalurgica Slovaca Conference*. 2010, no. 1, p. 462-467
- [8] KIM, J. CH. – NISHIDA, Y. – ARIMA, H. – ANDO, T. *Materials Letters*. 2003, vol. 57, p. 1689-1695
- [9] GUTIERREZ-URRUTIA, I. – MUNOZ-MORRIS, M. A. – PUERTAS, I. – LUIS, C. – MORRIS, D. G. *Materials Science and Engineering A*. 2008, vol. 475, p. 268-278
- [10] GARCIA-INFANTA, J. M. – SWAMINATHAN, S. – ZHILYAEV, A. P. – CARRENO, F. – RUANO, O. A. – MCNELLEY, T. R. *Materials Science and Engineering A*. 2008, vol. 485, p. 160-175

VPLYV ECAPU A POST- ECAPOVÉHO STARNUTIA NA ŠTRUKTÚRU HLINÍKOVEJ ZLIATINY EN AW 6082

THE EFFECT OF ECAP AND POST- ECAP AGING ON STRUCTURE OF EN AW 6082 ALUMINIUM ALLOY

Katarína Nagyová¹, Martin Fujda¹, Tibor Kvačák²

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta,

¹ Katedra náuky o materiáloch, Park Komenského 11, Košice

² Katedra tvárnenia kovov, Vysokoškolská 4, Košice

ABSTRACT

Industrially processed EN AW 6082 aluminium alloy was solution annealed and subsequently water quenched. Quenched state of alloy was severely deformed using ECAP technique (4 passages by route B_C) at room temperature. Immediately after ECAP, the aging of ECAPed alloy state for 46 h at 80°C were performed. The severe plastic deformation and post-ECAP aging treatment formed ultra-fine grained structure of alloy with high dislocation density.

ÚVOD

Jedným z najdôležitejších faktorov ovplyvňujúcich mechanické a fyzikálne vlastnosti kovových materiálov je veľkosť zŕn ich štruktúrnych zložiek. Znižovanie veľkosti zrna materiálov na úroveň 30 – 250 µm sa realizuje pomocou bežných procesov ich objemového tvárnenia, resp. termo-mechanického spracovania [1].

Dnešné výskumy sa však zameriavajú na možnosť formovania ultra-jemnozrnných štruktúr (veľkosť zrna < 1µm) materiálov. Zjemňovanie zrna na submikrónovú veľkosť umožňujú techniky objemového tvárnenia nazývané techniky intenzívnych plastických deformácií (IPD), z ktorých najvyužívanejšou je technika ECAP [2].

AlMgSi zliatiny sú najčastejšie spracovávanou skupinou Al - zliatin technikou ECAP práve pre možnosť výrazného zvýšenia ich pevnostných vlastností prostredníctvom zjemňovania ich štruktúry na úroveň veľkosti zŕn, resp. subzŕn ~0,3 µm a deformačným spevnením [3 – 5]. Nárast pevnostných vlastností týchto zliatin je však spravidla sprevádzaný poklesom ich plasticity. Zvýšenie pevnostných vlastností so súčasným miernym zlepšením plasticity týchto zliatin, umožňuje kombinácia ECAPu a post-ECAPOvého starnutia [5]. Cieľom tohto príspevku je zhodnotiť vplyv intenzívnej plastickej deformácie procesom ECAP a post-ECAPOvého starnutia na štruktúru analyzovanej zliatiny EN AW 6082.

MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

Skúmaným materiálom boli prietlačne lisované tyče kruhového prierezu zliatiny EN AW 6082 v stave T5. Ich chemické zloženie je uvedené v Tab.1. Pred procesom ECAP boli vzorky odobraté z týchto tyčí tepelne spracované podľa schémy:

- rozpúšťacie žihanie pri teplote 550°C s výdržou na teplote 1,5 h
- kalenie do vody

Tab.1 Chemické zloženie zliatiny AlMgSi EN AW 6082

Mg	Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Al
0,6	1,0	0,21	0,06	0,49	0,02	zvyšok

Kalené vzorky boli podrobené intenzívnej plastickej deformácii procesom ECAP pri izbovej teplote. Proces ECAP bol realizovaný v zápustke s uhlom kanálov $\Phi = 90^\circ$ a uhlom vonkajšieho zaoblenia kanálov $\Psi = 37^\circ$. Vzorky boli spracované 4 prechodmi ECAP-zápustkou procesným spôsobom B_c. ECAPované vzorky boli po intenzívnej plastickej deformácii vystavené 46 h post - ECAPovému starnutiu pri teplote 80°C. Tieto podmienky starnutia zaistili maximálne zvýšenie tvrdosti zliatiny pri post-ECAPovom starnutí. Na všetkých vzorkách analyzovaných stavov bola meraná tvrdosť podľa Vickersa (HV10) v stredovej oblasti priečného prierezu vzoriek. Statická skúška ťahom bola realizovaná na krátkych vzorkách ($d_0 = 5$ mm, $l_0 = 10$ mm) pri nízkej rýchlosti deformácie ($2,5 \cdot 10^{-4} \cdot s^{-1}$). Zmeny v subštruktúre spracovaných vzoriek boli vyhodnotené transmisnou elektrónovou mikroskopiou (TEM) metódou tenkých fólií. Tieto boli pripravené bežnými metalografickými metódami brúsenia, leštenia a konečného elektrolytického stenšovania v elektrolyte (33% HNO₃, 67% CH₃OH) pri teplote -30°C a napätí 16V.

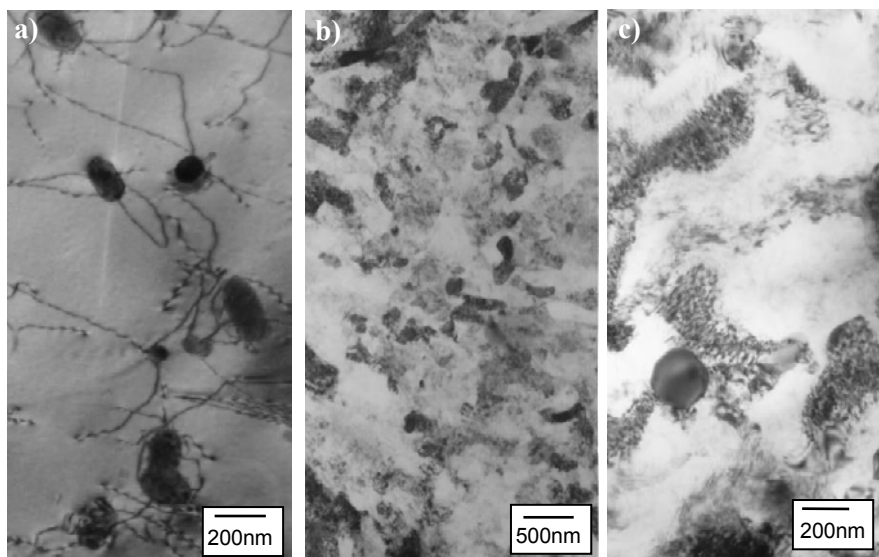
ZÍSKANÉ VÝSLEDKY EXPERIMENTOV A ICH DISKUSIA

V subštruktúre kaleného stavu analyzovanej zliatiny boli pozorované rovnoosé subzrná s priemernou veľkosťou 3,6 μ m a malou dislokačnou hustotou. Na hraniciach týchto subzŕn, resp. v ich vnútri (obr.1a) boli rovnomerne distribuované disperzné intermetalické častice na báze Al(Mn,Fe)Si. V okolí týchto častíc dislokácie vytvorili dislokačné slučky.

Intenzívnou plasticou deformáciou kaleného stavu zliatiny procesom ECAP boli formované mierne predĺžené subzrná o priemernej veľkosti ~ 180 nm s vysokou hustotou dislokácií. Tieto subzrná boli oddelené zakrivenými nerovnovážnymi hranicami, čo naznačuje ich nerovnovážny vysokonapätový stav (obr. 1b). Difrakčná analýza (obr. 2a) naznačuje, že ide o subzrná s určitou prednostnou orientáciou, ktoré sú oddelené prevažne malouhlovými hranicami. Analýzou predmetného difraktogramu bola stanovená priemerná maximálna hodnota uhlového rozsahu dezorientácie väčšiny analyzovaných subzŕn, ktorá činí ~ 25°. Definované zmeny mikroštruktúry, resp. subštruktúry kaleného stavu zliatiny EN AW 6082, ktoré boli vyvolané jeho ECAPom naznačujú výrazné deformačné spevnenie matrice zliatiny. Prejavilo sa výrazným zvýšením pevnostných charakteristík ($R_{p0,2}$, R_m) a tvrdosti (HV10) zliatiny (tab. 2), ktoré bolo sprevádzané poklesom charakteristík plasticity (A a Z) a výrazným znížením veľkosti rovnomernej deformácie (A_g).

Aplikácia post-ECAPového starnutia pri optimálnych podmienkach (46h/80°C), nevedla k výrazným zmenám v subštruktúre ECAPovaného stavu zliatiny. Aj po post-ECAPovom starnutí je štruktúra tvorená mierne predĺženými subzrnami s vysokou hustotou dislokácií oddelenými prevažne malouhlovými nerovnovážnymi hranicami. Pri post-ECAPovom starnutí došlo k ich miernemu nárastu na veľkosť ~ 220 nm (obr. 1c), pričom sú viditeľné náznaky uzdravenia ich dislokačnej subštruktúry. Difrakčná analýza (obr. 2b) tohto stavu naznačuje, že pri starnutí

nedošlo k zmene prednostnej orientácie subzfn. Priemerná maximálna hodnota uhlového rozsahu dezorientácie väčšiny analyzovaných je opäť nízka a činí $\sim 25^\circ$. Napriek minimálnym zmenám v subštruktúre zliatiny vyvolaných jej čiastočným uzdravením bolo dosiahnuté mierne zlepšenie ťažnosti A a kontrakcie Z zliatiny, ako aj hodnoty jej rovnomernej ťažnosti A_g . Negatívnym prejavom subštruktúrnych zmien ECAPOvaného stavu zliatiny vyvolaných pri post-ECAPOvom starnutí je však mierny pokles pevnostných charakteristík zliatiny.

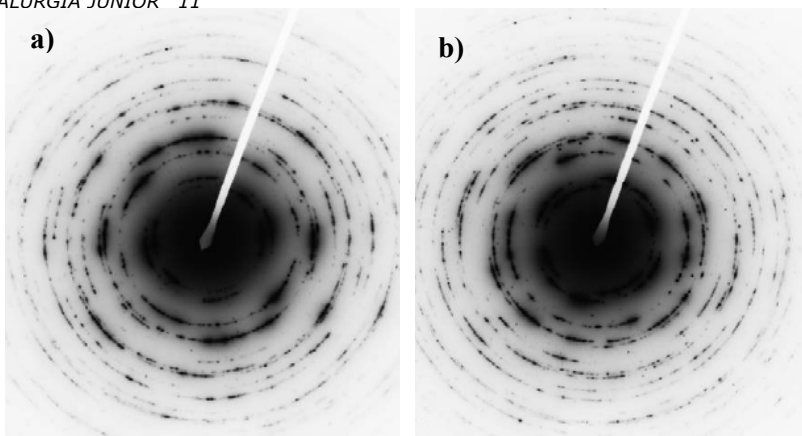


Obr. 1 Subštruktúra analyzovaných stavov zliatiny EN AW 6082

a) 550°C /kal, b) po ECAPe (4p, B_c), c) po post-ECAPOvom starnutí (80°C/46h)

Tab. 2 Mechanické vlastnosti analyzovaných stavov

Stav	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A_g [%]	A [%]	Z [%]	HV10	Veľkosť subzrna
Kalený	117	243	14,6	34,5	72,5	60,2	3,6 μm
E	408	420	1,6	19,8	39,8	130,2	180 nm
E+80°C	384	408	4,7	22,1	42,7	132,3	220 nm



Obr.2 Difraktogramy získané selekčnou difrakčnou analýzou štruktúry zliatiny EN AW 6082

a) po ECAPe (4p,B_c) b) po post-ECAPovom starnutí (80°C/46h)

ZÁVER

Spracovanie kaleného stavu zliatiny EN AW 6082 technikou ECAP viedlo k formovaniu ultra-jemnozrnnej štruktúry tohto stavu zliatiny s vysokou dislokačnou hustotou. Vytvorené subzrná o veľkosti ~180 nm boli oddelené zakrivenými nerovnovážnymi prevažne malouhlovými hranicami. Aplikácia post-ECAPového starnutia (80°C/46h) viedla len k minimálnym subštruktúrnym zmenám ECAPovaného stavu a to k miernemu nárastu subzrín v dôsledku uzdravenia subštruktúry.

Pod'akovanie:

Práca bola realizovaná v rámci finančnej podpory projektu č.1/0866/09 podporeného Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR a SAV (VEGA).

LITERATÚRA

- [1] HUMPHREYS F.J., PRANGNEIL P.B., PRIESTNER R.: Fine – grained alloys by thermomechanical processing. *Materials Science* 5 (2001) 15-21
- [2] VALIEV R.Z., LANGDON T.G.: Principles of Equal Channel Angular Pressing tool for grain refinement. *Materials Science* 51, (2006) 881-981
- [3] CERRI, P. LEO.: Influence of severe plastic deformation on aging of Al–Mg–Si alloys. *Materials Science and Engineering, A* 410–411, 2005, 226–229
- [4] HANS J. ROVEN, HAKON NESBOE, JENS C. WERENSKIOLD, TANJA SEIBERT.: Mechanical properties of aluminium alloys processed by SPD: Comparison of different alloy systems and possible product areas, *Materials Science and Engineering A* 410–41, 2005, 426–429
- [5] W.J. KIM, C.S. CHUNG, D.S. MA, S.I. HONG, H.K. KIM.: Optimalization of strength and ductility of 2024 Al by equal channel angular pressing (ECAP) and post-ECAP aging. *Scripta Materialia*, vol. 49, 2003, 333-338

VZŤAH TVRDOSTI HV 10 A DEFORMAČNÝCH VLASTNOSTÍ AUTOMOBILOVÝCH OCELÍ

RELATIONSHIP OF HARDNESS HV 10 AND STRAIN PROPERTIES OF AUTOMOTIVE STEEL SHEETS

Miroslav Németh, Mária Mihalíková

Katedra náuky o materiáloch, Hutnícka fakulta, Technická Univerzita

Košice

Park Komenského 11, 042 00, Košice

ABSTRACT

This paper present determined the relationship between hardness HV 10 and deformation. IF – steel, DP – steel and microalloyed steel with notches and without notch were used. Tensile test were applied for experiments. The samples were scanning by video - extensometric technique with CCD camera. The results are deformations maps made by Matlab program. Hardness HV 10 on ruptured samples was measured. 3D maps of hardness distribution were obtained.

ÚVOD

Súčasným trendom pri výrobe automobilovej karosérie sú hlavne požiadavky na vysokú absorpciu energie pri havárii vozidla. Z technologickej stránky t.j. výroby výliskov a karosérií sa zvyrazňujú požiadavky na veľmi vysokú plasticitosť a rovnorodosť vlastností. Medzi pevnostnými a plastickými vlastnosťami je pomerne výrazná závislosť charakteristická zvyšujúcou sa medzou klzu a medzou pevnosti. Požiadavky na materiálové vlastnosti jednotlivých automobilových dielov a súčastky sú rôzne. Postupne sa špecifikujú a nadväzný výskum u hutníckych výrobcov vedie k vývoju špecializovaných výrobkov pre úzky okruh aplikácie [1]. Do kategórie automobilových plechov patria aj IF oceľ, DP oceľ a mikrolegovaná oceľ HR 45. IF oceľ (interstitial free steel) má vysokú ťažnosť ktorá sa dosahuje veľmi nízkym obsahom intersticiálnych atómov, vhodnou veľkosťou feritického zrna a priaznivou textúrou vznikajúcou pri rekryštalizačnom žíhaní [2]. DP oceľ (dual face steel) má feriticko - martenzitickú mikroštruktúru, plynulú medzu klzu, vyššiu medzu pevnosti, vyššiu plasticitu a tvárnosť. Charakteristickým rysom dvojfázových ocelí je štruktúra, ktorá pozostáva z 70 až 90% feritu a 10 až 30% martenzitu [3]. Mikrolegované ocele sú známe pod skratkou HSLA (High Strength Low Alloy). Požadované vlastnosti sú dosiahnuté predovšetkým vhodne zvoleným tepelne - mechanickým spracovaním. Ich prednosťami sú zvýšená medza klzu, dobrá húževnatosť aj pri nižších teplotách a zaručená zvárateľnosť [4]. V našom príspevku sme sa venovali snímaniu a meraniu plastických deformácií. Koncentrácia napätia v podobe vrubov má nepriaznivý vplyv na dynamickú únosnosť súčastí. Prítomnosť vrubov i pozvoľnejších zmien geometrie vyvoláva veľmi zložité rozdelenie napätí v porovnaní so súčastkami jednoduchých tvarov [5]. Experiment sa venoval vplyvu vrubov tvaru U a V na rozloženie deformácie. Na snímanie deformácií bola použitá videoextenzometria.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Experimentálny materiál: IF oceľ hrúbky 1,6 mm, DP oceľ hrúbky 1,5 mm a mikrolegovaná oceľ HR 45 hrúbky 1,8 mm. Chemické zloženie skúmaných ocelí udáva tab. 1 a ich mechanické vlastnosti tab. 2. Veľkosti a tvary vrubov sú v tab. 3. Rozmery krátkych skúšobných tyčí boli vyrobené podľa normy STN EN ISO 6892.

Tab. 1 Chemické zloženie materiálov

Materiál	C	S	N	Mn	Nb	V	Ti
IF	0,0013	0,0105	0,0017	0,082	0,001	0,002	0,04
HR 45	0,1562	0,004	0,003	0,654	0,001	0,002	0,001
DP	0,072	0,006	0,005	1,18	0,002	0,003	0,001

Tab. 2 Mechanické vlastnosti ocelí

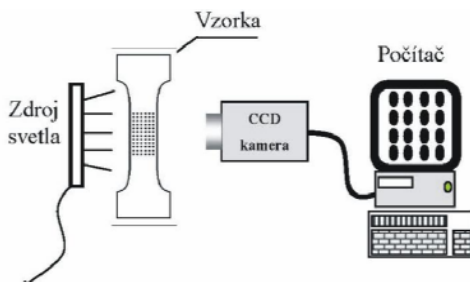
Materiál	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A_5 [%]
IF	185	300	45
HR 45	402	464	18
DP	415	631	24

Tab. 3 Rozmery vrubov

Tvar vrubu	R [mm]	h [mm]
V	0,3	3
U	3	3

VIDEOEXTENZOMETRIA

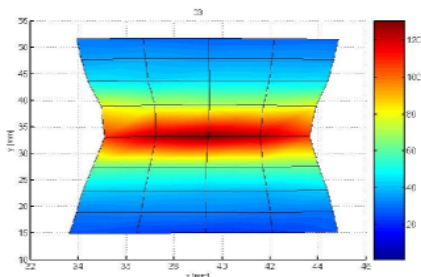
Vzorky sa upevnili do trhacieho stroja a pomocou kamery sa nasnímal celý priebeh skúšky obr. 1. V pracovnej oblasti vzorky sú nanesené rastrom 1x1 mm kontrastné značky (čierné body na svetlom povrchu vzorky vytvárajú požadovaný kontrast).



Obr. 1 Schéma videoextenzometrie

Kontinuálnym snímaním v čase a zaznamenávaním súradníc ťažiska týchto značiek

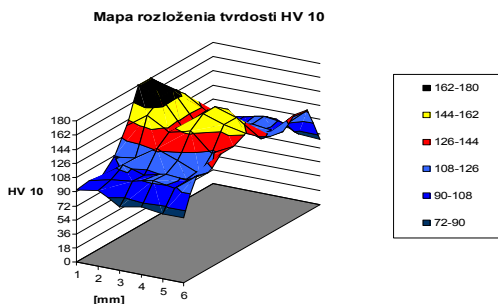
pomocou príslušného softvéru je možné vyhodnocovať prírastky deformácií. Pri zaťažovaní vzorky sa mení poloha bodov a vzdialenosti medzi nimi – toto bolo vyhodnocované softvérom Dot – Measuring. Spracovanie údajov bolo pomocou programu VDTK, ktorý je nadstavbou programu MATLAB [6]. Výstupom tohto programu je deformačná mapa obr. 2 .



Obr. 2 Deformačná mapa programu Matlab

MERANIE TVRDOSTI HV 10

Na roztrhnutých vzorkách sa merala tvrdosť HV 10 vo vyznačených bodoch pre snímanie prírastku deformácií. Namerané hodnoty tvrdosti HV 10 sa vyhodnotili pomocou programu Microsoft Excel. Výsledkom sú 3D grafy tvrdosti obr. 3. Jednotlivé hladiny farieb reprezentujú hodnoty tvrdosti HV 10, čiernou farbou sú znázornené najvyššie hodnoty tvrdosti a modrou najnižšie hodnoty tvrdosti HV 10.



Obr. 3 Mapa tvrdosti IF ocele s V vrubom

V tab. 4 až 6 sú maximálne hodnoty nameraných tvrdostí HV 10 pre obe ocele a maximálne hodnoty prírastkov deformácií ϵ_y .

Tab. 4 Maximálne hodnoty prírastkov deformácií a tvrdosti HV 10 IF ocele

Vrub	max. tvrdosť HV 10	max. prírastky deformácií ϵ_y [%]
Bez vrubu	164	120
V vrub	144	100

U vrub	180	140
--------	-----	-----

Tab. 5 Maximálne hodnoty prírastkov deformácií a tvrdosti HV 10 DP ocele

Vrub	max. tvrdosť HV 10	max. prírastky deformácií ϵ_y [%]
Bez vrubu	230	60
V vrub	216	35
U vrub	199	40

Tab. 6 Maximálne hodnoty prírastkov deformácií a tvrdosti HV 10 ocele HR 45

Vrub	max. tvrdosť HV 10	max. prírastky deformácií ϵ_y [%]
Bez vrubu	198	80
V vrub	206	45
U vrub	183	55

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pre IF – oceľ, DP – oceľ a mikrolegovanú oceľ HR 45 boli zostrojené deformačné mapy prírastkov pozdĺžnych deformácií ϵ_y pre vzorky bez vrubu a pre vzorky s U a V vrubmi. Z tab. 1 vyplýva, že IF oceľ má najmenšiu R_m a najväčšiu ťažnosť. Najväčšia ťažnosť sa prejavila aj v deformačných mapách, kde IF oceľ mala zo všetkých troch materiálov najväčší prírastok deformácie 140 %. Najväčšia pevnosť DP ocele sa prejavila pri meraní tvrdosti HV 10. Oceľ DP ma zo všetkých troch experimentálnych materiálov najväčšiu R_m preto hodnota prírastku deformácie ϵ_y pre DP – oceľ bola maximálne 60 % pre vzorku bez vrubu. Najväčšia pevnosť materiálu sa prejavila aj pri meraní tvrdosti, kde bola nameraná maximálna hodnota HV 10 spomedzi všetkých materiálov 230 HV 10 pre vzorku bez vrubu. Najväčšie hodnoty tvrdosti HV 10 sa nachádzajú v tesnej blízkosti vrubov u všetkých materiálov po rozhrnutí. Môžeme konštatovať, že so stúpajúcou hodnotou prírastku deformácie ϵ_y dochádza takmer u všetkých materiálov k deformačnému spevneniu, ktoré sa odrazilo na meraní tvrdosti HV 10 pričom táto skutočnosť je najvýraznejšia u IF – oceli.

Táto práca vznikla pri riešení projektov VEGA 1/0780/11 a projektu APVV-0326-07

LITERATURA

- [1] ADAMCZYK, J., GRAJCAR, A.: Structure and mechanical properties of DP-type and TRIP-type sheets obtained after the thermomechanical processing, Journal of Materials Processing Technology, 2005, s. 267
- [2] LANG, Č., JÍLEK, L.: Acta Metallurgica Slovaca, SI – TTF, No. 1/2002, s. 54
- [3] MIHALIKOVÁ, M., GAZDAG, Š.: Application of the video-extensometry for the comparison of the plastic deformation welded sheets, Metal. 47, 2008, s. 135
- [4] MAJTA, J., MUSZKA, K.: Mechanical properties of ultra fine-grained HSLA and Ti-IF steels, Materials Science and Engineering A 464, 2007, s. 186
- [5] YOSHIKAWA, N., FUJI, D., SUGIMOTO, K.: Notch fatigue properties of TRIP-aided annealed martensitic steels, Advan. Mater. Res. 146-147, 2011, s. 437
- [6] AMBRIŠKO, L., KANDRA, T., PEŠEK, L.: Hodnotenie indentačných a deformačných charakteristík laserových zvarov, Chem. listy 105, 2011, s. 150

SUPERPARAMAGNETICKÉ NANOČASTICE ŽELEZA PRE BIOMEDICÍNSKE POUŽITIE

SUPERPARAMAGNETIC IRON NANOPARTICLES FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

Slavomír Pelák

Katedra náuky o materiáloch, Park Komenského 11, 040 01 Košice,
slavomir.pelak@tuke.sk

ABSTRACT

This paper shows the possibility of iron nanoparticles applications especially in the medicine. Nanoparticles are produced by precipitations in solid state of Cu-Fe alloy according to our own patents. Fe nanoparticles have size from 7nm to 35 nm and are characterized by superparamagnetic properties. The nanoparticles are used in biomedical applications such as hyperthermia treatment, contrast agent for magnetic resonance and magnetic drug targeting.

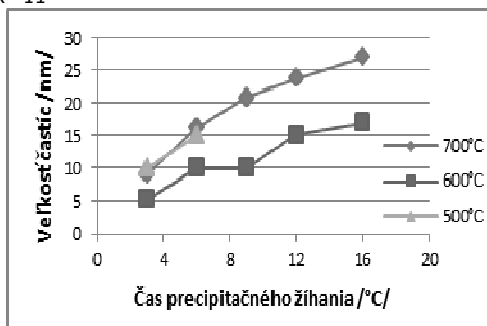
ÚVOD

Magnetické nanočastice majú obrovský potenciál použitia v technologických oblastiach napr.: v biomedicine (MRI, hypertermia, transport liekov), detoxikácii ekosystému (redukcia arzenu, uránu), pri výrobe magnetických kvapalín (reproduktory, tesniace vložky) a pod.

Riadenou precipitáciou z tuhého roztoku zliatiny Cu-Fe sa vyrábajú nanočastice železa (ferrihydritu) s veľkosťou od 7nm so superparamagnetickými vlastnosťami [7.], [8.]. Množstvo vyrobených nanočastíc je limitované obsahom železa v zliatine Cu-Fe (max. 4,1% Fe). Preto je masové použitie týchto nanočastíc obmedzené. Predpoklady ich použitia sú hlavne v oblasti biomedicíny napr. pri liečbe rakovinových a reumatických ochorení (hypertermia), alebo kontrastné látky (magnetická rezonancia)

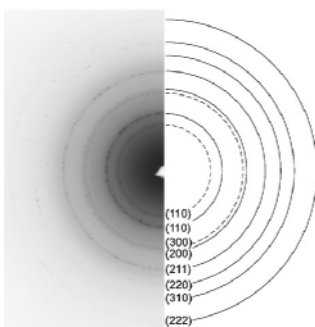
Výroba nanočastíc riadenou precipitáciou

Riadenou precipitáciou z tuhého roztoku zliatiny Cu-Fe sa na základe patentov [7.], [8.] vyrábajú nanočastice železa vo veľkosti 7 až 35nm prípadne väčšie [3.]. Proces výroby pozostáva z *tepelného spracovania* a *elektrochemického rozpúšťania*. *Tepelné spracovanie* zliatiny Cu-Fe (max 4,1% Fe) tvorí homogenizačné a precipitačné žihanie. Pri *homogenizačnom (rozpušťacom)* žihaní dochádza po dobu 12hodín v ochrannnej atmosfére argónu k rozpusteniu železa v medi. Následne počas *precipitačného* žihania nastáva vylučovanie železných precipitátov z medenej matrice. Veľkosť precipitátov železa závisí od žihacej teploty a doby žihania (Obr. 15). Oddelenie precipitátov od medenej matrice sa realizuje *elektrochemickým rozpúšťaním* v roztoku peroxidu vodíka a amoniaku.



Obr. 15 Vplyv teploty a času precipitačného žihania na veľkosť železných nanočastíc [3.].

Štruktúra častíc je tvorená elementárnym železom a oxidickou obálkou zloženou z α -Fe a ferrihydritu (Obr. 16). Nanočastice majú tzv. core-shell štruktúru [4.] a vyznačujú sa superparamagnetickými vlastnosťami [3.].



Obr. 16 Elektrónová difrakcia nanočastíc vyrobených precipitáciou pri $T=700^{\circ}\text{C}$ [4.].

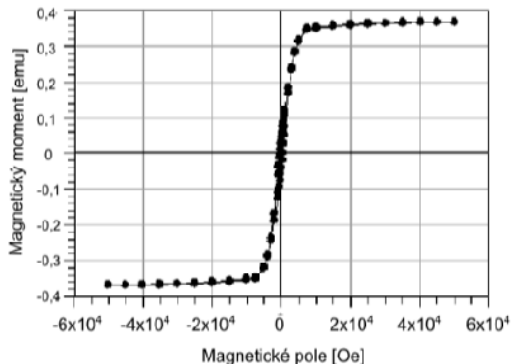
Core-shell štruktúra

Core-shell štruktúra nanočastíc poskytuje výhodné kombinácie rôznych vlastností (magnetických, elektrických) a vytvára sa tak jedinečný multifunkčný nanokomplex. V podstate je takáto nanočastica hybridný materiál, kde obálka poskytuje ochranu jadra pred degradačnými vplyvmi okolia. V prípade použitia nanočastíc v biologickom prostredí negativizuje toxický účinok kovového jadra. Obálka zároveň poskytuje biofunkčnosť v prípadoch kedy je zložitá alebo aj nemožná potiahnutie niektorých nanočastíc (feromagnetických) iným materiálom, napr. zlatom alebo kremíkom [1.].

Superparamagnetické vlastnosti

Superparamagnetické nanočastice sú charakteristické tým, že po vystavení vonkajšiemu magnetickému poľu veľmi rýchlo zmagnetizujú a dosahujú maximá. Magnetizácia rastie nelineárne s veľkosťou magnetického poľa a po jeho zrušení

zaniká (obr. 17).



obr. 17 Hysterézná slučka superparamagnetických nanočastíc [10].

Biomedicínska aplikácia nanočastíc

Hypertermia

Využíva tepelnú energiu v liečebných procesoch. Teplo vzniká pri pôsobení magnetického poľa na magnetické nanočastice. Aplikujú sa nanočastice vo veľkosti od 10nm (liečba rakovinových ochorení [1.]) alebo od 35nm (liečba reumatických ochorení [6.]). Výhody používania magnetických nanočastíc v hypertermií [1.]:

- absorpcia magnetických nanočastíc rakovinovými bunkami;
- schopnosť zamerania rakovinových buniek pomocou biosenzorov;
- prechod magnetického poľa zdravým tkanivom bez jeho poškodenia - účinkuje len na magnetické nanočastice;
- možnosť liečby rakoviny mozgu;
- a. i.

Pri pôsobení magnetického poľa na nanočastice dochádza ku premene magnetickej energie na tepelnú. Množstvo tepla závisí od veľkosti, druhu a magnetických vlastností nanočastíc ako aj od frekvencie použitého magnetického poľa. Transformácia tepla je sprevádzaná určitými stratami, ktoré majú vplyv na množstvo (koncentráciu) použitých nanočastíc [1.].

Pri medicínskej aplikácii sú nanočastice pokryté ochrannou vrstvou z biomateriálu. Jeho úlohou je zabrániť toxickému vplyvu častice na organizmus. Používajú sa biomateriály ako dextran, hydroxyapatit a pod. Príkladom úspešnej aplikácii nanočastíc (maghemit alebo magnetit, veľ. 20-50nm) obalených hydroxyapatitom (tzv. HAP nanočastice) je príspevok [2.]. HAP nanočastice sa použili pri úspešnom odstraňovaní nádorov na laboratórnych myšiach a zároveň neboli zaznamenané toxické účinky nanočastíc na ich organizmus.

Magnetická rezonancia (MRI)

Magnetická rezonancia poskytuje trojrozmerný obraz tkanív, orgánov, zápalov alebo nádorov. Uplatnenie tu nachádzajú nanočastice so superparamagnetickými vlastnosťami a s veľkosťou 10-20nm. Biokompatibilitu častíc zabezpečuje ochranný povlak z polystyrénu, siloxanu a pod.. Výhodou použitia superparamagnetických látok pri MRI brušnej dutiny je možnosť zobrazovania tenkého čreva a jeho záhybov. Tradičné metódy umožnili zobrazovanie len žalúdka, dvanástorníka alebo

Experimentálna úloha č. 1 – Vykurovacie schopnosti nanočastíc v závislosti od ich veľkosti

Predmetom skúmania je nájsť optimálnu veľkosť superparamagnetických nanočastíc (ferrihydritu) [3.][7.],[8.], ktoré by boli použiteľné pri hypertermii. Ako jedná z možností sa javí byť použitie nanočastíc ferrihydritu vo forme HAP nanočastíc.

HAP nanočastice sa vyrábajú pri chemickej reakcii medzi $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (zdroj vápnika) a $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (zdroj fosforu) a samotnými nanočasticami železa. Zmes sa rozpustí v destilovanej vode a/alebo v etanole s použitím disperzných látok v podobe etanolamínu, kyseliny citrónovej a polyetylénglykolu. Vytvorená zmes sa následne suší a melie [2.].

Experimentálna úloha č. 2 – Vytvorenie a použitie kontrastnej kvapaliny vhodnej na magnetickú rezonanciu

Na základe [5.] sa rieši výroba kontrastnej kvapaliny vhodnej na analýzu brušnej dutiny. Použijú sa nanočastice ferrihydritu vyrobené a základe [3.][7.],[8.]. Odhadované množstvo magnetických nanočastíc je cca 0,4g. Kvapalina bude obsahovať 4g bentonitu, 500ml ovocnej šťavy, 500ml vody a 80g polyetylénglykolu.

LITERATÚRA

- [1.] C.S.S.R. KUMAR, F. MOHAMMAD: Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery, Adv. Drug Deliv. Rev. (2011), doi:10.1016/j.addr.2011.03.008
- [2.] HOU C-H, et al., The in vivo performance of biomagnetic hydroxyapatite in cancer hyperthermia therapy, Biomaterials (2009), doi:10.1016/j.biomaterials.2009.04.020
- [3.] MILKOVIČ, O.: Výroba nanočastíc na báze železa, dizertačná práca, Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra náuky o materiáloch, 2007.
- [4.] MILKOVIČ, O., - kol. autorov: Iron nanoparticles produced by precipitation phenomena in solid state, Department of Materials Science, Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice, Slovakia. Materials Letters 64 (2010) 144–146.
- [5.] KLUCHOVA K., et al.: Superparamagnetic maghemite nanoparticles from solid-state synthesis – Their functionalization towards peroral MRI contrast agent and magnetic carrier for trypsin immobilization, Biomaterials 30 (2009) 2855–2863.
- [6.] N. BUTOESCU, et al.: Intra-articular drug delivery systems for the treatment of rheumatic diseases: A review of the factors influencing their performance, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics 73 (2009) 205–218
- [7.] LONGAUER, S. - NIŽNÍK, Š.: Spôsob prípravy a izolácie nanočastíc z tuhej fázy. Zn. spisu: PP0088, 2005, zaregistrovaná 29. 7. 2005.
- [8.] MILKOVIČ, O.: ET AL. 2005. Spôsob výroby feromagnetických Fe nanočastíc elektrochemickou separáciou. Zn. spisu: PP0087, 2005, zaregistrovaná 29. 7. 2005.

VPLYV MATERIÁLU NA DIZAJN VÝROBKOV

THE INFLUENCE OF MATERIAL ON PRODUCT DESIGN

Mgr. art. Michaela Podolanová

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta

ABSTRACT

The paper briefly describes overview of the main factors which affect material choice in product design. It informs about the term - product character - and explains every single aspect creating product character in relation to the material.

ÚVOD

Nové materiály v súčasnosti posúvajú hranice dizajnu míľovými krokmi vpred. Dnešná doba, s množstvom materiálov väčším ako kedykoľvek predtým, ponúka vždy niekoľko ciest, vedúcich k inovácii. Ak uvažujeme o materiáloch ako o potrave dizajnu, tak technologické procesy sú spôsobom, ako ich pripraviť na konzumáciu.

PRÍSPEVOK

Dizajn je proces dekodovania novej myšlienky za účelom získania informácií pre potreby výroby o tom, z akého materiálu je možné zhotoviť konkrétny produkt. V každej fáze tohto procesu je potrebná úvaha o výbere vhodného materiálu a taktiež o použitej technológii výroby. Štandardne je voľba materiálu podmienená dizajnom. Ale niekedy nastáva situácia, keď je nový produkt, resp. vývoj existujúceho produktu, determinovaný či dáva možnosť vzniku nového materiálu. K dispozícii je cez 120 tisíc rôznych materiálov. Čím je potom podmienený výber vhodného materiálu, ktorý najviac zodpovedá potrebám návrhu? Je potrebné uznať, že aj dobrý návrh neposkytuje žiadnu záruku veľkého odbytu a predaja produktu. Dizajnérske riešenie nemožno nikdy považovať za dokonalé, neexistuje univerzálne či správne riešenie nejakého problému. Sú len riešenia lepšie a horšie, čím sa dizajn podstatne odlišuje od iných odborov, kde existuje len jediná a zároveň správna odpoveď. Úspech sa skrýva v kombinácii spoľahlivého technického dizajnu a nápaditého priemyselného dizajnu. Všetkým produktom, počnúc domácimi spotrebičmi, cez automobily, lietadlá, až samotná forma, textúra, dojem, farba, grafická aplikácia, **emócia** atď. dodáva **charakter**, a teda to, prečo je s nimi ich spotrebiteľ spokojný. Uspokojenie je ovplyvnené najviac **estetikou, asociáciami a predstavami**, ktoré výrobok vyvoláva. Na opomenutie základných aspektov priemyselného dizajnu môže výrobca doplatiť až stratou pozície na trhu a stratou konkurencieschopnosti. Dobrý dizajn funguje, vynikajúci ponúka komfort.

Preto aby dizajn vytvoril **charakter** výrobku je dôležité, akým spôsobom sa dizajnér rozhoduje pri výbere materiálu a technologických procesov. Ale ako dizajnér vyberá pre výrobok materiál a technologické procesy, aby vytvoril jeho charakter? Odpoveďou na túto otázku je schopnosť pozorovať, porovnávať a vytvárať súvislosti. Výber materiálu je do istej miery závislý od **procesu**, ktorým bol vyrobený; či už hovoríme o formovaní, spájaní, povrchovej úprave a pod. Vstupujú

tu finančné faktory ako výrobná cena i faktory pôsobiace na životné prostredie vplyvom spotreby materiálu.

Z ideového hľadiska sa na materiál môžeme pozeráť dvojako. V prvom prípade je potrebné rešpektovať názor, ktorého zásadou je, že sa materiály musia **použiť čestne**, a to takým spôsobom, aby sa prejavili ich skutočné vlastnosti a prirodzený vzhľad. Korene tohto myšlienkového hnutia vychádzajú zo starých remeselných tradícií. Drotári využívali drôt, hrnčiari hlinu, brašnári kožu, a to tak, aby svojou zručnosťou vyzdvihli krásu a prirodzené vlastnosti materiálu (obr. 1).



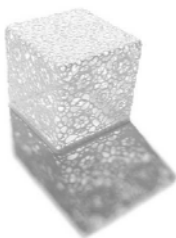
Obr. 1 Lampa Delight, 2004, Mixko - Nahoko Kojama a Alex Garnett, plst'

Spotrebiteľ v dnešnej dobe ale ocení aj iný prístup, ktorý ho môže prekvapiť, pobaviť, provokovať či dokonca šokovať. V tomto prípade zvykne byť materiál použitý spôsobom, ktorý klame. Ako príklad si zoberme polyméry, pre ktoré je charakteristická **prispôsobivosť a schopnosť napodobňovať** iné materiály (obr. 2).



Obr. 2 Kreslo Sponge, 2004, Peter Traag, polyuretán a polyester

Prienikom týchto dvoch postojov sa dostávame k tretiemu, a to k ožiovaniu remeselnej práce v duchu hnutia Arts and Crafts s použitím najnovších výrobných technológií. Dizajnérom to umožňuje **experimentovať s materiálom** a vytvárať takmer nepravdepodobné kombinácie a tvary. Výrobky masovej produkcie postrádajú dušu, ktorá je im ale vkladaná prostredníctvom remeselných techník (obr. 3).



Obr. 3 Stól Crochet, 2001, Marcel Wanders, epoxidovaná bavlna

Z hľadiska estetiky sú rozhodujúce znaky, vzťahujúce sa na **zmysly** – zrak, sluch, hmat, čuch a chuť. Aký pocit v človeku vyvolá, keď sa posadí na kreslo z oceľového plechu (obr. 4)? Materiál je na dotyk studený, pevný, pomerne odolný voči poškriabaniu, lesklý a farebnosťou chladný, pri poklepaní zvučný.



Obr. 4 Kreslo Well Tempered Chair, 1987, Ron Arad, oceľový plech

Každá trieda materiálov má určitý zreteľný estetický charakter. Keramika je tvrdá, studená, znie vysoko a je akusticky jasná. Kovy sú tiež pomerne tvrdé a studené, ale niektoré pri náraze znejú jasne, ako napríklad bronz, iné duto, napríklad olovo. Polyméry a peny sú najbližšie prírodným materiálom. Sú teplé, mäkké, znejú nízko a tlme, ale niektoré majú výnimočnú optickú čírosť a takmer všetky môžu byť farebné (obr. 5).



Obr. 5 Stolička Panton, 1967, Verner Panton, plast

Tieto vlastnosti materiálov prispievajú k charakteru výrobku. Výrobok preberá niektoré z atribútov materiálu, z ktorého je zhotovený, čo dizajnéri využívajú pri

vytváraní zamýšľaného charakteru výrobku. Nerezový povrch, či už na aute, alebo hi-fi systéme má odlišný charakter, ako leštené drevo alebo koža (obr. 6), a to čiastočne preto, že výrobok prebral určité estetické vlastnosti materiálu.



Obr. 6 Lounge chair, 1956, Charles and Ray Eames, palisander, hliník, koža

Emócie sa dnes prirodzene považujú za nespochybniteľnú súčasť života. Už v 90. rokoch bolo možné pozorovať prenikanie emócií do dizajnu, a to aj vhodným výberom materiálu. Hovoríme o tzv. emotívnom racionalizme, ktorý nezahŕňa však iba senzuálne vnemy – formu. Je to aj syntéza významovej, sémantickej nasýtenosti produktu – obsahu (obr. 7).



Obr. 7 Svietidlá Mirror ball, 2003, Tom Dixon, polykarbonát, hliník

Materiály z hľadiska dizajnu zohrávajú ústrednú úlohu. Funkčnosť produktu závisí na výbere správneho materiálu a technologického postupu, ktoré bezpečne a ekonomicky spĺňajú technické požiadavky dizajnu. Použiteľnosť závisí na vizuálnych a dotykových vlastnostiach materiálov, aby boli nositeľmi informácií a reagovali na akciu používateľa. Výber materiálu a jeho spracovanie sú predovšetkým ovplyvnené estetikou, asociáciami a vnímaním výrobku, ktoré naplňujú výrobok charakterom a ten je zase viac menej odrazom samotného materiálu.

LITERATÚRA

- [1] ASHBY, M.: Materials Selection in Mechanical Design. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2005, s. 439, 449
- [2] FAIRS, M.: Design 21. stololetí. Slovart, Praha, 2007, s. 243
- [3] KOLESÁR, Z.: Nové kapitoly z dejín dizajnu. Slovenské centrum dizajnu, Bratislava, 2009, s. 214.

VPLYV TEPLoty INTERKRITICKÉHO ŽIHANIA NA MECHANICKE VLASTNOSTI A MIKROŠTRUKTÚRU VYSOKOPEVNÝCH DVOJFÁZOVÝCH OCELÍ

EFFECT OF INTERCRITICAL ANNEALING TEMPERATURE ON MECHANICAL PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF HIGH STRENGTH DUAL PHASE STEELS

Martin Šebek¹, Peter Horňák¹, Peter Zimovčák²

*¹Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra náuky
o materiáloch*

²U.S. Steel Košice, s.r.o., 044 54 Košice, Slovak Republic

ABSTRACT

The main aim of article was to judge the influence of annealing temperature in intercritical region of ferrite and austenite on mechanical properties of HCT780X steel related to EN 10346:2009 standard. Steel was annealed at different temperatures in intercritical region and the influence on mechanical properties and microstructure evolution was studied. With the increasing of annealing temperature the elongation also increased and ultimate tensile strength decreased. Values of yield strength has a local minimum at temperature of 780°C, after that these values have increasing tendency. Change in the portion of martensite was not found in the microstructure, but on the other hand the refinement of ferrite grains was observed.

ÚVOD

Jednou z možností ako zlepšiť kombináciu pevnostných a plastických vlastností plechov používaných v automobilovom priemysle je výroba dvojfázových (DP) ocelí. DP ocele majú relatívne nízku medzu klzu a vysokú medzu pevnosti, čo je veľkou výhodou pri ich spracovaní v procese tvárnenia. Dobrá tvárniteľnosť týchto ocelí umožňuje z nich vyrábať časti karosérie komplikovanejších tvarov [1, 2].

Ďalšia z vlastností týchto ocelí je schopnosť materiálu absorbovať určité množstvo deformačnej energie pri náraze, ktorá je jednou z požiadaviek automobilových spoločností, aby bola zachovaná bezpečnosť posádky. Táto schopnosť, tak ako aj dobrá tvárniteľnosť, vychádza z priaznivého pomeru medze klzu k medzi pevnosti, ktorá sa u DP ocelí pohybuje okolo hodnoty 0,5 s maximom pri 0,6 [3, 4].

Štruktúra dvojfázových ocelí je tvorená mäkkou feritickou fázou a tvrdou sekundárnou fázou - martenzit. Vhodným metalurgickým ovládaním podielu jednotlivých fáz v štruktúre sa dajú dosiahnuť požadované vlastnosti. Tieto typy ocelí sú určené pre ohyb a stredný stupeň hlbokého ťahania s aplikáciou na vnútorné výstuže karosérie [5, 6].

MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

Pre experimentálne štúdium bola použitá dvojfázová vysokopevná oceľ s označením HCT780X podľa normy EN 10346:2009. Chemické zloženie ocele s jej

maximálnymi obsahmi prvkov je uvedené v Tab. 1 a predpísané mechanické vlastnosti podľa EN 10346:2009 v priečnom a pozdĺžnom smere uvádza Tab. 2. Študovaná oceľ bola žiňaná v interkritickej oblasti feritu a austenitu podľa schémy na Obr.1. Teoretické transformačné teploty ohrevu pre teploty Ac_1 , Ac_3 , M_s , M_f sa vypočítali podľa nasledujúcich rovníc:

$$Ac_1 = 723 - 10,7Mn - 16,9Ni + 29,1Si + 16,9Cr + 290As + 6,8W = 707^{\circ}C$$

$$Ac_3 = 910 - 203C(\exp 1/2) - 15,2Ni + 44,7Si + 10,4V + 31,5Mo + 13,1W - (30Mn + 11Cr + 20Cu - 700P - 400Al - 120As - 400Ti) = 821^{\circ}C$$

$$M_s = 530 - 415C + 90C(\exp 2) - 35Mn - 30Cr - 20Ni - 15W - 10Mo = 408^{\circ}C$$

$$M_f = 346 - 474C - 33Mn - 17Ni - 17Cr - 21Mo = 222^{\circ}C [7]$$

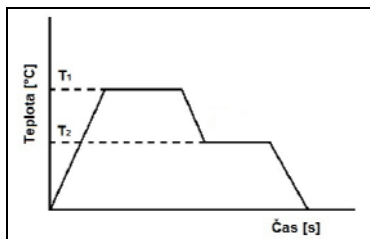
Navrhnutý program simulovaného žiňania pozostával z meniacej sa teploty $T_1 = 760-780-800-820^{\circ}C$ a konštantnej teploty $T_2 = 470^{\circ}C$. Po simulácii žiňania bola realizovaná statická skúška ťahom a metalografický rozbor vzoriek. Pri metalografickej analýze sa vzorky leptali v 2%-Nitale s 15 sekundovou výdržou. Následne boli vzorky vložené do pece s teplotou $260^{\circ}C$ počas doby 2,5 hodiny bez ochrannéj atmosféry a po vybratí boli voľne ochladené na vzduchu.

Tab. 1 Chemické zloženie ocele podľa EN10346:2009 (hmot. %)

C max.	Si max.	Mn max.	P max.	S max.	Al max.	Cr + Mo max.	Nb + Ti max.	V max	B max.
0,18	0,8	2,5	0,08	0,015	≤ 2,00	1,00	0,15	0,2	0,005

Tab. 2 Predpísané mechanické vlastnosti podľa EN10346:2009

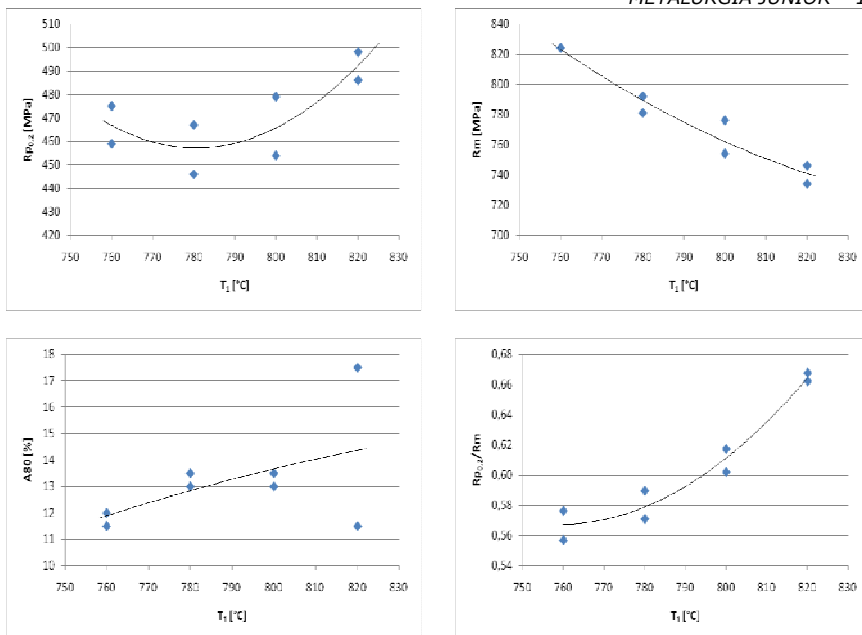
$R_{p0.2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A_{80} [%]	n_{10-UE}	BH_2 [MPa]
450 - 560	780	14	-	30



Obr. 1 Schéma procesu tepelného spracovania

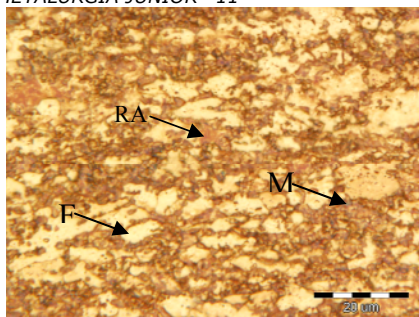
VÝSLEDKY EXPERIMENTOV A ICH DISKUSIA

Z dosiahnutých výsledkov statickej skúšky ťahom je možné konštatovať, že so zvyšujúcou sa teplotou žiňania T_1 v dvojfázovej oblasti feritu a austenitu nedochádza k výraznej zmene medze klzu $R_{p0.2}$. Výrazný vplyv teploty žiňania T_1 je možné pozorovať na medzi pevnosti R_m . S narastajúcou teplotou žiňania T_1 ťažnosť a pomer $R_{p0.2}/R_m$ nadobúdajú vyššie hodnoty.

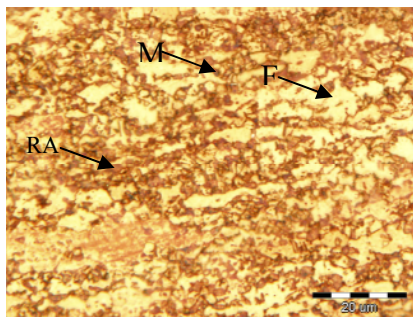


Obr. 2 Vplyv teploty žihania T_1 na hodnoty mechanických vlastností

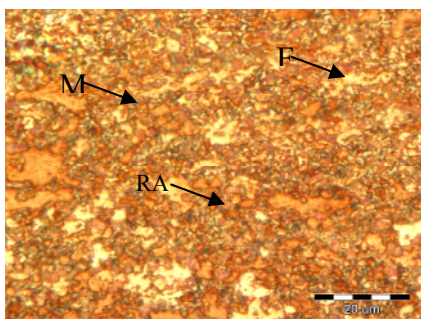
Mikroštruktúra študovaných vzoriek pri teplotách žihania T_1 760-780-800-820°C je dokumentovaná na Obr. 3. Po aplikácii metalografického postupu uvedeného v metodickej časti sa jednotlivé fázy mikroštruktúry javia farebne odlišne. Ferit (F) je béžový, reziduálny austenit (RA) je ružový a martenzit (M) je tmavomodrý. Z odvodu fázového diagramu je zjavné, že pri nízkej teplote by mal byť v štruktúre zastúpený nízky podiel martenzitu s vysokým obsahom uhlíka a naopak, pri vysokej teplote vysoký podiel martenzitu s nízkym obsahom uhlíka [8]. Túto skutočnosť však nepotvrdila metalografická analýza kde nebola pozorovaná výrazná zmena podielu martenzitu. Na mikroštruktúre je možné vidieť zjemnenie feritického zrna. Aj napriek tomu mechanizmus spevnenia hranicami zŕn nie je dominantný. Hodnoty mechanických vlastností naznačujú, že v štruktúre bude prítomný zvyškový austenit, ktorý znižuje medzu pevnosti R_m . Dôležité je spomenúť, že prítomnosť zvyškového austenitu v DP oceliach je nežiaduca a dochádza k zhoršeniu lisovateľnosti a pomeru $R_{p0,2}/R_m$.



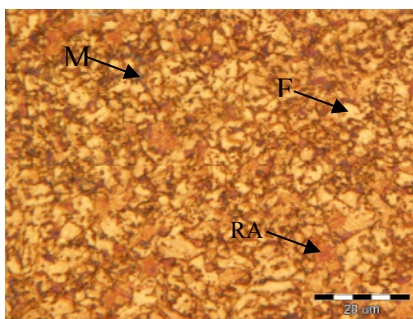
$T_1 = 760^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 470^{\circ}\text{C}$



$T_1 = 780^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 470^{\circ}\text{C}$



$T_1 = 800^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 470^{\circ}\text{C}$



$T_1 = 820^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 470^{\circ}\text{C}$

Obr. 3 Vplyv teploty žihania T_1 na vývoj mikroštruktúry

ZÁVER

Cieľom simulovania procesu žihania v interkritickej oblasti feritu a austenitu bolo posúdiť vplyv teploty žihania T_1 na hodnoty mechanických vlastností. Na základe uskutočnených experimentálnych meraní je možné formulovať nasledujúce závery:

1. S meniacou sa výškou teploty žihania sa podiel martenzitu v štruktúre výrazne nemenil, ale dochádzalo k zjemňovaniu feritického zrna.
2. S narastajúcou teplotou žihania sa zvyšoval podiel reziduálneho austenitu, ktorý nepriaznivo ovplyvňuje mechanické vlastnosti.
3. So zvyšujúcou teplotou žihania T_1 v dvojfázovej oblasti feritu a austenitu sa medza pevnosti R_m znižuje a zároveň ťažnosť A_{80} sa nepatrne zvyšuje.
4. Z pohľadu lisovateľnosti dochádza k negatívnemu zhoršovaniu pomeru $R_{p0,2}/R_m$ nad teplotou žihania 830°C .

LITERATÚRA

- [1] International Iron and Steel Institute, Committee on Automotive Applications: Advanced High Strength Steel (AHSS), Application Guidelines 4.1 [online]. Dostupné na internete: <<http://www.worldautosteel.org>>
- [2] PEŠA, J.: Vlastnosti dvofázové feriticko-martenzitické oceli válcované na trati Steckel

- [3] KWON, O., LEE, K., KIM, G., CHIN, K.: New trends in advanced high strength steel developments for automotive application. Materials Science Forum, Vols. 638-642, 2010, p. 136-141
- [4] Dualphasen Stähle in feuerverzinkter Ausführung [online]. Dostupné na internete: < <http://www.salzgitter-flachstahl.de> >
- [5] Werkstoffblatt - Kontinuierlich schmelztauchveredeltes Band aus Mehrphasenstählen zum Kaltumformen in feuerverzinkter Ausführung [online]. Ausgabe Nr. 3. 2007. Nr. 11-111. Dostupné na internete: <www.salzgitter-flachstahl.de>
- [6] KVAČKAJ, T.: Výskum vlastností oceľových materiálov pre automobilový priemysel. In: Mezinárodní seminář u příležitosti 45. výročí založení Katedry tváření, Ostrava, 6. - 7.6. 2006, s. 55 – 64
- [7] CHOQUET, P. et al.: Mathematical Model for Predictions of Austenite and Ferrite Microstructures in Hot Rolling Processes. **IRSID Report**, St. Germainen-Laye, 1985. p. 7
- [8] BHATTACHARYA, D.: Developments in Advanced High Strength Steels

ODSTRAŇOVANIE MEDI Z ODPADOVÝCH VÔD POMOCOU KALCINOVANÉHO MAGNEZITU

REMOVAL OF COPPER FROM WASTEWATER USING CALCINED MAGNESITE

Katarína Štefušová, Pavel Raschman

Katedra keramiky, Hutnícka fakulta, TU Košice, Letná 9, 042 00 Košice

ABSTRACT

Heavy metals belong to the most common pollutants that are found in industrial wastewaters and acidic solutions. Because of their toxicity, these species can have a serious impact if released into the environment and they may be extremely toxic even in trace quantities. It is of interest to develop schemes for the removal of heavy metals from wastewaters prior to their disposal. Though lime and limestone are commonly used for this purpose, the aim of this study was to test also the applicability calcined magnesite.

ÚVOD

Pod vplyvom hospodárskej činnosti človeka dochádza ku kontaminácii prostredia rôznymi chemickými látkami - tuhými, kvapalnými a plynými odpadmi z priemyslu. Medzi hlavné polutanty zaraďujeme ťažké kovy.

Vzduch, voda, pôda a živé organizmy sú pre ľudí základnými zdrojmi živín a energie a ochrana čistoty týchto štyroch zložiek životného prostredia je preto pre človeka existenčnou otázkou. Od tejto skutočnosti sa odvíja potreba a snaha odstraňovať z biosféry škodlivé látky, ktoré sa uvoľnili pôsobením človeka alebo ich aspoň deaktivovať.

Medzi základné skupiny kontaminujúcich látok patria aj ťažké kovy. Kontaminácia ťažkými kovmi predstavuje jeden z veľmi dôležitých ekologických problémov dnešnej doby, pretože ovplyvňuje všetky zložky životného prostredia. Ide o rozsiahlu skupinu kontaminantov, ktoré sa vyznačujú variabilnými vlastnosťami, účinkami aj zdrojmi svojho pôvodu.

TEORETICKÁ ČASŤ

Bežné metódy používané na úpravu znečistených vôd kontaminovaných ťažkými kovmi sú precipitácia, koagulácia, iónová výmena, extrakcia, membránové procesy, reverzná osmóza a adsorpcia/biosorpcia. Výber metódy je v prvom rade založený na koncentrácii kovu a nákladoch na jeho odstránenie. Avšak nevýhodami mnohých z týchto metód sú hlavne:

- 1) vysoké náklady,
- 2) potreba plynulého privádzania chemikálií,
- 3) produkcia toxického odpadu [1,2].

Jedným z efektívnych spôsobov odstraňovania ťažkých kovov z vôd

a priemyselných roztokov a odpadových vôd je adsorpcia. Adsorpcia sa stala jednou z preferovaných metód pre odstraňovanie toxických kontaminantov z vody, keď sa zistilo, že je nielen veľmi efektívna, ale aj hospodárna, univerzálna a jednoduchá. Medzi jej ďalšie výhody patrí:

- použiteľnosť pri veľmi nízkych koncentráciách,
- jednoduchá obsluha,
- produkcia malých množstiev odpadu,
- možnosť regenerácie a opätovného použitia,
- nízke kapitálové náklady [2].

Adsorpcia je komplikovaný dej, pri ktorom zohráva úlohu množstvo faktorov. Jednoduchý je prípad, keď ide o adsorpciu plynov na tuhej fáze, zložitejšie sú rovnováhy v roztokoch elektrolytov. Pre jednotlivé prípady a na základe teoretických predpokladov boli odvodené rôzne typy adsorpcných izoteriem.

Kinetika adsorpcie hrá významnú úlohu pri hodnotení činnosti daného adsorbenta a pri štúdiu mechanizmu procesu. Je mnoho dostupných informácií týkajúcich sa kinetiky adsorpcie a bol tiež navrhnutý celý rad matematických modelov, ktoré popisujú rýchlosť adsorpcie v závislosti od experimentálnych, resp. prevádzkových podmienok [3,4].

Podmienkou pre úspešnú prevádzkovú aplikáciu tejto metódy je dostupnosť lacného aktívneho adsorbenta. Veľkou výhodou je prípadná možnosť regenerácie adsorbenta, pretože odpadá nutnosť deponovania nebezpečného odpadu.

V priemyselnej praxi sa používa veľmi pestrá paleta prírodných aj syntetických sorbentov. Pri ich výbere hrá popri cene rozhodujúcu úlohu aj schopnosť adsorbenta prednostne viazať určitý ťažký kov. Lišia sa od seba selektivitou, sorpcnou kapacitou, pórovitosťou, pôvodom. Najviac používané adsorbenty na odstraňovanie rôznych ťažkých kovov z odpadových vôd a kyslých priemyselných roztokov sú: lignín, chitín, chaluhy/riasy, zeolity, íly, rašelina, popolčeky, štrk, drvené tehly, vápno/vápenec a dolomit [5,6]. Vzhľadom na ekonomické aspekty procesu adsorpcie sa hľadajú možnosti použitia ľahko dostupných prírodných materiálov. Takými sú aj magnezit a magnézia.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Testovali sme možnosť odstraňovania medi z modelových vodných roztokov prídavkom magnezitu a produktov jeho termického spracovania – magnezitových kalcinátov s rôznou reaktivitou. Na experiment sme použili magnezitový koncentrát dodaný zo spoločnosti SMZ, a.s., Jelšava v pôvodnej zrnitosti 1 – 10 mm, ktorý sme pred adsorpcnými pokusmi najprv pomleli (vzorka označená P) a následne vyžíhali pri rôznych teplotách a dobách výdrže (vzorky 1 až 8). Študovali sme vplyv podmienok prípravy kalcinátu na časový priebeh sorpcie a účinnosť odstránenia medi z modelového roztoku.

Modelový roztok sme pripravili rozpustením $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ v destilovanej vode. Počiatočná koncentrácia roztokov bola 60 mg Cu^{2+} /l. Pokusy sme realizovali v laboratórnom izotermickom miešanom reaktore pri teplote 30°C. Do miešaného roztoku sme vsypali odvážené množstvo sorbenta a následne sme v stanovených

časových intervaloch zisťovali zvyškový obsah medi v roztoku metódou AAS. Množstvo Cu^{2+} zachytené na sorbente sme vypočítali podľa rovnice (1) ako rozdiel medzi východiskovou koncentrickou c_0 a koncentráciou v roztoku po určitej dobe kontaktu roztoku s adsorbentom c_R :

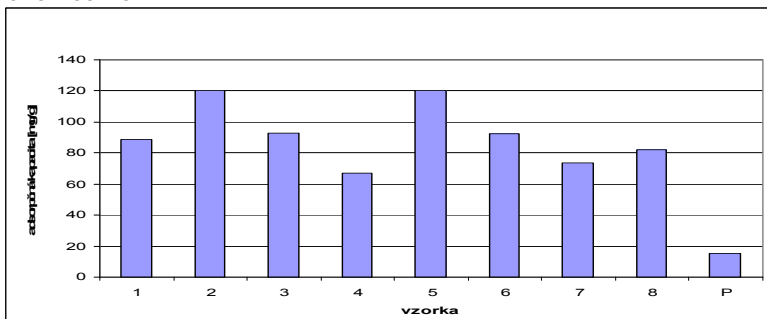
$$a = \frac{(c_0 - c_R) \cdot V}{m} \quad (1)$$

kde a je adsorpčná kapacita [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$], V je objem roztoku [l] a m je hmotnosť sorbentu [g].

Výsledky pokusov sú zhrnuté v tabuľke 1. Vyplýva z nich, že prídavkom kalcinátu došlo k významnému zníženiu koncentrácie medi v pôvodnom modelovom roztoku, čo potvrdzuje, že daná metóda je z praktického hľadiska zaujímavá. Môžeme pozorovať, že v každom prípade s rastúcim časom sa koncentrácia Cu^{2+} v roztoku znižovala, množstvo odstránenej medi však závisí od reaktivity použitého kalcinátu, tj. od podmienok jeho prípravy. Najnižšie hodnoty boli dosiahnuté pri sorpcii s použitím kalcinátov 2 a 5. Celkovo najmenej uspokojivá bola sorpcia s použitím pôvodnej (nežihanej) vzorky magnezitu. Na obrázku 1 sú pre porovnanie znázornené adsorpčné kapacity testovaných kalcinátov, ktoré sme vypočítali podľa vzťahu (1).

Tab. 1 Priebeh sorpcie Cu^{2+} z modelového roztoku na magnezitové kalcináty

vzorka	Špecifický povrch [m ² /g]	1. experiment			2. experiment		
		c ₀ = 60,30 mg/l			c ₀ = 60,30 mg/l		
		c _t [mg/l]			c _t [mg/l]		
		t [min]					
		10	30	60	10	30	60
1	34,12	28,43	22,05	15,33	30,00	25,50	16,43
2	14,36	16,64	3,99	0,08	20,61	7,85	0,09
3	35,87	29,25	21,39	13,37	33,25	24,00	14,55
4	38,75	36,78	31,88	24,76	39,10	36,63	28,73
5	73,35	8,55	0,22	0,24	13,07	0,39	0,20
6	61,55	27,52	15,74	4,62	34,15	24,25	15,84
7	45,93	33,25	27,75	21,05	38,63	32,18	25,75
8	45,46	30,25	25,75	17,62	32,00	24,75	20,68
P	3,82	50,98	53,93	53,93	50,50	52,25	51,25



Obr. 1 Adsorpčné kapacity použitých magnezitových kalcinátov

Záver

Na základe výsledkov uvedených v práci možno konštatovať, že termickým spracovaním magnezitu je možné pripraviť účelové kalcináty, ktoré sú vhodné ako sorbenty pre odstraňovanie kationov ťažkých kovov z vodných roztokov. Účinnosť sorbentov na báze magnezitu výrazne závisí od podmienok ich prípravy – od teploty a doby kalcinácie. Vhodnou voľbou podmienok kalcinácie je možné dosiahnuť pomocou takto pripravených sorbentov zvyškovú koncentráciu Cu^{2+} kationov vo vode na úrovni 0,1 ppm.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla s podporou operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja (projekt ITMS 26220120038 „Centrum excelentného výskumu získavania a spracovania zemských zdrojov II“).

LITERATÚRA

- [1] Aziz, H. - Adlan, M. - Ariffin, K.: Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr (III)) removal from water on Malaysia: Post treatment by high quality limestone. *Bioresource Technology* 99 (2008) 1578-1583.
- [2] Bhattacharyya, K. - Gupta, S.: Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review, *Advances in colloid and interface science* 140 (2008) 114-131.
- [3] Qiu, H. et al.: Critical review in adsorption kinetic models, Qiu et al./*J Zhejiang Univ SciA* 2009 10(5): 716-724.
- [4] Lin, S. - Juang, R.: Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: a review, *Journal of environmental management* 90 (2009) 1336-1349.
- [5] Babel, S. - Kurniawan, T.: Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of hazardous materials B97* (2003) 219-243.
- [6] García-Sánchez, A. - Álvarez-Ayuso, E.: Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters. *Minerals Engineering* 15 (2002) 539-547.

PRIEBEH SUŠENIA ŽIAROBETÓNOV BEZ PRÍSAD A S POUŽITÍM PRÍSAD NA BÁZE VODNÉHO SKLA Na-Si-Al

THE DRYING PROCESS OF REFRACTORY CASTABLES WITHOUT ADDITIVE AND WITH USING ADDITIVE ON THE BASE OF WATER GLASS Na-Si-Al

*Martončíková Janka
Hutnícka fakulta, Technická univerzita Košice
Letná 9, 042 00 Košice*

ABSTRACT

This work describes knowledge about effect water glass on the process drying refractory castables and about rate decrease weight samples during drying. Water glass Na-Si-Al has influence too on the mechanical properties especially on the compression strength and apparent porosity. Studying the drying behavior of castables is necessary for producing safe and reliable products, exhibiting maximum life and minimum wear.

ÚVOD

Jedným z perspektívnych smerov vývoja je použitie žiarobetónovej zmesi s prídavkom urýchľovača tuhnutia. Rastúce technologické požiadavky vo výrobe žiarobetónov sa stávajú viac zložitejšími v procese sušenia, a to v dôsledku zníženia ich permeability, a v dôsledku zvýšenia migrácie pár z vnútornej časti povrchu. Hydratácia vápenato-hlinitého cementu je zodpovedná za zníženie permeability žiarobetónov. Tento proces je významne ovplyvnený prítomnosťou prísad používaných pri disperzii žiarobetónov. Zistilo sa, že prísady majú vplyv nielen na disperziu matrixu a spojivových častíc, ale aj na typ výsledného hydrátu[1].

1 TEORETICKÁ ČASŤ

Počas posledných 30 rokov klesla svetová výroba žiaruvzdorných materiálov o polovicu. Hlavným dôvodom boli technologické zmeny u užívateľov a neustále zvyšovanie úžitkových vlastností žiaruvzdornej keramiky. Základné požiadavky na žiarobetóny sú maximálna životnosť a minimálne náklady na ich výrobu, inštaláciu a údržbu výmuroviek. Hlavným kritériom je spoľahlivosť a bezpečnosť. Sušenie žiaromonolitov je komplikované, pretože majú jemnú pórovitú štruktúru, čo brzdí odvod pary.

Sušenie je eliminácia voľnej, adsorbovanej a chemicky viazanej vody z telesa. Celkový priebeh sušenia je možné rozdeliť do niekoľko časových úsekov závislých od hydroscopických vlastností sušeného materiálu. Proces sušenia škodlivo ovplyvňuje zvýšený obsah vody v žiarobetónoch. Napriek ich vyšším rýchlostiam sušenia, betóny pripravené s vyšším obsahom vody vykazujú väčšiu

pravdepodobnosť explózie. Je to spôsobené znížením mechanických vlastností a vyšším teplotným gradientom medzi povrchom vzorky a pecou [2].

Fázy sušenia sú v skutočnosti súvisiace s rozdielnym mechanizmom prostredníctvom, ktorého je ohrevom zo štruktúry odstránená kapilárna voda. Prvý stupeň sušenia je súvisiaci s vyparovaním kapilárnej vody a je spôsobený rozdielmi v tlaku vodnej pary v žiarobetóne a okolitom tlaku pary. V tomto stupni sa z povrchu žiarobetónov voda vyparuje. Teplotným prírastkom sa zlepšuje vyparovanie počas prvých krokov procesu ohrevu sa úmerne zvyšuje rýchlosť sušenia. Voda je z povrchu odstránená rýchlo avšak na rozhraní tekutina/para ustupuje do pórov systému kde rýchlosť vyparovania je nižšia [3].

Aby sa predišlo týmto prípadným problémom, je nutné pred prevádzkovým použitím žiarobetónov najprv dôkladne preskúmať priebeh ich sušenia v laboratórnych podmienkach.

2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

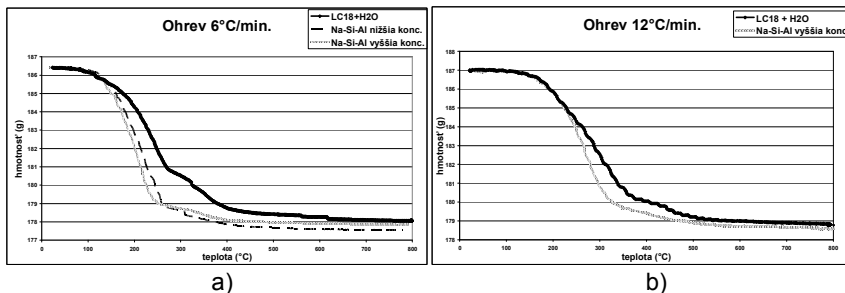
Experimentálne štúdium sa robilo na reálnej žiarobetónovej zmesi na 5 typoch vzoriek zhotovených z vysokohlinitého žiarobetónu LC18. Označenie vzoriek je: A, B, C, D a E. Vzorky mali tvar valca rozmerov: $d \approx 4,5 \text{ cm}$ a $v \approx 4 \text{ cm}$. Vzorky (A a D) boli zhotovené zo žiarobetónu LC18 a 5% zámesovej vody bez urýchľovača tuhnutia. Vzorky (B, C a E) boli zhotovené zo žiarobetónu LC18 a 5% zámesového roztoku, ktorý pozostával z vody a vodného skla Na-Si-Al v dvoch rôznych koncentráciách. Vzorka (B) obsahovala 3,8 % vodného skla Na-Si-Al v roztoku (0,43g VS: 11g H_2O) a vzorky (C a E) obsahovali 9,6% vodného skla Na-Si-Al v roztoku (1,06g VS: 11g H_2O). Všetkých 5 vzoriek boli pripravené miešaním a následným uvibrovaním po dobu 1 minúty a odformované po 24 hodinách. Celý postup prípravy teliesok prebiehal postupne, tak aby sa ihneď po odformovaní mohli prostredníctvom termováhy merať ich úbytky hmotnosti. Meranie sa realizovalo v kontinuálnom režime s rýchlosťou nárastu teploty 6 a 12°C/min. Ohrev sa realizoval do teplôt 800°C. Vzorky (A, B a C) sa podrobili ohrevu 6°C/min. a vzorky (C a D) sa podrobili ohrevu 12°C/min. Podstatou sušiaceho procesu bolo meranie zmeny hmotnosti vzorky v závislosti od teploty. Po následnom sušiacom procese bola na všetkých piatich vzorkách nameraná zdanlivá pórovitosť.



Obr. 1 Skúšobné teliesko

VÝSLEDKY A DISKUSIA

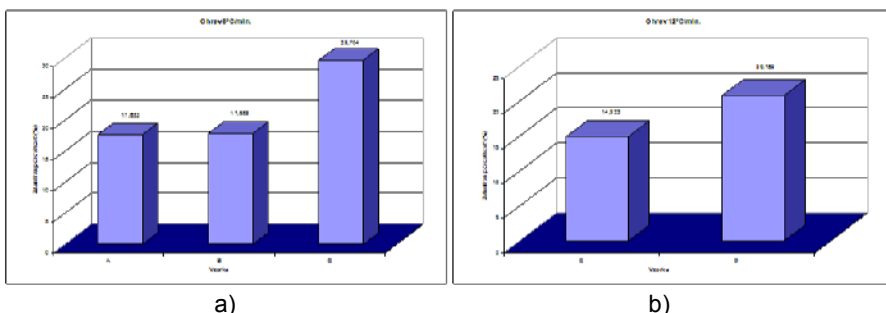
Výsledkom meraní boli súbory dát, ktoré boli získané postupným zaznamenávaním v sekundových intervaloch.



Obr. 2 Grafy závislosti úbytku hmotnosti na teplote: a) pri ohreve 6°C/min.
b) pri ohreve 12°C/min.

Obr.2 zobrazuje úbytky hmotnosti vody ako podiel z celkového množstva zámesovej vody piatich typov vzoriek žiarobetónov sušených do 800°C rýchlosťou nárastu teploty 6 a 12°C/min. Úbytok hmotnosti je spojený s postupným odstraňovaním H₂O zo vzoriek počas celého procesu ohrevu do 800°C. Prídavok vodného skla spôsobuje zmenu štruktúry, zmenu teplotných pomerov, rôznu rýchlosť šírenia tepla a zároveň urýchľuje proces tuhnutia.

Prídavok vodného skla do zmesi spôsobuje zmenu sušiacich podmienok a ovplyvňuje celý proces sušenia, čo je možné vidieť z nameraných experimentálnych výsledkov. Úbytok hmotnosti vody bol výraznejší u vzoriek pripravených s prídavkom vodného skla a to v oboch prípadoch rýchlosti ohrevu. Možným vysvetlením je, že vzorky pripravené s prídavkom vodného skla obsahovali dostatočne veľké spojité póry, cez ktoré sa odvádzalo oveľa viac vodnej pary, čo je znázornené aj na nasledovných grafoch (obr. 3).



Obr.3 Zdanlivá pórovitosť vzoriek, pri rýchlosti ohrevu: a) 6°C/min.
b) 12°C/min.

Prídavok vodného skla do zmesi spôsobuje zmenu sušiacich podmienok a ovplyvňuje celý proces sušenia, čo je možné vidieť z nameraných

experimentálnych výsledkov. Hodnoty zdanlivej pórovitosti boli vyššie u vzoriek pripravených s prídavkom vodného skla Na-Si-Al, a to pri ohreve 6°C/min. a aj pri ohreve 12°C/min. Toto zvýšenie pórovitosti u vzoriek s prídavkom môžeme pokladať za pozitívne z hľadiska, že nám podporuje ľahší proces sušenia avšak negatívne je to, že dochádza tak k poklesom mechanickej pevnosti, čo má za následok vznik rôznych trhlín v žiarobetónoch alebo môže dojsť k explózií.

ZÁVER

Žiarobetóny sú moderné netvarové žiaruvzdorné materiály, ktoré sú obvykle zložené z ostriva a matrixu. Neoddeliteľnou súčasťou žiarobetónov sú rôzne prísady, ktoré ovplyvňujú predovšetkým reologické vlastnosti a tiež prísady ovplyvňujúce rýchlosť tuhnutia zmesi.

Z experimentálneho štúdia vyplýva, že prídavok vodného skla Na-Si-Al, ovplyvní proces sušenia vysokohlinitého žiarobetónu. Už v procese prípravy vzorky môžeme pri pridávaní vodného skla do zmesi pozorovať urýchľujúci účinok tuhnutia. U vzoriek pripravených s prídavkom vodného skla boli pozorované aj vyššie hodnoty zdanlivej pórovitosti.

Dôvodom pridávania vodného skla ako prídavku do vysokohlinitého žiarobetónu je:

- urýchlenie začiatku tuhnutia a zvýšenie pevnosti v tejto fáze ošetrenia žiarobetónu
- čiastočná zámena hydraulickej väzby (obmedzenie vlhkosti pri vyšších teplotách)

LITERATÚRA

[1] OLIVEIRA, I. R., SALOMAO, R. and PANDOLFELLI, V. C.: Additives and their influence in the refractory castables drying and traction strength behaviour, *Ceramica*, Oct./Dec. 2007, ISSN 0366-6913.

[2] RAMAL Jr, F. T. – SALOMÃO, R. – PANDOLFELLI, V. C.: Water content and its effect on the drying behavior of refractory castables, Department of Materials Engineering, Federal University of São Carlos, Rod. Washington Luiz, km 235, 13565-905, São Carlos – SP, Brazil, May/June 2005.

[3] INNOCENTINI, MURILO, D. M. a kol.: The drying behavior of high alumina ultra-low cement refractory castables under different heating rates, *Refractories Applications and News*, Volume 7, Number 5, September/October 2002.