

*Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie
Technická univerzita v Košiciach*

METALURGIA JUNIOR 2022

Zborník príspevkov

*Konferencia sa koná pod záštitou dekanky FMMR TUKE,
doc. Ing. Ivety Vaskovej, PhD.*

*Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie
Technická univerzita v Košiciach*

METALURGIA JUNIOR 2022

Zborník príspevkov

27. – 28. júna 2022
Herľany

© COPYRIGHT 2022

Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

Príspevky neprešli jazykovou úpravou editorov.

Konferenčné príspevky boli recenzované.

Názov:	METALURGIA JUNIOR 2022
Editori:	doc. RNDr. Mária Heželová PhD. doc. RNDr. Ľubomír Pikna PhD.
Vydavateľ:	Technická univerzita v Košiciach
Rok:	2022
Vydanie:	prvé
Náklad:	0 ks, online
Počet strán:	163
ISBN:	978-80-553-4101-9

OBSAH

PREDSLOV	6
<i>VPLYV PRÍSAD A TYPU SPOJIVOVÉHO SYSTÉMU NA KORÓZIU ŽIAROBETÓNOV PRE VYMUROVKY ENERGETICKÝCH AGREGÁTOV NA BIOMASU</i> BAKAJSOVÁ RADKA, SUČIK GABRIEL	7
<i>VYSOKOENTROPICKÝ OXID SO SPINELOVOU ŠTRUKTÚROU AKO ANÓDOVÝ MATERIÁL V LÍTIUM-IÓNOVÝCH BATÉRIÁCH S EXCELENTNOU CYKLICKOU STABILITOU</i> CSÍK DÁVID, SAKSL KAREL	13
<i>CHARAKTERISTIKA PRACHOVÝCH ČASTÍČ V OVZDUŠÍ</i> ČERVENÁKOVÁ PETRA, HANČULÁK JOZEF	19
<i>MOŽNOSTI SPRACOVANIA A VYUŽITIA ODPADOV ZO ZLIEVARENSKÉHO PROCESU</i> FEDORKO PATRIK, PRIBULOVÁ ALENA	24
<i>VYUŽITIE SIMULÁCIÍ NA OPTIMALIZÁCIU PRÚDENIA OCELE V TROJPRÚDOVEJ MEDZIPANVE TVARU T</i> FOGARAŠ LUKÁŠ	30
<i>ŠTÚDIUM MOŽNOSTÍ MECHANOCHEMICKÉJ SYNTÉZY SELENIDU STRIEBORNÉHO</i> GÁBOROVÁ KATARÍNA, ACHIMOVÍČOVÁ MARCELA	36
<i>VPLYV RUSKO-UKRAJINSKÉHO KONFLIKTU NA EURÓPSKY OCELIARENSKÝ PRIEMYSEL</i> HUBATKA SLAVOMÍR, BUČKO BRANISLAV	42
<i>PRÍPRAVA $MgAl_2O_4$ SPINELU METÓDOU ROZPRAŠOVACIEHO SUŠENIA</i> KALAPOSOVÁ DOMINIKA, FEDOROČKOVÁ ALENA	49
<i>CHARAKTERIZÁCIA KONVERTOROVÝCH ÚLETOV Z VÝROBY SEKUNDÁRNEJ MEDI</i> KOLLOVÁ ALEXANDRA, LAUBERTOVÁ MARTINA, TRPČEVSKÁ JARMILA	56
<i>ŠTÚDIUM VYBRANÝCH VLASTNOSTÍ VIACVRSTVOVÝCH KOMPOZITOV NA BÁZE OXIDU HLINITÉHO A GRAFÉNU</i> KORIBANICH IHOR, ERIKA MÚDRA, JÁN DUSZA	63
<i>VYTVORENIE BIMODÁLNEJ ŠTRUKTÚRY V NANOKOMPOZITE NA BÁZE MEDI SO SPEVNÚJÚCOU ZLOŽKOU Al_2O_3</i> KROMKA FRANTIŠEK, MILKOVIČ ONDREJ	70
<i>SYNTÉZA, CHARAKTERIZÁCIA A SKÚMANIE SORPČNEJ KAPACITY HYBRIDNÝCH MATERIÁLOV NA BÁZE OXIDU KREMIČITÉHO</i> KYSHKAROVA VIKTORIIA, MELNYK INNA	75
<i>DIZAJN PRE SIX SIGMA: NÁVRH MATERIÁLU PRE 3D TLAČ NOVÉHO PRODUKTU</i> LENGYELOVÁ KRISTÍNA	81
<i>PRÍPRAVA POLYMERNÝCH NANOKOMPOZITOV DOPOVANÝCH KOVOVÝMI NANOČASTICAMI</i> MAČÁK LÍVIA, VELGOSOVÁ OKSANA	87
<i>MOŽNOSTI RECYKLÁCIE LÍTIUM-IÓNOVÝCH AKUMULÁTOROV</i> VLADIMÍR MARICINOV, DUŠAN ORÁČ,	93
<i>PRÍPRAVA A STANOVENIE VLASTNOSTÍ TERMOELEKTRICKÝCH MATERIÁLOV</i> MIHOK FRANTIŠEK	99
<i>VÝVOJ BIODEGRADOVATELNÝCH ZINKOVÝCH ZLIATIN PRE BIOMEDICÍNSKE APLIKÁCIE</i> MIŽENKOVÁ WANDA, SAKSL KAREL	106
<i>OPTIMALIZÁCIA PARAMETROV POLOVODIČOVÝCH SÚČIASTOK VYROBENÝCH ZO ZnO PRODUKTU PO HYDROMETALURGICKEJ RECYKLÁCI</i> NAGY ŠIMON, LIPTAI PAVOL	113

<i>NI₂FE_{GA}: FROM MASTER ALLOY TO MICROWIRE</i> NULANDAYA LIMPAT, MILKOVIC ONDREJ	120
<i>ODPAROVANIE ZINKU ZO SPODNÉHO STERU</i> PAUEROVÁ KATARÍNA, TRPČEVSKÁ JARMILA	124
<i>SYNTÉZA A CHARAKTERIZÁCIA NOVÝCH VYSOKO-ENTROPICKÝCH OXIDOV SO ŠTRUKTÚROU SPINELOV PRIPRAVENÝCH MECHANOCHEMICKOU SYNTÉZOU</i> PORODKO OLENA, FABIÁN MARTIN	129
<i>MECHANOCHEMICKÁ PRÍPRAVA STABILNEJ NANOSUSPENZIE CUS NANOČASTÍČ V ROZTOKU KAZEÍNU ZA VYUŽITIA TAGUCHIHO METÓDY</i> STAHORSKÝ MARTIN , BALÁŽ MATEJ	134
<i>TEPELNÁ BILANCIA PRIEMYSELNEJ PECE V PODMIENKACH VÝROBNÉHO PODNIKU</i> STAŠKO ŠIMON, VARGA AUGUSTÍN	140
<i>NÁVRH VTOKOVEJ SÚSTAVY PRE ODLIATOK Z LIATINY A JEJ OVERENIE POMOCOU POČÍTAČOVEJ SIMULÁCIE</i> ŠABÍK VLADIMÍR, FUTÁŠ PETER	145
<i>VÝSKUM A VÝVOJ NOVÝCH VYSOKOENTROPICKÝCH MATERIÁLOV URČENÝCH NA USKLADNENIE VODÍKA</i> VARCHOLOVÁ DAGMARA, SAKSL KAREL	151
<i>VPLYV SPÔSOBU PRÍRPAVY EXTRAKTŮV NA BIOLOGICKÚ SYNTÉZU NANOČASTÍČ STRIEBRA</i> VESELOVSKÝ LUKÁŠ, VELGOSOVÁ OKSANA	156

PREDSLOV

Vážení doktorandi,

v poradí 19. ročník konferencie METALURGIA JUNIOR 2022 sa koná v roku osláv 70-tého výročia založenia Technickej univerzity v Košiciach a zároveň Hutníckej fakulty/Fakulty materiálov, metalurgia a recyklácie.

Rovnako významným faktom je to, že sa po dlhom „online období“ môžeme stretnúť osobne, v krásnom prostredí Herľan.

Zborník je zostavený z príspevkov študijných programov doktorandského štúdia, ktoré garantuje Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie Technickej univerzity v Košiciach.

Veríme, že tak ako publikované príspevky, budú aj vaše prezentácie príležitosťou k obohateniu odborných vedomostí z oblasti vedy a výskumu pre všetkých zúčastnených.

Všetkým vám prajeme veľa ďalších síl pri vašom odbornom raste. Vaším školiteľom prác prajeme vedecky nadaných a tvorivých doktorandov!

Editori zborníka

VPLYV PRÍSAD A TYPU SPOJIVOVÉHO SYSTÉMU NA KORÓZIU ŽIAROBETÓNOV PRE VYMUROVKY ENERGETICKÝCH AGREGÁTOV NA BIOMASU

BAKAJSOVÁ RADKA, SUČIK GABRIEL

Ústav metalurgie, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

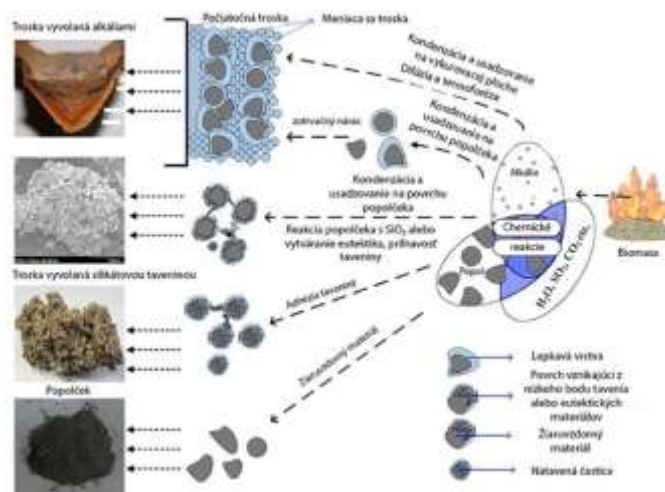
V dôsledku využívania alternatívnych palív (spaľovanie biomasy), ktoré majú vyšší obsah alkálií, sú vymurovky vysokoteplotných agregátov vystavované pôsobeniu agresívnejších alkalických spalín a popolovej troske (popolu). Práca je zameraná na sledovanie vplyvu chemického a fázového zloženia žiarobetónov a ich spojivovej fázy na odolnosť voči oxidickým taveninám so zvýšeným obsahom alkalických kovov a obsahu SiC v žiarobetónovej zmesi.

V práci sú porovnané výsledky z korózných testov nízkocementových žiarobetónov na báze bauxitu, andaluzitu, s rôznym obsahom SiC viazané hydraulickou väzbou a bezcementového žiarobetónu s koagulačnou väzbou, taktiež s obsahom SiC. Okrem vplyvu spojivovej fázy žiarobetónov na rezistenciu voči korózii a teplotnému namáhaniu sa sleduje aj vplyv prídavku SiC do zmesí.

ÚVOD

Alternatívne zdroje energie sa už tri desaťročia využívajú vo svete s cieľom zastavenia využitia fosílnych palív a následne zníženia rastu objemu skleníkových plynov [1]. Biomasa predstavuje až 75% z celkového množstva energie, získanej z obnoviteľných zdrojov [2]. Použitie biomasy, ako alternatívneho zdroja energie má za následok znižovanie emisií CO_2 a takmer nulové emisie SO_2 . Nové smernice LCPD (smernica o veľkých spaľovacích zariadeniach), NECD (smernica o národných emisných stropoch) a IPPCD (integrovaná prevencia znečisťovania a kontrolná smernica), nútia energetické sektory využívať veľké percentá (nad 40 %) biomasy na spoluspaľovanie [3]. Použitie alternatívnych palív v priemysle môže byť sprevádzané rôznymi typmi technologických problémov [1]. Hlavným problémom je alkalický popol s obsahom SiO_2 , tvoriaci širokú plejádu eutektických taveninových systémov, ktoré spôsobujú koróziu žiaruvzdornej vymurovky tepelného agregátu [4].

Pri spaľovaní biomasy dochádza ku chemickej reakcii medzi produktami spaľovania a žiaruvzdorným materiálom. Obr. 1 popisuje vznik jednotlivých typov interakcií popola. Popol je tvorený anorganickými zlúčeninami, SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O a iných. No hlavne prítomnosť alkálií zapríčiňuje tvorbu zlúčenín s nízkym bodom tavenia. Vzniká tak na povrchu materiálu priľnavá troska, ktorá môže narušovať celistvosť a štruktúru vymurovky. Tento článok sa bude zaoberať práve koróziou a eróziou pracovnej vrstvy vymurovky v prítomnosti popola anorganického povahy.



Obr. 1 Schéma procesov tvorby hlavných problémov súvisiacich s popolom pri spaľovaní biomasy [4]

Popol z biomasy

Popol je tuhý zvyšok po spálení biomasy. Je to nespálený podiel obsahujúci väčšinu minerálnych prvkov z jej stavebných častí [5] a nespálený uhlík. Popol z biomasy je prirodzene zásaditý [6]. Hlavný rozdiel medzi popolom z uhlia a biomasy je, že popol z uhlia obsahuje vyššie množstvá SiO_2 a Al_2O_3 , ale nižšie množstvá K_2O a Na_2O [7].

Typy a vlastnosti žiarobetónov používaných v energetickom priemysle

V súčasnosti sa v energetickom priemysle najčastejšie používajú žiarobetóny a žiarobetónové hmoty s nízkym (LCC – low cement castable), ultranízkym (ULCC – ultra low cement castable) obsahom cementu, alebo bezcementové (NCC – non cement castable) žiarobetóny. Môžu byť na báze lupku, andaluzitu, bauxitu, tabulárneho korundu a elektrotaveného korundu, spinelu. V spaľovniach na komunálny odpad sa používajú žiarobetóny s obsahom SiC, ktoré odolávajú popolovým taveninám, keďže výmurovky kotlov sú vystavované výrazným teplotným zmenám a vplyvom popola [8, 9].

Počas prevádzky dochádza k opotrebeniu výmuroviek tepelných agregátov, a to mechanickým, termickým a predovšetkým termochemickým namáhaním. V teplotnom rozmedzí 800 – 1000 °C, dochádza k rozkladným reakciám niektorých zlúčenín, ktoré prenikajú do štruktúry žiaruvzdorných materiálov a reagujú s jeho hlavnými zložkami Al_2O_3 a SiO_2 za vzniku nových mineralogických fáz [10].

Medzi hlavné požadované vlastnosti žiarobetónov aplikovaných v kotloch na spaľovanie biomasy patrí:

- odolnosť voči abrázii
- odolnosť voči náhlym zmenám teploty
- dobrá tepelná vodivosť
- odolnosť voči korózii

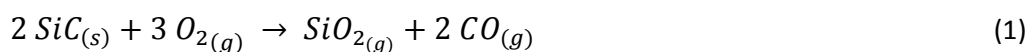
Korózia

Najdôležitejšiu úlohu spomedzi látok spôsobujúcich koróziu hrajú alkálie. Soli alkalických kovov sa ľahko vyparujú, v plynnej fáze ľahko prenikajú do výmurovky a reagujú s ňou za vzniku nových zlúčenín, ktoré vytvárajú na povrchu adhézne taveniny alebo kondenzujú v zónach s nižšou teplotou, pričom dochádza k nárastu ich objemu a následne k degradácii žiaruvzdorného materiálu. Vďaka rozdielnemu zloženiu popolovín v biomase a uhlí dochádza k zmene parametrov tavenia a zmáčania vznikajúcej zmesnej škvary. Preto žiaruvzdorné materiály, vyvinuté pre kotle na spaľovanie uhlia, nie sú vo všeobecnosti dostatočne odolné voči alkáliám pochádzajúcim z drevnej biomasy. Dôležitým parametrom s ohľadom na koróziu odolnosť je štruktúra materiálu, predovšetkým priemerná veľkosť a rozdelenie pórov [11]. Vplyv pár alkálií je možné vo všeobecnosti eliminovať znížením otvorenej pórovitosti, čím sa obmedzí prenikanie alkálií do žiaruvzdorných materiálov. Pórovitosť materiálov s prídavkom SiC alebo ZrO_2 znižuje sklovitá vrstva, ktorá sa vytvára na povrchu výmurovky [12].

Vplyv SiC na vlastnosti žiarobetónov

Je dobre známe, že prídanie SiC do žiaruvzdorného materiálu hrá dôležitú úlohu pri zvyšovaní pevnosti pri vysokej teplote, únosnosti v žiare, odolnosti proti oteru a zvyšovaní odolnosti voči teplotným šokom a voči korózii/erózii a agresívnemu prostrediu. Kľúčovým faktorom ovplyvňujúcim takéto vlastnosti v žiaruvzdorných materiáloch je väzba medzi časticami SiC a maticou žiarobetónov [13].

Uvoľnený SiO_2 ako produkt oxidačnej reakcie SiC spôsobuje vznik sklovitej vrstvy na povrchu, čím zabraňuje prenikaniu O_2 do žiaruvzdorného materiálu. Vonkajšia sklovitá a viskózna vrstva vytvorená na povrchu žiaruvzdorného materiálu nielenže blokuje difúziu $\text{O}_{2(g)}$ smerom dovnútra, ale tiež bráni uvoľňovaniu $\text{CO}_{(g)}$ generovaného z procesu oxidácie SiC (rovnica 1) [13].



PODMIENKY EXPERIMENTU

Cieľom práce je zistiť vplyv spojivového systému a prídavku SiC na koróziu žiarobetónov určených pre spaľovanie biomasy. Za týmto účelom sa zhotovili vzorky jednotlivých typov žiarobetónov, s rôznym

obsahom SiC a rôznym typom spojivového systému (cement, sól-gél), ktoré boli podrobené (téglikovým) koróznym skúškam v oxidačnom prostredí, pri teplote 1450 °C. Ako korózne médium bol použitý popol zo spaľovania drevnej biomasy. Vzorky boli po odformovaní vysušené pri teplote 110 °C /24 h a vypálené pri teplote 1450 °C/15 h. Po výpale s koróznym médiom (1450 °C/20 h), sa jednotlivé vzorky podrobili chemickej a rtg analýze. Vo výsledkoch boli vyhodnotené fázové premeny a interakcie jednotlivých zložiek žiarobetónov s SiC, za vzniku nových fáz, ktoré majú vplyv na odolnosť voči korózii. Miera penetrácie bola hodnotená na základe výpočtov penetrácie (rovnica 1).

Pre experimentálne testy boli použité žiarobetóny z produkcie RMS Košice a ich chemické a fyzikálne parametre sú uvedené v tabuľke č. 1

Tab. 1 *Prehľad fyzikálnych a chemických parametrov betónov použitých pre korózne testy -materiálové listy*

	KOFOND AK SC - 10	KOFOND AK SC- 20	KOFOND A 60 NP	KOFOND A 60 NP-C
Charakteristika	LCC hydraulická väzba		NCC väzba sól-gél	
Chemické zloženie – zastúpenie dominantných oxidov [%]				
Al ₂ O ₃	66	61	60	60
CaO	2.8	1.9	0.2	0.2
SiO ₂			35	35
SiC	10	20.5	0	5
Fázové zloženie –dominantné fázy				
Andaluzit	+++	+++	+++	+++
Korund	+++	++	++	++
Bauxit	-	+	-	-
Základné fyzikálne parametre				
Pevnosť v tlaku (PTL) pri 110 °C	Min. 70 MPa	min. 40 MPa	typ. 70 MPa	typ. 70 MPa
Pevnosť v tlaku (PTL) 1550 °C	Min. 90 MPa	min. 150 MPa	typ. 120 MPa	typ. 120 MPa
Trvalé dĺžkové zmeny (TDZ) pri 1550 °C	-0,1 %	typ. 0,1 %	typ. 0,6 %	typ. 0,6 %

Na celkové vlastnosti a koróziu žiarobetónov má vplyv aj typ použitých základných surovín, ako andaluzit, korund, cement a karbid kremíka. Na základe toho boli testované žiarobetóny s rôznym typom základných surovín, andaluzit, korund, bauxit (tab. 1). Z dôvodu pochopenia tvorby fáz z cementu a preukázania vplyvu spojivového systému na odolnosť voči korózii, boli zároveň vybraté žiarobetóny s hydraulickou cementovou väzbou a žiarobetóny s väzbou sól-gél. Vo všeobecnosti platí, že karbid kremíka (SiC) je tou zložkou, ktorá zvyšuje odolnosť žiaromateriálu voči biomase, prihliadalo sa aj na tento faktor a do kompozície boli v rôznej kombinácii zahrnuté rôzne obsahy karbidu kremíka (0,1 – 1 mm, 0,16 – 0,5 mm, 0 – 0,075 mm), v pomere 3:2:1.

Z týchto žiarobetónov boli pripravené tégliky s rozmermi 50 x 50 mm s priemerom otvoru Ø25 mm a hĺbkou vnútorného otvoru 33 mm. Tégliky boli vysušené a vytemperované na teplotu 1200 °C a potom podrobené výpalu pri teplote 1450 °C po dobu 20 hodín. Po ukončení temperovania boli v priečnom reze pozorované plochy a hĺbky penetrácie. (tab. 2) Z vyhodnotenia plochy penetrácie vyplýva, že najvyššiu odolnosť voči penetrácii má žiarobetón na báze andaluzit s hydraulickou cementovou väzbou s obsahom

20 karbidu kremíka. Najnižšiu odolnosť voči erózii popolom má žiarobetón na báze andaluzitu s väzbou sál-gél s obsahom karbidu kremíka 5 %.

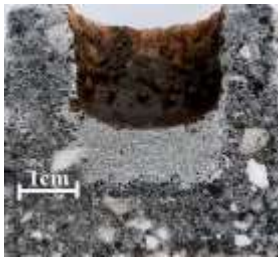
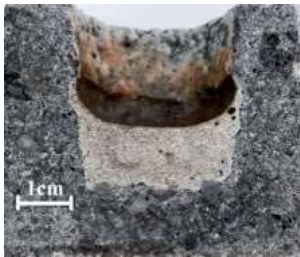
Pre výpočet hĺbky penetrácie sa sledovala počiatočná hĺbka téglíka ku hĺbke téglíka po teste, (2), po výpale telieska boli odobraté fragmenty vzoriek pre posúdenie fázových premien v objeme kelímka.

Vzťah pre výpočet hĺbky penetrácie:

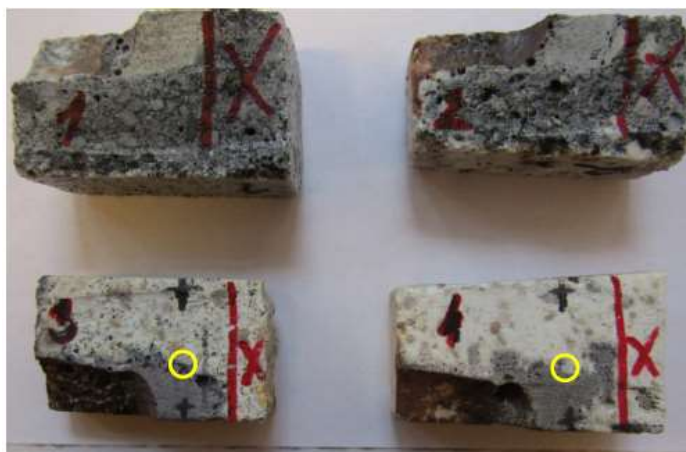
$$\text{Hĺbka penetrácie} = 100 - \left(\frac{h_1}{h_2} \cdot 100 \% \right) \quad (2)$$

kde h_1 je skutočná hĺbka otvoru pred koróznym testom a h_2 hĺbka otvoru po koróznom teste a penetrovaní taveniny.

Tab. 2 Výpočet plochy penetrácie v závislosti na hĺbke a porovnania rozsahu korózie v závislosti na obsahu SiC a CaO

Typ testovaných žiarobetónov/hĺbka penetrácie [%]			
KOFOND AK SC - 10	KOFOND AK SC- 20	KOFOND A 60 NP	KOFOND A 60 NP-C
			
8	6	10	11

Vzorky komerčne používaných žiarobetónov po koróznejskúške boli podrobené okrem vizuálneho hodnotenia chemickej a semikvantitatívnej rtg difrakčnej analýze (Obr. 2). Z objemu téglíka boli vyrezané vzorky a podrobené rtg analýze na difraktometri SEIFERT XRD 3003/PTS. Na stanovenie chemického zloženia materiálu boli na povrchu analyzovaných vzoriek č. 3 a 4 vybrané náhodné miesta (označené žltým krúžkom na obr. 2). Analýza bola vykonaná pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu TESCAN VEGA 3 s EDX analyzátorom OXFORD Instruments.



Obr. 2 Príprava vzoriek na rtg analýzu

1- KOFOND AK SC – 10, 2- KOFOND AK SC- 20, 3 - KOFOND A 60 NP, KOFOND A 60 NP-C

Fázová analýza bola vykonaná z teliesok označených červeným krížikom pre potvrdenie, aká časť popola penetrovala do objemu téglíka a aké nové fázy vznikli, ktoré by mohli degradovať vlastnosti žiaromateriálu. Vo vzorkách boli nájdené fázy, ktoré pochádzajú zo vstupných surovín žiarobetónu.

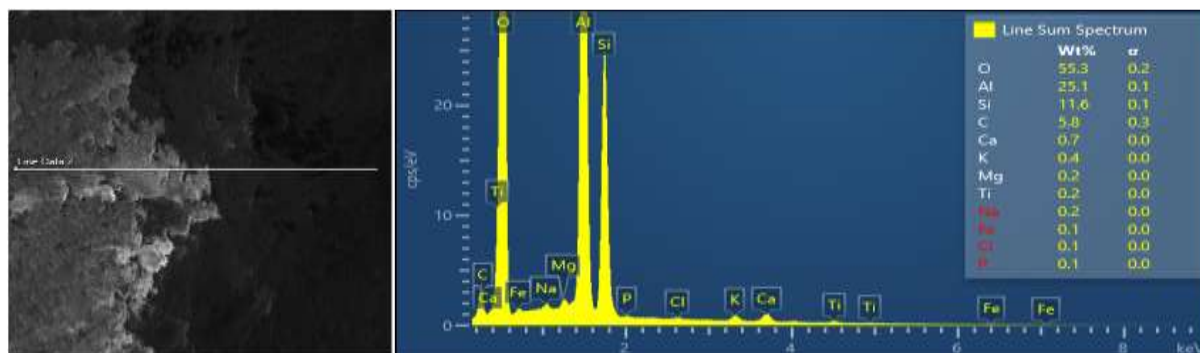
Na vzorke č. 1 KOFOND AK SC 20 sa potvrdila pri redukčnom výpale fáza moissanite (SiC), čo je pozitívnym javom. Napriek oxidačnému výpalu a 20 hodinovému temperovaniu nezreagovalo celkové množstvo karbidu kremíka na SiO₂. Tento predpoklad potvrdila aj fázová analýza (tab. 3), v dvoch modifikáciách. Raz sa SiO₂ vyskytuje ako pôvodná fáza a raz ako cristobalit. Mulit sa nachádza v objeme skúšobného telieska ako fáza vytvorená popri výpale andaluzitu. Keďže na premenu je potrebný čas a teplota, časť andaluzitu ostala v pôvodnej fáze.

Tab. 3 Fázová analýza teliesok

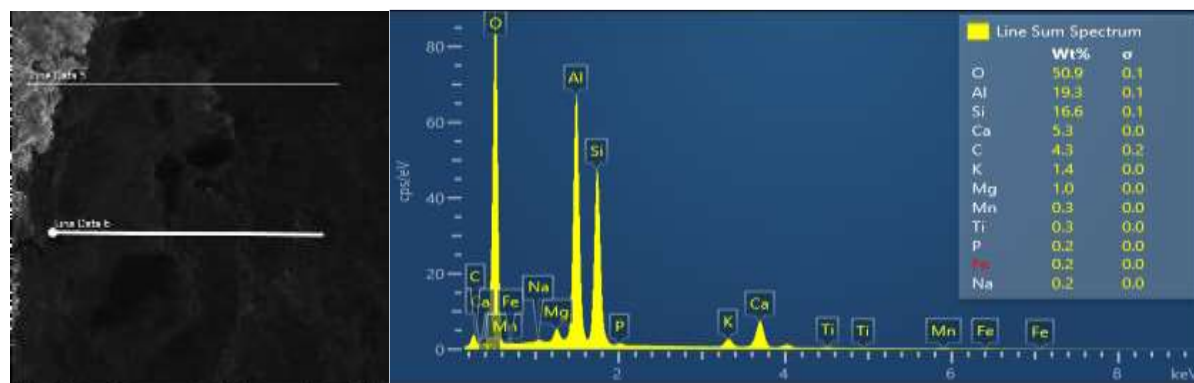
OBSAH / CONTENT [WT.%]					
CHEMICKÝ VZOREC	MINERALOGICKÝ NÁZOV	VZORKA 1 KOFOND AK SC 20	VZORKA 2 KOFOND AK SC 10	VZORKA 3 KOFOND A NP 60 + SiC	VZORKA 4 KOFOND A NP 60
Al ₂ O ₃	Corundum	32.74	35.37	8.80	9.88
Al ₆ Si ₂ O ₁₃	Mullite	52.45	52.67	74.24	82.35
SiC	Moissanite	12.03	3.32	6.24	-
SiO ₂	Cristobalite	1.65	2.60	6.68	3.66
SiO ₂	Silicon Oxide	-	4.73	-	-
Al ₂ SiO ₅	Andalusite	1.12	1.30	4.04	4.12

V téglíku sa nenašla žiadna fáza pochádzajúca z popola, ktorá by obsahovala soli draslíka alebo sodíka. Pre potvrdenie tohto nálezu bola vykonaná EDX analýza (obr. 3 a 4). Na vzorkách č. 3 a 4 bola vykonaná EDX analýza z fázového rozhrania označeného žltým krúžkom.

Vo vzorky č. 4 KOFOND A 60 NP, ktorá neobsahovala SiC je po línii fázového rozhrania vidieť, že v tejto oblasti je zvýšená koncentrácia prvkov uhlíka (C), vápnika (Ca), draslíka (K), ktoré pochádzajú z popola. Tieto prvky však nijak neovplyvňujú fázové premeny. Ak sa ale pozrieme na hĺbku téglíka po teste a jeho opotrebenie, je nutné konštatovať, že na týchto vzorkách dochádza k rozpúšťaniu a postupnému olupovaniu žiaromateriálu do taveniny. Tavenina sa skladá len z jednej fázy - anorthitu.



Obr. 3 Vzorka č. 4 Detail povrchu materiálu a EDX líniová analýza



Obr. 4 Vzorka č. 3 Detail povrchu materiálu a EDX líniová analýza

ZÁVER

Na základe vyhodnotenia výsledkov možno konštatovať, že SiC má vplyv na odolnosť voči korózii. Čím vyšší je obsah SiC v žiarobetóne, tým väčšia bude jeho odolnosť voči penetrácii taveniny do staviva. Rovnako bolo dokázané, že použitie spojivového systému na báze sól-gél je porovnateľné so spojivovým systémom na báze cementu s prídavkom 10 % SiC.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporovaná Slovenskou grantovou spoločnosťou "VEGA – MŠVVaŠ SR a SAV" projekt No.1/0060/22 a projektom agentúry pre výskum a vývoj APVV – 17 – 0483.

LITERATÚRA

- [1] Valdez S., Schorr M. Environmental and Industrial Corrosion – Partical and Theoretical Aspects, (2012), ISBN 978-953-51-0877-1
- [2] Antunes R. A., Lopes de Oliviera M. C. Corrosion in biomass combustion: A materials selection analysis and its interaction with corrosion mechanisms and mitigation strategies, Corrosion Science, 2013, Vol. 76, p. 6 – 26
- [3] Jun Li et.al. Volumetric combustion of biomass for CO₂ and NO_x reduction in coal-fired boiler. Fuel, 2012, Vol. 102, p. 624 – 633
- [4] Yanqing N., Houzgang T., Shien H. Ash-related issues durin biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures. Progress in Energy and Combustion Science, 2016, Vol. 52, p. 1 - 61
- [5] Khann A. et.al. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. Fuel processing Technology, 2009, Vol. 90, No.1, p. 21 - 50
- [6] Caillat S., Vakkilainen E. L. In: Biomass Combustion Science, Technology and Engineering, (2013), p. 189-224, ISBN 978-0-85709-131-4
- [7] Plešingerová B. et.al. Analysis of deposits from combustion chamber of boiler for dendromass. Fuel, 2020, Vol. 266
- [8] Ditherm, Studie technického řešení vyzdívek biokotle teplárny Hodonín, [online], [citované dňa 09.03.2022], Dostupné na: <https://www.ditherm.cz/clanky/studie-technickeho-reseni-vyzdivek-biokotle-teplarny-hodonin>
- [9] Žiaromat, Výrobný program, [online], [citované dňa 09.03.2022], dostupné na: <https://www.ziaromat.sk/vyrobnny-program/vyrobnny-program-2/>
- [10] Rania Amutha D., Gnanam D. Sol-gel mullite as the self-bonding material for refractory applications. Ceramics International, 2000, Vol. 26, No. 4, p. 347 - 350
- [11] Fiala J., Pešek J., Rybák L. Žárobetóny se zvýšenou odolností vůči alkáliím, Castables with increasd alkali resistance, in: Žárohmoty spol. s.r.o.
- [12] Luz A. P., Braulio M. A. L., Pandolfelli V. C. Refractory castable engineering (2015), ISBN 978 – 3 – 87264 – 004 – 8
- [13] Mavahebi S., Bavandchali M., Nemati A. SiC fines effects on the microstructure and properties of bauxite-based low-cement refractory castables. 2019, Vol. 45, No. 13, p. 16338 – 16346

VYSOKOENTROPICKÝ OXID SO SPINELOVOU ŠTRUKTÚROU AKO ANÓDOVÝ MATERIÁL V LÍTIUM-IÓNOVÝCH BATÉRIÁCH S EXCELENTNOU CYKLICKOU STABILITOU

CSÍK DÁVID ^{*,**} SAKSL KAREL ^{*,**}

* Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, TUKE

** Ústav materiálového výskumu, v.v.i., SAV, Košice

ABSTRAKT

Lítium-iónové batérie umožňujú perspektívny spôsob ukladania energie, navyše zabezpečujú vysoký pracovný potenciálový rozdiel pri vysokej energetickej hustote. Tieto charakteristiky ich predurčujú vo využití v náročných aplikáciách, ako je napr. doprava, robotizácia, internet vecí a pod. Nedávno boli predstavené vysokoentropické oxidy, ktoré vykazujú vynikajúce elektrochemické vlastnosti ako je vysoká cyklická stabilita, vysoká kapacita a excelentná zaťažiteľnosť. Spomedzi rôznych typov vysokoentropických oxidov sú najviac skúmané oxidy so spinelovou štruktúrou, pretože zabezpečujú transport lítiových iónov vo všetkých troch smeroch. V tejto práci sú porovnané vlastnosti vysokoentropického oxidu na báze CoFeCrNiAl s vlastnosťami oxidu so zníženou entropiou na báze CoFeCrNi. Vysokoentropický oxid vykazoval vyššiu stabilnú kapacitu a vyššiu zaťažiteľnosť ako oxid so zníženou entropiou.

ÚVOD

Elektrická energia zohráva dôležitú úlohu v ľudskom rozvoji. Realizácia trvalo udržateľného rozvoja energetiky sa stala spoločným cieľom všetkých krajín sveta. Od 20. storočia sú fosílna palivá hlavnými zdrojmi energie pre rozvoj ľudskej spoločnosti. V posledných rokoch však tento zdroj vykazuje mnohé nevýhody, ako je neobnoviteľnosť fosilnej energie a mnohé environmentálne problémy. Preto sa vývoj v energetike stal naliehavou požiadavkou ľudstva. Skladovanie energie je dôležitou súčasťou širokého využívania obnoviteľných zdrojov energie. Jednou z možností na uskladnenie energie sú lítium-iónové batérie (LIB), ktoré sa používajú v rôznych oblastiach kvôli ich vysokej energetickej hustote pri porovnaní s ostatnými typmi batérií. V súlade s návrhmi Európskej komisie na dosiahnutie klimatickej neutrality v EÚ [1] je potrebný vývoj nových elektródových materiálov na zvýšenie výkonu LIB [2].

Kovové oxidy (ako napr. TiO_2 , Fe_3O_4 , CuO , SnO_2) sú intenzívne skúmané ako aktívne materiály anódy, pretože tieto materiály majú zaujímavé elektrochemické vlastnosti v LIB a môžu mať špecifickú kapacitu v rozsahu od 500 po 1000 mAh g^{-1} [3 – 5]. Ich nevýhodou je, že počas cyklovania dochádza k veľkým objemovým zmenám, čo vedie k rozrušovaniu elektródy prejavujúce sa stratou elektrického kontaktu a vznikom nestabilnej elektrolytickej medzifázy (SEI vrstvy) rezultujúcej do straty kapacity. Navyše materiály založené na konverzných reakciách (najmä oxidy prechodných kovov) vykazujú intenzívnu degradáciu kapacity pri vysokých prúdových hustotách v dôsledku obmedzenia difúzných procesov počas litiácie/delitiácie. Vysokoentropické oxidy sa považujú za novú triedu jednofázových materiálov s veľmi sľubnými funkčnými vlastnosťami [6 – 13]. Bolo zistené, že stabilizačný účinok vysokej entropie systému prináša významné výhody vzhľadom na reverzibilnú kapacitu a vysokú cyklovateľnosť batérií. Navyše sa pozorovalo, že elektrochemické vlastnosti vysokoentropických oxidov závisia od každého z prítomných kationov kovu, čo poskytuje príležitosť prispôsobiť elektrochemické vlastnosti jednoduchou zmenou zloženia oxidu.

V tejto práci sú študované elektrochemické vlastnosti vysokoentropického oxidu (HEO – z ang. high-entropy oxide) na báze CoFeCrNiAl a oxidu so zníženou entropiou (MEO – z ang. medium-entropy oxide) na báze CoFeCrNi, ktoré boli pripravené vysokoteplotnou oxidáciou zliatin.

PODMIENKY EXPERIMENTU

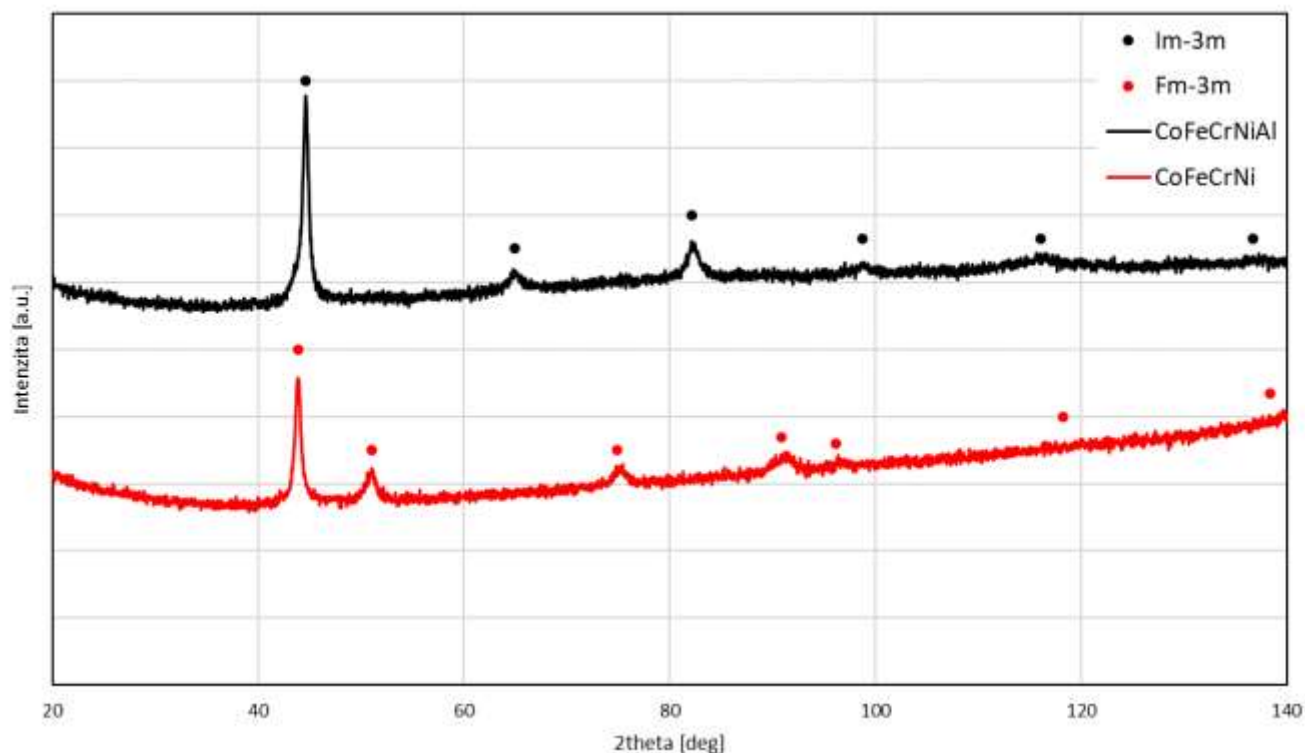
Oxidy boli pripravené dvojstupňovým procesom. Najprv boli pripravené zliatiny (vysokoentropická zliatina na báze CoFeCrNiAl a zliatina so zníženou entropiou na báze CoFeCrNi) oblúkovým tavením čistých prvkov v argónovej atmosfére v peci Mini Arc Melter MAM-1. Následne vytvorené bochníky

zliatin boli rozomleté vo vibračnom mlyne a presitované na frakciu pod 40 μm . Oxidácia zliatin prebiehala v trubicovej peci v kyslíkovej atmosfére pri teplote 1000 °C po dobu 5 hodín. Prietok kyslíka bol približne 3-4 l min⁻¹. Ochladenie prebiehalo v peci. Vytvorené spečence boli znova rozomleté vo vibračnom mlyne a presitované na frakciu pod 40 μm . Röntgenové difrakčné záznamy (XRD) zliatin a oxidov boli namerané na laboratórnom difraktometri Philips X'Pert Pro v Bragg-Brentano (v odrazovom) móde pri použití medenej lampy s RTG žiarením Cu K α = 1,5443 Å, pričom urýchľovacie napätie a prúd boli 40 kV a 50 mA.

Elektrochemické vlastnosti oxidov boli skúmané v elektrochemických gombíkových celách typu CR2032. Elektródy na báze oxidov boli pripravené nanášaním pasty na medený prúdový zberač, pričom pasta pozostávala z oxidu (70 hm.%), uhlíka typu Super P (20 hm.%) a spojiva PVDF (10 hm.%). Ako rozpúšťadlo sa používalo N-metylpyrrolidón. Pracovná elektróda bola na báze vytvoreného oxidu, ako pomocná elektróda sa používalo kovové lítium, použitý separátor bol typu Whatman GF/A, a elektrolyt bol použitý 1 M roztok LiPF₆ rozpustený v EC/DEC v pomere 50/50 obj.%. Galvanostatické cyklovanie bolo vykonané na batériovom cykléri typu Landt Battery Cycler CT3002AU.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na Obr. 1 sú znázornené difrakčné záznamy zliatin na báze CoFeCrNiAl a CoFeCrNi, z ktorých vyplýva, že vysokoentropická zliatina (s prídavkom Al) mala kubickú priestorovo centrovanú mriežku o priestorovej grupe Im-3m s mriežkovým parametrom 2,8702(9) Å. Zliatina so zníženou entropiou mala kubickú plošne centrovanú mriežku o priestorovej grupe Fm-3m s mriežkovým parametrom 3,5924(3) Å.

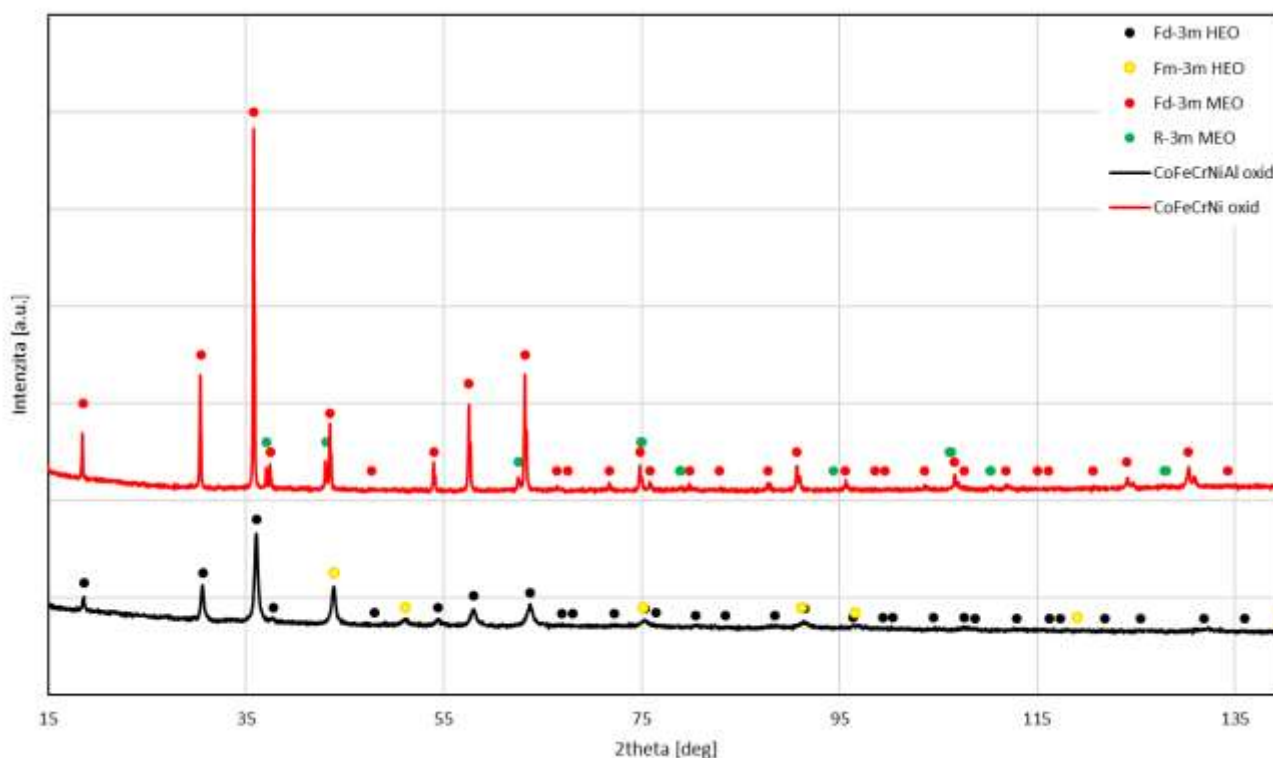


Obr. 1 Fázová analýza vysokoentropickej zliatiny a zliatiny so zníženou entropiou

Oxidácia jednofázovej vysokoentropickej zliatiny (CoFeCrNiAl) viedla k tvorbe dvoch fáz (Obr. 2). Oxidická fáza bola spinelového charakteru s kubickou mriežkou o priestorovej grupe Fd-3m a s mriežkovým parametrom 8,2679(0) Å. Kovová fáza mala plošne centrovanú mriežku o priestorovej grupe Fm-3m s mriežkovým parametrom 3,5765(6) Å. Atómové percento oxidickej fázy ku kovovej fáze bolo približne 52,7:47,3 (v hm.% je to 88,6:11,4). Prítomnosť kovovej fázy vo frakcii je možné vysvetliť tým, že počas oxidácie kovových častíc sa povrchová vrstva oxidovala a vnútro väčších častíc ostalo bez výraznej zmeny, t.j. zachovala sa kovová štruktúra, u ktorej sa menila štruktúra kovovej fázy z Im-3m na Fm-3m. Podľa literatúry [14] prítomnosť Al v množstve viac ako 4 hm.%, poprípade Cr v množstve

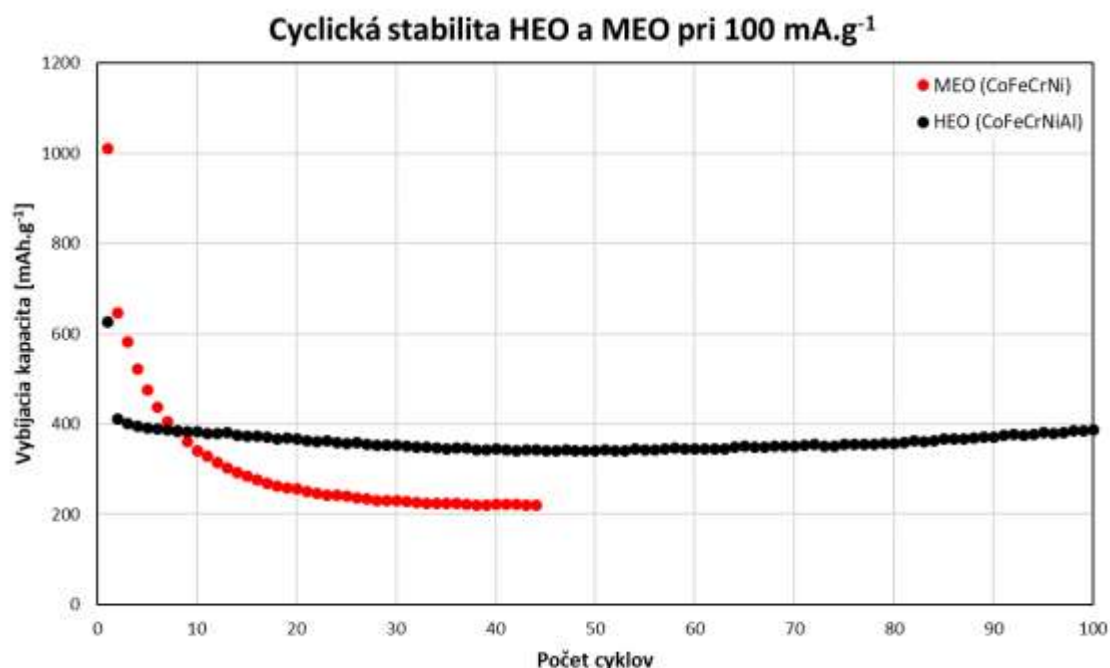
viac ako 17 hm.% v zliatinách na báze Fe a Ni, môže výrazne zvýšiť odolnosť voči vysokoteplotnej korózii vytvorením pasívnej oxidickej vrstvy, ktorá chráni kov pred ďalšou oxidáciou.

Oxidácia jednofázovej zliatiny so zníženou entropiou (CoFeCrNi) viedla takisto k tvorbe dvoch fáz, pričom obe fázy mali oxidický charakter (Obr. 2). Majoritná fáza mala spinelový charakter s kubickou mriežkou o priestorovej grupe Fd-3m s mriežkovým parametrom 8,3194(2) Å, pričom minoritná fáza patrí do trigonálnej sústavy o priestorovej grupe R-3m s mriežkovým parametrom 2,9681(0) Å. Atómové percento majoritnej fázy ku minoritnej fáze bolo približne 59,79:40,21 (v hm.% je to 91,8:8,2). Podľa literatúry [6] dvojfázová štruktúra je vytvorená v dôsledku zníženej entropie, ktorá už nie je dostatočujúca na stabilizáciu jednofázovej štruktúry.



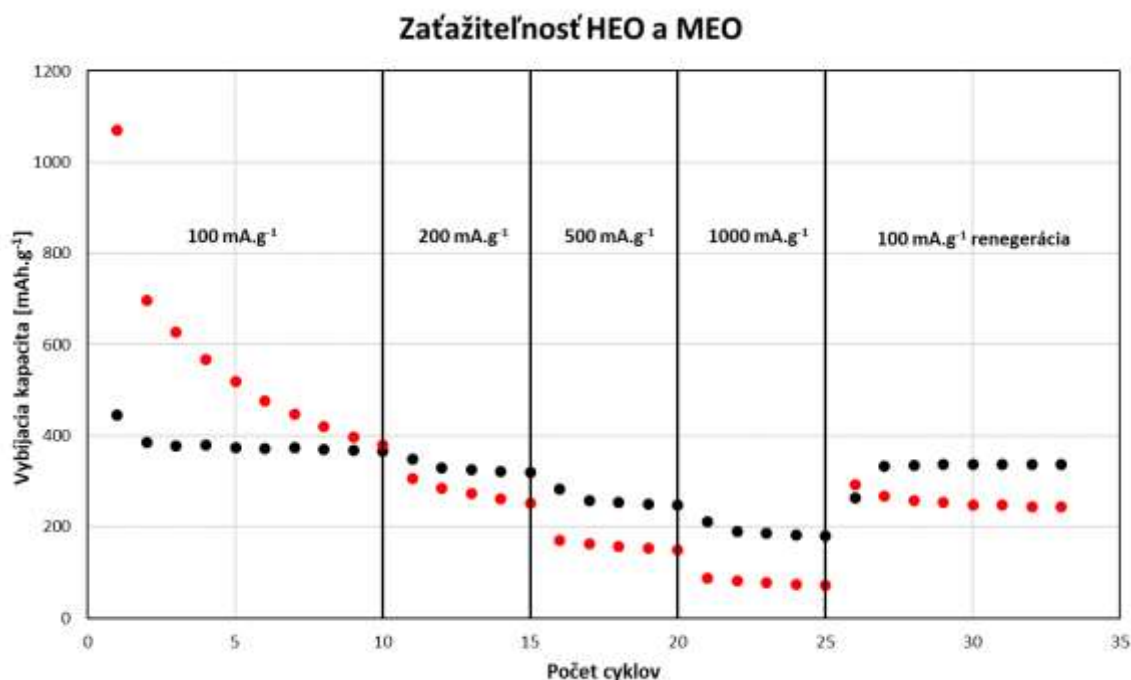
Obr. 2 Fázová analýza vysokoentropického oxidu a oxidu so zníženou entropiou

Cieľom analyzovania štandardnej kapacity vysokoentropického oxidu (CoFeCrNiAl) bolo vykonané galvanostatické cyklovanie pri prúdovej hustote 100 mA g⁻¹ (Obr. 3). Vybíjacia a nabíjacia kapacita bola v prvom cykle 627 mAh g⁻¹ a 420 mAh g⁻¹. V nasledujúcich cykloch sa kapacita zastabilizovala na hodnote približne 355 mAh g⁻¹, pričom sa so zvyšujúcim počtom cyklov zvýšila kapacita na hodnotu 389 mAh g⁻¹. Na rozdiel od toho, začiatočná vybíjacia/nabíjacia kapacita oxidu so zníženou entropiou (CoFeCrNi) bola 1011/682 mAh g⁻¹, čo je výrazne vyššia hodnota ako v prípade vysokoentropického oxidu. Tento rozdiel môže byť spôsobený zvýšenou koncentráciou prvkov, ktoré vykazujú výnimočné elektrochemické vlastnosti (napr. Co) [6]. Napriek tomu, v nasledujúcich cykloch sa kapacita rýchlo degradovala až na hodnotu 220 mAh g⁻¹. Táto degradácia kapacity je spôsobená nižšou stabilitou štruktúry v porovnaní HEO, v ktorom vysoká entropia hrá kľúčovú úlohu v stabilizácii štruktúry počas cyklovania [6].



Obr. 3 Galvanostatické cyklovanie elektród na báze HEO a MEO pri prúdovej hustote 100 mA g^{-1}

Charakterizácia zaťažiteľnosti oxidov bola vykonaná postupným zvýšením prúdovej hustoty z počiatočnej hodnoty 100 mA g^{-1} na 1000 mA g^{-1} . Ako je z Obr. 4 zrejmé, so zvyšujúcou prúdovou hustotou výsledná kapacita v dôsledku polarizácie klesala pri oboch oxidoch, avšak vysokoentropický oxid vykazoval výrazne vyššiu stabilitu ako oxid so zníženou entropiou. Priemerné kapacity oxidov sú uvedené v Tab. 1. V procese regenerácie (pri znížení prúdovej hustoty na začiatočnú hodnotu 100 mA g^{-1}) obidva elektródové materiály vykazovali mierne zvýšenie kapacity. Kým v prípade HEO regenerovaná kapacita bola skoro na úrovni počiatočnej kapacity, v prípade MEO kapacita bola na úrovni, aká bola pri prúdovej hustote 200 mA g^{-1} na začiatku zaťaženia. Tieto výsledky naznačujú, že vysoká entropia je schopná zastabilizovať štruktúru, a tak výrazne ovplyvniť elektrochemické vlastnosti materiálu [6, 11].



Obr. 4 Zaťažiteľnosť elektród na báze HEO a MEO

Tab. 1 Zaťažiteľnosť elektród na báze HEO a MEO, priemerné hodnoty kapacity

Materiál	Stabilná špecifická kapacita pri prúdovej hustote 100 mA.g ⁻¹ [mAh.g ⁻¹]	Špecifická kapacita [mAh.g ⁻¹] pri prúdovej hustote				Regenerácia pri 100 [mA.g ⁻¹]
		100 [mA.g ⁻¹]	200 [mA.g ⁻¹]	500 [mA.g ⁻¹]	1000 [mA.g ⁻¹]	
HEO - CoFeCrNiAl	380,3	371,1	324,3	252,7	184,0	337,2
MEO - CoFeCrNi	223,5	404,1	285,5	152,8	74,9	242,9

ZÁVER

V tejto práci je porovnaná štruktúra a elektrochemické vlastnosti vysokoentropického oxidu na báze CoFeCrNiAl s vlastnosťami oxidu so zníženou entropiou na báze CoFeCrNi. Oxidy boli pripravené dvojstupňovým procesom. Oblúkovým tavením čistých prvkov boli pripravené jednofázové zliatiny, pričom vysokoentropická zliatina mala kubickú priestorovo centrovanú mriežku a zliatina so zníženou entropiou mala kubickú plošne centrovanú mriežku. Oxidácia zliatin pri vysokých teplotách v kyslíkovej atmosfére viedla k vzniku dvojfázovej štruktúry u oboch materiálov. Pri galvanostatickom cyklovaní elektród na báze pripravených oxidov bola pozorovaná vyššia špecifická kapacita u vysokoentropického oxidu v porovnaní s oxidom so zníženou entropiou. Navyše pri zvýšení prúdovej hustoty vysokoentropický oxid vykazoval nižší pokles kapacity ako oxid so zníženou entropiou v dôsledku zvýšenej stability štruktúry riadenej vysokou entropiou.

POĎAKOVANIE

Uvedená publikácia bola vytvorená realizáciou projektu „Výskumné centrum progresívnych materiálov a technológií pre súčasné a budúce aplikácie „Promatech“, ITMS 26220220186, na základe podpory Operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja, projektov APVV-20-0138, APVV-20-0205, VEGA 2/0039/22. Elektródy na báze vysokoentropického oxidu boli vyrobené na Ústave nanomateriálov v Karlsruhe Institute of Technology. Moje poďakovanie patrí Dr. Benovi Breitungovi a Bei Zhou.

LITERATÚRA

- [1] European Commission, 2050 long-term strategy, 2021. Accessed: Jun. 6, 2022. [Online]. Available: https://ec.europa.eu/clima/eu-action/climate-strategies-targets/2050-long-term-strategy_en.
- [2] Xiao B. et al. High entropy oxides (FeNiCrMnX)3O4 (X=Zn, Mg) as anode materials for lithium ion batteries. *Ceramics International*, 2021, Vol. 47, No. 24, p. 33972–33977
- [3] Eftekhari A. Low voltage anode materials for lithium-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2017, Vol. 7. Elsevier B.V., p. 157–180
- [4] Nitta N., Wu F., Lee J. T., and Yushin G. Li-ion battery materials: Present and future. *Materials Today*, 2015, Vol. 18, No. 5. Elsevier B.V., p. 252–264
- [5] Fang S., Bresser D., and Passerini S. Transition Metal Oxide Anodes for Electrochemical Energy Storage in Lithium- and Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 2020, Vol. 10, No. 1
- [6] Sarkar A. et al. High entropy oxides for reversible energy storage. *Nature Communications*, 2018, Vol. 9, No. 1
- [7] Wang D. et al. Spinel-structured high entropy oxide (FeCoNiCrMn)3O4 as anode towards superior lithium storage performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, Vol. 844
- [8] Duan C. Q. et al. New spinel high-entropy oxides (FeCoNiCrMnXLi)3O4 (X = Cu, Mg, Zn) as the anode material for lithium-ion batteries. *Ceramics International*, 2021, Vol. 47, No. 22, p. 32025–32032
- [9] Chen H., Qiu N., Wu B., Yang Z., Sun S., and Wang Y. A new spinel high-entropy oxide (Mg0.2Ti0.2Zn0.2Cu0.2Fe0.2)3O4 with fast reaction kinetics and excellent stability as an anode material for lithium ion batteries. *RSC Advances*, 2020, Vol. 10, No. 16, p. 9736–9744

- [10] Nguyen T. X., Patra J., Chang J. K., and Ting J. M. High entropy spinel oxide nanoparticles for superior lithiation-delithiation performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, Vol. 8, No. 36, p. 18963–18973
- [11] Huang C. Y. et al. Atomic-scale investigation of Lithiation/Delithiation mechanism in High-entropy spinel oxide with superior electrochemical performance. *Chemical Engineering Journal*, 2021, Vol. 420
- [12] Nguyen T. X., Tsai C. C., Patra J., Clemens O., Chang J. K., and Ting J. M. Co-free high entropy spinel oxide anode with controlled morphology and crystallinity for outstanding charge/discharge performance in Lithium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 2022, Vol. 430
- [13] Xiao B. et al. High-entropy oxides as advanced anode materials for long-life lithium-ion Batteries. *Nano Energy*, 2022, Vol. 95
- [14] Z. G. Y. H. W. S. M. G. WANG Hai-tao. Effects of Chromium, Aluminium and Silicon on Oxidation Resistance of Fe-base Superalloy. *Journal of Materials Engineering*, 2008, Vol. 0, No. 12, p. 73–77

CHARAKTERISTIKA PRACHOVÝCH ČASTÍC V OVZDUŠÍ

ČERVENÁKOVÁ PETRA^{*,**}, HANČULÁK JOZEF^{*}^{*}Ústav geotechniky SAV, Košice^{**}Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

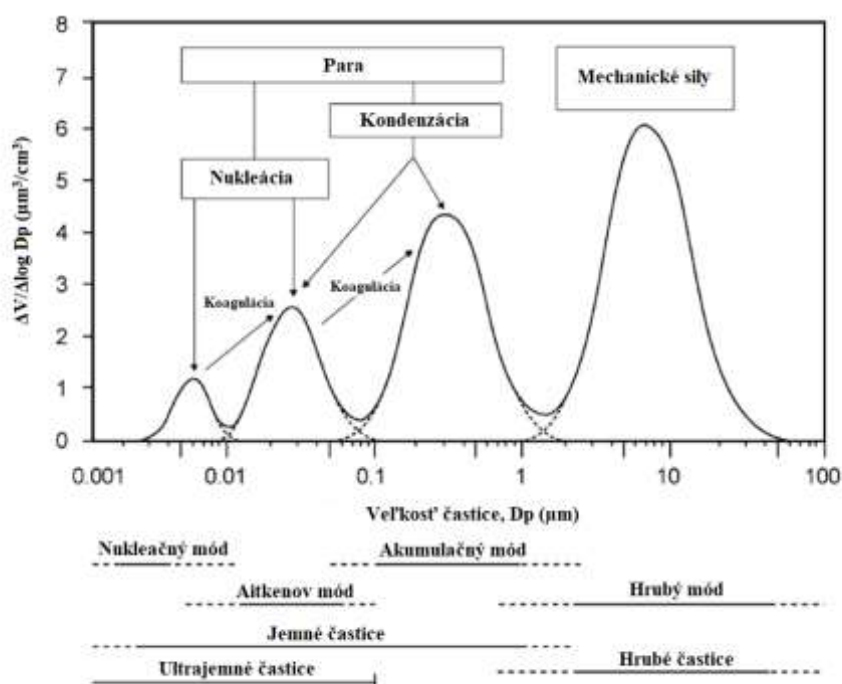
Práca je zameraná na štúdium teórie prachových častíc, najmä jemných tuhých častíc, ktoré sú zo zdravotného a environmentálneho hľadiska považované za jeden z najväčších problémov kvality ovzdušia. Zaoberá sa základnými charakteristikami častíc, ktoré určujú ich potencionálne zdravotné a environmentálne riziká. Venuje sa veľkostnej distribúcii, tvaru, zdrojom, deleniu podľa ich pôvodu, chemickému a fázovému zloženiu tuhých častíc v ovzduší. Cieľom práce je zhrnutie základných poznatkov o relevantných charakteristikách častíc, bez ktorých nie je možné hodnotiť mieru ich rizika pre jednotlivé zložky životného prostredia ako aj určiť ich zdroje a pôvod v imisnom prostredí.

ÚVOD

Jemné tuhé častice v aerosóloch sú považované za jeden z najväčších problémov kvality ovzdušia zo zdravotného a environmentálneho hľadiska [1]. Aerosóly, sú definované ako heterogénna zmes tuhých a/alebo kvapalných častíc, suspendovaných v plynnom prostredí, ktoré v tomto kontexte predstavuje vzduch [2]. Zdravotné a environmentálne riziká týchto častíc a ich ďalšie vlastnosti sú priamo ovplyvnené ich rôznymi charakteristikami. Medzi ich hlavné charakteristiky patria veľkosť častíc a ich tvar, chemické a fázové zloženie. Napríklad doba zotrvania častíc v ovzduší je najviac ovplyvnená veľkosťou častíc. Taktiež zdravotné riziká môžu závisieť okrem ich zloženia, aj od veľkosti a merného povrchu častíc a ďalších vlastností. Ich štúdium je nevyhnutné pre určenie pôvodu a zdrojov častíc v ovzduší, bez ktorých nie je možné eliminovať ich zdravotné a environmentálne riziká.

Veľkosť a distribúcia tuhých častíc

Veľkosť častíc je jedným z hlavných faktorov ovplyvňujúcich správanie aerosólov v ovzduší [3]. Častice majú rôzne tvary a rozmery, preto sa pre zjednodušenie určenia ich veľkosti používa tzv. ekvivalentný priemer definovaný ako priemer gule, ktorý by mal mať rovnaké vlastnosti ako meraná častica [4]. Tuhé atmosférické častice sa do atmosféry dostávajú z prírodných a antropogénnych zdrojov. Zjednodušený mechanizmus vzniku a veľkostnej distribúcie častíc je prezentovaný na obrázku číslo 1. Tieto častice sú podľa veľkosti generované s maximami v nukleačnom, aitenovom, akumuláčnom a hrubom móde [5]. Častice nukleačného módu vznikajú fotochemických reakcií v atmosfére a vysokoteplotnými procesmi. Vzájomnou koaguláciou vytvárajú väčšie častice, ktoré môžu koagulovať s časticami akumuláčného režimu. Tieto častice majú najväčšiu početnosť v rámci atmosférického aerosólu, a vznikajú kondenzáciou plynov na už existujúcich časticiach. Častice hrubého režimu tvoria častice vzniknuté mechanickými silami – disperziou (napr. veterná erózia zemského povrchu, prach z dopravy alebo z priemyselných aktivít) [4]. Polydisperzný aerosól obsahuje častice rôznych veľkostí v rozsahu od niekoľkých nanometrov (nm) až po niekoľko desiatok mikrometrov (μm). V tabuľke číslo 1 je uvedené rozdelenie častíc podľa ich aerodynamického priemeru. Delia sa na hrubé častice (väčšie ako $2,5 \mu\text{m}$), jemné častice (menšie ako $2,5 \mu\text{m}$ a väčšie ako $0,1 \mu\text{m}$) a ultrajemné častice (menšie ako $0,1 \mu\text{m}$) [5]. V porovnaní s hrubými majú jemné častice väčší povrch na jednotku hmotnosti - merný povrch, čo im umožňuje efektívnejšie akumulovať častice menších rozmerov obsahujúcich rôzne znečisťujúce látky, napríklad ťažké kovy [6]. Doba zotrvania tuhých častíc v atmosfére závisí od ich veľkosti a ich mernej hmotnosti. Rýchlosť sedimentácie je nižšia pre jemnejšie častice zatiaľ čo väčšie častice majú tendenciu sa usadiť rýchlejšie v blízkosti svojich zdrojov. Prítomnosť častíc väčších ako $10 \mu\text{m}$ obvykle poukazuje na lokálne znečistenie ovzdušia a naopak častice menšie ako $10 \mu\text{m}$ poukazujú nielen na konkrétny zdroj, ale aj pôvod z iných vzdialenejších zdrojov [7].



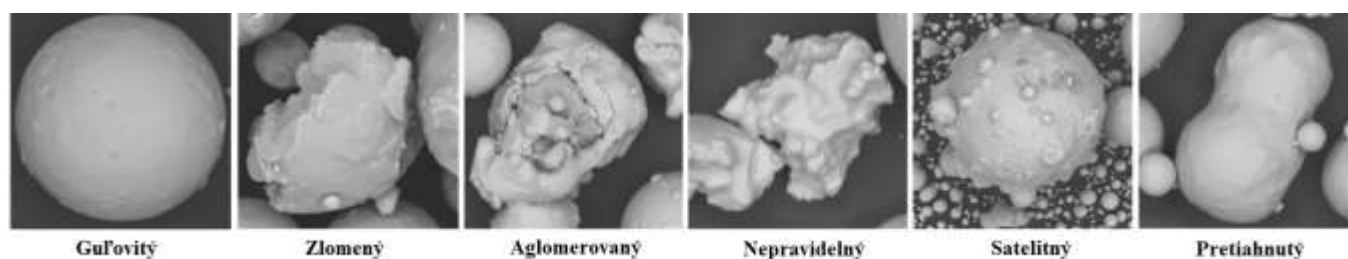
Obr. 1: Idealizované rozloženie veľkosti častíc [5]

Tab. 1: Klasifikácia častíc na základe ich veľkosti [5]

Častica	Aerodynamický priemer (μm)	Zdroje	Spôsob vzniku	Doba zotrvania v atmosfére
Hrubé častice (PM _{2.5-10})	väčšie ako 2.5	Suspencie z narušenej pôdy (poľnohospodárstvo, baníctvo, nespevnené cesty), stavebné, rastlinné a živočíšne fragmenty	Mechanické narušenie (drvenie, mletie, povrchová abrázia), odparovanie sprejov, suspenzia prachu	Minúty až hodiny
Jemné častice (PM _{2.5})	0.1 - 2.5	Elektrárne, ropné rafinérie, lesné požiare, vykurovanie, výfukové plyny a emisie z brzd	Premena plynu na častice kondenzáciou, koaguláciou (akumulačný režim)	Dni až týždne
Ultrajemné častice	menšie ako 0.1	Spaľovanie paliva (nafta, benzín) a emisie výfukových plynov z mobilných zdrojov (motorové vozidlá, lietadlá, lode)	Plynné emisie sekundárne fotochemické reakcie (nukleačný režim)	Minúty až hodiny

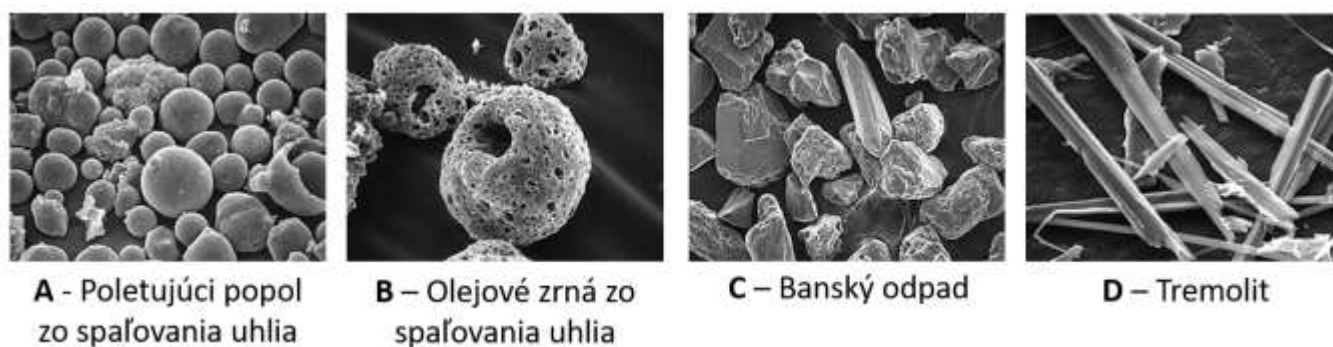
Tvarové charakteristiky častíc

Aerodynamické a difúzne správanie častíc môže byť ovplyvnené okrem ich veľkosti aj ich tvarom. Je teda jedným z dôležitých faktorov určujúcich transport a ich interakciu s ostatnými zložkami životného prostredia, vrátane dýchacieho aparátu človeka. Zatiaľ čo tvar primárnej častice je obvykle určený pôvodom jej vzniku, sekundárne sa tvar častíc môže meniť vplyvom kryštalizácie, hydratácie, aglomerácie, atď. Tekuté kvapôčky tvoria dokonalé sférické tvary v dôsledku povrchového napätia. Vysoko nesférické častice zahŕňajú rovné alebo vlnité vlákna, ako napríklad komplexné aglomerované zhluky častíc [8]. Ak chceme charakterizovať tvar častíc, musíme zvážiť aspekty zložitosti, zaoblenosti a pomeru strán. Ich tvary sa obmieňajú od kryštalických tvarov bez defektov cez rôzne nepravidelné tvary bez náznaku kryštálovej štruktúry až po zrná tvaru gule [9]. Vysokoteplotné procesy spaľovania fosílnych palív a odpadov zvyčajne produkujú častice, ktoré sú guľovité (obrázok 2) [10].



Obr. 2: Rôzne guľovité častice po tepelnom spracovaní [10]

V uhoľných elektrárnach sa tuhé častice po fáze spaľovania uhlia takmer vždy objavujú ako úplne sférické častice (obrázok 3A). Spaľovacie procesy, ktoré generujú častice uhlíka, produkujú sféruľy, ktoré sú dobre zaoblené a majú výrazne pórovitú textúru (obrázok 3B). Častice môžu mať nepravidelný vzhľad v dôsledku prírodných alebo antropogénnych abrázných procesov. Uhlovo lomené zrná vznikajú v procesoch mechanickej úpravy nerastných surovín (obrázok 3C). Minerálne častice prírodného pôvodu môžu mať charakteristický tvar kryštalizácie. Napríklad azbestové minerály zvyčajne kryštalizujú do dlhých tenkých vlákien (obrázok 3D) [11].



Obr. 3: Tvar častíc indikujúci ich pôvod [11]

Tuhé častice vo vzťahu ku zdravotným účinkom

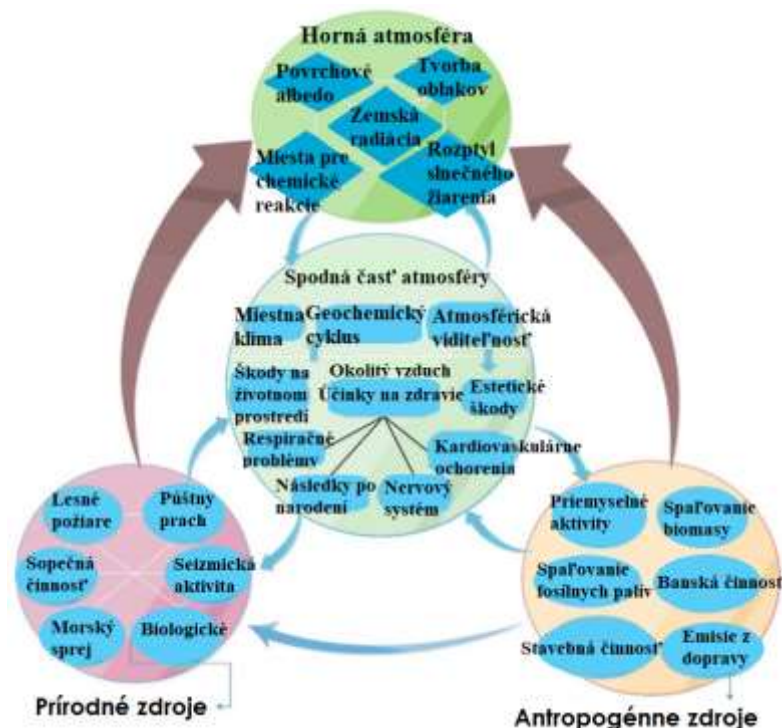
Rastúca úroveň znečistenia ovzdušia sa v súčasnosti prejavuje významným vplyvom na zdravotné riziká. Tuhé častice majú nepriaznivý vplyv na dýchací a kardiovaskulárny systém [12]. Zdravotné riziká okrem zloženia, závisia v rozhodujúcej miere aj od veľkosti častíc. Platí pravidlo, že čím sú častice menšie, tým sú nebezpečnejšie pre zdravie človeka [13]. Z hľadiska účinku na zdravie, sa tuhé častice delia podľa rozmerov, ktorými môžu prenikať do dýchacích ciest. Častice delíme podľa schopnosti prieniku na: *inhalovateľné častice* (obvykle väčšie ako 10 μm , ktoré môžu byť zachytené ústnou a nosnou sliznicou), *thorakálne častice* (menšie ako 10 μm – dýchacia sústava za hrtanom) a *respirabilné častice* ($\sim 4 \mu\text{m}$ – ktoré prenikajú do najjemnejších pľúcnych alveol). Ultrajemné častice menšie ako 0,1 μm môžu prenikať aj do krvného obehu [14].

Zdroje tuhých častíc

Zdroje tuhých častíc v ovzduší môžeme podľa pôvodu rozdeliť na: prírodné a antropogénne. Charakteristika zdrojov a interakcia častíc s ovzduším je znázornená na obrázku 4.

Ďalej podľa charakteru vzniku, môžeme častice rozdeliť na primárne a sekundárne. Primárne častice sú emitované do ovzdušia priamo zo zdrojov. Sekundárne častice vznikajú fotochemickými reakciami z plyných prekursorov v atmosfére ako sú sírany a dusičnany [5].

Chemické a fázové zloženie častíc závisí od charakteru antropogénnych resp. prírodných zdrojov. Produkcia škodlivín a ich zloženie z vybraných antropogénnych zdrojov je spracovaná v tabuľke číslo 2.



Obr. 4: Charakteristika zdrojov a interakcia častíc s atmosférou [13]

Tab. 2: Typ a zloženie emisií

Zdroje	Znečisťujúce látky
Doprava (spaľovacie procesy)	- SO_2, NO_x, CO, O_3, NH_3, CH_x - tuhé častice – rozpustné, alebo nerozpustné (sadze) - Cr, Mn, Fe, Br, Co, Cu, Zn, Ba, Sb,
Opotrebovanie pneumatík	- Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe
Výroba energie a tepla z fosílnych palív a biomasy	- Popolček - SO_2, NO_x, CO_2 - BAP - Pb, Cd, Ni, As, Hg
Cementárne	- MgO, CaO, ťažké kovy
Hutníctvo farebných kovov železa a ocele	- Ag, As, Cr, Cd, Cu, Pb, Fe, Mn, Sn, Zn, Ni, Hg - Organické zlúčeniny uhlíka
Spaľovanie fosílnych palív a biomasy	- CO - Pb, Sn, Ag, As, Al, Hg, Cu, Cd, Ni, Cr, Mn, Zn, Fe) - Oxidy síry - Uhl'ovodíky

Organické zlúčeniny uhlíka môžu tvoriť podstatnú časť fázového zloženia tuhých častíc [4]. Emitované ťažké kovy a stopové prvky naviazané na tuhé častice môžu byť perzistentné, toxické a široko rozptýlené v životnom prostredí kde interagujú s rôznymi prírodnými zložkami, ktoré môžu ohrozovať ľudské zdravie a majú škodlivé účinky na biosféru [15]. Preto je veľmi dôležité merať ich koncentrácie hlavne v znečistených mestských a priemyselných oblastiach [16]. Kovy sa považujú za veľmi dobré markery špecifických zdrojov znečistenia, vo veľkej miere sa používajú v štúdiách zaoberajúcich sa stanovením a rozdelením zdrojov tuhých častíc [13].

ZÁVER

V príspevku boli spracované základné poznatky z teórie prachových častíc, najmä jemných tuhých častíc, ktoré sú považované za jeden z najväčších problémov kvality ovzdušia zo zdravotného a environmentálneho hľadiska. Na základe štúdia špecifických charakteristík prachových častíc, akými sú chemické, fázové zloženie, veľkostná distribúcia, tvarové charakteristiky a ďalšie je možné získať poznatky o ich pôvode vo vzťahu k antropogénnym a prírodným zdrojom, a takisto o ich dopade na vybrané sféry životného prostredia. V následnej práci budú tuhé častice v ovzduší študované a analyzované pomocou metód atmosférickej depozície a takisto sa zameriame na štúdium suspendovaných častíc odoberaných na filtračný materiál gravimetrickou metódou. Výskum bude zameraný hlavne na urbánne a priemyselné prostredie v oblasti Košíc, ktorá je okrem typických urbánnych zdrojov znečisťovania, ako je doprava, malé priemyselné zdroje a stavebníctvo, dlhodobo zaťažená emisiami výrobného komplexu oceliarní.

POĎAKOVANIE

Tento príspevok vznikol s pomocou finančného príspevku Vedeckej grantovej agentúry MŠ SR (VEGA) pri riešení projektu č. 2/0165/19.

LITERATÚRA

- [1] Odabasi M. et al. Investigation of Soil Concentrations of Persistent Organic Pollutants, Trace Elements, and Anions Due to Iron–Steel Plant Emissions in an Industrial Region in Turkey. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2010, Vol. 213, p. 375 – 388
- [2] Kara M. et al. Seasonal and spatial variations of atmospheric trace elemental deposition in the Aliaga industrial region, Turkey. *Atmospheric Research*, 2014, Vol. 149, p. 204 – 216
- [3] Scheuven D., Kandler K. On Composition, morphology, and size distribution of airborne mineral dust. In KNIPPERTZ, P. – STIIT, B. W. (Eds.). *Mineral dust*. Darmstadt, Germany: Institute of Applied Geosciences, Technical University Darmstadt, 2014. ISBN 978-94-017-8978-3
- [4] Kubátková N. Analýza sacharidů a marker spalování dřeva v atmosférických aerosolech: diplomová práca. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2011. 88 s.
- [5] USEPA. 2004. Air quality criteria for particulate matter (Final Report, Oct 2004). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA 600/P-99/002aF-bF; 2004
- [6] Shauer J. J. et al. Source apportionment based on molecular markers present fine particles. *Abstracts of papers of the american chemical society*, 1996, Vol. 212
- [7] Perrino C. Atmospheric particulate matter. *Proceedings of a C.I.S.B. Minisymposium*, 2010, No. 1, p. 35 – 43
- [8] Gallily I., Eisner A.D. On the orderly nature of the motion of non-spherical aerosol particles I. Deposition from a laminar flow. *Journal of colloid and interface science*, 1979, Vol. 68, No. 2, p. 320-337
- [9] Laskin A. et al. Direct observation of completely processed calcium carbonate dust particles. *Faraday discussions journal*, 2005, Vol. 130, p. 453-468
- [10] [The influence of particle shape on powder performance in metal AM \(metal-am.com\)](http://metal-am.com)
- [11] [Particle Morphology | Particle Analysis | SUNY Upstate Medical University](http://www.sunyschool.edu/particle-morphology)
- [12] Nastos T. et al. Outdoor particulate matter and childhood asthma admission in Athens, Greece: a time-series study. *Environmental health*, 2010, Vol. 9, p. 1-9
- [13] Mukherjee A., Agrawal M. A Global Perspective of Fine Particulate Matter Pollution and Its Health Effect. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2018, Vol. 244, p. 5 – 51
- [14] Hroncová E. Malé častice v ovzduší – veľké riziká pre zdravie. *The Environment*, 2017, Vol. 51, No. 3, p. 131-137
- [15] Srinivas B., Sarin M. M. Atmospheric dry-deposition of mineral dust and anthropogenic trace metals to the Bay of Bengal. *Journal of Marine Systems*, 2013, Vol. 126, p. 56 – 68
- [16] Melinek K. et al. Seasonal and spatial variations of atmospheric trace elemental deposition in the Aliaga industrial region, Turkey. *Atmospheric Research*, 2014, Vol. 149, p. 204 – 216

MOŽNOSTI SPRACOVANIA A VYUŽITIA ODPADOV ZO ZLIEVARENSKÉHO PROCESU

FEDORKO PATRIK, PRIBULOVÁ ALENA

Ústav metalurgie, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

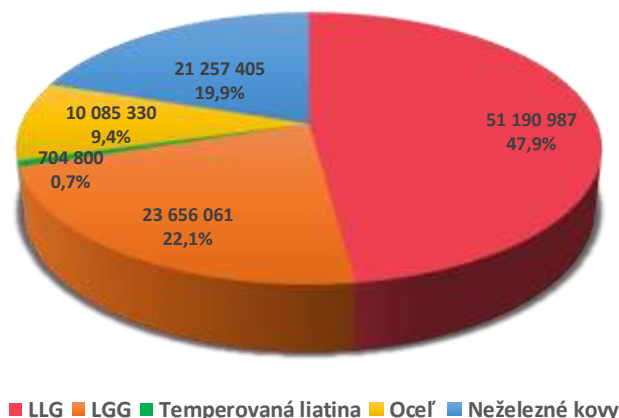
Cieľom príspevku je priblížiť a objasniť dôležitosť recyklácie, a teda spätného využitia a spracovania odpadov zo zlievarenského procesu. Zvyšujúce sa nároky na znížovanie vplyvu priemyslu na životné prostredie sa prejavuje v podobe poplatkov a daní. Každé zníženie environmentálnych dopadov má za následok úsporu z ekonomického hľadiska. Priemyselná výroba má výrazný dopad na životné prostredie. Jej súčasťou je aj zlievarstvo, ktoré je ešte stále považované za „špinavé“ priemyselné odvetvie. Na druhej strane ale výroba odliatkov zohráva veľmi významnú úlohu v globálnych ako aj v národných ekonomikách, keďže priamo súvisí so strojárskou výrobou. V súčasnosti sa vo svete vyrába okolo 109 milión ton odliatkov (na Slovensku cca 96 000 T). Podľa WFO je celkové množstvo zlievarenských odpadov ekvivalentné množstvu vyrobených odliatkov teda približne 109 milión ton. V príspevku sú rozobraté možnosti úpravy, spracovania, a využitia najdôležitejších zlievarenských odpadov a to použitej formovacej zmesi, prachových odpadov a trosiek zo zlievarenských procesov. Keďže tieto odpady sú na Slovensku ukladané na skládku, je snahou autorov upozorniť na možnosť ich využitia a to buď priamo v zlievarenskom procese alebo v iných priemyselných odvetviach, predovšetkým v stavebníctve.

ÚVOD

Zlievarstvo je priemyselné odvetvie, ktoré má do značnej miery negatívny vplyv na životné prostredie. Súčasne zvyšujúce sa nároky na ochranu životného prostredia zasahujú aj oblasť likvidácie komunálnych ale aj priemyselných odpadov. Táto skutočnosť má výrazný vplyv aj na makroekonomické činitele, ktoré nabádajú k rozsiahlejšiemu využívaniu druhotných surovín.

Priemyselná výroba má výrazný dopad na životné prostredie. Jej súčasťou je aj zlievarstvo, ktoré má do značnej miery negatívny vplyv na životné prostredie. Na druhej strane ale výroba odliatkov zohráva veľmi významnú úlohu v globálnych ako aj v národných ekonomikách, keďže priamo súvisí so strojárskou výrobou. V súčasnosti sa vo svete vyrába okolo 109 milión ton odliatkov [1] (na Slovensku cca 96 000 t – údaj z roku 2015). Ich štruktúra podľa jednotlivých materiálov za rok 2019 je uvedená na obr.1.

Z pohľadu Európskej únie, je priemyselný odpad (ktorého súčasťou je aj zlievarenský odpad) jednou z prioritných oblastí, či už z hľadiska ekonomického alebo environmentálneho. Konkurencieschopnosť európskeho zlievarstva je možné udržať len znížením záťaže zlievarní na životné prostredie. V opačnom prípade je veľkou pravdepodobnosťou, že zlievarenská výroba sa presunie do krajín mimo Európy, kde nie sú požiadavky na životné prostredie také vysoké [2].



Obr. 1 Množstvo vyrobených odliatkov (v tonách) z jednotlivých materiálov za rok 2019

Najväčšími svetovými producentmi odliatkov sú: Čína (48,7 mil. t), India (11,5 mil. t), U.S.A (11,3 mil. t). Najväčšími európskymi producentmi odliatkov sú: Nemecko (5,3 mil. t), Francúzsko (1,7 mil. t), Španielsko (1,3 mil. t). Pričom najväčší podiel vyrobených odliatkov pripadá liatine s lupienkovým grafitom.

Slovensko v posledných rokoch patrilo medzi krajiny s rýchlo rastúcim automobilovým priemyslom. Výroba automobilov úzko súvisí so zlievarenskou a strojárskou výrobou. Na základe týchto skutočností sa slovenské zlievarne z veľkej časti zameriavali na odliatky pre automobilový priemysel. Mnohí výrobcovia automobilov požadujú okrem deklarácie kvality, aj deklaráciu minimálneho vplyvu odliatkov na životné prostredie.

Podľa WFO [3] je celkové množstvo zlievarenských odpadov ekvivalentné množstvu vyrobených odliatkov teda približne 109 milión ton. Tieto odpady majú nasledovné zloženie:

- použité formovacie a jadrové zmesi: 65 – 90 %,
- použité žiaruvzdorné materiály: 2 – 10 %,
- troska z tavenia: 1 – 7 %,
- prachy a sedimenty: 2 – 6 %,
- ostatný odpad: 1 – 5 % [4].

Veľké množstvo *prachových odpadov* vzniká hlavne v zlievarňach liatiny a ocele s odlieváním do jednorazových (pieskových) foriem. Prach vzniká pri manipulácii s formovacími zmesami, výrobe foriem a jadier, tavení, odlievání, vytríasaní odliatkov a pri dokončovacích operáciách ako je otryskávanie a brúsenie. Tieto prachy obsahujú prevažne minerálne zložky (hlavne oxidy), produkty nedokonalého spaľovania, zvyšky spojív, čiastočky kovu. Chemické zloženie prachov a podiel jednotlivých zložiek závisí od parametrov ako sú napr.: druh použitých spojivových systémov (organické, anorganické), taviaci agregát (vsádzkové suroviny, spôsob vedenia tavby) [4, 5].

Troska je vedľajším produktom, ktorý vzniká pri väčšine pyrometalurgických procesoch, preto predstavuje zdroj veľkého množstva odpadu. Množstvo tohto odpadu vďaka industrializácii stále narastá ale súčasne sa znižuje priestor vhodný pre skládkovanie a stúpajú náklady na likvidáciu. Skládky týchto odpadov predstavujú významný zdroj znečistenia ovzdušia, vody a pôdy, čo negatívne ovplyvňuje ľudské zdravie a životné prostredie.

Troska je tavenina oxidov, kremičitanov, sulfidov a ďalších zložiek. Zloženie a množstvo vzniknutých trosiek ovplyvňuje:

- Druh pece, v ktorej prebieha tavenie - na tavenie liatiny a neželezných kovov sa najčastejšie využívajú kuplové a elektrické indukčné pece, tavenie ocele na odliatky môže prebiehať aj v elektrických oblúkových peciach. Najviac trosky vzniká pri tavení liatiny v kuplových peciach, kde množstvo trosky predstavuje 5 – 10 % hmotnosti liatiny.
- Vsádzkové suroviny – čím viac sa približuje chemické zloženie vsádzkových surovín požadovanej tavenine, tým menej vzniká trosky [5, 6].

Použité formovacie a jadrové zmesi predstavujú najväčší podiel odpadov v zlievarňach. Slovenské zlievarne na liatinové a oceľové odliatky, ktoré používajú pieskové formy najviac využívajú bentonitové formovacie zmesi. Za nimi nasledujú furánové a formovacie zmesi s vodným sklom. Bentonitové formovacie zmesi môžu cirkulovať vo výrobnom procese tým, že sa osviežia pridaním malého množstva nového bentonitu. Po nejakom čase táto formovacia zmes stráca svoje vlastnosti a je potrebné ju všetku vyvieť na skládku. Táto použitá zmes síce nezaťažuje životné prostredie ale je jej extrémne veľké množstvo. Problém predstavujú zmesi s organickými spojivami, ktoré sa po použití vyvážajú na skládky. Keďže obsahujú nerozložené organické zložky tak táto zmes musí byť umiestnená na skládku nebezpečného odpadu. Regenerácia týchto zmesí predstavuje najlepší spôsob ako sa vyhnúť skládkovaniu. Počas regenerácie sa z ostriva odstraňujú zvyšky spojív tak, aby ostrivo bolo možné opätovne využiť. Výsledkom nie je ostrivo pôvodnej kvality ale regenerát. Aj napriek vysokej efektívnosti regenerácie, stále

je potrebné vybudovať nákladný a komplexný systém pre drvenie zmesi, odstránenie kovových častíc, chladenie, sušenie a odsávanie jemných častíc [6].

Využitie a spracovanie prachových odpadov

Prachy a úlety vznikajú vo všetkých etapách zlievarenského procesu. Možnosti využitia a spracovania prachov závisia od toho, v ktorom kroku zlievarenského procesu tieto prachy vznikajú. Prach vznikajúci pri formovaní sa najčastejšie zachytáva pomocou filtrov. Jeho chemické zloženie (bentonitová zmes) je zobrazené v tabuľke 1. Vysoký obsah C a SiO₂ nabáda k tomu, že prach môže byť využívaný ako čiastočná náhrada formovacej zmesi. Pri takomto využití je potrebné myslieť na to, že odlišné granulometrické zloženie môže ovplyvniť vlastnosti formovacej zmesi. Taktiež chemické zloženie bude závislé na výrobnom programe zlievarní, a preto je veľmi dôležité určiť kvalitatívne a kvantitatívne zloženie, ktoré zabezpečí správne dávkovanie prachov do zmesi. Autori [6] pridávali rôzne množstvá prachu z formovne k formovacej zmesi. V tabuľke 2 sú uvedené mechanické vlastnosti takto pripravených formovacích zmesí. Z údajov uvedených v tabuľke 2 vyplýva, že prídavok prachu do formovacej zmesi nemá negatívny vplyv na pevnosť v tlaku až do hodnoty 10 %. Naopak priedušnosť sa so zvyšujúcim množstvom prachu rapídne znižuje. Taktiež vlhkosť výrazne ovplyvňuje vlastnosti formovacích zmesí, preto je potrebné nájsť kompromis medzi množstvom prachových podielov a vody.

Tab. 2 Chemické zloženie prachu z jednotlivých procesov (hmot. %) [6]

Zdroj	Fe	FeO	FeO _{kov}	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	MnO	Mn	SiC	C
Formovňa	5,03	3,02	0,00	-	39,29	2,38	2,17	0,07	-	-	17,50
Otryskávanie	46,36	3,74	50,49	-	40,39	0,31	0,15	0,46	-	-	1,47
Brúsenie	88,58	0,72	87,91	0,48	8,84	0,19	-	-	0,58	1,01	3,83

Tab. 3 Mechanické vlastnosti formovacej zmesi s prídavkom prachu [6]

Prídavok prachu Hm. [%]	Pevnosť v tlaku [kPa]	Pevnosť v strihu [kPa]	Priedušnosť
0	95	25	249
2	107,33	27	246,5
5	124,33	28	178,5
7	109,5	24,25	159
10	105,75	20,67	46,67
15	90	20	33,5

Prachy z formovne môžu byť vrátené v množstve cca 2 % späť do zlievarenského procesu ako náhrada ostriva. Najväčší podiel na zlievarenských prachoch majú prachy z brúsenia a z otryskávania odliatkov, ktoré sú cenným zdrojom železa, a preto by mohli byť recyklované v metalurgickom procese zlievarne. Ako najvhodnejšia forma ich recyklácie je ich pridávanie v kompaktnej forme, teda vo forme brikiet.

Prachy z čistenia liatinových odliatkov odlievajúcich do pieskových foriem predstavuje značné množstvo dopadov. Tento prach je odsávaný a zachytávaný prachovými filtrami. Otryskávaním sa odstraňujú zvyšky formovacej zmesi z povrchu odliatku. Prach z tejto operácie je zbieraný spolu s tryskacím médiom. Tento odpadový materiál obsahuje až 50 % kovového železa. Jednou z možností využitia je príprava peliet (obr. 3) a ich pridanie do pecného agregátu ako vsádzkový materiál. Prachový úlet sa zmieša v peletizačnom bubne (obr. 2) so spojivom (bentonitom) a malým množstvom vody. Po dosiahnutí dostatočnej veľkosti sa pelety tepelne stabilizujú, aby sa nerozpádali. Množstvo peliet vo vsádzke môže byť až do obsahu 5 hm. %, kedy nemá žiaden negatívny vplyv na výslednú kvalitu liatiny.



Obr. 2 Peletizačný bubon [7]



Obr. 3 Pelety z prachu [7]

Prach z brúsenia odliatkov (jeho chemické zloženie je v tab.1) je ďalšou potenciálnou druhotnou surovinou. Tento prach obsahuje vysoký podiel kovového železa (80 – 90 %). Podľa autorov [8] je to vďaka vysokému obsahu železa materiál vhodný do taviaceho agregátu, pričom najvhodnejším je kuplová pec. V súčasnosti sa upúšťa od využívania kuplových pecí, ktoré sú nahrádzané indukčnými. Aby sa prach z brúsenia odliatkov dal využiť ako vsádzka do indukčnej pece, je potrebné previesť ho do kompaktného stavu. Autori [8] uvádzajú, že v tomto prípade je briketovanie vhodnejšia metóda ako peletizácia. Pelety sa vzhľadom na chemické zloženie tohto prachu rozpadávajú a nie sú vhodné na manipuláciu. Do brikiet (obr. 4) je pre zvýšenie pevnosti a zlepšenie manipulovateľnosti možné pridať vodné sklo [6, 8].



Obr. 4 Brikety z prachu z brúsenia odliatkov [8]

Úlety z teplovzdušnej kuplovej pece obsahujú častice koksu, oxidu kremičitého ale aj častice kovovej vsádzky. Tieto prachy majú vysoký obsah SiO_2 a C ale vysoký obsah ZnO znemožňuje ich použitie do formovacích zmesí. Vyšší obsah železa (vo forme oxidov) a uhlíka naznačuje využitie tohto prachu ako vsádzky do kuplovej pece.

Prvou možnosťou je vŕhanie prachu do kuplovej pece cez výfučne. Dosiahnutie požadovanej tekutosti prachu je možné dosiahnuť prísadou koksového alebo uhoľného prachu. Hlavne pri studenovzdušných kuplovňach môže dochádzať k zanášaniam výfučným prachom. Tento problém je možné vyriešiť periodickým dávkovaním. Taktiež pri väčšej intenzite fúkania môže dochádzať k poklesom teplôt v pásme výfuční, rovnako tento problém môže byť vyriešený periodickým fúkaním.

Pridávanie prachu do vsádzky vo forme peliet je menej používaný kvôli nízkej flexibilita a technickej náročnosti.

Chemické zloženie prachu z **elektrickej oblúkovej pece** závisí od prevádzkových podmienok, pričom najväčší podiel prachu vzniká pri natavovaní a skujňovaní. Najväčší podiel má zložka Fe_2O_3 a druhým je MnO. Tieto prachy sa využívajú menej. Možnosti využitia sú podobné ako pri kuplovni – fúkanie do EOP, peletizácia alebo briketovanie a využitie ako vsádzková surovina.

Využitie a spracovanie zlievarenských trosiek

Všetky taviace procesy sú sprevádzané vznikom trosky, ktorá sa vytvára na povrchu taveniny. Množstvo a zloženie trosky závisí od zloženia vsádzkových materiálov, použitého taviaceho agregátu

a troskotvorných prísad. Najväčšie množstvo trosky vzniká pri tavení liatiny v kuplovej peci, najmenšie množstvo pri tavení liatiny a ocele v elektrickej indukčnej peci.

Zdrojom trosky sú troskotvorené prísady a nečistoty z kovonosnej vsádzky, paliva a opotrebovania žiaruvzdorných materiálov. Troska je zložená prevažne z oxidov. Na 1 tonu liatiny sa vyprodukuje približne 40 – 80 kg trosky [9]. Typické zloženie kuplovej trosky je v tabuľke 3.

Tab. 4 Chemické zloženie kuplovej trosky [7]

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	FeO	Sulfidy	TiO ₂	ZnO
45 – 50 %	25 - 40 %	8 – 20 %	1 – 3 %	1 – 4 %	1 – 6 %	<1 %	<1 %	<1 %

Z chemického hľadiska je táto troska veľmi podobná vysokopecnej, takže sa dá využiť na podobné účely. Vzduchom chladená troska upravovaná drvením sa používa do asfaltov alebo na konštrukciu ciest. Granulovaná troska má možnosti využitia pri výrobe blokov, tehál alebo ako náhrada hrubých prísad. Ďalším využitím je výroba troskovej vaty, ktorá slúži ako tepelná izolácia energetických rozvodov. V posledných rokoch sa experimentuje aj s využitím trosky ako čiastočnou náhradou cementu v portlandskom cemente.

Troska z elektrickej oblúkovej pece sa používa ako materiál pri výstavbe ciest, kamenivo, prísada pri výrobe cementu. Pri výrobe surového železa a ocele sa pridáva do vysokopecnej, aglomeračnej alebo oceliarskej vsádzky. Podmienkou pre využitie je vhodná zrnitosť. Nevýhodou je vysoký obsah fosforu, ktorý sa dostáva do surového železa a to znemožňuje využitie tejto trosky vo väčšom množstve.

Využitie použitých formovacích zmesí

Použitá formovacia a jadrová zmes obsahuje veľké množstvo kvalitného kremenného piesku a je výsledkom produkcie odliatkov zo železných aj neželezných zliatin. Chemické zloženie zmesi bude závislé na charaktere zlievarenského procesu. Piesok využívaný v zlievarňach ako ostrivo je jemný agregát, ktorý sa v podstate dá využiť rovnako ako ostatné piesky. Použité bentonitové formovacie zmesi sú zaujímavou surovinou hlavne pre poľnohospodársky priemysel vďaka svojej tmavej farbe, obsahu ílu, schopnosti zadržiavať vlhkosť a konzistencii. Využitie nachádzajú aj pri výrobe asfaltového betónu, kde nahrádzajú až 15 % bežného kameniva. V stavebníctve sa taktiež využíva ako náhrada jemného kameniva napr. pri výrobe tehál a dláždič alebo ako prísada do mált. Táto zmes predstavuje potenciálny zdroj kremíka pri výrobe minerálnej vlny. Vo väčších objemoch sa používajú na zavážanie komunálneho odpadu. Na Slovensku sa v súčasnosti použité bentonitové formovacie zmesi ukládajú na skládku [6, 7, 8].

ZÁVER

Recyklácia sa stáva nevyhnutnou súčasťou zlievarenského procesu. Vďaka recyklácii je možné znížiť negatívny environmentálny vplyv zlievarní na životné prostredie a šetriť tak zdroje. Najväčší podiel odpadov predstavuje: troska z tavenia (najviac z kuplovej pece); prachy a sedimenty z formovania, brúsenia a otryskávania odliatkov a použité formovacie a jadrové zmesi. Prachy sa dajú fúkať do pecného agregátu ale ak sa chceme vyhnúť fúkaniu, tak podmienkou ich využitia je skusovanie, najčastejšie peletizácia alebo briketovanie. Najväčšie množstvo trosky vnika v kuplových peciach. Táto troska má podobné chemické zloženie a štruktúru ako vysokopecná troska, a preto má aj podobne využitie. Najčastejšie sa využíva ako náhrada hrubých prísad (napr. do asfaltov) alebo na konštrukciu ciest. Využitie použitých formovacích a jadrových zmesí závisí od použitého spojivového systému. Formovacie a jadrové zmesi s organickými spojivami je najvhodnejšie regenerovať. Spôsob regenerácie závisí od konkrétneho typu spojiva. Regeneráciou sa z ostriva odstráni zvyšky spojív a regenerát sa opätovne vracia do výrobného procesu. Použité bentonitové formovacie zmesi cirkulujú v zlievarňach a oživujú sa malým množstvom nového bentonitu. Po čase tieto zmesi stratia svoje vlastnosti a musia sa vyvieŕať na skládku. Vďaka svojej anorganickej povahe nepredstavujú také vysoké riziko pre ľudské zdravie a životné prostredie. Problémom je ich veľké množstvo. Využívajú sa poľnohospodárstvu alebo v stavebníctve ako náhrada jemného kameniva. V súčasnosti pracujeme na využití týchto zmesí ako čiastočnú náhradu jemných zložiek v betóne.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola finančne podporená Vedeckou grantovou agentúrou Ministerstva školstva SR VEGA č. 1/0265/21 a VEGA 1/0002/22.

LITERATÚRA

- [1] Total Casting Tons Dip in 2019. Census of world casting production, Modern casting. Január 2021. 28-29 [online]. Citované: 7.6.2022. Dostupné na: <http://www.qgdigitalpublishing.com/publication/?m=55001&i=687958&p=30&ver=html5>
- [2] Integrated Pollution Prevention and Control , Reference Document on Best Available Techniques in the Smitheries and Foundries Industry, Júl 2004
- [3] Bednarová V. Recyklácia zlievarenských odpadov a regenerácia formovacích zmesí, Ostrava, 2004
- [4] Gengel P., Pribulová A, Bartošová M. Influence of foundry industry on environment. International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM, 2008, p. 121-128
- [5] Pribulová A., Futáš P. Recycling of waste from cast iron castings production. In: 19th International scientific geoconference: SGEM, 2019, p. 763-770
- [6] Pribulová A., Gengel P., Bartošová M. Odpady z ocelových a liatinových odliatkov, Košice, HF, 2010, 209s., ISBN 9788053306018
- [7] Pribulová A., Bartošová M. Wastes created in foundry and their treatment. In: International Multidisciplinary Scientific Geoconference: SGEM , 2008, p. 201-208
- [8] Pribulová A., Baricová D., Futáš P., Gengel P. Possibilities of pelletizing and briquetting of dust from casting grinding. In: Archives of Foundry engineering, 2010, p. 123-126
- [9] Pribulová A., Baricová D., Futáš P. et al. Cupola furnace slag: Its origin, properties and utilization. In: Metalcast 13, 2019, p. 627-640

VYUŽITIE SIMULÁCII NA OPTIMALIZÁCIU PRÚDENIA OCELE V TROJPRÚDOVEJ MEDZIPANVE TVARU T

FOGARAŠ LUKÁŠ

Ústav metalurgie, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

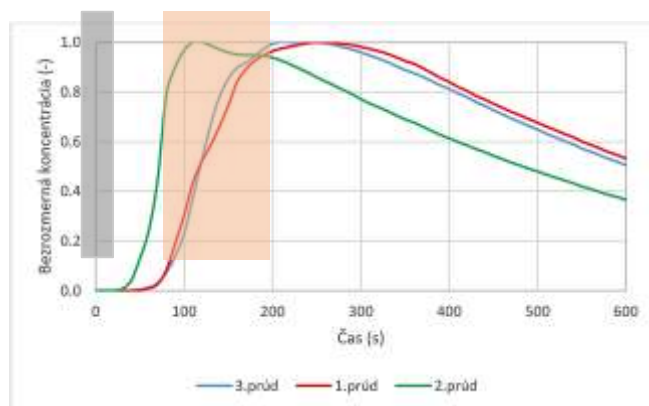
ABSTRAKT

Táto práca je zameraná na optimalizáciu prúdenia ocele v symetrickej trojprúdovej medzipanve tvaru T na základe zmeny jej vnútorného vystrojenia. Keďže medzipanva disponuje tromi výtokovými uzlami je veľmi dôležité správne prispôsobenie jej vnútorného objemu pre dosiahnutie optimálneho prúdenia a finálnej čistoty ocele. Hlavným cieľom, bol pokus o optimalizáciu prúdu stredného výtokového uzla, ktorý je pri takomto type medzipany najproblematickejší z pohľadu retenčných časov. Cieľ bol dosahovaný minimalizovaním rozdielov v hlavných skúmaných parametroch, retenčných časov medzi stredným a krajnými lejacími prúdmi. Pri dosiahnutí čo najnižšej hodnoty maximálneho a najvyššej hodnoty minimálneho retenčného času má medzipanva priaznivé podmienky pre rafináciu, čistotu a homogenitu ocele. Použitím matematických simulácií dynamiky tekutín (CFD – Computational Fluid Dynamics) Ansys Fluent 17.2 na riešenie problematiky prúdenia bolo možné analyzovať a optimalizovať skúmaný proces. Sledované zmeny prúdenia boli realizované vychýlením výtokových otvorov v prepážke medzipanvy. Neskôr boli matematické simulácie verifikované na fyzikálnom vodnom modeli symetrickej medzipanvy tvaru T v mierke 1:2 z dôvodu overenia presnosti simulácie. Merania boli vyhodnocované numericky a graficky formou C-kriviek a retenčných časov. Retenčné časy boli zaznamenávané na základe sledovania zmeny vodivosti na vstupných a výstupných sondách počas ustáleného prúdenia v medzipanve za stanovených podmienok.

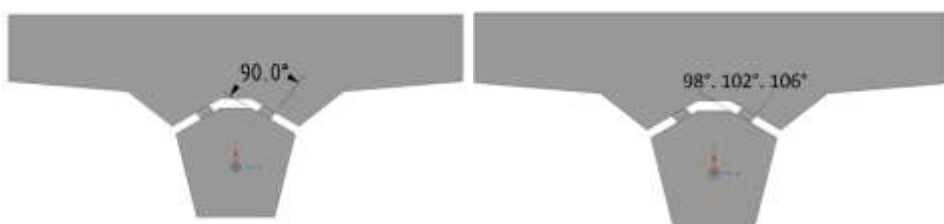
ÚVOD

Medzipanva je jedna z najdôležitejších súčastí procesu plynulého odlievania, pre dosiahnutie požadovanej čistoty a kvality ocele a primárne slúži ako zásobník a distribútor tekutej ocele v procese odlievania [1]. Cieľom medzipanvy je poskytnúť oceli čo najdlhší časový interval potrebný na vyplavenie inklúzií z ocele do trosky [2-4]. Tento príspevok sa zaoberá problematikou prúdenia ocele v trojprúdovej symetrickej medzipanve tvaru T. Keďže tento typ medzipanvy disponuje tromi výtokovými uzlami, tak najväčším problémom je dosiahnutie čo najmenších rozdielov retenčných časov medzi stredným (CS No. 2) a krajnými (CS No. 1, 3) výtokovými uzlami. Pracovalo sa s dvoma hodnotami retenčných časov, minimálny retenčný čas a maximálny retenčný čas. Minimálny retenčný čas (t_{min}) je ukazovateľom najkratšej doby, počas ktorej je zaznamenaná prvá reálna zmena vodivosti na sondách umiestnených vo výtokových uzloch medzipanvy [5]. Maximálny retenčný čas (t_{max}) je ukazovateľom časového úseku, kedy už nedochádza k narastaniu vodivosti na výstupných sondách, dosiahnutie určitej stálej hodnoty. C-krivky sa využívali ako hodnotiaci parameter charakterizujúci prúdenie počas ustáleného režimu odlievania [6]. Na Obr. 1 je znázornené grafické vyhodnotenie matematickej simulácie prúdenia ocele v trojprúdovej medzipanve tvaru T vo forme C-kriviek. Ako môžeme vidieť zelená čiara, ktorá predstavuje stredný výtokový prúd dosahuje minimálny a maximálny retenčný čas podstatne rýchlejšie ako krajné prúdy. Odchýlky stredného prúdu voči krajným znázornené farebnými oblasťami boli pri min. retenčnom čase 50% a maximálnom retenčnom čase 120 %. Čo predstavuje nežiadúci jav, ktorý môže zapríčiniť okrem zníženia čistoty a homogenity ocele aj nadmerné opotrebenie pracovnej výmurovky medzipanvy prostredníctvom nerovnomerného prúdenia. V snahe zamedziť takýmto nežiadúcim javom je možné nahradiť finančne a časovo náročný experiment implementáciou matematického a fyzikálneho modelovania. Použitím matematických simulácií je možné vytvoriť návrh požadovaného experimentálneho modelu pre jeho ďalšie skúmanie. Prostredníctvom matematického a fyzikálneho modelovania bola realizovaná optimalizácia vnútorného vystrojenia medzipanvy s cieľom minimalizovať rozdiely retenčných časov [7]. Sledované zmeny prúdenia boli realizované optimalizáciou vychýlenia výtokových otvorov prepážky v medzipanve, so zámerom dosiahnutia minimálneho rozdielu medzi retenčnými časmi stredného a okrajových prúdov [8]. Bolo vykonaných niekoľko simulácií s rôznym odklonom výtokových otvorov

v prepážke znázornené na Obr. 2 a to v uhloch 8° , 12° a 16° od ich štandardnej konfigurácii 90° . Prepážka v medzipánve slúži na distribúciu ocele z jednej časti medzipanvy do druhej. Aplikácia metódy matematickej simulácie procesu si vyžaduje verifikáciu správnosti výsledku z dôvodu vzniku nepresnosti a neistoty. Preto bola metóda matematickej simulácie doplnená jej verifikáciou fyzikálnym modelom symetrickej trojprúdovej medzipanvy tvaru T v mierke 1:2.



Obr. 1 Porovnanie rozdielov max. (oranžová oblasť)/min. (sivá oblasť) retenčných časov medzi 2. (stredným výtokovým uzlom) a 1., 3. (krajnými výtokovými uzlami)



Obr. 2 Štandardná 90° a optimalizovaná konfigurácia medzipanvy s odklonom $+8^\circ$, $+12^\circ$, $+16^\circ$

PODMIENKY EXPERIMENTU

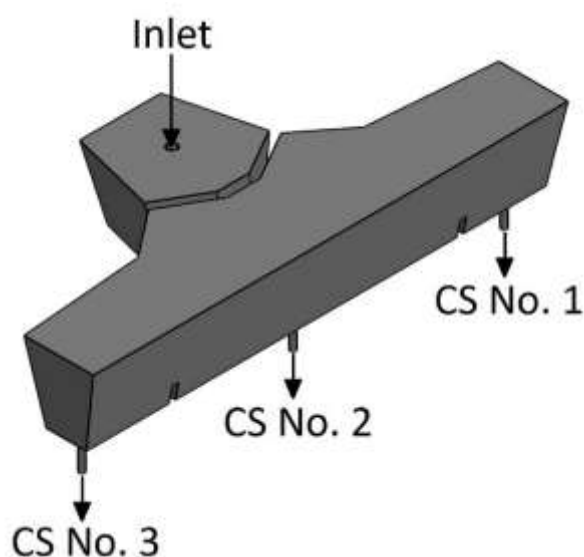
Matematickým modelom navrhnutom v programe ANSYS Fluent R17.2 boli analyzované 3 konfigurácie fyzikálneho vodného modelu symetrickej medzipanvy tvaru T. Následne bol model medzipanvy diskretizovaný na výpočtovú sieť v programe Ansys Meshing. Výpočtové siete boli analyzované na základe kritérií kvalitatívneho spektra pre kritérium skosenia (SKEWNESS) a kvalitatívneho spektra pre kritérium ortogonálnosti (ORTHOGONALITY) zobrazených na Obr. 3. Kvalita buniek vypovedá o miere tvarovej deformácie buniek v porovnaní s jej ideálnou podobou. Kvalita siete má vplyv na dĺžku výpočtu a kvalitu výsledku. Podľa kritérií hodnotenia kvality siete výpočtová sieť dosahovala „dobrých“ výsledkov pre ortogonálnosť a skosenie, pričom väčšina buniek siete má „veľmi dobré / výborné“ vlastnosti. Minimálna ortogonálna kvalita siete: 0.365227. Počet zadaných medzných vrstiev mal pre použitú sieť hodnotu 15. Kvalita kritéria skosenia: 0.475931.

Kvalitatívne spektrum pre kritérium skosenia					
Výborné	Veľmi dobré	Dobré	Akceptovateľné	Zlé	Nesakceptovateľné
0 - 0,25	0,25 - 0,50	0,50 - 0,80	0,80 - 0,94	0,95 - 0,97	0,98 - 1,00

Kvalitatívne spektrum pre kritérium ortogonálnosti					
Nesakceptovateľné	Zlé	Akceptovateľné	Dobré	Veľmi dobré	Výborné
0 - 0,001	0,001 - 0,14	0,15 - 0,20	0,20 - 0,69	0,70 - 0,95	0,95 - 1,00

Obr. 3 Kvalitatívne kritérium siete [9]

Matematický model medzipanvy bol modelovaný ako nestacionárny proces, pre možnosť analýzy C-kriviek. Nestacionárny model ukazuje stav systému v jednotlivých časových úsekoch odpovedajúcich nastavenému časovému kroku. Spôsob vyhodnocovania C-kriviek na základe koncentrácie bola realizovaná za pomoci hodnoty bezrozmernej koncentrácie v rozsahu 0 – 1 (kde 0 predstavuje 0 % a 1 predstavuje 100 % hodnoty koncentrácie). Okrajové podmienky modelu boli definované na základe analýzy fyzikálneho vodného modelu medzipanvy. Okrajové podmienky sú fyzikálne veličiny definované na hraniciach výpočtovej oblasti, ktoré vyjadrujú fyzikálnu podstatu modelovaného deja. Hlavnou hraničnou podmienkou na strane vstupu bol hmotnostný prietok vody do vodného modelu, ktorý bol nastavený ako konštanta (v čase sa hodnota nemenila). Vstrekovanie stopovacej látky do modelu bolo definované cez časovo závislú funkciu, ktorá bola zahrnutá do hmotnostného prietoku vody. Doba vstrekovania celého objemu stopovacej látky bola 6 sekúnd v množstve 150 ml. Na strane výstupu z modelu bola nastavená hraničná podmienka Outflow, ktorá prerozdeľuje hmotnostný tok na viaceré miesta nakoľko vodný model má 3 výstupy. Na Obr. 4 je grafické znázornenie skúmanej medzipanvy a jej popis. Steny modelu boli definované hraničnou podmienkou Wall, ktorá prezentuje pevné steny výpočtovej oblasti.



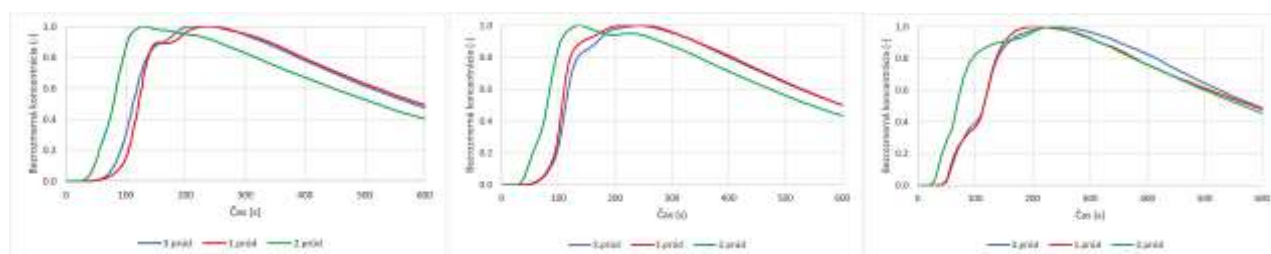
Obr. 4 Geometria trojprúdovej medzipanvy tvaru T a jej parameter

Parametre zadané v riešiteľovi boli nasledovné. Nestacionárny výpočet bol použitý z dôvodu potreby vykreslenia C-krivky. Uvažované bolo s pôsobením gravitácie v osi $z = -9,81 \text{ m s}^{-2}$. Použitý model: Realizable $k - \omega$ SST. Ako materiál bola použitá voda v tekutom stave. Pre hraničné podmienky bol definovaný vstup ako Mass Flow rate. Metóda riešenia bola Simple, inicializácia from all zones. O šmykovom trení na stenách sa neuvažovalo. Počet iterácií bol 50 s časovým krokom 600 na 1 sekundu. Použitý fyzikálny model zodpovedá symetrickej medzipanve typu T s ochranou trubicou, troma výtokovými uzlami, vybavenou štandardnou dopadovou doskou a hrádzkami na usmernenie prietoku. Uvedený model je súčasťou laboratória simulácie procesov prúdenia nachádzajúceho sa v Technickej univerzite v Košiciach, Ústav metalurgie, Oddelenie hutníctva a zlievarenstva. Laboratórium je zamerané na skúmanie prúdenia tekutej ocele na zariadení plynulého odlievania [10]. Oceľ je vo fyzikálnom modeli nahradená vodou, využíva sa podobnosť kinematickej viskozity ocele pri teplote 1600°C a vody pri 20°C Tab. 1. Prúdenie je simulované injektážnym roztokom, ktorého koncentrácia je snímaná vodivostnými sondami na vstupe a výstupe medzipanvy. Na základe nameraných hodnôt na vstupných a výstupných vodivostných sondách boli vytvorené C-krivky a odčítané retenčné časy prislúchajúce všetkým trom prúdom. Na dosiahnutie vizualizácie prúdenia injektovaného média v objeme MP sa do injektovaného roztoku pridáva hypermangán KMnO_4 , ktorý sfarbuje prúd čo umožní rozpoznanie charakteru prúdenia stopovacej látky [4].

Tab. 1 Porovnanie vlastností ocele a vody

Fyzikálna veličina	Oceľ 1600 °C	Voda 20 °C
Hustota [kg m^{-3}]	7014	1000
Povrchové napätie [N m^{-1}]	1,6	0,073
Dynamická viskozita [Pa s]	0,0064	0,001
Kinematická viskozita [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]	$0,913 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$

So zámerom predĺžiť minimálny retenčný čas a skrátiť maximálny retenčný čas prúdu č. 2, bolo realizovaných niekoľko simulácií s rôznym odklonom výtokových otvorov v prepážke a to v uhloch 8°, 12° a 16° od ich pôvodnej kolmej osi (štandardná konfigurácia) Obr. 5. Z pohľadu retenčných časov na jednotlivých lejacích prúdoch sa javil ako najvhodnejší variant vychýlenie otvorov o 8°. Uvedená simulácia je porovnávaná so štandardnou 90° (aktuálne používanou) konfiguráciou medzipanvy.



Obr. 5 Porovnanie výsledkov matematických simulácií C-kriviek pri odklonoch z ľava 8°, 12°, 16°

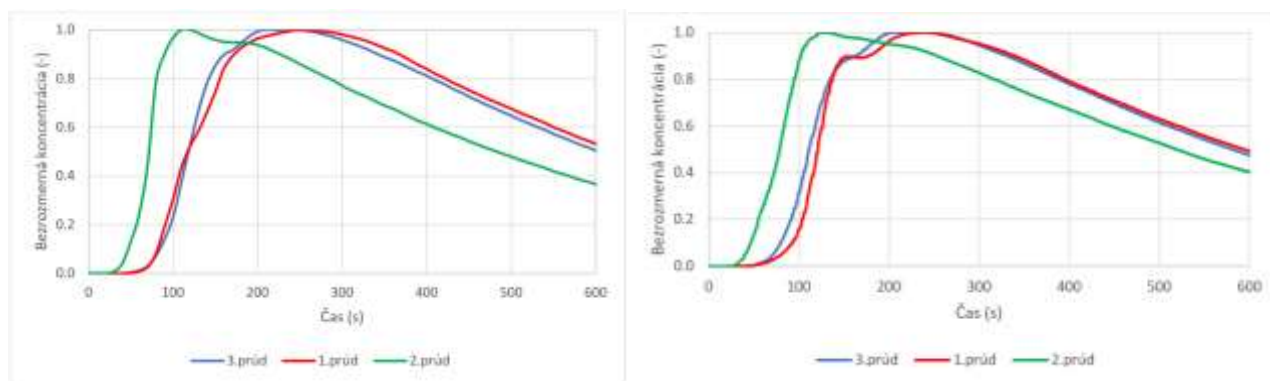
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pre štandardnú a optimalizovanú konfiguráciu medzipanvy boli vykonané tri merania pri fyzikálnom aj matematickom modelovaní za rovnakých podmienok a nastavení Tab.2, z ktorých sa vyhodnotili hodnoty minimálneho a maximálneho retenčného času pre ľavý, stredný a pravý liací prúd.

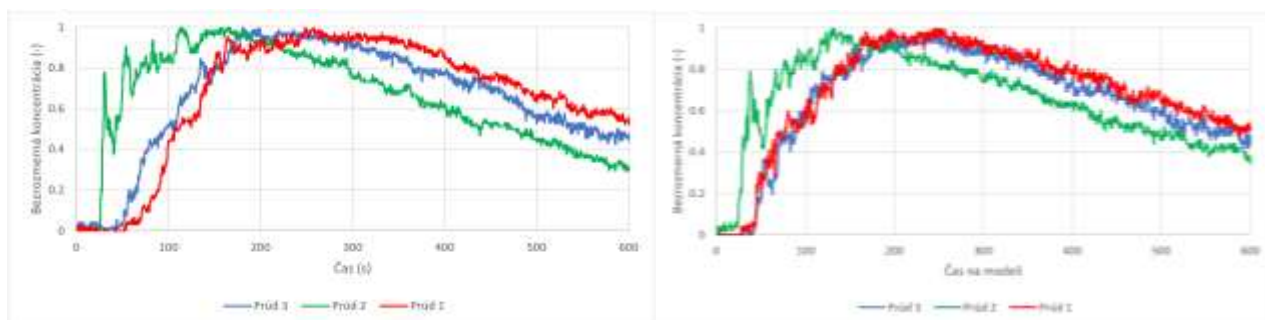
Tab. 2 Nastavenie medzipanvy pre potreby merania C-kriviek

Konfigurácia prúdenia medzipanvy	
Režim	ustálený
Prítok do MP (Inlet)	24 [l min^{-1}]
Prietok na Výstupe (outlet)	8 [l min^{-1}]
Výška hladiny	300 mm
Množstvo stopovacej látky	150 ml
Počet opakovaní merania	3

Na nasledujúcich grafoch môžeme vidieť vyhodnotenie meraní pri štandardnej (ľavý graf) a optimalizovanej konfigurácii (pravý graf) vo forme C-kriviek. Prvá rada dvoch grafov poukazuje na matematické simulácie z ktorých ľavý graf zobrazuje výsledky štandardnej konfigurácie a pravý graf zobrazuje výsledky optimalizovanej konfigurácie s vychýlením 8° Obr. 6. Druhá rada grafov znázorňuje výsledky verifikácie matematickej simulácie fyzikálnym modelom. Rozloženie grafov je obdobné ako pri prvej rade Obr. 7.



Obr. 6 Výsledky matematických simulácií: ľavý (štandardná konfigurácia), pravý (optimalizovaná konfigurácia +8°)



Obr. 7 Výsledky fyzikálnych simulácií: ľavý (štandardná konfigurácia), pravý (optimalizovaná konfigurácia +8°)

Tvar C-kriviek a hodnoty retenčných časov sú pre obe konfigurácie a modely veľmi podobné. Z grafov a tabuliek je zrejmé, že verifikácia matematických simulácií fyzikálnym modelom potvrdila správnosť skúmanej optimalizácie vychýlenia výtokových otvorov v prepážke MP. Rozdiely retenčných časov medzi lejacími prúdmi boli po optimalizácii viditeľne skrátené ako na fyzikálnom tak aj na matematickom modeli. Optimalizovaným vychýlením o 8° sme dosiahli požadované predĺženie minimálnych a skrátenie maximálnych retenčných časov stredného prúdu č. 2 pri matematických aj fyzikálnych simuláciach, ako je zrejmé z Tab. 3 – 4. V Tab. 3 – 4 sú zobrazené konkrétne namerané hodnoty minimálnych a maximálnych retenčných časov matematického aj fyzikálneho modelu. V tabuľkách sú taktiež znázornené percentuálne rozdiely retenčných časov pre obidve konfigurácie.

Tab. 3 Výsledné hodnoty retenčných časov matematických simulácií

Prúd (CS)	Prúd č.3		Prúd č.2		Prúd č.1	
Parameter [s]	$t_{\min}$	$t_{\max}$	$t_{\min}$	$t_{\max}$	$t_{\min}$	$t_{\max}$
Retenčný čas - Štandardná	34,7	195,6	22,6	155,7	55,5	244,8
Retenčný čas – Odklon 8°	42,3	240,5	28,5	125,3	48,7	242,3
Percentuálny rozdiel	+22 %	+23 %	+26,1 %	-19,5 %	-12,3 %	-1 %

Tab. 4 Výsledné hodnoty retenčných časov fyzikálnych simulácií

Prúd (CS)	Prúd č.3		Prúd č.2		Prúd č.1	
Parameter [s]	$t_{\min}$	$t_{\max}$	$t_{\min}$	$t_{\max}$	$t_{\min}$	$t_{\max}$
Retenčný čas - Štandardná	35,4	180,6	22,7	157,3	53,2	248,6
Retenčný čas – Odklon 8°	41,8	247,7	24,8	129,7	42,1	245,5
Percentuálny rozdiel	+18,1 %	+37,2 %	+9,3 %	-17,5 %	-21 %	-1,2 %

ZÁVER

Na základe vyššie uvedených výsledkov verifikácie matematických simulácií fyzikálnym modelom, sa dá konštatovať úspešnosť navrhovaného vychýlenia výtokových uzlov v prepážke MP o 8°. Vychýlenie by viedlo k rovnomernejšiemu prúdeniu v MP, keďže retenčný čas prostredného prúdu sa predĺžil. Optimalizácia stredného prúdu č. 2 ovplyvnila taktiež hodnoty retenčných časov na krajných prúdoch pričom na prúde č. 3 nastalo predĺženie oboch retenčných časov a na prúde č. 1 nastalo naopak skrátenie retenčných časov. Zlepšenie hodnôt retenčných časov znamená vyššiu čistotu, tepelnú a chemickú homogenitu odlievanej ocele na základe dlhšieho pobytu ocele v MP (predĺženie $t_{\min}$ na prúdoch č. 2, 3) taktiež rovnomernejšie prúdenie, ktoré pozitívne vplýva na opotrebenie žiaruvzdornej vymurovky čelnej steny MP. Aplikácia takejto konfigurácie v praxi by znamenala zvýšenie doby pobytu ocele v medzipanve a dosiahnutie lepšej homogenizácii ocele a odstráneniu inklúzií. Vyššia čistota ocele je priamo úmerná s jej kvalitou a menšie opotrebenie žiaruvzdornej vymurovky by viedlo k zníženiu nákladov na jej opravu a prípadnú výmenu. Všetky faktory by sa pozitívne odzrkadlili na zvýšení produkcie a zisku z výroby.

LITERATÚRA

- [1] Smil Vaclav, 2016. Still the Iron Age: Iron and Steel in the Modern World. Butterworth-Heinemann; 1st edition (February 17, 2016). 280p.
- [2] Refractories for continuous casting tundish, [Online] [Date: 10. June 2021.], <http://www.pallottaspa.it/pdf/brochures/Continuous-Casting-Tundish.pdf>
- [3] Yogeshwar S., Toshihiko E., Tundish technology for clean steel production, ISBN-13 978-981-270-621-8
- [4] Kowitwarangkul P., Harnsihacacha A. Tracer injection simulations and RTD analysis for the flow in 3-strands steelmaking tundish. Key Engineering Materials: ICEI 2016: 1st International Conference on Engineering Innovation: Bangkok, 6-7 June, 2016, 2017, Vol. 728, p. 72-77
- [5] Harnsihacacha A. Piyapaneeekoon P. Kowitwarangku. Physical water model and CFD studies of fluid flow in a single strand tundish. Materials Today : TIMETC 2018 : 10th Thailand International Metallurgy Conference: Bangkok, 30-31March, 2018, 2018, Vol. 5, No. 3 (2018), p. 9220-9228
- [6] Tkadlečková M., Walek J., Michalek K., Huczala T. Numerical analysis of rtd curves and inclusions removal in a multistrand asymmetric tundish with different configuration of impact pad. Metals, 2020, Vol.10, No. 7, p. 849
- [7] Chaudhery Mustansar Hussain. 2018. Nanomaterials in Chromatography: Current Trends in Chromatographic Research Technology and Techniques. Elsevier; 1st edition (June 8, 2018). 554p.
- [8] Bul'ko B., Kijac J. Optimization of tundish equip-ment. Acta Metallurgica Slovaca, 2010, Vol. 16, No. 2, p. 76-83
- [9] Orthogonal. Skewness quality mesh metrics spectrum, [Online] [Dátum: 25. June 2021.], https://www.researchgate.net/figure/Skewness-mesh-metrics-spectrum_fig4_316013451
- [10] Bul'ko B., Demeter P. Laboratory of simulation Of flow processes. Technical University of Košice, Institute of Metallurgy, Department of Metallurgy and Foundry, [29.01.2021] https://ohaz.umet.fmmr.tuke.sk/lsp/index_en.html

ŠTÚDIUM MOŽNOSTÍ MECHANOCHEMICKÉJ SYNTÉZY SELENIDU STRIEBORNÉHO

GÁBOROVÁ KATARÍNA^{*,**}, ACHIMOVÍČOVÁ MARCELA^{**}^{*}Ústav metalurgie, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach^{**}Oddelenie mechanochémie, Ústav geotechniky SAV, Košice

ABSTRAKT

Zelené technológie v posledných rokoch priťahujú veľkú pozornosť z hľadiska ochrany životného prostredia. Práca je zameraná na jednostupňovú prípravu selenidu strieborného s chemickým zložením Ag_2Se jednoduchou mechanochemickou syntézou z práškových prekursorov. V druhej časti je preskúmaná možnosť alternatívnej ekologickej prípravy Ag_2Se pomocou dvojstupňovej syntézy, pričom v prvom stupni sa vysoko-energetickým mletím práškoveho AgNO_3 a bioreduktanta – rastliny, materina dúška (*Thymus serpyllum*) syntetizujú nanočastice Ag, ktoré sa po oddelení roztoku používajú v druhom stupni na syntézu Ag_2Se vo vysoko-energetickom planetárnom mlyne. Tieto doposiaľ neuskutočnené procesy predstavujú jednoduchý, nízkonákladový a ekologický spôsob syntézy nanoštruktúrneho polovodiča a perspektívneho termoelektrického materiálu selenidu striebra, Ag_2Se . Súčasťou práce je sledovanie kinetiky navrhnutých mechanochemických syntéz, skúmanie fázovej čistoty pripravených produktov prostredníctvom röntgenovej difraktometrie a charakterizácia morfológie prostredníctvom transmisnej elektrónovej mikroskopie. Optické vlastnosti boli preskúvané pomocou UV-Vis spektroskopie.

ÚVOD

V posledných rokoch nepochybne prosperuje oblasť výskumu fotovoltaiických systémov a solárnych článkov, pričom vedci, ale aj výrobcovia polovodičov na uskladnenie a premenu energie, sa usilujú vyvíjať nové termoelektrické materiály a technológie s vyššou efektivitou a nižšou cenou vstupných nákladov na výrobu a energie [1]. Selenid strieborný s chemickým zložením Ag_2Se je chalkogenidový polovodič so sľubnými termoelektrickými vlastnosťami a elektrickou vodivosťou [2]. Okrem všeobecného využitia v chémii [2] je Ag_2Se široko využívaný v praxi, na výrobu nelineárnych optických zariadení [3], fotonabíjateľných sekundárnych batérií [4], iónovo-selektívnych elektród, elektrochemických akumulčných článkov, pamäťových zariadení s elektrochemickým potenciálom [5], infračervených senzorov, solárnych článkov, optických filtrov, fotolitografických vrstiev [6] atď. Veľký význam majú nanočastice Ag_2Se v biomedicíne. Okrem toho, že vykazujú antibakteriálnu aktivitu proti grampozitívnym (*S. aureus* a *S. agalactiae*) a gramnegatívnym baktériám (*E. coli* a *K. pseudomona*), tak je možné ich aplikovať na výrobu zdravotníckych pomôcok, obväzov, farmaceutických liečiv, kde sú antibakteriálne vlastnosti a ich kompatibilita rozhodujúce [7].

Ag_2Se existuje v ortorombickej nízkoteplotnej fáze (LT) $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ alebo v kubickej vysokoteplotnej fáze (HT) $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ s fázovým prechodom β - ku $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ okolo 135°C [8]. LT fáza nadobúda vlastnosti polovodiča typu n so šírkou zakázaného pásu 0,07 eV pri 0 K, zatiaľ čo HT fáza preukazuje vlastnosti kovu [9]. LT fáza má relatívne vysokú hodnotu Seebeckovho koeficientu a nízku tepelnú vodivosť. Vďaka týmto vlastnostiam je to sľubný materiál na termoelektrické aplikácie [10].

Doteraz bol Ag_2Se pripravený rôznymi metódami, napr. zahrievaním zmesi Ag a Se pri vysokej teplote [11], pôsobením mikrovlnného žiarenia [12], hydrotermálnou [13], elektrochemickou [14] a sonochemickou syntézou [15], kationovou výmenou [16], pulznou elektrolytickou depozíciou [17] a mnohými inými metódami. Všetky uvedené metódy, síce, viedli k syntéze Ag_2Se , ale vo väčšine prípadov nespĺňali kritériá na jednoduchú, rýchlu a ekologickú cestu získavania materiálov. Využitím doteraz neaplikovanej buď priamej jednostupňovej mechanochemickej syntézy, alebo kombinovaného prístupu mletia s reduktantom a bioreduktantom na potenciálnu prípravu Ag_2Se by bolo možné prispieť k rýchlejšej, jednoduchšej a ekologicky prijateľnej syntéze termoelektrického materiálu, ktorá by mohla byť rozšírená na komerčnú produkciu.

PODMIENKY EXPERIMENTU

Mechanochemická syntéza Ag_2Se z práškových prekursorov

Na jednoduchú mechanochemickú syntézu boli použité komerčné chemikálie, striebro, Ag (99,9 %, 120 μm , Alfa Aesar, Nemecko), selén, Se (99,5 %, 74 μm , Aldrich, Nemecko) a metanol, CH_3OH . Produkt Ag_2Se bol pripravený nasledovným postupom. Stechiometrické množstvá vstupných práškových reaktantov: 3,66 g Ag a 1,34 g Se s celkovou navážkou 5 g boli zhomogenizované a presypané do mlecej komory s objemom 250 ml. Následne bol do mlecej komory pridaný surfaktant – metanol CH_3OH (0,25 – 0,35 ml) s mlecím médiom s hmotnosťou 378 g (73:1). Táto zmes s prídavkom metanolu bola mletá v argónovej atmosfére 0 – 10 min pri otáčkach 550 rpm v laboratórnom planetárnom mlyne Pulverisette 6 (Fritsch, Nemecko). Produkty mletia bol charakterizované XRD analýzou.

Mechanochemická syntéza Ag_2Se pomocou bioredukta *Thymus serpyllum*

Na alternatívnu mechanochemickú syntézu bol použitý overený publikovaný postup prípravy Ag-nanočastíc (AgNPs) v laboratórnom planetárnom mlyne Pulverisette 7 (Fritsch, Nemecko) [18]. V prvom kroku bol na prípravu 3 g nanočastíc striebra použitý dusičnan strieborný, AgNO_3 (99,9 %, Centralchem, Slovensko) a rastlina *Thymus serpyllum*, SER (Agrokarpáty, s.r.o., Slovensko). 1g pripraveného prášku (Ag : rastlina) z mletia bol premytý 100 ml destilovanej vody na odstránenie nezreagovaného AgNO_3 a nestabilného Ag^0 . Premytý prášok bol vysušený a následne použitý v druhom kroku syntézy Ag_2Se ako vstupný reaktant a zdroj AgNPs. V druhom kroku bol k pripraveným AgNPs pridaný selén, Se (99,5 %, 74 μm , Aldrich, Nemecko) na základe stanoveného obsahu pripravených AgNPs. Podmienky dvojstupňovej mechanochemickej syntézy sú uvedené v Tab. 1.

Tab. 1 Podmienky mletia dvojstupňovej mechanochemickej syntézy Ag_2Se

	1. stupeň	2. stupeň
Objem mlecej komory:	45 ml	80 ml
Materiál mlecej komory a gulí:	WC	WC
Mlecia náplň:	15 ks ($\varnothing 10$ mm)	15 ks ($\varnothing 10$ mm)
Hmotnosť prekursorov:	1,5 g AgNO_3 + 1,5 g SER	8,31 g AgNPs + 0,42 g Se
Hmotnostný pomer guľ/vzorka:	39:1	13:1
Mlecia atmosféra:	Vzduch	Ar
Otáčky mletia:	500 rpm	550 rpm
Čas mletia:	120 min	15-120 min

Získaný produkt z každého mletia bol analyzovaný charakterizačnými metódami. Fázové zloženie bolo stanovené pomocou röntgenovej difraktometrie (RTG), difraktometrom Bruker D8 Advance v Bragg-Brentano geometrii s Cu-K α žiarením ($\lambda = 0,154$ nm) generovanom pri 40 kV a 40 mA. Na fázovú identifikáciu bola využitá databáza JCPDS PDF.

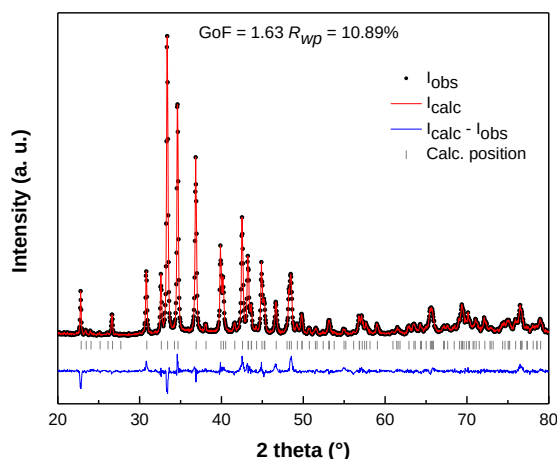
Pozorovania transmisnou elektrónovou mikroskopiou (TEM) boli uskutočnené použitím mikroskopu JEOL 2100F UHR vybaveného Schottkyho emisným zdrojom pri 200kV. Na identifikáciu štruktúry bola použitá elektrónová difrakcia. Vzorky boli dispergované 10 min ultrazvukom v čistom etanole kvôli redukcii agloremačného efektu kryštálov. Kvapka suspenzie bola nanosená na konvenčnú medenú nosnú mriežku pokrytú uhlíkovým filmom. Pripravené vzorky boli umiestnené vo vákuu na elimináciu etanolu.

Optické vlastnosti v oblasti UV-VIS boli merané pomocou spektrofotometra Helios Gamma (Thermo Electron Corporation, Veľká Británia) v rozsahu 250 – 800 nm. Vzorky boli dispergované v etanole ultrazvukovým miešaním. Absorbačné spektrá sa merali v kremennej kvete.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

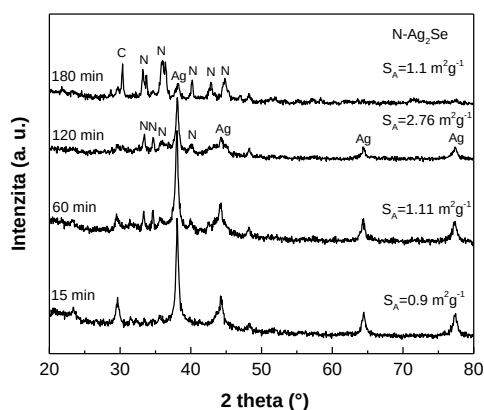
Na Obr. 1 je znázornený indexovaný RTG záznam práškovej stechiometrickej zmesi $2\text{Ag(s)}/\text{Se(s)}$ s časom mletia, $t_M = 10$ min. Rietveldova analýza potvrdila vznik ortorombickej štruktúry Ag_2Se (JCPDS PDF 01-080-7685). Na základe výsledkov spresnenia metódou najmenších štvorcov sa získali nasledujúce

mriežkové parametre: $a = 4,336 \text{ \AA}$, $b = 7,070 \text{ \AA}$, $c = 7,776 \text{ \AA}$. Priemerná veľkosť kryštálov Ag_2Se bola 60 nm.



Obr. 1 Rietveldova analýza produktu mletia stechiometrickej zmesi $2\text{Ag(s)}/\text{Se(s)}$ s $t_M = 10 \text{ min}$

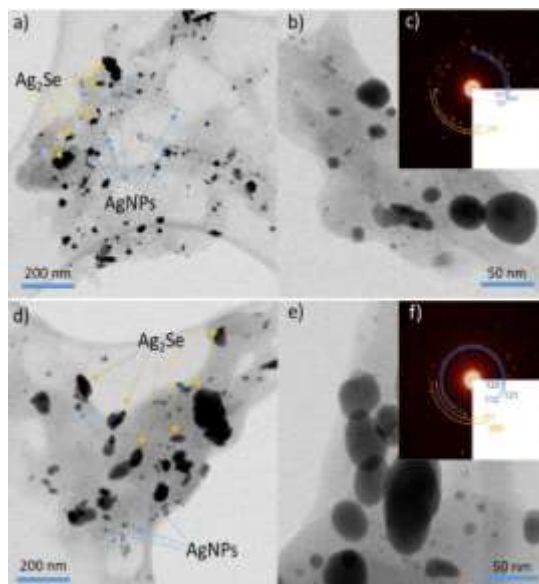
Na prípravu Ag_2Se bola zvolená alternatívna príprava prostredníctvom bioreduktanta *Thymus serpyllum* dvojkrokovou mechanochemickou syntézou. Obsah strieborných nanočastíc v prvom kroku, po mechanochemickej syntéze s bioreduktantom bol chemickou analýzou stanovený na 14,1 %. Na základe stanovenej hodnoty bolo dopočítané stechiometrické množstvo selénu pridané do mletia v druhom kroku. Na Obr. 2 je možné vidieť kinetiku biomechanochemickej syntézy stechiometrickej zmesi $\text{AgNPs} + \text{Se}$ pri rôznych časoch mletia, $t_M = 15 - 180 \text{ min}$. Zo záznamov je vidieť, že ani po 120 min mletia nedošlo k úplnej konverzii Ag na Ag_2Se , z čoho je možné usudzovať, že AgNPs boli v mletej zmesi v prebytku. V zázname s $t_M = 180 \text{ min}$ bol na základe prechádzajúcich výsledkov zvolený iný postup mletia. Do mlecieho procesu bolo pridané dvojnásobné množstvo selénu, čo viedlo k celkovému vylepšeniu priebehu reakcie, zníženiu intenzity difrakčných pásov AgNPs a spáleniu rastlinného zvyšku na uhlík v dôsledku intenzívneho mletia. Výsledná vzorka s časom mletia $t_M = 180 \text{ min}$ po fázovej analýze obsahuje ortorombický Ag_2Se (JCPDS PDF 01-080-7685) a malé množstvo kubických AgNPs v porovnaní so záznamom s $t_M = 120 \text{ min}$. Malé množstvo AgNPs môže byť perspektívne pre termoelektrický výkon takto pripravenej vzorky.



Obr. 2 RTG záznamy stechiometrickej zmesi $\text{AgNPs} + \text{Se}$ s $t_M = 15, 60, 120$ a 180 min s priradenými zodpovedajúcimi fázami Ag_2Se , Ag a C

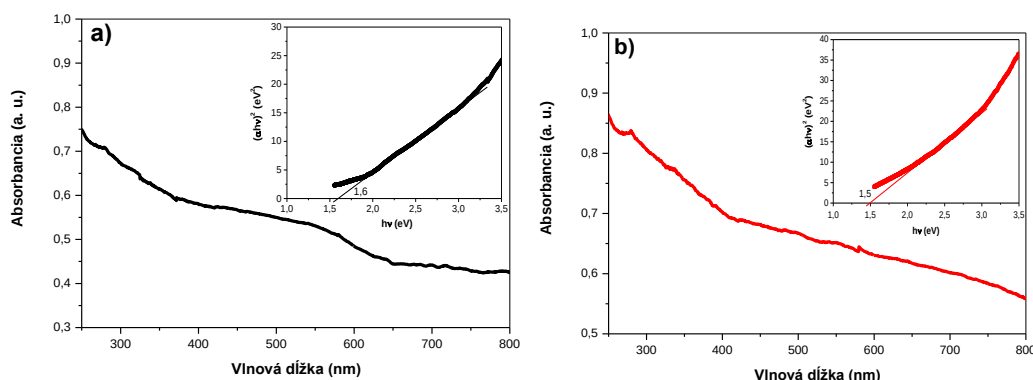
Na Obr. 3 je znázornená morfológia vzoriek s $t_M = 120 \text{ min}$ a 180 min detekovanej pomocou TEM. TEM potvrdila prítomnosť Ag_2Se fázy a AgNPs . Ako je možné vidieť, nanočastice Ag_2Se a AgNPs

sa nachádzajú v amorfnom organickom matrice, pochádzajúcom z rastliny. Najväčšie častice systému s priemerom 50 nm prislúchajú fáze Ag_2Se . AgNPs vykazujú dve zreteľne odlišné veľkosti častíc. Priemer väčších častíc je 28 nm, zatiaľ čo menšia frakcia má stredný priemer 7 nm. Zatiaľ čo najmenšie AgNPs sú takmer sférické, väčšie AgNPs vykazujú pseudooktaedrickú morfológiu. Táto morfológia je blízka sférickým (izometrickým) – časticiam so sférickou morfológiou podľa literatúry [18]. Vzorka mletia počas 180 minút s dvojnásobným množstvom pridaného Se obsahuje minimálne množstvo AgNPs. Výsledky vybranej oblasti elektrónovej difrakcie (SAED) zodpovedajú XRD analýze (ortorombická fáza Ag_2Se je znázornená modrou farbou, kubická fáza Ag je znázornená žltou farbou).



Obr. 3 TEM analýza vzorky $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$ a), b) s $t_M = 120$ min a d), e) s $t_M = 180$ min v organickom matrice s prislúchajúcimi záznamami c), d) z vybranej oblasti elektrónovej difrakcie (SAED).

Optické vlastnosti vzoriek s $t_M = 120$ a 180 min boli skúmané UV-VIS absorpčnou spektroskopiou (Obr. 4). UV-VIS absorpčné spektrá vzoriek sú veľmi podobné a vykazujú širokú absorpciu v celej ultrafialovej – viditeľnej oblasti. Podľa vzťahu energie zakázaného pásma E_g k absorpčnej hrane bola vypočítaná hodnota E_g 1,6 eV pre vzorku s $t_M = 120$ min a 1,5 eV pre vzorku mletú 180 min. Stanovené hodnoty energií zakázaného pásma pre obe vzorky sú v súlade s výsledkami publikovanými v predchádzajúcich prácach [19, 20].



Obr. 4 UV-VIS absorpčné spektrum vzorky a) s $t_M = 120$ min a b) s $t_M = 180$ min (príloha: Závislosť $(ahv)^2$ vs. hv s určenou hodnotou energie zakázaného pásma)

ZÁVER

V tejto práci bol navrhnutý nový alternatívny postup syntézy Ag_2Se pomocou bioreduktanta *Thymus serpyllum* v planetárnom vysoko-energetickom guľovom mlyne. Konkrétne bola použitá biomechanochemická syntéza pozostávajúca z dvoch stupňov: získania nanočastíc striebra mletím AgNO_3 s bioreduktantom (*T. serpyllum*) a následným mletím takto pripravených strieborných nanočastíc so selénom ako prekursorov syntézy Ag_2Se . Výsledky RTG analýzy korelujú s výsledkami TEM. Po 180 min mletia bol pripravený kompozitný produkt $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$, ktorý by mohol byť zaujímavý termoelektrický materiál pre aplikácie na premenu energie. Navrhovaný prístup predstavuje zaujímavú alternatívu k mechanochemickej syntéze z ultračistých a drahých kovov, hlavne striebra.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporená Doktograntom – Granty pre doktorandov SAV (APP0180) a Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaŠ SR a SAV (projekt č. 02/0103/20).

LITERATÚRA

- [1] Petsagkourakis I. et al. Thermoelectric materials and applications for energy harvesting power generation. Science and technology of advanced materials, 2018, Vol. 19, No. 1, p. 836-862
- [2] Gates B. et al. Single-crystalline nanowires of Ag_2Se can be synthesized by templating against nanowires of trigonal Se. Journal of the American Chemical Society, 2001, Vol. 123, No. 46, p. 11500-11501
- [3] Lewis Keith L. et al. Thin Film Thermochromic Materials for Non-Linear Optical Devices. MRS Online Proceedings Library, 1994, p. 374
- [4] Simon R., Bourke R. C., Lougher E. H. Preparation and thermoelectric properties of $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$. Advanced Energy Conversion, 1963, Vol. 3, No. 2, 481-505
- [5] Chen R. et al. Electrodeposition of silver selenide thin films from aqueous solutions. Journal of Materials Chemistry, 2002, Vol. 12, No. 5, p. 1437-1441
- [6] Nielsch K. et al. Uniform nickel deposition into ordered alumina pores by pulsed electrodeposition. Advanced Materials, 2000, Vol. 12, No. 8, p. 582-586
- [7] Delgado-Beleño Y. et al. Optical properties of silver, silver sulfide and silver selenide nanoparticles and antibacterial applications. Materials Research Bulletin, 2018, Vol. 99, p. 385-392
- [8] Ayele D. W. A facile one-pot synthesis and characterization of Ag_2Se nanoparticles at low temperature. Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences, 2016, Vol. 3, No. 2, p. 149-154
- [9] Das V. D., Karunakaran D. Variations of energy gap, resistivity, and temperature coefficient of resistivity in annealed $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ thin films. Physical review B, 1989, Vol. 39, No. 15, p. 10872
- [10] Ferhat M., Nagao J. Thermoelectric and transport properties of $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ compounds. Journal of Applied Physics, 2000, Vol. 88, No. 2, p. 813-816
- [11] Blachnik R., Lasocka M., Walbrech, U. The system copper-tellurium. Journal of Solid State Chemistry, 1983, Vol. 48, No. 3, p. 431-438
- [12] Manoharan S. S. et al. Magnetoresistance in microwave synthesized $\text{Ag}^{2+}\delta\text{Se}$ ($0.0 < \delta < 0.2$). Physical Review B, 2001, Vol. 63, No. 21, p. 212405
- [13] Su H. et al. A simple, convenient, mild hydrothermal route to nanocrystalline CuSe and Ag_2Se . Materials research bulletin, 2000, Vol. 35, No. 3, p. 465-469
- [14] Chen R. et al. Preparation of Ag_2Se and $\text{Ag}_2\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ nanowires by electrodeposition from DMSO baths. Electrochemistry communications, 2003, Vol. 5, No. 7, p. 579-583
- [15] Li K. et al. Rapid synthesis of Ag_2Se nanocrystals by sonochemical reaction. Materials Letters, 2006, Vol. 60, No. 25-26, p. 3038-3040
- [16] Wang H., Qi L. Controlled synthesis of Ag_2S , Ag_2Se , and Ag nanofibers by using a general sacrificial template and their application in electronic device fabrication. Advanced Functional Materials, 2008, Vol. 18, No. 8, p. 1249-1256

- [17] Wang Shang-Bing, et al. Syringe pump-assisted synthesis of water-soluble cubic structure Ag_2Se nanocrystals by a cation-exchange reaction. Journal of colloid and interface science, 2008, Vol. 325, No. 2, p. 351-355
- [18] Baláž M. et al. Bio-mechanochemical synthesis of silver nanoparticles with antibacterial activity. Advanced Powder Technology, 2017, Vol. 28, No. 12, p. 3307-3312
- [19] Pawar S. J. et al. Studies on electrodeposited silver selenide thin film by double exposure holographic interferometry. Materials Science and Engineering: B, 2007, Vol. 137, No. 1-3, p. 232-236
- [20] Kumar Mc S., Pradeep B. Optical constants of co-evaporated Ag_2Se thin films with proton irradiation. Journal of Ovonic Research, 2010, Vol. 6, No. 3, p. 143-148

VPLYV RUSKO-UKRAJINSKÉHO KONFLIKTU NA EURÓPSKY OCELIARENSKÝ PRIEMYSEL

HUBATKA SLAVOMÍR, BULKO BRANISLAV

Ústav metalurgie, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, TUKE

ABSTRAKT

V posledných rokoch sa na celosvetovom a domácom trhu dopyt po kvalitnej oceli zvyšuje. V kombinácii s prísnou legislatívou Európskej únie a jej ambicióznym plánom dosiahnuť uhlíkovú neutralitu do roku 2050 to vytvorilo tlak na metalurgický sektor, ktorý si vyžaduje inovácie a optimalizáciu jeho súčasných procesov. Sektor však v súčasnosti zápasí so stagnujúcim dopytom, obmedzeniami medzinárodného obchodu a pandémie, ktorá spolu s konfliktom medzi Ruskom a Ukrajinou spôsobuje narušenie dodávateľských reťazcov a ovplyvňuje nadväzujúce sektory. Aktuálne je oceliarsky priemysel jedným z troch najväčších producentov emisií, a preto je dobrým kandidátom na dekarbonizáciu. Aj keď sa priemysel potrebuje prispôbiť týmto novým okolnostiam, môže ich využiť aj ako šancu na zabezpečenie svojej konkurencieschopnosti na trhu z dlhodobého hľadiska. Oceľ je jedným zo základných pilierov dnešnej spoločnosti a ako jeden z najdôležitejších technických a stavebných materiálov je prítomná v mnohých aspektoch nášho života. Napriek tomu sa priemysel musí najskôr vyrovnáť s environmentálnym a ekonomickým tlakom na zníženie množstva produkcie oxidu uhličitého. O to viac, že energetická a hospodárska kríza spôsobená vojnou medzi Ukrajinou a Ruskom vytvára veľký tlak na oceliarsky priemysel v Európe. Tieto geopolitické udalosti tiež vytvárajú bezprecedentné výzvy pre európsku spoločnosť. Pokiaľ ide o energetickú krízu, obavy o bezpečnosť, cenovú dostupnosť a udržateľnosť zdrojov energie neboli nikdy také akútne ako dnes, čo poukazuje na zraniteľnosť európskeho priemyslu a hospodárstva ako celku.

ÚVOD

Súčasným trendom v hutníctve je dosiahnuť produkciu vysoko kvalitnej a konkurencieschopnej ocele na svetovom trhu. Výroba ocele je však vysoko energeticky a emisne náročná, pričom tento vysoký podiel je do značnej miery spôsobený vysokou závislosťou odvetvia od fosílnych palív, ktoré sú najmä vo forme dovozu z Ruska. Vzhľadom na súčasnú ekonomickú a geopolitickú situáciu spojenú s konfliktom na Ukrajine poprední európski predstavitelia tvrdia, že zatiaľ čo podpora obnoviteľnej energie a hľadanie dovozov alternatívnych palív je spôsob, ako znížiť závislosť od ruských energetických palív, viaceré členské štáty hľadajú riešenie v uhlí. Ruská invázia na Ukrajinu urýchlí zníženie závislosti Európy a jej členských štátov od energetických dodávok z Ruska. Nedá sa to však urobiť zo dňa na deň a navyše spôsobom, ktorý by mohol ohroziť fungovanie vlastnej ekonomiky a zhoršiť životné podmienky občanov. Pri akomkoľvek rozhodovaní treba brať do úvahy riziko nárastu energetickej chudoby, a preto treba zaviesť účinné opatrenia na reguláciu cien, daňové stimuly, či ochranu domácností a podnikov z hľadiska cenovo dostupných a trvalo udržateľných zdrojov energie. Plán „REpowerEU“, ktorý sľubuje zníženie dopytu po plyne v EÚ do konca roka o dve tretiny a urýchlienie odpojenia od ruskej ropy a uhlia [1,2,3].

ENERGETICKÁ ANALÝZA EURÓPSKEJ ÚNIE

Hrubá disponibilná energia Tab. 1 v Európskej únii v roku 2020 klesla v porovnaní s rokom 2019 o -8,1 %. Ropa (ropa a ropné produkty) bola naďalej najvýznamnejším zdrojom energie pre európske hospodárstvo, zatiaľ čo zemný plyn je druhým najväčším zdrojom energie. Ropa aj zemný plyn sa dovážajú predovšetkým z krajín mimo EÚ [4].

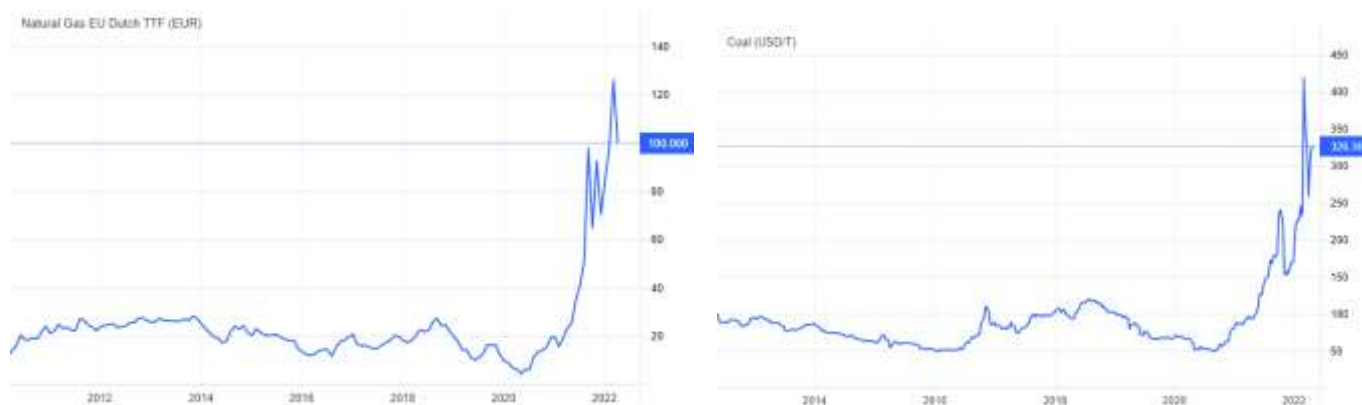
Tab. 1 Hrubá dostupná energia – Európska únia (EÚ-27)

Energy Source	2019 [PJ]	2020 [PJ]
Oil and petroleum products	22 822,66	19 918,61
Natural gas	14 034,11	13 696,18
Renewables and biofuels	9 713,89	10 046,86
Solid fossil fuels	7 197,36	5 874,64
Nuclear heat	8 213,70	7 334,23
All other fuels	864,67	871,80

EÚ dováža až 90% svojej spotreby plynu, pričom Rusko zabezpečuje 41,1 % celkovej spotreby plynu v EÚ, 26,9 % ropy a 46,7 % [5,6]. Podľa Medzinárodnej energetickej agentúry je dočasný návrat k uhlíu jedným zo spôsobov, ako znížiť dopyt po plyne [7]. Plán na zníženie spotreby ruského plynu stanovuje 10-bodový plán na zníženie závislosti Európskej únie od ruského zemného plynu a fosílnych palív, pričom najdôležitejšie body pre oceliarsky priemysel sú: žiadna nová zmluva o dodávkach plynu s Ruskom, nahradenie Ruského plynu pomocou alternatívnych zdrojov energie a návrh Európskej komisie z 5. apríla, piaty balík sankcií voči Rusku, ktorý obsahuje zákaz dovozu ruského uhlia [8].

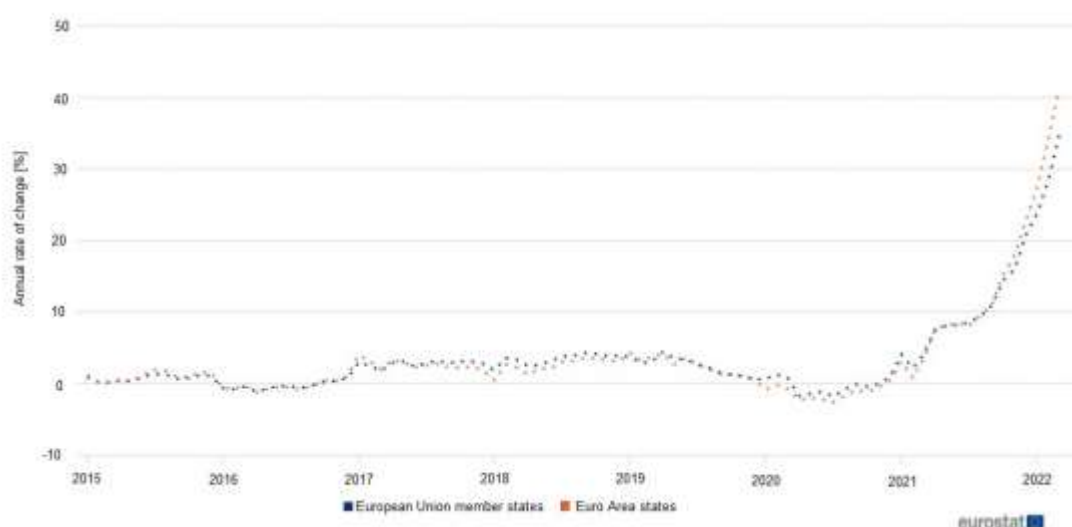
Výroba ocele je vysoko energeticky a emisne náročná a predstavuje približne 8 % celosvetového dopytu po energii a 7 % (2,6 Gt CO₂) celkových emisií energetického systému. Tento vysoký podiel pochádza z vysokej závislosti odvetvia na uhlí a zemnom plyne. Uhlie dodáva 70 % a zemný plyn viac ako 10 % energetických vstupov pre proces výroby ocele metódou Vysoká pec – kyslíkový konvertor (BF-BOF). Proces BF-BOF je stále väčšinovým výrobným procesom ocele v Európe napriek meniacemu sa trendu v prospech elektrifikácie [9,10].

V prvom štvrtroku 2022 zažíva európsky trh s energiou vplyv súčasnej energetickej krízy – krátkodobé ceny plynu na najväčšej európskej burze boli päťkrát vyššie ako ich priemer v roku 2021 a ceny uhlia boli viac ako trikrát vyššie, ako je znázornené na Obr. 1 [11,12]. V energeticky náročných odvetviach, ako je oceliarsky priemysel, majú tieto mimoriadne zvýšenia výrazný vplyv na výrobné náklady, ktoré v niektorých odvetviach vzrástli takmer o 50 percent. Situácia sa bude pravdepodobne predlžovať [13].



Obr. 2 Cena zemného plynu na európskom trhu v eurách (vľavo) cena uhlia na svetovom trhu v dolároch (vpravo) na základe Trading Economics (1.5. 2022)

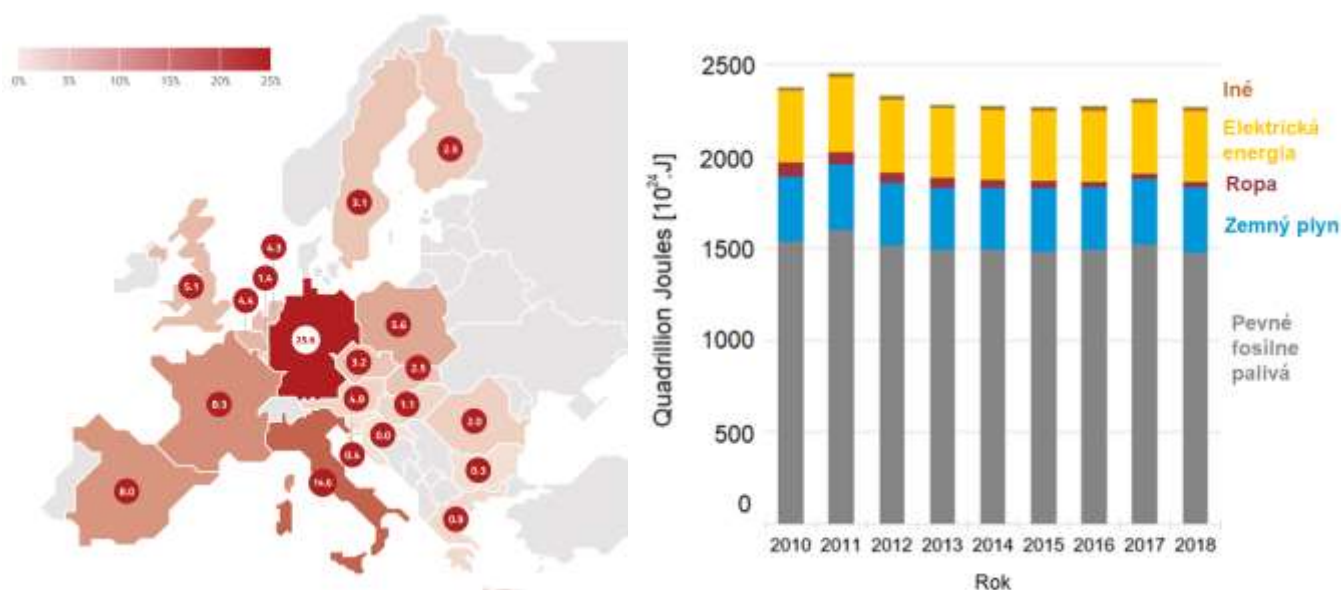
Ročná inflácia v oblasti energetiky v EÚ dosiahla v marci 2022 viac ako 30%, pričom pokračuje v rastúcom trende. Tieto informácie pochádzajú z údajov zverejnených portálom Eurostat – Harmonizovaný index spotrebiteľských cien (HICP) Obr. 2. Miera inflácie v energetike je najvyššia od prvého zverejnenia HICP v roku 1997. V októbri 2021 prekonal doteraz najvyšší bod a to 17% v júli 2008 počas finančnej krízy [14,15].



Obr. 3 Vývoj cien energií v Európe EUROSTAT (posledná aktualizácia: 29/04/2022 11:00)

PRODUKCIA OCELE V EURÓPSKEJ ÚNII

Európsky oceliarsky priemysel má dlhú históriu a je lídrom v oblasti inovácií, kvality a environmentálneho správania. V posledných mesiacoch však toto odvetvie zápasí s narušením medzinárodného obchodu, vojnou a energetickou krízou, čo spôsobilo nerušenie dodávateľských reťazcov a ovplyvnilo nadväzujúce sektory. Zároveň sa očakáva, že európsky oceliarsky priemysel bude investovať do výskumu a vývoja, prehodnotí svoje výrobné procesy a zabezpečí podstatné zníženie emisií, aby zostal konkurencieschopný a prispel ku klimatickej neutralite do roku 2050. Táto kombinácia vytvára mimoriadne náročné podnikateľské prostredie a ilustruje mnohé z výziev, ktorému v súčasnosti čelí priemysel v EÚ. Samotná transformácia je o to náročnejšia, že by mala prebiehať počas neprerušenej výroby, prípadne s jej minimálnym obmedzením, aby sa zabezpečila nielen zamestnanosť, ale aj dopyt po oceli [16]. Podiel výroby ocele v Európe EÚ27 v percentách podľa krajín a spotreby energie podľa palív v sektore európskeho priemyslu železa a ocele je znázornený na obr. 3. Podiel jednotlivých technologických procesov v oceliarskom procese v Európe je znázornený v tab. 2 [17,18].



Obr. 4 Percentuálny podiel výroby ocele v Európskej únii 2020 (vľavo) a spotreba energie v sektore výroby železa a ocele v EÚ-27 (vpravo)

Európsky oceliarsky priemysel má viac ako 500 výrobných závodov v 23 členských štátoch a priamo zamestnáva 330 000 ľudí a pri zohľadnení nepriamych a vyvolaných pracovných miest v iných odvetviach vytvára 2,6 milióna pracovných miest v celej EÚ. Súčasná geopolitická situácia však môže tento sektor výrazne narušiť [19].

Tab. 2 *Produkcia ocele podľa technologického procesu v Európe*

Technologický proces (Mt Oceľ)	2017	2018	2019	2020	% Podiel pre 2020
Kyslíkový konvertor a iné	99,925	97,588	92,343	79,905	57,4%
Elektrická oblúčková pec	68,437	69,745	65,120	59,380	42,6 %
Celkový produkt	168,362	167,333	157,463	139,285	100 %

Postupný prechod od fosílnych palív používaných v metóde BF-BOF na elektrickú energiu v EAF a vodík bude vysoko energeticky náročný. Bezuhlíkový oceliarsky sektor vyžaduje 3–5-krát viac elektrickej energie v porovnaní so súčasnou výrobou ocele [20]. Nová geopolitická situácia a realita trhu s energiou si vyžaduje, aby Európa a jej členské štáty drasticky urýchlili prechod na čistú energiu a zvýšili energetickú nezávislosť Európy od nespoľahlivých dodávateľov fosílnych palív. Po invázii na Ukrajinu neboli dôvody na rýchly prechod na čistú energiu nikdy silnejšie a jasnejšie.

REAKCIA VYBRANÝCH KRAJÍN EÚ27 A OCELIAROV NA ENERGETICKÚ KRÍZU

Vzhľadom na súčasnú ekonomickú a geopolitickú situáciu spojenú s konfliktom na Ukrajine vedúci európski lídri tvrdia, že cestou k zníženiu závislosti od ruských energetických palív je podpora obnoviteľných zdrojov energie a hľadanie alternatívnych dovozcov palív. Viaceré členské štáty EÚ však hľadajú riešenie v uhlí. V Európskom parlamente existuje silná snaha zvýšiť cieľ podielu obnoviteľných zdrojov na spotrebe energie do roku 2030 zo súčasných 40% na 45% [21]. Emisie CO₂ majú v roku 2022 dosiahnuť rekordnú výšku, pričom vzrastú minimálne o 2,5% oproti roku 2021, a to aj napriek zvýšenej snahe o plnenie cieľov zameraných na klímu a pokračujúcemu vplyvu pandémie COVID-19. Vyplýva to z nárastu emisií CO₂ už v minulom roku v dôsledku vyššej spotreby uhlia a rastúceho dopytu po energii, potom čo sa ekonomiky členských krajín zotavili z pandémie [22].

Vybrané členské krajiny EÚ podnikajú nižšie uvedené kroky [23] :

- Nemecko: Nemecká vláda zatiaľ nechystá opätovné otvorenie domácich uhoľných baní. Nemecko však začína vytvárať strategické zásoby uhlia a energetické firmy už požiadali, aby odstavené uhoľné elektrárne boli udržiavané v pohotovostnom režime.
- Taliansko: plánovalo odstaviť uhoľné elektrárne v roku 2025. Premiér však na začiatku ruského útoku na Ukrajinu vyhlásil, že krátkodobým riešením energetickej krízy môže byť aj opätovné otvorenie už odstavených elektrární.
- Bulharsko: Bulharská vláda plánovala odstaviť uhlie aj vďaka novej veľkej plynovej elektrárni. Jej vybudovanie bolo súčasťou bulharského plánu obnovy. Projekt je však zastavený a Sofia bude využívať uhlie minimálne do doby pokiaľ nespustí dva nové jadrové reaktory.
- Rumunsko: Rumunská vláda neplánuje otvárať nové uhoľné bane, zvýši však produkciu v existujúcich. Opäť naštartuje existujúce uhoľné elektrárne.
- Česká republika: viaceré české firmy už revidujú plány a od zemného plynu sa vracajú späť k uhlíu. Vláda zatiaľ oficiálnu politiku nemení.
- „Potrebujeme rýchly prechod na obnoviteľnú energiu, ktorá je cenovo dostupná a bezpečná a zároveň prispieva k ochrane spotrebiteľov pred zvyšovaním cien, keďže ju Európa nemusí dovážať,“ uvádzajú v spoločnom vyhlásení Rakúsko, Nemecko, Dánsko, Španielsko, Fínsko, Írsko, Luxembursko, Lotyšsko, Holandsko, Švédsko a Slovinsko.

Reakcia európskych oceliarov na energetickú krízu [24,25,26,27,28,29,30]:

- Spoločnosť ArcelorMittal uviedla, že svoje elektrické pece prevádzkuje metódou stop-start v Nemecku, Luxembursku, Poľsku, Rumunsku a Španielsku už mesiace, "aby sa vyhla špičkovým cenám elektriny, ktoré by výrazne ovplyvnili konkurencieschopnosť".
- Nemeckí oceliari začínajú obmedzovať množstvo vyrobenej ocele. V marci 2022 Nemecko ako najväčší výrobca ocele v Európe znížilo svoju produkciu o -11,8% v porovnaní s rokom 2021.
- Salzgitter Nemecko – druhý najväčší výrobca ocele v Nemecku uviedol, že nepoberá koksovateľné uhlie z Ruska a veľmi nízky objem materiálu PCI (práškového uhlia), ktorý pochádzal z Ruska, bol nahradený.
- Tata Steel EU – indický oceliarsky výrobca oznámil, že pozastavil ďalšie dodávky uhlia z Ruska. Spoločnosť má dostatočné zásoby surovín vo svojom oceliarskom závode v Port Talbot a identifikovala alternatívne zdroje uhlia.
- Talianski oceliari – Acciaierie Venete zatvorili na niekoľko dní tri svoje oceliarne, keďže ceny vzrástli niekoľkonásobne nad normál. Výrobcovia kvalitnej ocele pre automobilovú a poľnohospodársku techniku mali dostatok zásob na prácu na hotovom výrobku a čakali na pokles cien, aby mohli znovu otvoriť.
- ArcelorMittal v Španielsku oznámil dočasné zastavenie výroby ocele z dôvodu rastúcich cien surovín a energií.
- Oceliarne v Spojenom kráľovstve boli nútené začať dočasné odstávky, keďže výroba ocele sa pre vysoké ceny energie natoľko predražila, že výroba je nerentabilná.
- Acerinox SA, Salzgitter AG a Liberty Steel znižujú výrobné kapacity v dôsledku vysokých cien energií.
- U.S. Steel Košice, s.r.o. - informovali, že v závislosti od stavu zásob surovín mali plánovanú výrobu najmenej 90 dní, aj keď boli dodávky pozastavené.
- Niektoré oceliarne však napriek súčasnej geopolitickej situácii vykazujú najúspešnejšie obdobie s rekordnými výrobnými kapacitami - napríklad slovenský U.S. Steel Košice s.r.o. a Czech Liberty Ostrava [31,32].
- Európske oceliarne postupne odstraňujú ruské materiály z dodávateľského reťazca.
- Vo februári 2022 EÚ (27) vyrobila 11,7 milióna ton ocele, čo je o 2,5% menej v porovnaní s minulým rokom. V marci EÚ (27) vyrobila v prvom štvrtroku 2022 36,8 milióna ton surovej ocele, čo je o 3,8% menej v porovnaní s rovnakým štvrtkom 2021 [33].

ZÁVER

Európska únia sa musí v prvom rade zaoberať vlastnou energetickou nezávislosťou a schopnosťou čeliť energetickej kríze. V prípade odstávky dovozu surovín a palív zo zahraničných zdrojov musí byť schopná zabezpečiť nielen domácu produkciu, ale najmä obyvateľov svojich členských krajín. Pred úplným spustením hlbokaj dekarbonizácie s cieľom dosiahnuť uhlíkovú neutralitu do roku 2050 musí zabezpečiť dodávky energie pre odvetvia, ktoré sú touto transformáciou najviac postihnuté. Oceliarsky priemysel je v súčasnosti jedným z troch najväčších producentov emisií, a preto je dobrým kandidátom na dekarbonizáciu. Hoci sa priemysel musí prispôbiť týmto novým okolnostiam, môže ich využiť aj ako šancu zabezpečiť si dlhodobú konkurencieschopnosť na trhu. Táto transformácia však nebude možná bez obnoviteľných zdrojov energie v podobe čistej elektriny a zeleného vodíka vyrábaného v Európe. Túto skutočnosť potvrdzuje aj súčasná geopolitická situácia, v ktorej sa Európa nachádza, a ďalšie potenciálne sankcie zvyšujú potrebu zelenej, udržateľnej a domácej energetickej infraštruktúry.

POĎAKOVANIE

Tento výskum bol financovaný z grantu [VEGA MŠ SR a SAV] číslo [1/0212/21].

LITERATÚRA

- [1] EU response to Russia's invasion of Ukraine, <https://www.consilium.europa.eu/en/policies/eu-response-ukraine-invasion/>

- [2] The EU response to the Russian invasion of Ukraine, <https://researchbriefings.files.parliament.uk/documents/CBP-9503/CBP-9503.pdf>
- [3] <https://euractiv.sk/section/energetika/opinion/europa-sa-bez-ruskeho-plynu-nezaobide-aspon-zatial/>
- [4] https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Energy_statistics_-_an_overview&oldid=552859
- [5] In focus: Reducing the EU's dependence on imported fossil fuels, https://ec.europa.eu/info/news/focus-reducing-eus-dependence-imported-fossil-fuels-2022-apr-20_en
- [6] REPowerEU: Joint European action for more affordable, secure and sustainable energy, https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_22_1511
- [7] <https://www.iea.org/reports/a-10-point-plan-to-reduce-the-european-unions-reliance-on-russian-natural-gas>
- [8] A 10-Point Plan to Reduce the European Union's Reliance on Russian Natural Gas, <https://iea.blob.core.windows.net/assets/1af70a5f-9059-47b4-a2dd-1b479918f3cb/A10-PointPlanToReduceTheEuropeanUnionsRelianceOnRussianNaturalGas.pdf>
- [9] Energy use in the steel industry, World Steel Association, https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:f07b864c-908e-4229-9f92-669f1c3abf4c/fact_energy_2019.pdf
- [10] Iron and Steel Technology Roadmap, International Energy Agency IEA,
- [11] EU Natural Gas Price, <https://tradingeconomics.com/commodity/eu-natural-gas>
- [12] Coal Price, <https://tradingeconomics.com/commodity/coal>
- [13] <https://www.mckinsey.com/business-functions/operations/our-insights/outsprinting-the-energy-crisis>
- [14] <https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-eurostat-news/-/ddn-20220225-2>
- [15] HICP - monthly data (annual rate of change) - Evolution of energy prices in Europe https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/PRC_HICP_MANR__custom_2160811/bookmark/table?lang=en&bookmarkId=2597def3-51fc-4f00-a59e-77753ab94b90
- [16] Iron and Steel Technology Roadmap, https://iea.blob.core.windows.net/assets/eb0c8ec1-3665-4959-97d0-187ceca189a8/Iron_and_Steel_Technology_Roadmap.pdf
- [17] European Steel in Figures 2021, <https://www.eurofer.eu/publications/brochures-booklets-and-factsheets/european-steel-in-figures-2021/>
- [18] EU-27 Iron and steel industry energy consumption by fuel, https://www.eia.gov/naturalgas/weekly/archivenew_ngwu/2020/08_20/#itn-tabs-0
- [19] Towards competitive and clean European steel, Brussels 5.5. 2021, https://ec.europa.eu/info/sites/default/files/swd-competitive-clean-european-steel_en.pdf
- [20] Material Economics (2019). Industrial Transformation 2050 - Pathways to Net-Zero Emissions from EU Heavy Industry, <https://materialeconomics.com/publications/industrial-transformation-2050>
- [21] Share of energy consumption from renewable sources in Europe, <https://www.eea.europa.eu/ims/share-of-energy-consumption-from>
- [22] <https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/market-insights/latest-news/metals/032322-coal-to-help-solve-eu-energy-crisis-as-trade-patterns-shift-shippers>
- [23] <https://euractiv.sk/section/energetika/news/obetou-vojny-moze-byt-aj-zelena-energetika/>
- [24] European Industry Starts Shutting Down as Energy Prices Soar, <https://www.bloomberg.com/news/articles/2022-03-09/european-industry-starts-shutting-down-as-energy-prices-soar>
- [25] 2-Steelmaker Lech-Stahlwerke halts production as power prices soar, <https://www.reuters.com/article/ukraine-crisis-germany-steel-idAFL5N2VD4U4>
- [26] Russia's war idles some European mills as energy costs soar, <https://apnews.com/article/russia-ukraine-business-italy-milan-lifestyle-5f7febf726aa02df8cb9d9599cfe3912>
- [27] Steel unions urge Boris Johnson to slash power costs in Energy Security Strategy UK, <https://www.mirror.co.uk/news/politics/steel-unions-urge-boris-johnson-26647775>

- [28] ArcelorMittal removes Russian materials from steel supply chain, <https://www.livemint.com/companies/news/arcelormittal-removes-russian-materials-from-steel-supply-chain-11647948289400.html>
- [29] European metals producers are grappling to remain competitive, https://www.ey.com/en_ru/energy-resources/energodigest/2022/04/european-metals-producers-are-grappling-to-remain-competitive
- [30] Factbox: Impact on EU, UK steel industry of bans on Russian coal imports, <https://www.reuters.com/world/europe/impact-eu-uk-steel-industry-bans-russian-coal-imports-2022-04-08/>
- [30] <https://www.usske.sk/sk/clanok/spolocnost-united-states-steel-corporation-oznamila-rekordne-vysledky-za-prvy-stvrtrok-2022>
- [32] <https://libertysteelgroup.com/cz/news/liberty-ostrava-dosahla-nejlepsich-vysledku-ve-vyrobe-za-posledni-roky/>
- [33] Worldsteel, March 2022 crude steel production, <https://worldsteel.org/media-centre/press-releases/2022/march-2022-crude-steel-production/>

PRÍPRAVA MgAl_2O_4 SPINELU METÓDOU ROZPRAŠOVACIEHO SUŠENIA

KALAPOSOVÁ DOMINIKA, FEDOROČKOVÁ ALENA

Ústav metalurgie, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

Táto práca sa zaoberá prípravou spinelu (MgAl_2O_4) z odpadov obsahujúcich horčík a hliník metódou lúhovania, následného rozprašovacieho sušenia a kalcinácie. Bol skúmaný vplyv teploty, rýchlosti nástreku (prietoku) a zloženia roztoku, ktoré ovplyvňujú vlastnosti produktu sušenia – prekursora pre tuhofázovú syntézu spinelu. Prášok získaný rozprašovacím sušením bol podrobený SEM mikroskopickej analýze na zistenie tvaru a veľkosti častíc, EDX prvkovej analýze, TG/DTA analýze na zistenie teploty tvorby spinelu, a XRD analýze na zistenie informácií o kryštálovej štruktúre pripraveného spinelu. Výsledky preukázali, že zvolenou metódou je možné pripraviť spinel vo forme prášku. XRD analýza potvrdila dobre viditeľnú kryštalickú fázu spinelu syntetizovaného pri kalcinácii už pri teplote $550\text{ }^\circ\text{C}$, z čoho vyplýva, že nečistoty prítomné vo výluhoch pôsobia ako mineralizátory znižujúce teplotu tvorby spinelu.

ÚVOD

Binárne alebo multi-komponentné kovové oxidy hrajú významnú úlohu v rôznych oblastiach, akými sú napríklad anorganická chémia, fyzika tuhých látok, materiálové vedy, elektrotechnika ako aj oblasti nanovied/nanotechnológií. Ich význam spočíva v rozmanitosti a univerzálnosti, chemickej stabilite ako aj v špecifických fyzikálnych vlastnostiach. Vykazujú bohatú škálu vlastností, od piezoelektriky, multiferoicity až po supravodivosť, od negatívnej teplotnej rozťažnosti (zmrašťovania) až po super iónovú vodivosť. Vďaka tomu sa používajú ako optické povlaky, priehľadné vodivé elektródy, plynové senzory a katalyzátory v rámci širokej škály aplikácií. Sú plne integrovanými komponentmi v Li-ión batériách, žiarivkách a palivových článkoch. Jedným z dôležitých zameraní vedeckej komunity je pochopiť pôvod vlastností rozličných oxidov a naučiť sa s nimi manipulovať prostredníctvom úpravy ich zloženia, kryštálovej štruktúry, defektov a v súčasnosti ich veľkosťou a tvarom v nanoškále, t.j. $< 100\text{ nm}$ aspoň v jednom rozmere, vďaka čomu disponujú jedinečnými mechanickými, optickými, elektrickými a/alebo mechanickými vlastnosťami [1,2,3,4].

Významnú skupinu kovových oxidov predstavujú podvojný oxidy, ktoré obsahujú dva druhy atómov kovov kombinovaných s atómom kyslíka do trojrozmernej štruktúry. Najvýznamnejšie z nich sú spinely. Typické (normálne) spinely sa dajú opísať všeobecným vzorcom ako AB_2O_4 ($\text{A} = \text{Mg, Li, Mn, Zn, Ca, Ge, Ba}$ atď.; $\text{B} = \text{Al, Cr, Mn, Fe, Co}$, atď.). Tabuľka 1 sumarizuje najbežnejšie spinely [5].

Tab. 1 Prehľad najbežnejších spinelov [5]

	LiCr_2O_4	LiMn_2O_4	LiFe_2O_4	LiCo_2O_4	LiNi_2O_4		
MgAl_2O_4	MgCr_2O_4	MgMn_2O_4	MgFe_2O_4	MgCo_2O_4	MgNi_2O_4	MgGa_2O_4	MgIn_2O_4
CaAl_2O_4	CaCr_2O_4	CaMn_2O_4	CaFe_2O_4	CaCo_2O_4	CaNi_2O_4	CaGa_2O_4	CaIn_2O_4
BaAl_2O_4	BaCr_2O_4		BaFe_2O_4	BaCo_2O_4	BaNi_2O_4	BaGa_2O_4	BaIn_2O_4
MnAl_2O_4	MnCr_2O_4	MnMn_2O_4	MnFe_2O_4	MnCo_2O_4	MnNi_2O_4	MnGa_2O_4	MnIn_2O_4
FeAl_2O_4	FeCr_2O_4	FeMn_2O_4	FeFe_2O_4	FeCo_2O_4	FeNi_2O_4	FeGa_2O_4	-
CoAl_2O_4	CoCr_2O_4	CoMn_2O_4	CoFe_2O_4	CoCo_2O_4	CoNi_2O_4	CoGa_2O_4	CoIn_2O_4
NiAl_2O_4	NiCr_2O_4	NiMn_2O_4	NiFe_2O_4	NiCo_2O_4	NiNi_2O_4	NiGa_2O_4	NiIn_2O_4
CuAl_2O_4	CuCr_2O_4	CuMn_2O_4	CuFe_2O_4	CuCo_2O_4	CuNi_2O_4	CuGa_2O_4	CuIn_2O_4
ZnAl_2O_4	ZnCr_2O_4	ZnMn_2O_4	ZnFe_2O_4	ZnCo_2O_4	ZnNi_2O_4	ZnGa_2O_4	ZnIn_2O_4
			GeFe_2O_4	GeCo_2O_4	GeNi_2O_4		

MA Spinel

Jedným z keramických materiálov, ktorý púta pozornosť akademickej obce aj priemyselného sektora je hlinitan horečnatý, *spinel* (MgAl_2O_4 , ďalej označovaný ako MAS). Ide o syntetický materiál s vynikajúcimi chemickými, tepelnými, dielektrickými, mechanickými, optickými vlastnosťami, vysokým elektrickým odporom, odolnosťou voči pôsobeniu chemických činidiel a proti tepelným šokom [6]. Základné charakteristiky MAS sú uvedené v tabuľke 2.

Tab. 2 Základné charakteristiky MAS [6]

PARAMETER	HODNOTA
Koeficient teplotnej rozťažnosti	$9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Teplota topenia	2 135 °C
Tvrdosť	16 GPa
Hustota	$3,58 \text{ g cm}^{-3}$
Mechanická pevnosť pri izbovej teplote	135-216 MPa
Mechanická pevnosť pri 1 300 °C	120-205 MPa

Vďaka týmto vlastnostiam nachádza MAS uplatnenie aj v pokročilých výrobkoch, akými sú napríklad opticky priehľadné sklá a šošovky, elektronické snímače vlhkosti, integrované elektrické zariadenia, katalyzátory pri oxidácii SO_2 na SO_3 , v oblastiach životného prostredia, spracovania ropy a iných [7].

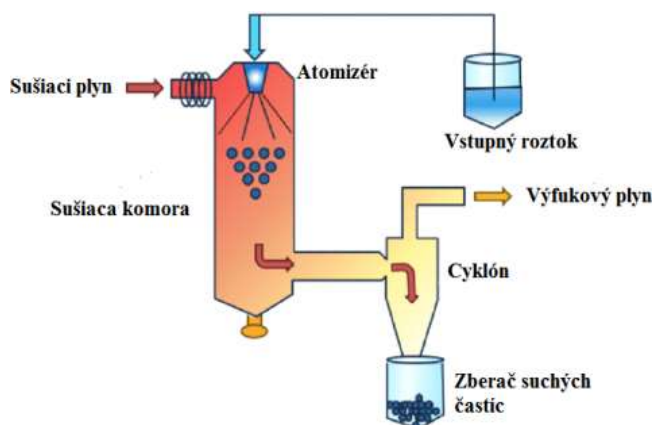
Roztokové metódy syntézy MAS

Na získanie ultrajemných, homogénnych a vysoko čistých práškov boli vyvinuté „mokré“ chemické metódy. Na rozdiel od tuhofázových reakcií umožňujú ovplyvňovať zloženie, homogenitu, čistotu, veľkosť, tvar a distribúciu častíc produktu a tak pripraviť vysoko reaktívne prekursor, ktoré umožňujú znížiť teplotu spekania a kontrolovať mikroštruktúru [6]. Medzi najznámejšie roztokové metódy patrí metóda odparovania roztoku [8], proces jednoducho vytvorenej šablóny [9] elektrodepozícia [10], metóda CVD [11], kombinácia nanoemulzného templátovania a teplotne indukovaného tvarovania [12], syntéza spaľovaním, hydrotermálna a micelárna syntéza a sušenie vymrazovaním.

Tieto metódy sú špecifické svojou časovou náročnosťou, náročnosťou na technické vybavenie a vo všeobecnosti nie sú vhodné na prípravu MAS v priemyselnom meradle. Oveľa schodnejšími metódami pre priemyselné aplikácie je metóda koprecipitácie a sól-gél metóda, ako aj metóda sušenia rozprašovaním, ktorej sú venované nasledujúce kapitoly.

Metóda sušenia rozprašovaním (rozprašovacieho sušenia)

Metóda sušenia rozprašovaním zahŕňa atomizáciu roztoku, suspenzie alebo emulzie obsahujúcej jednu alebo viac zložiek požadovaného produktu na kvapôčky pomocou rozprašovania a následné odparenie rozpúšťadla pomocou horúceho vzduchu za vzniku tuhého prášku, ako je znázornené na obrázku 1. Tuhé prášky sú následne podrobené kalcinácií na získanie práškových kovových oxidov. Vlastnosti vstupného roztoku veľmi významne ovplyvňujú samotný proces sušenia rozprašovaním a následne aj kvalitu získaných kovových práškových oxidov. Vstupný roztok by mal mať optimalizovaný obsah pevných látok s dobre dispergovanými časticami bez aglomerátov, viskozitu a hustotu. V procese rozprašovacieho sušenia možno ovplyvniť množstvo parametrov, ktoré vplyvajú na vlastnosti produktu sušenia, akými sú napríklad teplota, rýchlosť nástreku/prietoku, zloženie roztoku, charakter rozpúšťadla, prúdenie vzduchu a podobne [13].



Obr. 1 Princíp fungovania rozprašovacej sušiarne [14]

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

V experimentoch boli použité takmer nasýtené čisté roztoky $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (koncentrácia 1,4 M $\approx 42,2 \%$) a $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (koncentrácia 1,6 M $\approx 29,8 \%$). Experimenty sa pre porovnanie realizovali aj s reálnymi výluhmi získanými lúhovaním tuhých odpadov: serpentinitu v kyseline octovej (zdroj Mg^{2+}) a Al sterov v HNO_3 (zdroj Al^{3+}). Podrobné zloženie použitých odpadov uvádzajú tabuľky 3 a 4. Zdroje Mg^{2+} a Al^{3+} boli vždy miešané v mólovom pomere zodpovedajúcom zloženiu MAS, t.j. $n_{\text{Mg}^{2+}} : n_{\text{Al}^{3+}} = 2:1$.

Tab. 3 Zloženie hlinikového steru

	Al	Na	K	CaO	MgO	SiO ₂	C	N
w [%]	38,92	0,82	3,07	3,17	5,98	3,98	<1,0	1,92
	Al	Na	K	Ca	Mg	Si		
c [g/L]	53,4	0,32	1,95	1,29	0,69	0,07		

Tab. 4 Zloženie serpentinitu

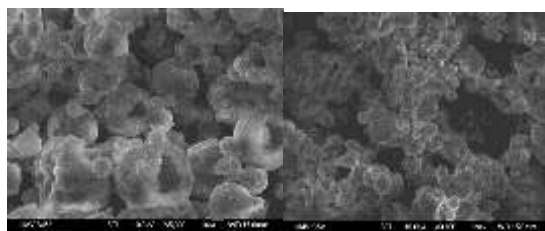
	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	NiO	SŽ
w [%]	36,47	38,33	2,07	8,26	1,55	0,41	12,81
	Mg	Si	Ca	Fe	Al	Ni	
c [g/L]	46,45	0,03	5,02	0,48	0	0,48	

Sušeniu rozprašovaním (rozprašovacímu sušeniu) boli podrobené modelové zmesné roztoky $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$, ako aj z reálne výluhy odpadov. Vstupný zmiešaný roztok obsahujúci Mg^{2+} a Al^{3+} bol nasávaný do sušiacej komory, kde dochádzalo k odpareniu kvapalnej časti – rozpúšťadla – za vzniku prášku. V experimentoch boli skúmané rôzne parametre, ktoré priamo ovplyvňujú vlastnosti produktov. Podrobné podmienky jednotlivých experimentov uvádza tabuľka 5.

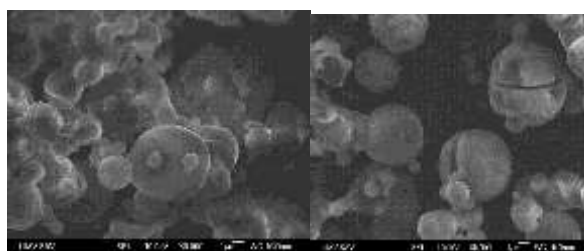
Tab. 5 Podmienky experimentov sušenia rozprašovaním

Teplota [°C]	Prietok [$\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$]	Crozток [mol dm^{-3}]		Zvyšková vlhkosť [%]
		Mg^{2+}	Al^{3+}	
300	2	1,6	1,4	22,9
300	0,2	1,6	1,4	8,00
200	0,2	1,6	1,4	17,3
250	0,2	1,6	1,4	9,09
250	0,2	0,8	0,7	4,13
250	0,2	0,16	0,14	10,68

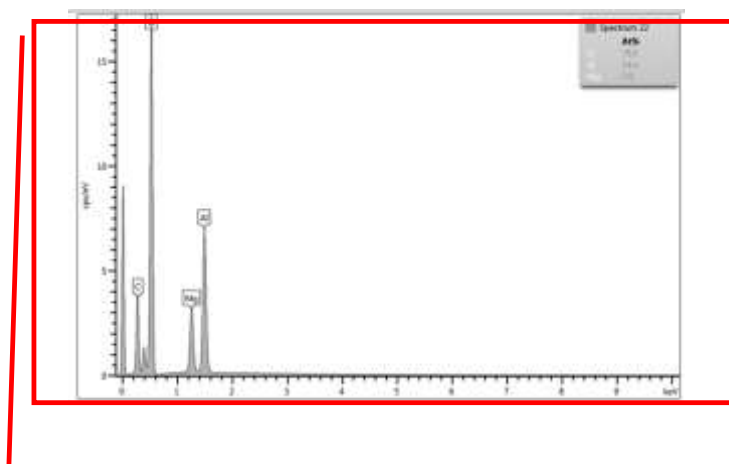
Z tabuľky 5 vyplýva, že vysoká zvyšková vlhkosť je zapríčinená rýchlym prietokom, resp. nástrekom vstupného roztoku a jeho krátkym zotrvaním v sušiacей komore, čo má za následok nedostatočné odparenie rozpúšťadla a následnú tvorbu vlhkého prášku. Nižšia teplota v sušiacей komore a použitie zriedených roztokov, ktoré nie sú z technologického hľadiska vhodné, taktiež zvyšujú zvyškovú vlhkosť konečného produktu. Z uvedených dôvodov boli ako optimálne podmienky rozprašovacieho sušenia zvolené: teplota 250 °C, rýchlosť prietoku 0,2 dm³ h⁻¹ a koncentrácia Mg²⁺ 1,6 mol dm⁻³ a Al³⁺ 1,4 mol dm⁻³. Produkt sušenia bol následne podrobený kalcinácií pri teplote 550 °C po dobu 1 hodiny. Obrázky 2,3,5 uvádzajú SEM snímky produktov rozprašovacieho sušenia za uvedených podmienok, obrázok 4 – EDX analýzu prášku získaného rozprašovacím sušením pri teplote 250 °C, rýchlosti prietoku 0,2 dm³ h⁻¹ a koncentrácií Mg²⁺ 1,6 mol dm⁻³ a Al³⁺ 1,4 mol dm⁻³, obrázok 6 teplotu tvorby spinelu z prekursoru- prášku získaného rozprašovacím sušením z modelového roztoku a obrázok 7 XRD analýzu produktov rozprašovacieho sušenia po kalcinácií z modelového roztoku a reálnych výluhov odpadov.

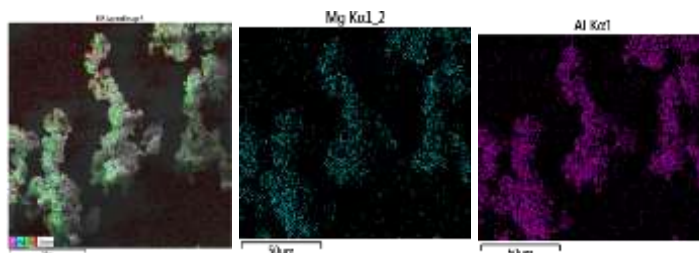


Obr. 2 SEM snímky práškov získaných rozprašovacím sušením pri 300 °C a 200 °C, prietoku 0,2 dm³ h⁻¹, z roztoku s koncentráciou: c_{Mg}²⁺ 1,6 mol dm⁻³, c_{Al}³⁺ 1,4 mol dm⁻³

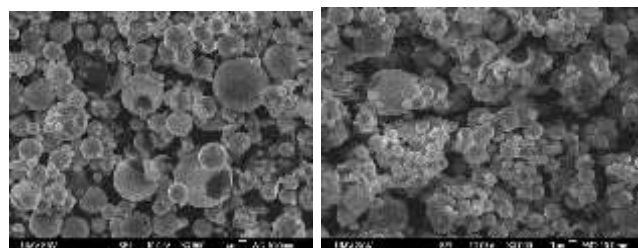


Obr. 3 SEM snímky práškov získaných rozprašovacím sušením pri 250 °C, prietoku 0,2 dm³ h⁻¹ z roztoku s koncentráciou c_{Mg}²⁺ 1,6 mol dm⁻³, c_{Al}³⁺ 1,4 mol dm⁻³ pred kalcináciou a po kalcinácií (550 °C/1h)



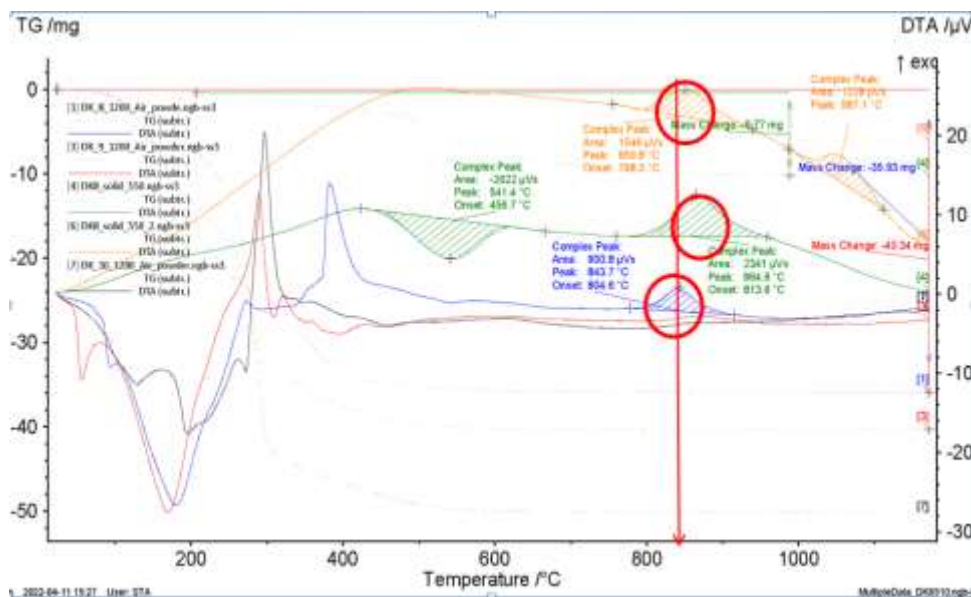


Obr. 4 EDX analýza prášku získaného rozprašovacím sušením pri 250 °C, prietoku 0,2 dm³ h⁻¹ z roztoku s koncentráciou $c_{Mg^{2+}}$ 1,6 mol dm⁻³, $c_{Al^{3+}}$ 1,4 mol dm⁻³



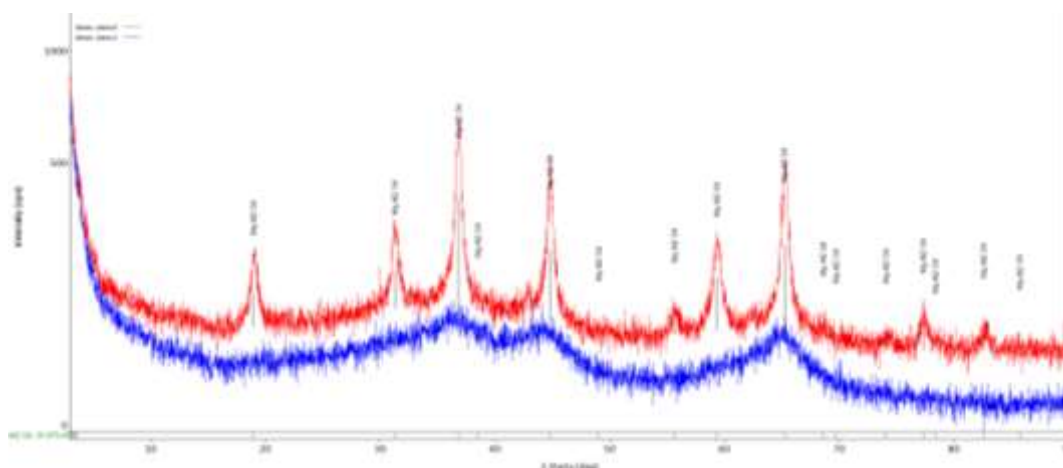
Obr. 5 SEM snímky práškov získaných rozprašovacím sušením pri 250 °C, prietoku 0,2 dm³ h⁻¹, z roztokov s koncentraciami: $c_{Mg^{2+}}$ 0,8 mol dm⁻³, $c_{Al^{3+}}$ 0,7 mol dm⁻³ a $c_{Mg^{2+}}$ 0,16 mol dm⁻³, $c_{Al^{3+}}$ 0,14 mol dm⁻³

SEM snímky produktov rozprašovacieho sušenia poukazujú na výsledný homogénny produkt, s rovnomernou veľkosťou častíc guľovitého tvaru v nanoškále. EDX analýza poukazuje na rovnomernú distribúciu horčíka a hliníka v celom materiáli. Kalcináciou za uvedených podmienok (550 °C/1 h) nedošlo k zmene veľkosti a tvaru častíc.



Obr. 6 Teplota tvorby spinelu roztokovými metódami

Je zjavné, že použitím metódy rozprašovacieho sušenia, skutočne dochádza k zníženiu teploty tvorby spinelu, ako dokladuje obr.6. Pri tuhofázových reakciách je teplota tvorby spinelu okolo 1 200 °C, roztokovými metódami sa táto teplota dá znížiť na približne 800-900 °C.



Obr. 7 XRD analýza produktov rozprašovacieho sušenia po kalcinácii z modelového roztoku a z reálnych výluhov odpadov

Z obrázka 7 je zrejmé, že v prípade kalcinovaného prášku vznikajúceho z modelového roztoku je prítomná ešte nevykryštalizovaná amorfná fáza, naopak v prípade kalcinovaného prášku syntetizovaného z reálnych výluhov odpadov je dobre viditeľná fáza MA spinelu. Prímesi prítomné v odpadoch slúžia ako mineralizátory, ktoré znižujú teplotu tvorby spinelu.

ZÁVER

Metóda sušenia rozprašovaním poskytuje vhodný spôsob prípravy homogénneho prášku MA spinelu z koncentrovaných roztokov a bez použitia aditív (gélujúce a komplexotvorné činidlá, ktoré zvyšujú náklady na jeho výrobu), ktorý má veľkú perspektívu v oblasti výroby pokročilých keramických produktov. Vlastnosti produktu rozprašovacieho sušenia- prášku sú závislé od viacerých parametrov, akými sú napríklad zloženie roztoku, teplota v sušiacей komore, rýchlosť nástreku/ prietoku a podobne. Navyše použitím tejto metódy dochádza k zníženiu teploty kalcinácie potrebnej na tvorbu spinelu.

Pre aplikácie kde je tolerovaná prítomnosť nečistôt je možné spinel pripraviť aj z odpadov. Slovensko disponuje značnými objemami priemyselných odpadov s obsahom hliníka (Al stery) a banských odpadov s obsahom horčíka (magnezitové kaly, serpentinit), ktoré ako dôsledok selektívnej ťažby a/alebo úpravy surovín predstavujú potenciálne významné suroviny. Navyše, nečistoty prítomné v odpadoch znižujú teplotu tvorby spinelu, keďže pôsobia ako mineralizátory.

Niektoré aplikácie, akými je napríklad 3D tlač vyžadujú konečný materiál v kompaktnom tvare, metóda rozprašovacieho sušenia poskytne konečný produkt vo forme prášku. Ďalšia práca bude skúmať možnosti prípravy kompaktných pórovitých MAS telies a ich charakteristike z hľadiska fyzikálno-chemických a termomechanických vlastností (objemová hmotnosť, zdanlivá pórovitosť, mikroštruktúra...).

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporovaná Slovenskou grantovou spoločnosťou „VEGA – MŠVVaŠ SR a SAV“ projekt No.1/0060/22.

LITERATÚRA

- [1] Maaza M. et al. Functional nanostructured oxides. Vacuum, 2015, Vol. 114, p.172-187
- [2] Saénz-Trevizo A. et al. Chapter 2- Functional nanostructured oxides: synthesis, properties, and applications. Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures: Current Prospects and Future Trends: Micro and Nano Technologies, 2018, p. 26-69
- [3] Sudha N. P. et al. Chapter 12- Nanomaterials history, classification, unique properties, production and market. Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures: Current Prospects and Future Trends: Micro and Nano Technologies, 2018, p. 341-384
- [4] Microstructure and Properties. [Online] [cit. 21.12.2021] Dostupné na internete: <<https://www.mpie.de/4197872/microstructure-and-properties>>.

- [5] Zhao Q. et al. Spinel: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and Beyond. *Chemical Reviews*, 2017, Vol. 117, p. 10 121-10 211
- [6] Ibram G. A Review on Magnesium Aluminate (MgAl_2O_4) Spinel: Synthesis, Processing and Applications. *International Materials Reviews*, 2013, Vol. 58, p. 63-112
- [7] Ullah F. et al. Dilute magnetic ions mediated magneto-dielectric, optical and ferroelectric response of MgAl_2O_4 spinels. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2020, Vol. 32
- [8] Kutty M.P.V. et al. Low temperature synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate spinel by a soft chemical method. *Ceramics International*, 2013, Vol. 39, p. 7891-7894
- [9] Junying T. et al. Synthesis of mesoporous MgAl_2O_4 spinel and its superior performance for organic dye adsorption. *RSC Advances*, 2015, Vol. 7
- [10] Nazli H. et al. Magneto-dielectric properties of in-situ oxidized magnesium-aluminium spinel thin films using electrodeposition. *Ceramics International*, 2020, Vol. 46, p. 8588-8600
- [11] Namjo J. et al. Direct synthesis of 20-nm-thick MgAl_2O_4 spinel nanowires on an alumina substrate and their use as supports for size-controlled platinum nanoparticles. *Materials Letters*, 2013, Vol. 109, p. 34-37
- [12] Hessian M.A. et al. Fabrication of porous Al_2O_3 - MgO - TiO_2 ceramic monoliths by the combination of nanoemulsion templating and temperature-induced forming. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, Vol. 41, No. 2, p. 1514-1523
- [13] Voon C.H. et al. Synthesis and preparation of metal oxide powders. *Metal Oxide Powder Technologies. Fundamentals, Processing Methods and Applications Metal Oxides*, 2020, p. 31-65
- [14] Bum-Keun K. Application of Dairy Food Processing Technology Supplemented with Enriched-nutrients for the Elderly: II. The Applicable Technology of Carefoods for the Elderly. *Journal of Milk Science and Biotechnology*, 2019, Vol. 37, No. 4, p. 213-222

CHARAKTERIZÁCIA KONVERTOROVÝCH ÚLETOV Z VÝROBY SEKUNDÁRNEJ MEDI

KOLLOVÁ ALEXANDRA, LAUBERTOVÁ MARTINA, TRPČEVSKÁ JARMILA

Ústav recyklačných technológií, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie,

Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

Meď je pre svoju vynikajúcu elektrickú vodivosť nenahraditeľná v elektrických zariadeniach a elektronických súčiastkach. Používa sa napr. aj ako stavebný materiál a ako zložka mnohých zliatin, z ktorých najznámejšie sú mosadze a bronz. Počas pyrometalurgickej výroby medi vznikajú ako majoritné tuhé odpady trosky a úlety. Podľa vyhlášky MŽP SR č. 365/2015 Z. z., ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov, patria mediarenské úlety pod katalógové čísla 10 06 03 (prach z dymových plynov) a 10 06 06 (tuhé odpady z čistenia plynov). Pre svoju jemnozrnnosť a obsah toxických ťažkých kovov sú tieto úlety zaradené medzi nebezpečné odpady. Okrem toho predstavujú cennú druhotnú surovinu kovov, akými sú Zn, Sn, Pb a Cu. Toto sú hlavné dôvody potreby spracovania úletov z výroby medi. Na návrh vhodného spracovania je potrebná charakteristika daného odpadu. Cieľom príspevku je charakterizovať konvertorové úlety z výroby sekundárnej medi.

ÚVOD

V posledných rokoch dochádza k nárastu produkcie medi a degradácii kvality medenej rudy, čo vedie k zvýšenej tvorbe úletov z jednotlivých termických procesov [1].

Podľa Európskeho inštitútu medi (angl. *European Copper Institute*) sú úlety z výroby medi definované ako produkt získaný z taveniny vo forme prachov (úletov), ktoré sú odsávané ventilátormi cez filtračné stanice a následne sú zachytávané [2].

Príčiny vzniku úletov z konvertora sú mechanické a fyzikálno-chemické. Stlačeným vzduchom privádzaným fúkačmi sú z konvertora unášané drobné čiastočky vsádzky, trosky i kovovej medi. Súčasne sú plynmi strhávané pary prchavých oxidov zinku, olova a cínu, ktoré sa pri ochladzovaní zrážajú do pevného stavu a zachytávajú sa v prachových komorách, potrubiach a konvertorových látkových filtroch [3].

Podľa vyhlášky MŽP SR č. 365/2015 Z. z., ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov, sú mediarenské úlety zaradené pod katalógové čísla 10 06 03 (prach z dymových plynov) a 10 06 06 (tuhé odpady z čistenia plynov). Tieto druhy odpadov sú kategorizované ako nebezpečné [4].

Aj experimentálne bolo potvrdené, že ide o nebezpečný odpad. Autori Oráč a kol. testom vylúhovateľnosti podľa európskej normy EN 12457-1:2002 zistili, že limitné hodnoty koncentrácie medi, olova, kadmia, selénu a chloridov boli prekročené, preto úlety z výroby medi môžu byť skládkované iba na skládkach odpadov na nebezpečný odpad [5].

Úlety z výroby medi môžu pri vdychovaní spôsobiť akútnu toxicitu, pri styku s pokožkou alergickú reakciu, pri opakovanej inhalácii alebo požití poškodenie centrálnej nervovej sústavy, krvi a/alebo obličiek. Sú zaradené medzi karcinogény skupiny 1A [2].

Nebezpečné odpady sa podľa zákona č. 79/2015 Z. z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov majú zhodnocovať a zneškodňovať prednostne pred odpadmi, ktoré nie sú nebezpečné. Úlety z výroby medi okrem toho predstavujú cennú druhotnú surovinu kovov, napr. Zn, Sn, Pb a Cu. Zloženie úletov závisí od zariadenia, v ktorom vznikajú, od zloženia vsádzky a od prevádzkových podmienok (teplota, oxidačné podmienky atď.) [1][5][6][7].

Množstvo jemných tuhých látok v typických operáciách tavenia a konvertovania (ak sa vezmú do úvahy iba konvenčné technológie, ako je tavenie vo vznose procesom Outotec a konvertovanie v Peirce-Smith konvertore) predstavuje približne 350 000 ton úletov za rok [7].

Jediný slovenský výrobca technicky čistej medi je recyklačná spoločnosť Kovohuty, a. s., Krompachy, kde bolo v roku 2020 vyprodukovaných 1 592 t šachtových úletov a 1 102 t konvertorových úletov [8].

Zo zachytených úletov zo spoločnosti Kovohuty, a. s., Krompachy sa v minulosti vyrábali predajné produkty: heptahydrát síranu zinočnatého ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), tavidlo na žiarové zinkovanie ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2$) a vyrafinovaný lúženec s obsahom Pb a Sn. V súčasnosti sú úlety predávané do zahraničia [9].

Recyklácia úletov z výroby medi môže prebiehať pyrometalurgicky aj hydrometalurgicky. Bežnou praxou bola spätná recyklácia týchto úletov v taviarňach s cieľom získania medi. Recykláciou úletov týmto spôsobom sa však znižuje kapacita pece, a tým aj produktivita. Zvyšuje sa energetická spotreba taviacich procesov. Úlety sa považujú za „studenú vsádzku“, pretože neprodukujú dostatok tepla počas reakcie. Z týchto dôvodov sa na spracovanie úletov používajú najmä hydrometalurgické metódy. Hydrometalurgické spracovanie úletu spočíva vo viacstupňovom lúhovaní (kyslom alebo zásaditom), rafinácii výluhov a získavaní predajných produktov z výluhov extrakčnými metódami. Pri pyrometalurgickej úprave by sa mohla použiť redukcia s následným odparením zinku a olova. Keďže ide o jemnozrnný materiál, úlety musia byť transportované v uzavretých nádobách alebo predúpravené peletizáciou. Malá zrnitosť môže byť pri hydrometalurgickom spracovaní výhodná, keďže zväčšením reakčného povrchu sa zvyšuje rýchlosť lúhovania. Aj z environmentálneho hľadiska má hydrometalurgia výhodu, a to v tom, že nedochádza k problémom s odplynmi, prachom a hlukom. Pyrometalurgické metódy sú vhodnejšie pre väčšie zrnitosti a homogénnejšie materiály. Sú tiež menej selektívne v porovnaní s hydrometalurgickými metódami. Pri pyrometalurgických procesoch by mohlo dôjsť k strate materiálu pri vsádzkovaní i pri samotnom procese [2][5][10][11][12][13].

Medzi spoločnosti spracovávajúce úlety z výroby medi patria napr. Jean Goldschmidt International SA, Brusel; Metaal Magnus International B.V., Amsterdam a Eco-Zinder S.p.A., Trezzo sull'Adda [14][15][16][17][18]. Cieľom príspevku je charakterizácia konvertorových úletov, ktorá je potrebná pred návrhom ich vhodného spracovania. Adekvátnymi analytickými metódami možno daný odpad kvalitatívne a kvantitatívne opísať.

PODMIENKY EXPERIMENTU

Vzorka konvertorového úletu (KÚ) pochádza zo spoločnosti Kovohuty, a. s., Krompachy. Z danej šarže výroby medi (4/2022) boli poskytnuté úlety a z nich bola získaná reprezentatívna vzorka KÚ niekoľkonásobným kvartovaním a homogenizáciou.

Metodika experimentov

Strata hmotnosti sušením bola stanovená sušením 10 g vzorky KÚ pri teplote 110 °C počas 2,5 h. Strata hmotnosti žihaním bola určená žihaním 1 g vzorky pri teplote 1000 °C počas 1,0 h.

Zrnitosť vzorky úletu bola meraná laserovou difrakčnou metódou pomocou zariadenia Malvern Mastersizer 2000E (Malvern Instruments, Spojené kráľovstvo, presnosť: ± 1 %) s dávkovačom suchých vzoriek Scirocco2000M.

Hustota vzorky bola stanovená plynovým pyknometrom Micromeritics AccuPyc II 1340 (Micromeritics Instrument Corporation, USA, presnosť: $\pm 0,02$ % nominálneho objemu bunky).

Chemická analýza vzorky bola stanovená metódou atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS) pre prvky Cu, Ni, Zn, Pb, Fe, Cd, Bi na zariadení HITACHI Z 8230 a Analytik Jena conrAA 800. Sn bol meraný na ICP OES Spectro Blue SOP (radiálny pohľad do plazmy).

Fázová analýza bola uskutočnená metódou XRD (röntgenová difrakčná fázová analýza) rtg. práškovým difraktometrom (Philips X'Pert PRO MRD (Co-K α), rozsah merania 10 – 120° 2theta, krok skenovania 0,0170°. Vzorky boli pripravené podľa štandardizovaného systému Panalytical backloading, ktorý poskytuje takmer náhodné rozloženie častíc.

Morfológia častíc bola pozorovaná na skenovacím elektrónovom mikroskope (SEM) MIRA3 FE-SEM a lokálna semikvantitatívna prvková analýza bola realizovaná metódou EDX (röntgenovej disperznej spektroskopie) pomocou prídavného zariadenia (TESCAN, USA, presnosť: 1,2 nm pri 30 kV; 2,3 nm pri 3 kV).

Pozorovanie morfológie častíc vzorky úletu bolo uskutočnené aj svetelným digitálnym mikroskopom Dino-Lite ProAM413T (AnMo Electronics Corporation, Taiwan) pri 50-násobnom zväčšení.

Test vylúhovateľnosti KÚ bol vykonaný podľa európskej normy EN 12457-1:2002. Táto norma je zameraná na test vylúhovateľnosti pri analýze zrnitých odpadových materiálov a kalov s cieľom určiť triedu skládky odpadov, na ktorú možno daný odpad uložiť.

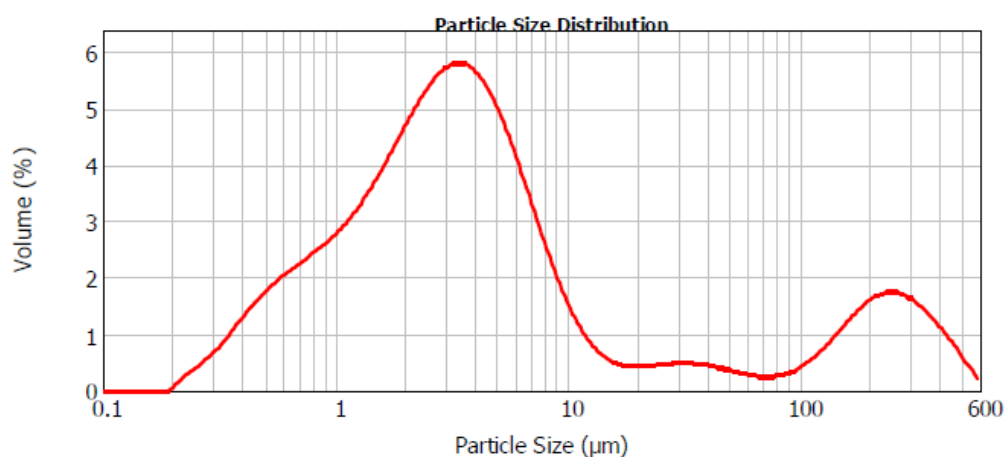
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Strata hmotnosti sušením a žiňaním

Strata hmotnosti sušením bola 20,03 % a strata hmotnosti žiňaním 40,55 %. Z týchto hodnôt vyplýva vysoký obsah vlhkosti, chemicky viazanej vody, no tieto hodnoty môžu naznačovať aj obsah uhličitánov, chloridov a prchavých látok. Vlhkosť môže byť spôsobená povahou vsádzky vstupujúcej do konvertora, kde sa spracúva nielen produkt tavenia v šachtovej peci (čierna meď s obsahom 70 – 75 % Cu), ale aj materiály s obsahom 60 – 85 % Cu [18].

Meranie zrnitosti a hustoty

Z priebehu distribučnej krivky zobrazenej na Obr. 3 je zrejmé, že distribúcia častíc je bimodálna. Prevažná časť úletov (77,5 %) sa nachádza v rozsahu veľkosti častíc od 0,399 μm do 11,247 μm . Priemerná merná hmotnosť konvertorového úletu z výroby medi je 3,4165 g cm^{-3} pri štandardnej odchýlke 0,0071 g cm^{-3} . Ide teda o jemný prachovitý materiál.



Obr. 3 Distribúcia veľkosti častíc KÚ

Chemické zloženie

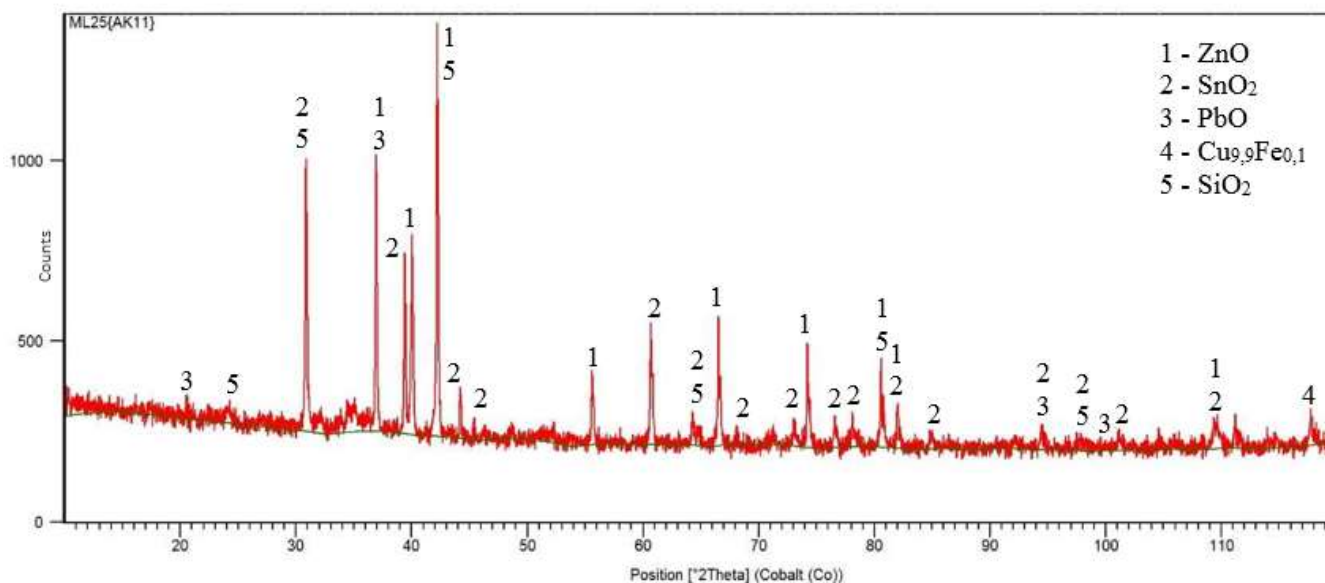
Obsah hlavných, vedľajších a stopových prvkov vzorky konvertorového úletu stanovený metódou atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS) je zaznamenaný v Tab. 5. Najvyššie zastúpenie majú zinok 45,24 %, cín 16,61 % a olovo 16,19 %. Úlety obsahujú ešte 0,81 % medi, 0,156 % železa, 0,064 % bizmutu a 0,043 % niklu. Stanovovaným stopovým prvkom bolo kadmium, ktorého bolo v úlete 0,009 %. Z chemickej analýzy vyplýva, že úlety predstavujú cennú druhotnú surovinu, a to najmä zinku, cínu, olova a medi.

Tab. 5 Chemické zloženie KÚ

Prvok	Cu	Ni	Zn	Pb	Fe	Cd	Bi	Sn
Koncentrácia [hm. %]	0,81	0,043	45,24	16,19	0,156	0,009	0,064	16,61

Fázová analýza

Z výsledkov fázovej analýzy (Obr. 4, Tab. 6) je známe, že úlet pozostáva najmä z oxidov kovov ZnO, SnO₂, PbO, ktorých zdrojom je kovonosná časť vsádzky. V úlete sa nachádza aj SiO₂, ktorý pravdepodobne pochádza z troskotvorných prísad a výmurovky. Okrem toho, podľa fázovej analýzy, úlet obsahuje aj zliatinu Cu_{9,9}Fe_{0,1}.



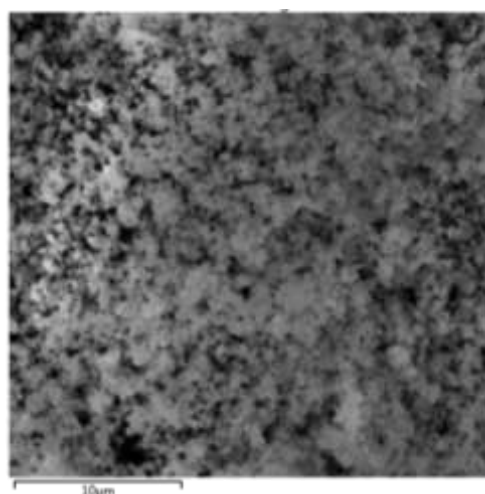
Obr. 4 Röntgenová difrakčná fázová analýza KÚ

Tab. 6 Mineralogické zloženie KÚ

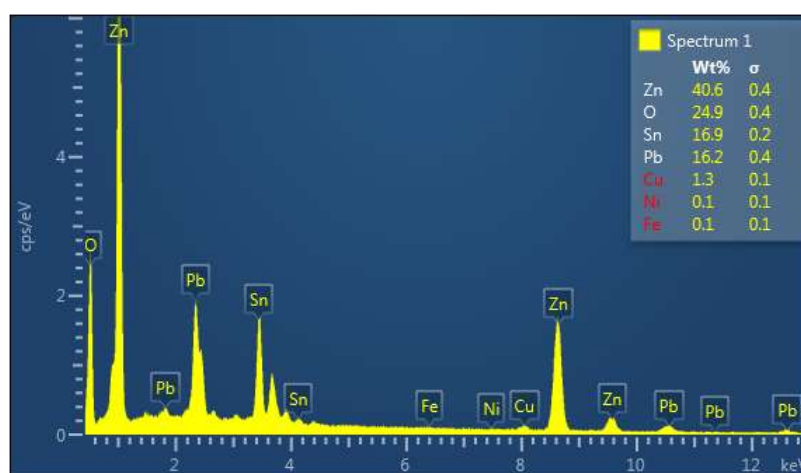
Ref. kód	Názov zlúčeniny (angl.)	Chemický vzorec
01-079-0208	Zinc Oxide	ZnO
01-077-0452	Tin Oxide	SnO ₂
01-085-1289	Lead Oxide	PbO
00-040-1294	Copper Iron	Cu _{9.9} Fe _{0.1}
01-089-8938	Silicon Oxide	SiO ₂

Morfológia častíc

Morfológia častíc vzorky KÚ vyhodnotená metódou SEM je zdokumentovaná na Obr. 5 A). Na Obr. 5 B) sú zobrazené výsledky prvkovej analýzy vzorky KÚ získané metódou EDX. Úlet je tvorený jemnými sférickými, resp. takmer sférickými časticami, ktoré miestami vytvárajú zhluky. Výsledky EDX analýzy potvrdili chemické zloženie úletu stanovené metódou AAS. Majoritnými prvkami sú Zn, Sn a Pb. V menšom množstve sa potvrdila prítomnosť Cu, Ni a Fe. Z uvedeného vyplýva prítomnosť kovov vo forme oxidov.



A)



B)

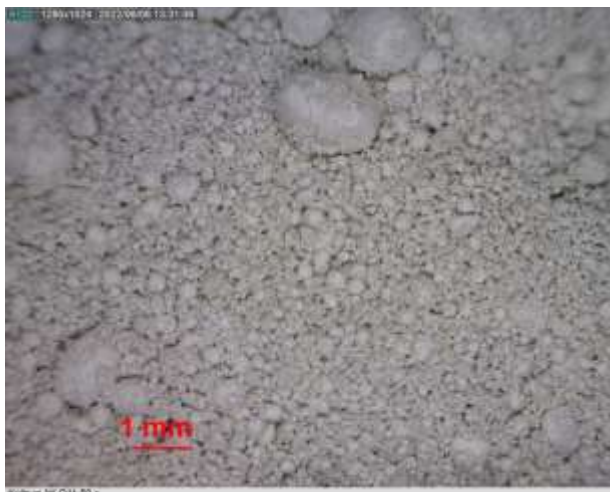
Obr. 5 A) Morfológia častíc vzorky KÚ, B) výsledky prvkovej analýzy vzorky KÚ

Svetelná mikroskopia

Snímky z pozorovania častíc vzorky KÚ sú zachytené na Obr. 6. Pohľad na voľne sypaný KÚ bez zväčšenia je na Obr. 6 A) a KÚ pozorovaný pod mikroskopom Dino-Lite ProAM413T pri 50-násobnom zväčšení je na Obr. 6 B). Konvertorový úlet je tvorený sférickými, resp. takmer sférickými časticami béžovosivej farby. Vzorka nebola pred pozorovaním vysušená, preto na snímkach vidno zhluky častíc rôznej veľkosti. Vzorka pozostávala z dvoch frakcií, a to hrubého a jemného podielu. Zrná väčšej veľkosti boli pokryté menšími zrnami. Hladký povrch častíc môže znížiť reaktivitu úletu pri lúhovaní [2].



A)



B)

Obr. 6 Pozorovanie častíc KÚ: A) voľne sypaný KÚ, B) morfológia častíc KÚ pri 50-násobnom zväčšení

Test vylúhovateľnosti

Z výsledkov testu vylúhovateľnosti uvedených v Tab. 7 sa zistilo, že boli prekročené limitné hodnoty koncentrácie olova, cínu a zinku, ako aj hodnota pH pre triedu vylúhovateľnosti II (t. j. pre skládkovanie na skládke odpadov na odpad, ktorý nie je nebezpečný) a limitná hodnota koncentrácie olova pre triedu vylúhovateľnosti III (t. j. pre skládkovanie na skládke odpadov na nebezpečný odpad). Limitné hodnoty koncentrácie olova, cínu a zinku pre triedu vylúhovateľnosti II sú 1 mg l^{-1} , 5 mg l^{-1} a 5 mg l^{-1} v danom poradí a limitná hodnota pH je 6 – 12. Limitné hodnoty koncentrácie olova, cínu a zinku pre triedu vylúhovateľnosti III sú 5 mg l^{-1} , 20 mg l^{-1} a 20 mg l^{-1} v danom poradí a limitná hodnota pH je 5,5 – 13. Podľa nariadenia vlády č. 330/2018 Z. z. je aktuálna sadzba poplatku za skládkovanie nebezpečných priemyselných odpadov 40 eur za tonu odpadu na jeden kalendárny rok [20][21].

Tab. 7 Výsledky testu vylúhovateľnosti vzorky KÚ podľa vyhlášky MŽP SR č. 382/2018 Z. z.

Sledovaný parameter	pH	Koncentrácia										
		[mg·l ⁻¹]										
		As	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sn	Zn	Sb	Cd	Cl ⁻
Výluh	5,5	0	0	0	0	0,23	23,64	14,5	15,6	0	0	710

ZÁVER

V príspevku bol opísaný vznik úletov z výroby sekundárnej medi. Na vzorke konvertorových úletov získanej zo slovenskej spoločnosti Kovohuty, a. s., Krompachy, boli vykonané jednotlivé kvalitatívne a kvantitatívne analýzy. Zistilo sa, že KÚ obsahujú významný podiel Zn, Pb a Sn. Tieto kovy sa v KÚ nachádzajú v oxidickej forme. Rozloženie častíc úletu podľa veľkosti má bimodálny charakter. Veľkosť častíc úletu je prevažne v rozsahu pod $11,247 \mu\text{m}$. Úlet je tvorený sférickými, resp. takmer sférickými časticami béžovosivej farby. Úlety z výroby medi patria medzi nebezpečný odpad, ale predstavujú aj cennú druhotnú surovinu. Z preštudovanej literatúry sa ako vhodná metóda spracovania KÚ javí hydrometalurgia.

V ďalšej časti je potrebné sa zamerať na štúdium termodynamiky a kinetiky lúhovania KÚ vo vhodných lúhovacích médiách.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantu VEGA 1/0641/20 a v spolupráci so spoločnosťou Kovohuty, a. s., Krompachy.

LITERATÚRA

- [1] Montenegro V., Sano H., Fujisawa T. Recirculation of high arsenic content copper smelting dust to smelting and converting processes. *Minerals Engineering*, 2013, Vol. 49, p. 184 – 189
- [2] Alguacil F.J., Regel-Rosocka M. Hydrometallurgical treatment of hazardous copper Cottrell dusts to recover copper. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2018, Vol. 54, No. 3, p. 771 – 780
- [3] Laubertová M. Ústav recyklačných technológií TUKE, Letná 9, Košice. Environmentálne aspekty výroby ťažkých kovov. Prednáška
- [4] Vyhláška č. 365/2015 Z. z. Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky, ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov
- [5] Oráč D. et al. Characterization of dusts from secondary copper production. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 2020, Vol. 56, No. 2, p. 221 – 228
- [6] Zákon č. 79/2015 Z. z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov
- [7] Balladares E. et al. Chemical-mineralogical characterization of copper smelting flue dust. *DYNA*, 2014, Vol. 81, No. 186, p. 11 – 18
- [8] Kovohuty, a. s.: Správa nezávislého audítora [online]. Bratislava: Mazars, 2020 [cit. 2022-05-27]. Dostupné na internete: <<https://www.registeruz.sk/cruz-public/domain/financialreport/attachment/8673792>>.
- [9] E.B.D. Kežmarok, s. r. o., Ľubica: Rozšírenie výroby síranu zinočnatého: Environmentálna dokumentácia (Zámer) [online]. Kežmarok: Kovohuty, a. s., Krompachy, 2008 [cit. 2022-05-27]. Dostupné na internete: <<https://www.enviroportal.sk/eia/dokument/59874?uid=a3d125c6947619c14af7bcf9917c5bc9aa646d41>>.
- [10] Oráč D. et al. Hydrometallurgical Recycling of Copper Anode Furnace Dust for a Complete Recovery of Metal Values. *Metals*, 2022, Vol. 12, No. 1
- [11] Laubertová M., Pirošková J., Kobialková I. Neželezné kovy: Výpočty a praktické ukážky pri výrobe neželezných kovov. Košice: Technická univerzita v Košiciach, 2015. ISBN 978-80-553-2110-3
- [12] Havlík T. Hydrometalurgia: podstata a princípy. Košice: Emilena Košice, 2005. ISBN 80-8073-337-6.
- [13] Laubertová, M et al. Hydrometallurgical Treatment of Converter Dust from Secondary Copper Production: A Study of the Lead Cementation from Acetate Solution. *Minerals*, 2021, Vol. 11, No. 12, p. 1 – 15
- [14] What we do. JGI & HYDROMETAL [online]. [cit. 2022-06-06]. Dostupné na internete: <<https://www.jgi-hydrometal.be/cms/index/cms/page/what-we-do/lang/en>>.
- [15] Jean Goldschmidt International SA: About us. Linked in [online]. [cit. 2022-06-06]. Dostupné na internete: <<https://be.linkedin.com/company/jean-goldschmidt-international-sa>>.
- [16] About Us. METAAL MAGNUS INTERNATIONAL B.V. [online]. [cit. 2022-06-06]. Dostupné na internete: <<https://mmi.nl/about/>>.
- [17] Eco-Zinder S.p.A.: About us. Linked in [online]. [cit. 2022-06-06]. Dostupné na internete: <<https://www.linkedin.com/company/ecozinder-spa>>.
- [18] Eco-Zinder SpA. Lombardy Green Chemistry Association [online]. [cit. 2022-06-06]. Dostupné na internete: <<https://www.chimicaverdelombardia.it/en/associati/ecozinder-spa/>>.
- [19] Výrobný program: Pyrometalurgia. In: www.kovohuty.sk [online]. [cit. 2022-06-03]. Dostupné na internete: <<https://www.kovohuty.sk/polymetalurgia.html>>.

- [20] Vyhláška Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 382/2018 Z. z. o skládkovaní odpadov a uskladnení odpadovej ortuti
- [21] Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 330/2018 Z. z., ktorým sa ustanovuje výška sadzieb poplatkov za uloženie odpadov a podrobnosti súvisiace s prerozdeľovaním príjmov z poplatkov za uloženie odpadov
- [22] Zhang Y., Feng X., Jin B. An effective separation process of arsenic, lead, and zinc from high arsenic-containing copper smelting ashes by alkali leaching followed by sulfide precipitation. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*, 2020, Vol. 38, No. 11, p. 1214 – 1221

ŠTÚDIUM VYBRANÝCH VLASTNOSTÍ VIACVRSTVOVÝCH KOMPOZITOV NA BÁZE OXIDU HLINITÉHO A GRAFÉNU

KORIBANICH IHOR^{*,**}, ERIKA MÚDRA^{*}, JÁN DUSZA^{*}

^{*}Ústav materiálového výskumu, SAV, Košice

^{**}Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

Nedávna práca bola zameraná najmä na prípravu a charakterizáciu kompozitných mikrovlákn na báze oxidu hlinitého (Al_2O_3) s tenkou vrstvičkou grafénu pomocou metódy elektrostatického zvlákňovania (Electrospinning – ES), bežnej kalcinácie a metódy CVD (Chemical Vapor Deposition) bez použitia katalyzátora na prípravu grafénovej vrstvy na keramické vlákna na báze Al_2O_3 , ktoré boli potvrdené analýzami, že sú vhodné na aplikáciu ako plnivá kompozitných materiálov s keramickou maticou.

Cieľom príspevku bola výroba vrstvomého kompozitného materiálu na báze oxidu hlinitého a grafénu pripravené pomocou technológie SPS (Spark Plasma Sintering) a výskum vybraných vlastností – mechanické, funkčné a tribologické pri zaťažení 10 a 50 N. Študované vzorky boli vyrobené zo striedajúcich sa vrstiev čistého Al_2O_3 a grafénom povlakované polykryštalických Al_2O_3 vláknitých vrstiev $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{G-Fs})$, s hrúbkou približne 60 μm . Vyhodnotená bola – lomová húževnatosť, tvrdosť, elektrická vodivosť, elastický modul pružnosti, koeficient trenia a profily stôp opotrebenie. Tieto výsledky boli porovnané s referenčným materiálom (monolitným Al_2O_3). Použitie nano/mikrovlákn $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{G-Fs})$ viedlo k zlepšeniu komplexu základných vlastností testovaného materiálu a tieto vlákna sú vhodné na aplikáciu ako plnivá kompozitných materiálov.

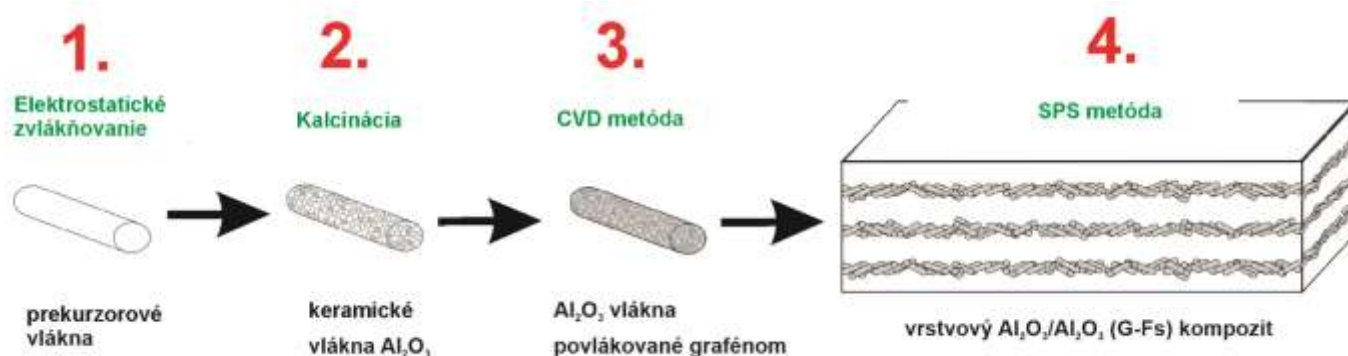
ÚVOD

Oxid hlinitý vďaka svojim vynikajúcim vlastnostiam, ako je vysoká tvrdosť, dobrá stabilita pri vysokej teplote, vynikajúca odolnosť voči oxidácii a korózii a relatívne nízka hustota, je jednou z najpoužívanejších pokrokových keramik používaných v rôznych oblastiach priemyslu. Vyrábajú sa z neho rezné nástroje, komponenty ložísk, elektrické a tepelné izolátory, v aplikáciách, kde často dominujú procesy trenia a opotrebovania [1,2]. Napriek mnohým atraktívnym vlastnostiam Al_2O_3 je jeho primárnou obmedzujúcou nevýhodou krehkosť a nízka lomová húževnatosť, čo obmedzuje jeho širšie uplatnenie. Počas posledných desaťročí sa preto do matrice oxidu hlinitého pridávala druhá fáza vo forme častíc alebo whiskerov [3]. V minulosti boli najbežnejšie prísady ZrO_2 a SiC častice či whiskery v spojení s niekoľkými spôsobmi spracovania a technikami spekania, ako je spekanie pomocou pulzného elektrického prúdu (SPS), izostatické lisovanie za tepla (HIP) a iné [4–6]. No pokrok vo výskume a vývoji nanomateriálov otvoril nové možnosti navrhovať keramické štruktúry v nanometrickom meradle a vyvíjať nové triedy keramických kompozitov so zlepšenými mechanickými a tiež tribologickými vlastnosťami [7]. Na zlepšenie charakteristík opotrebovania a na zníženie straty trenia a opotrebovania pri vysokej krehkosti keramiky sa aplikujú rôzne nové plnivá. Nanoplňivá na báze uhlíka, ako sú - uhlíkové nanorúrky (CNT), uhlíkové vlákna, nanodoštičky grafénu (GPL), nanoštruktúry grafénu a oxidu grafénu (G-O) ale aj redukovaný oxid grafénu (rG-O) - vďaka ich mechanickým, tepelným, chemickým a elektrickým vlastnostiam sú ideálnou voľbou ako nanoštruktúrované tuhé lubrikanty rôznych materiálov ako aj kompozitov na báze oxidu hlinitého [8–11]. V oblasti prípravy kompozitných keramických materiálov s uhlíkovými nanoštruktúrami je kľúčovým problémom homogénna disperzia týchto plnív v keramickej matrici kompozitu. Preto jedným z riešení by mohlo byť použitie vlákn základnej matrice s tenkou vrstvou uhlíkovej fázy ako nanovlákn zapuzdrené v graféne. Ich použitím by sa zabránilo vzniku zhlukov uhlíkových nanoštruktúr. Okrem iných metód boli v lit. [12] pomocou CVD metódy (CVD – chemická depozícia z pár) syntetizované veľkoplošné grafénové vrstvy na kovových substrátoch. Zároveň v práci [13] bola popísaná aj depozícia grafénu pomocou CVD priamo na izolačný substrát z nanovlákn oxidu hlinitého ako bezkatalytická metóda prípravy tenkej vodivej uhlíkovej nanovrstvy. Takéto nanovlákn je možné použiť ako prísady na zlepšenie elektrických a tribologických vlastností

keramickej matrice. V danej práci bol pripravený referenčný materiál Al_2O_3 a viacvrstvový kompozit $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{G-Fs})$, pozostávajúci so striedajúcich sa vrstiev prášku Al_2O_3 a 3 vrstiev mikrovlákién Al_2O_3 , ktoré boli pokryté tenkou vrstvou grafénu pomocou technológie SPS.

EXPERIMENTÁLNY MATERIÁL A METÓDY HODNOTENIA MATERIÁLU

Ako experimentálny materiál bol pripravený viacvrstvový kompozit označený ako $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{G-Fs})$. Monolitické vrstvy čistého Al_2O_3 sa striedali s 3 vrstvami mikrovlákién Al_2O_3 , ktoré boli povlakované tenkou vrstvou grafénu, označené ako $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{G-Fs})$. Na Obr. 1 je znázornená schéma prípravy viacvrstvého kompozitu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{G-Fs})$. Vlákna boli pripravené pomocou bezihlového elektrostatického zvlákňovania, kalcináciou a CVD metódou. Experimentálne výsledky boli porovnávané s referenčným materiálom – vzorkou monolitného Al_2O_3 pripraveného z komerčne zakúpeného prášku α – fázy oxidu hlinitého (AKP-53, Sumitomo Chemicals, čistota > 99,99 %, veľkosť častíc < 200 nm).



Obr. 1 Schéma prípravy vrstveného kompozitu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{G-Fs})$

Vlákna $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{G-Fs})$ aplikované ako plnivá kompozitu mali dĺžku asi 40 μm a priemer v rozsahu 0,4 – 1,1 μm . Pred ďalšou úpravou boli homogenizované v homogenizátore Turbula počas 30 minút. Vrstvy boli pripravené striedavým dávkovaním presne navážených vlákién priamo do grafitovej SPS formy. Boli vyrobené tri vrstvy plniva a hrúbka jednotlivých vrstiev bola približne 60 μm . Celkový obsah $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{G-Fs})$ vlákién bol 2,5 hmotnostných percent. Konečná vzorka kompozitu bola spekaná pomocou SPS s použitím zariadenia HP D10-SD (FCT GmbH, Nemecko). Proces dvojtlakového spekania bol použitý do 1050 $^{\circ}\text{C}$ pri 35 MPa a 1450 $^{\circ}\text{C}$ pri tlaku 70 MPa vo vákuu. Rýchlosť zahrievania bola 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Čas výdrže bol 10 minút, nasledovalo pomalé chladenie s rýchlosťou 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Experimentálny materiál bol následne analyzovaný pomocou SEM (scanning electron microscopy).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

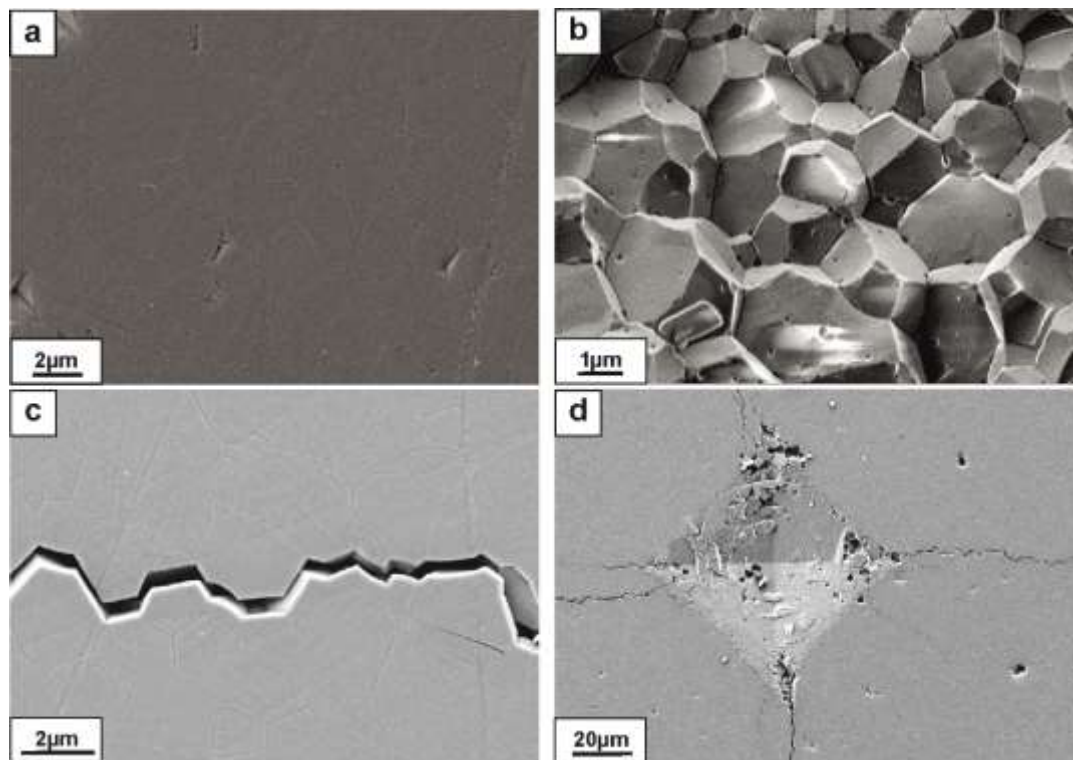
Charakterizácia kompozitov

Mikroštruktúra a lomové charakteristiky monolitického Al_2O_3 použitého ako referenčný materiál, sú znázornené na Obr. 2. Štruktúra je tvorená zrnami s veľkosťou od 0,5 μm do 5,5 μm so strednou veľkosťou zrna 2,6 μm (Obr. 2a). Po prelomení vzorky bol viditeľný interkryštalický lom s jemnými pórmami na povrchu interkryštalických faziet, Obr. 2b. Študované boli lomové mechanizmy vyskytujúce sa v tomto materiáli iniciované Vickersovou indentáciou, Obr. 2c,d. Podľa výsledkov k šíreniu trhliny dochádza intergranulárne po hraniciach zrn.

Viacvrstvá štruktúra $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{G-Fs})$ a mechanizmy porušenia daného kompozitu, sú na Obr. 3. Spôsob porušenia je odlišný v monolitických vrstvách oxidu hlinitého a vo vrstvách $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{G-Fs})$. V monolitických vrstvách oxidu hlinitého je lom prevažne transkryštalický (Obr. 3c), vo vrstvách $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{G-Fs})$ vytvorených z jemných polykryštalických vlákién, je lom intergranulárny s viditeľnými tenkými časťami grafénu na okrajoch pokrytých zrn Al_2O_3 vlákién (ako je označené na Obr. 3d). Podľa

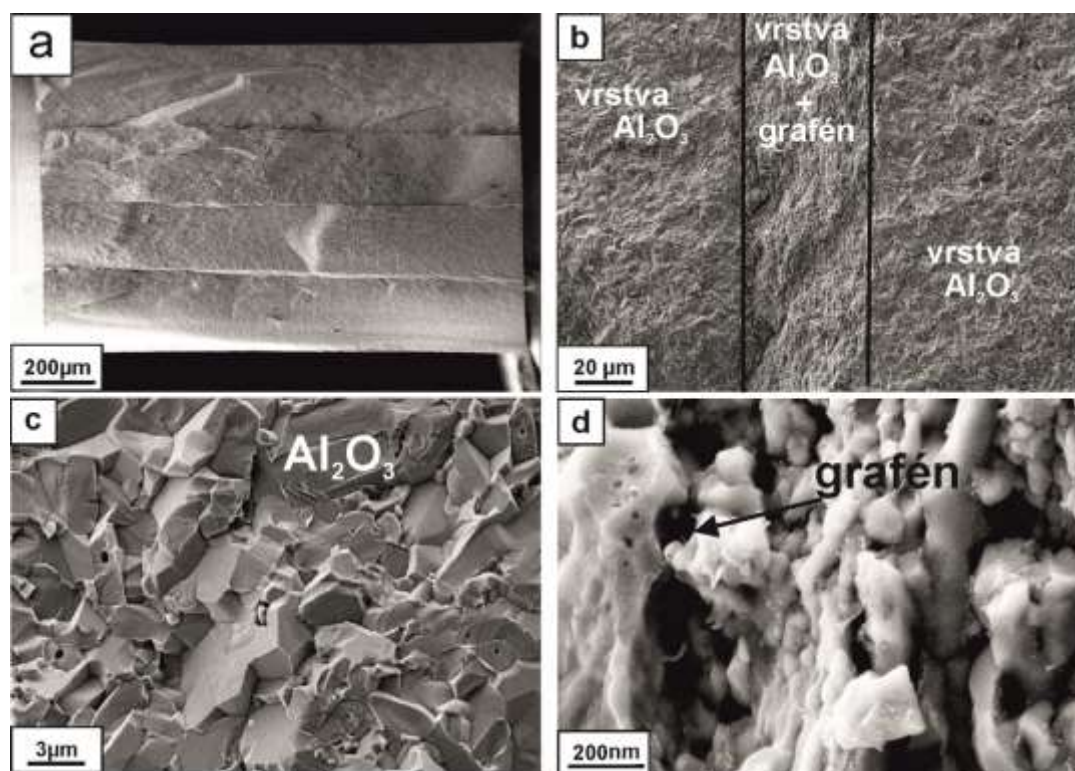
výsledkov má monolitická vrstva Al_2O_3 strednú veľkosť zrna $2,9\ \mu\text{m}$. Zatiaľ čo veľkosťou zrna vo vrstve $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{G-Fs})$ je 250nm .

Zmena mechanizmu šírenia trhliny z interkryštalického porušenia až na transkryštalické, podobne ako je to v referenčnom materiáli a v monolitickej vrstve Al_2O_3 , bola už sledovaná H. Porwal a kol. v práci [14]. V prípade čistého Al_2O_3 dominujúcim bol interkryštalický mechanizmus šírenia trhlín, ale s rastúcou koncentráciou grafénu v Al_2O_3 /grafénových kompozitoch došlo k zmene na transkryštalický mechanizmus porušenia [14]. V tomto prípade to znamená, že uhlík z vrstvy $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{G-Fs})$ difundoval aj do monolitického Al_2O_3 a ovplyvnili tak charakter porušenia.



Obr. 2 Mikroštruktúra a lomové charakteristiky monolitického oxidu hlinitého: a) charakteristická mikroštruktúra; b) povrch lomu; c) línia zlomu; d) Vickersova vrúbka s vtlačkovou trhlinou

V Tab. 1 sú zhrnuté priemerné hodnoty relatívnej hustoty, Youngovho modulu, Vickersova tvrdosť, lomová húževnatosť a elektrická vodivosť pripravených materiálov. Z výsledkov vyplýva, že relatívna hustota pre vzorku Al_2O_3 (má hodnotu vyššiu ako 99,4 %). Následkom pridania vrstiev Al_2O_3 povlakovaných grafénom sa hustota zvýšila na 99,8 %. Hodnoty Youngovho modulu kompozitného materiálu mierne klesli z hodnoty 376,5 GPa pre monolitický Al_2O_3 na 374,8 GPa pre kompozitný $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{G-Fs})$ materiál. Nameraná hodnota Vickersovej tvrdosti pre monolitový systém bola 18,07 GPa. Mierne zvýšenie tvrdosti podľa Vickersa pre monolitickú vrstvu Al_2O_3 vo viacvrstvovom kompozite bolo spôsobené zjemnením zrn na 20,84 GPa. Vrstva $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{G-Fs})$ mala hodnotu tvrdosti 8,69 GPa. Dôvodom bola prítomnosťou zmäkčujúcej zložky grafénu a prítomnosťou pórov vo vrstve $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{G-Fs})$. Lomová húževnatosť monolitického Al_2O_3 bola $3,81\ \text{MPa m}^{1/2}$.



Obr. 3 Vrstvená štruktúra (a) a lomové plochy vrstveného kompozitu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{G-Fs})$, detail povrchu lomu vrstveného kompozitu na rozhraní vrstiev (b); detail o lomový povrch vrstvy Al_2O_3 (c); detail lomovej plochy vrstvy $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{G-Fs})$ (d)

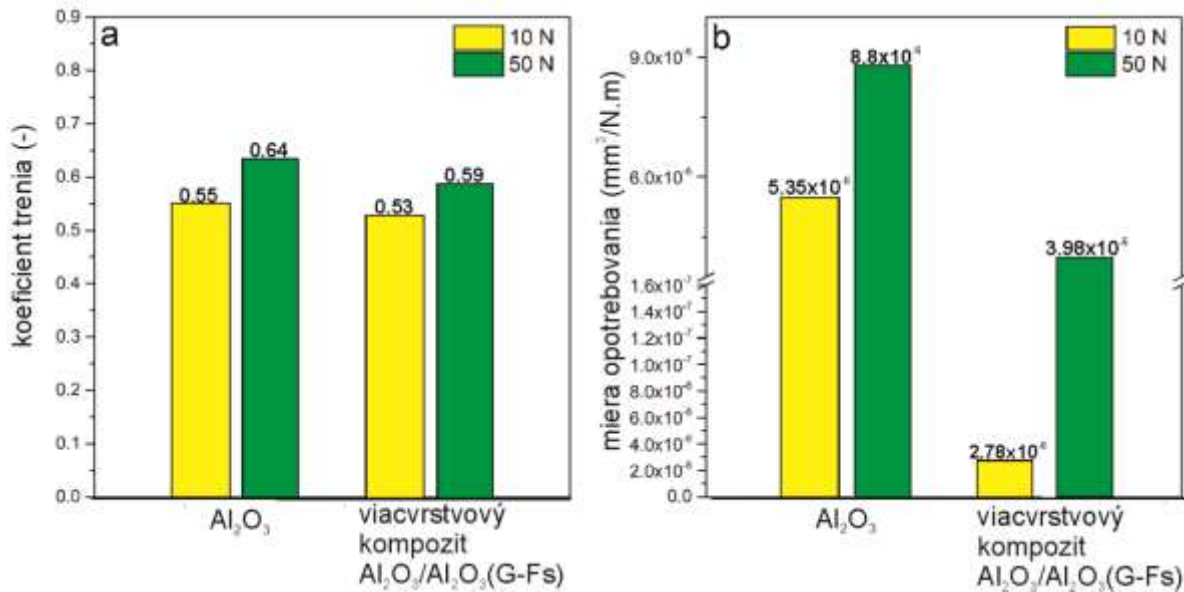
Tab.1 Priemerné hodnoty relatívnej hustoty, Youngovho modulu, tvrdosti, elektrickej vodivosti a lomovej húževnatosti

Vzorka/vrstva	Hustota (%)	E-modul (GPa)	Tvrdosť HV0.5 (GPa)	Elektrická vodivosť (S m^{-1})	Lomová húževnatosť ($\text{MPa m}^{1/2}$)
Referenčný material Al_2O_3	99,4	376,5	18,07	$3,7 \cdot 10^{-10}$	3,81
Vrstvový $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{GFs})$	99,8	374,8		$6,7 \cdot 10^{-5}$	-
Vrstva Al_2O_3			20,84		
Vrstva $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{GFs})$			8,69		

Vplyv prítomnosti grafénu na tribologické vlastnosti bol hodnotený pomocou vyhodnotenia koeficientu trenia a špecifickej rýchlosti opotrebenia. Obr. 4a znázorňuje namerané hodnoty koeficientu trenia pre monolitický oxid hlinitý a kompozit $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{G-Fs})$ počas testu opotrebovania s aplikovaným zaťažením 10 N a 50 N. Ako je znázornené, hodnoty koeficienta trenia (COF) v oboch systémoch sú nižšie v prípade aplikovaného zaťaženia 10 N s najvyššou hodnotou pre oxid hlinitý – 0,55. Podobná tendencia bola zistená v prípade testov s aplikovaným zaťažením 50 N, len s vyššími hodnotami COF. V tomto prípade bola nameraná aj najvyššia hodnota pre oxid hlinitý 0,64, mierne nižšia hodnota bola nameraná pre vrstvý kompozit a to 0,59.

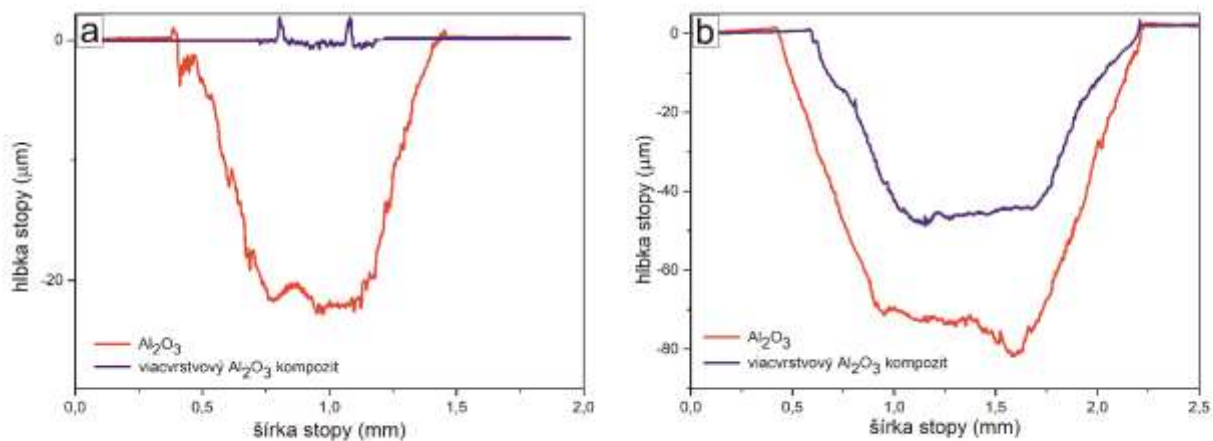
Miera opotrebovania skúmaných systémov je znázornená na Obr. 4b pri rôznych aplikovaných zaťaženiach. Pre monolit testovaný pri zaťažení 10 N sa miera opotrebovania zaznamenala

ako $5,35 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N m})$, pričom priemerné miery opotrebovania kompozitu pri rovnakom zaťažení boli výrazne nižšie – len asi $2,78 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 / (\text{N m})$. S nárastom zaťaženia sa hodnoty miery opotrebovania zvýšili: pre monolitický Al_2O_3 to bolo $8,80 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N m})$ a pre kompozit to bolo $3,98 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N m})$.



Obr. 4 a) Koeficient trenia, b) špecifické rýchlosti opotrebenia skúmaných experimentálnych materiálov pri aplikovanom zaťažení 10 a 50 N

Charakteristické profily stôp opotrebenia merané pri zaťažení 10 N a 50 N sú znázornené na Obr. 5. V prípade aplikovaného zaťaženia 10 N bola počiatočná šírka stopy pre monolit Al_2O_3 približne 1 mm a maximálna hĺbka stopy bola meraná ako 23 μm . V prípade z kompozitnej vzorky nebol pozorovaný žiadny významný profil stopy opotrebovania. Hodnoty opotrebovania kompozitu pri zaťažení 10 N boli nevýznamné a na hranici detekcie. Po testoch opotrebovania vykonaných pri zaťažení 50 N bola šírka stopy 1.8 mm pre Al_2O_3 a 1.65 mm pre $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{G-Fs})$ a maximálna hĺbka stopy opotrebovania bola 81 μm pre Al_2O_3 a 48 μm pre $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{G-Fs})$.



Obr. 5 Profily stôp opotrebenia skúmaných experimentálnych materiálov po skúške opotrebenia pri zaťažení a) 10 N; b) 50 N.

ZÁVER

Hlavné výsledky sú nasledovné:

- 1) Úspešne bol pripravený referenčný materiál Al_2O_3 a, pozostávajúci so striedajúcich sa vrstiev prášku Al_2O_3 a 3 vrstiev mikrovlákién Al_2O_3 , ktoré boli pokryté tenkou vrstvou grafénu pomocou technológie SPS.
- 2) Kompozitný materiál vykazoval zlepšené mechanické a funkčné vlastnosti, zvýšenú tvrdosť až na 20,84 GPa vo vrstve Al_2O_3 (v porovnaní s monolitným materiálom – 18,04 GPa). Elektrická vodivosť vzrástla na $6,7 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$, hustota na 99,8 % a hodnota Youngovho modulu dosiahla 374,8 GPa.
- 3) Koeficienta trenia (COF) pre viacvrstvový kompozit pri aplikácii zaťaženia 10 N bol 0,53 a pri zvyšovaní zaťaženia na 50 N dosiahol hodnotou 0,59.
- 4) Počas testu opotrebovania pri zaťažení 10 N vykazoval kompozit $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{G-Fs})$ veľmi vysoké hodnoty odolnosti voči opotrebeniu s hodnotami miery opotrebenia $2,78 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{N m})$; pri zaťažení 50 N je rýchlosť opotrebovania kompozitu vyššia $3,98 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N m})$.
- 5) Použitie nano/mikrovlákién $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{G-Fs})$ viedlo k zlepšeniu komplexu základných vlastností testovaného materiálu a tieto vlákna sú vhodné na aplikáciu ako plnivá kompozitných materiálov. Táto pokročilá viacvrstvová keramika by mohla nájsť uplatnenie v rôznych oblastiach priemyslu ako napr. medicínske komponenty, funkčné systémy, materiály odolné voči poškodeniu pre vojenský priemysel atď

POĎAKOVANIE

Uvedená publikácia bola vytvorená realizáciou projektu „Výskumné centrum progresívnych materiálov a technológií pre súčasné a budúce aplikácie „PROMATECH“ ITMS: 26220220186, na základe podpory Operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja a tiež Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV 17-0625.

LITERATÚRA

- [1] Krell A. et al. Processing of High_Density Submicrometer Al_2O_3 for New Applications. J. Am. Ceram. Soc., 2003, Vol. 86, No. 4, p. 546 – 53
- [2] Badmos A.Y., Ivey D.G. Characterization of structural alumina ceramics used in ballistic armour and wear applications. J. Mater. Sci., 2001, Vol. 36, p. 4995 – 5005
- [3] Naglieri V., Palmero P., Montanaro L., Chevalier J. Elaboration of Alumina/Zirconia Composites: Role of the Zirconia Content on the Microstructure and Mechanical Properties. Materials, 2013, Vol. 6, p. 2090 – 2102
- [4] Winn A.J., Todd R.I. Microstructural requirements for alumina-SiC nanocomposites. Br. Ceram. Trans., 1999, Vol. 98, p. 219 – 224
- [5] Baron B. et al. Comparison of different alumina powders for the aqueous processing and pressureless sintering of Al_2O_3 -SiC nanocomposites. J. Eur. Ceram. Soc., 2002, Vol. 22, p. 1543–1552
- [6] Cock A.M. et al. Effects of Yttrium on the Sintering and Microstructure of Alumina–Silicon Carbide “Nanocomposites”. J. Am. Ceram. Soc., 2005, Vol. 88, p. 2354–2361
- [7] Milak P.C. et al. Wear performance of alumina-based ceramics – A review of the influence of microstructure on erosive wear. Ceramica, 2015, Vol. 61, p. 88–103
- [8] Porwal H., Grasso S., Reece M.J. Review of graphene-ceramic matrix composites. Adv. Appl. Ceram., 2013, Vol. 112, p. 443–454
- [9] Belmonte M. Advanced ceramic materials for high-temperature applications. Adv. Eng. Mater., 2006, Vol. 8, p. 693–703
- [10] Kvetková L. et al. Fracture toughness and toughening mechanisms in graphene platelet reinforced Si_3N_4 composites. Scr. Mater., 2012, Vol. 66, p. 793 – 796
- [11] Walker L.S. et al. Toughening in Graphene Ceramic Composites. ACS Nano, 2011, Vol. 5, p. 3182 – 3190

- [12] Obraztsov A.N. Chemical vapour deposition: making graphene on a large scale. Nat. Nanotechnol., 2009, Vol. 4, p. 212–213
- [13] Drozdova M. et al. A novel approach to electroconductive ceramics filled by graphene covered nanofibers. Materials & Design, 2016, Vol. 90, p. 291 – 298
- [14] Porwal H. et al. Graphene reinforced alumina nano-composites. Carbon n. y., 2013, Vol. 64, No. july, p. 359 – 369

VYTVORENIE BIMODÁLNEJ ŠTRUKTÚRY V NANOKOMPOZITE NA BÁZE MEDI SO SPEVNÚJÚCOU ZLOŽKOU Al_2O_3

KROMKA FRANTIŠEK^{*,**}, MILKOVIČ ONDREJ^{*}

^{*}Ústav materiálového výskumu, SAV, Košice

^{**}Ústav materiálov a inžinierstva kvality, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

Tento príspevok sa zaoberá procesom vytvorenia bimodálnej štruktúry medeného disperzne spevneného kompozitu na báze medi. Okrem teoretických znalostí zahrnujúcich prípravu bimodálnej štruktúry nanokompozitov na báze medi, boli vytvorené vzorky obsahujúce rôzne hmotnostné percentá pomerov hrubo a jemno zrnnej frakcie. Ďalej boli tieto vzorky podrobené XRD meraniam, za účelom zistenia hmotnostných pomerov hrubej a jemnej fázy v kompakte a bola sledovaná teplotná stabilita kompaktného kompozitu.

ÚVOD

Jedným z materiálov čakajúcich na svoje využitie sú disperzne spevnené nanokompozity na báze medi. Ide o materiály s medenou matricou, v ktorých spevňujúca disperzne rozptýlená fáza má veľkosť menšiu ako 100 nm [1]. Teplotná stabilita mechanických vlastností týchto materiálov otvára možnosti pre ich využitie na výrobu tepelne namáhaných súčiastok, no nevýhodou týchto nanokompozitov na báze medi je ich nízka ťažnosť, ktorá môže byť zvýšená vytvorením bimodálnej štruktúry.

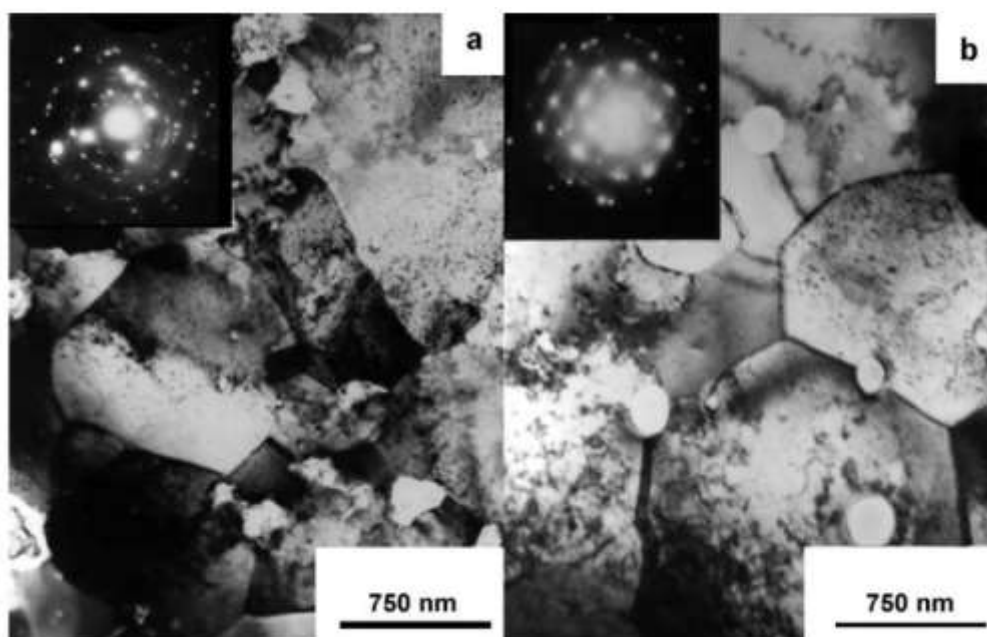
DISPERZNE SPEVNENÉ MATERIÁLY NA BÁZE MEDI:

Disperzné spevnenie, podobne ako precipitačné spevnenie, je jedným zo spôsobov zvýšenia mechanických vlastností materiálov ako sú tvrdosť a pevnosť oproti čistým kovom. Na rozdiel od precipitačného spevnenia, pri spevnení disperznom dochádza k spevneniu hranicami zŕn, ktorých rast je zastavený Zenerovým ukotvovacím mechanizmom [2], čo umožňuje vytvorenie stabilnej jemnozrnnej štruktúry. Pri disperznom spevňovaní je teda cielene pridávaná sekundárna fáza do materiálu za účelom využitia Zenerovho ukotvovacieho mechanizmu na zachovanie jemnozrnnosti štruktúry kovovej matrice. Existuje množstvo sekundárnych fáz, ktoré sú pridávané do medi za účelom vytvorenia disperzného spevnenia. Tieto fázy sú najčastejšie keramického charakteru ako Al_2O_3 , Y_2O_3 , TiO_2 [3-5] alebo WC [6].

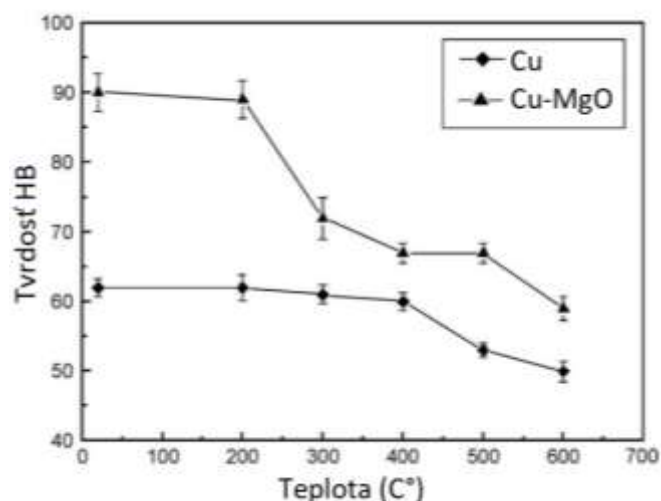
V tejto práci bolo spevnenie realizované pomocou častíc Al_2O_3 . Táto spevňujúca fáza bola vybratá z niekoľkých dôvodov:

- Cestou práškovej metalurgie je možné zabezpečiť homogénne rozloženie disperzných častíc v materiáli.
- Al_2O_3 poskytuje teplotnú stabilitu mechanických aj elektro-vodivostných vlastností [7].
- Príprava materiálu, ako aj suroviny na vytvorenie Al_2O_3 , sú ekonomicky nenáročné.

Je zrejmé, že využitie disperzného spevnenia má svoje výhody obzvlášť v materiáloch vystavených vysokoteplotným záťažiam. Napriek tomu táto skupina materiálov má jednu nepriaznivú vlastnosť, ktorou je nízka ťažnosť. Ako príklad možno uviesť prácu [3], v ktorej sa autorom podarilo pripraviť kompozit spevnený pomocou Al_2O_3 s ťažnosťou 6,8 %, čo je malá hodnota v porovnaní s čistou meďou, ktorej ťažnosť dosahuje 60 %. Zlepšenie ťažnosti týchto materiálov je možné doceliť vytvorením bimodálnej štruktúry. Bimodálnu štruktúru je možné dosiahnuť pridaním MgO do nanokompozitu, čím sa zaoberali Ďurišin et. al. [8], ktorí vytvorili nanokompozit spôsobom prietlačného lisovania. Takto vytvorená štruktúra bola pozorovaná pomocou TEM, Obr. 1, pričom teplotná stabilita bola hodnotená meraním tvrdosti, Obr. 2.



Obr. 1 Štruktúra a) jemnozrnnej b) hrubozrnnej oblasti materiálu Cu + 3% obj. MgO



Obr. 2 zmena mikrotvrdosti v závislosti od teplotnej expozície. Porovnanie pretlačne lisovanej Cu a Cu + 3% obj. MgO

Z TEM pozorovaní je viditeľné, že vznikla bimodálna štruktúra. Ťažnosť takto vytvoreného materiálu sa rovnala ťažnosti pretlačne lisovanej medi bez prídavku spevňujúcej fázy. Hodnota ťažnosti pre Cu 3 % obj.% MgO predstavovala 21 % a v prípade čistej medi vytvorenej pretlačným lisovaním 20 %. V porovnaní s kompozitmi spevnenými pomocou Al_2O_3 v práci [7], mal nanokompozit so spevňujúcou fázou nízku tepelnú stabilitu, ktorá bola spôsobená bimodalitou veľkosti zŕn/subzŕn Cu matrice. Rekryštalizačný proces prebiehal v neefektívne kotvených zŕnách, čoho výsledkom bolo zhrubnutie zŕn až do rozmerov rádovo v jednotkách mikrometrov.

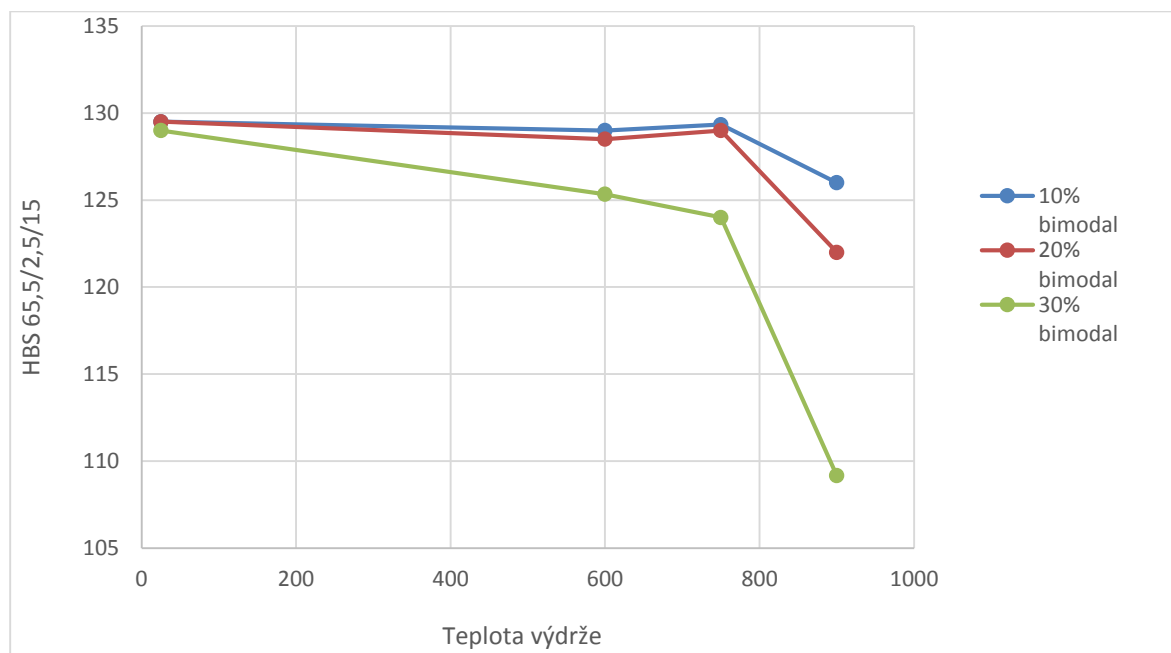
PRÍPRAVA KOMPOZITOV A PODMIENKY MERANÍ:

Na vytvorenie bimodálnej štruktúry bez použitia MgO bola použitá metóda práškovej metalurgie, pričom boli zmiešavané hrubo a jemnozrné frakcie frakcie práškov. Vstupným materiálom na vytvorenie nanoštruktúrneho kompozitu na báze medi bola prášková med' oxidovaná do formy CuO. Takto vytvorený prášok bol mletý po dobu 30 min pri 60 Hz v attritore za účelom zjemnenia prášku, respektíve vytvorenia väčšej aktívnej plochy pre precipitáciu Al_2O_3 častíc. Následne bol tento prášok zmiešaný s príslušným

množstvom roztoku $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, kde množstvo $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ bolo navážené tak, aby výsledný kompozit obsahoval 2 obj. % Al_2O_3 . Roztok bol zmiešaný s práškom, následne došlo k odpareniu roztoku a klacinácii za účelom vyviazania chemicky viazanej vody a NO_2 . Za účelom finálneho zjemnenia CuO bol prášok podobrený intenzívnemu mletiu vo vibračnom mlyne 50 min, pri frekvencii 20 Hz pri pomere mlecích guľčiek k mletému prášku 1:1. Po vysušení bol vytvorený prášok podrobený kalcinácii vo vodíkovej atmosfére pri 150 °C po dobu 1 h. Kalcináciou v H_2 sa z CuO vyviazal kyslík za vytvorenia $\text{Cu} + 2 \text{ obj. \% } \text{Al}_2\text{O}_3$. Medený prášok obsahujúci Al_2O_3 bol opäť podrobený vibračnému mletiu a to za účelom zjemnenia Cu , ktorá vznikla pri kalcinácii CuO . V tomto kroku boli odobraté tri hmotnostné podiely 10, 20 a 30 % podielu celkovej hmotnosti prášku po 5-tich minútach vibračného mletia pri 20 Hz a pomere 1 : 1. Následne prebehlo ďalších 5 cyklov vibračného mletia zvyšku práškov pri rovnakých podmienkach. Po pomletí hrubozrnnej frakcie 10, 20 a 30 hm. % po dobu 5 min. a jemnozrnnej frakcie 90, 80 a 70 hm. % po dobu 30 min boli tieto frakcie zmiešané v príslušných pomeroch. Zmiešavanie práškov bolo uskutočnené na prístroji LabRAM Vacuum- rezonančný akustický mixér, pri podmienkach 4 min a tiažovom zrýchlení $635,7 \text{ m s}^{-2}$. Homogenizovaná $\text{Cu} + 2 \text{ obj. \% } \text{Al}_2\text{O}_3$ s príslušnými pomermi hrubej a jemnej frakcie práškov bola pred-lisovaná zaťažením hmotnosťou 20 kg do valčeku o priemere 1 cm a pred-spekaná v H_2 pri teplote 800 °C po dobu 30 min. Kompozit bol kompaktizovaný na teoretickú hustotu 99 % procesom spark plasma sintering SPS pri 800 °C silou 5 kN vo vákuu. Takto vytvorené vzorky boli podrobené teplotným expozíciám, skúškam tvrdosti a meraniam pomocou röntgenovej difrakčnej analýzy (XRD). Tvrdosť bola meraná pomocou tvrdomeru UH250 a bola zvolená Brinellova metóda merania tvrdosti HBS 62,5/2,5/15, teda záťaž 62,5 N, priemer tlačného telesa 2,5 mm a doba zaťaženia 15 s. Priemerná hodnota tvrdosti bola vypočítaná zo šiestich vpichov. Zdrojom pre XRD analýzu bola medená lampka z $K_{\alpha 1} \lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ a rozsah merania bol v rozmedzí $2\theta = 40 - 120^\circ$.

VÝSLEDKY EXPERIMENTOV:

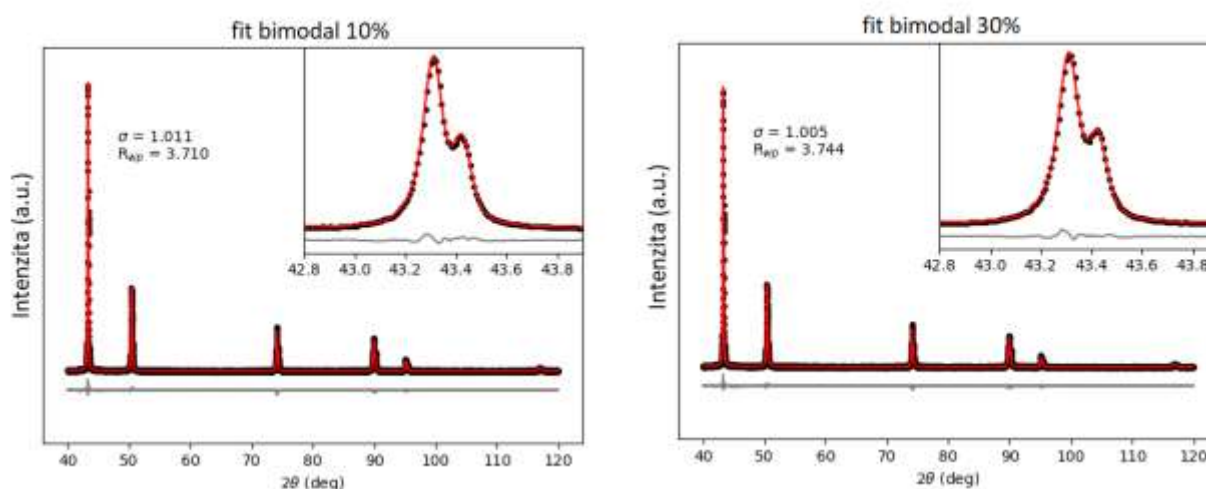
Prvou skúškou bolo sledovanie teplotnej stability vytvorených štruktúr po teplotných expozíciách na 600, 750 a 900 °C po dobu 1 h. Z teploty expozície bola vzorka ochladzovaná s pecou. Následne po expozíciách bola meraná tvrdosť týchto vzoriek a sledovaná zmena tvrdosti v závislosti od teploty expozície. Hodnoty tvrdostí po teplotnej expozícii sú viditeľné v grafe na Obr. 3.



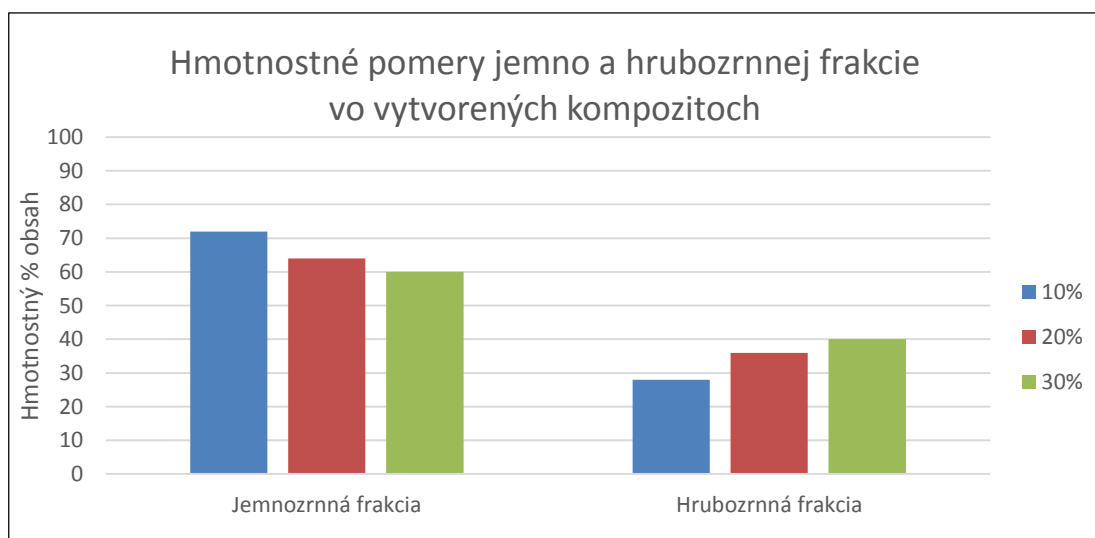
Obr. 3 Výsledok merania teplotnej stability kompozitu $\text{Cu} + 2 \text{ \% } \text{Al}_2\text{O}_3$ s rozdielnym hmotnostným obsahom 5 min a 30 min mletých frakcií

Z priebehu hodnôt tvrdostí je možné vidieť, že tvrdosť meraná na vzorkách bez expozície je prakticky zhodná pre všetky podiely frakcií hrubozrnnej matrice. Po expozícii na teplote 600 °C dochádza k poklesu tvrdosti vzorky s najväčším podielom (30 %) hrubozrnnej frakcie, kým zvyšným frakciám sa hodnota tvrdosti takmer nezmenila. Veľmi podobný trend sa zachoval po expozícii na teplote 750 °C. Avšak po expozícii na 900 °C je vidieť, že dochádza k poklesu tvrdosti vo všetkých vzorkách, pričom veľkosť poklesu je priamo úmerná hrubozrnnej frakcii. V prípade 10 %-ného množstva je zmena tvrdosti menej ako 5 jednotiek, čo sa javí ako teplotne stabilný kompozit. V prípade 20 a 30 %-ného množstva hrubozrnnej frakcie už prebiehajú procesy vedúce k výraznému zníženiu tvrdosti, ktoré majú trend pripomínajúci kompozit spevnený pomocou MgO, v ktorom dochádza k zhrubnutiu matrice pre nízky kotviaci efekt zŕn/subzŕn MgO disperzoidom [8].

Ďalšie meranie, ktoré prebiehalo spolu s meraním tvrdosti, bolo meranie vzoriek pomocou XRD. Toto meranie malo za účel zistiť reálny pomer hrubej a jemnej frakcie v materiáli. Fitovanie nameraných dát pre 10 a 30 % bimodality je viditeľné na Obr. 4Obr. aj s detailom vypresnenia pre difrakčné maximum roviny (111). Pomery frakcií sú viditeľné v grafoch na Obr. 5.



Obr. 4 Zhoda fitu respektíve matematického modelu aj z faktorom nepresnosti σ z nameranými dátami XRD 10 % bimodal vľavo a 30 % bimodal vpravo.



Obr. 5 Hmotnostné obsahy vypočítané pomocou XRD jemno a hrubozrnnej frakcie vo vzorkách vytvorených SPS metódou obsahujúcich rôzny pomer hrubo a jemnozrnnej frakcie 2 Al₂O₃ 1MgO hm. %

Z grafov hmotnostných pomerov frakcií meraných pomocou XRD je zreteľné, že hodnoty predpokladaných hmotnostných pomerov hrubej a jemnej frakcie sa nezhodujú, pričom predpokladané množstvo hrubozrnnej frakcie je oveľa menšie, ako množstvo namerané pomocou XRD. Tento úkaz súvisí s reflexnou geometriou použitej metódy z povrchu metalografického výbrusu.

Tabuľka 1 ukazuje veľkosti kryštálov jednotlivých frakcií v 10, 20 a 30 % hrubej frakcie v kompozitoch. Je zrejmé, že rozdiel pomerov veľkostí frakcií je relatívne malý v rámci jednotlivých vzoriek a rozdiel veľkostí kryštálu hrubo a jemnozrnnej frakcie predstavuje zhruba rozdiel zmenšenia o jeden rád.

Tab. 1 Veľkosti kryštálov kompozitu zistené XRD metódou s rozdielnym pomerom hrubo a jemnozrnnej frakcie

Vzorka	Veľkosť kryštálu jemnej frakcie [Å]	Veľkosť kryštálu hrubej frakcie [Å]	Pomer veľkostí kryštálu
10%	846	10 675	0.07925
20%	892	12 857	0.069386
30%	751	8 874	0.084576

ZÁVER

Hodnotenie pripravených bimodálnych kompozitov s Cu maticou disperzne spevnených pomocou Al_2O_3 preukázali, že pridanie 30 % podielu hrubozrnnej frakcie vytvára teplotne nestabilnú štruktúru už po expozícii pri teplote 600 °C. Teplotná stabilita materiálu klesá so stúpajúcim obsahom hrubozrnnej frakcie. Taktiež je možné konštatovať, že mechanickým zmiešavaním dvoch frakcií práškov obsahujúcich iba Al_2O_3 je možné dosiahnuť bimodálnu štruktúru. V ďalšom výskume je potrebné preukázať, že zámer zvýšenia ťažnosti kompozitu bol efektívne dosiahnutý vytvorením bimodálnej štruktúry.

POĎAKOVANIE

Práca vznikla s podporou Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR a Slovenskej akadémie vied v rámci riešenia projektu č. 2/0086/22.

LITERATÚRA

- [1] Manocha L. M., Valand J., Patel N., Warriar A., and Manocha S. Nanocomposites for structural applications. *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 2006, Vol. 44, No. 2, p. 135–142
- [2] Huang K. and Logé R. E. Zener Pinning. *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.*, 2015, No. July 2015, p. 1–8
- [3] Michalski A., Rosiński M., Siemiaszko D., Jaroszewicz J., and Kurzydłowski K. J. Pulse plasma sintering of nano-crystalline Cu powder. *Solid State Phenom.*, 2006, Vol. 114, p. 239–244
- [4] Huang F., Wang H., Yang B., Liao T., and Wang Z. Uniformly dispersed Y_2O_3 nanoparticles in nanocrystalline copper matrix via multi-step ball milling and reduction process. *Mater. Lett.*, 2019, Vol. 242, p. 119–122
- [5] Sorkhe Y. A., Aghajani H., and Taghisadeh Tabrizi A. Synthesis and characterisation of Cu– TiO_2 nanocomposite produced by thermochemical process. *Powder Metall.*, 2016, Vol. 59, No. 2, p. 107–111
- [6] Stobrawa V and Rdzawski Z. M. Dispersion – strengthened nanocrystalline copper., *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, 2007, Vol. 24, No. 2, p. 35–42
- [7] Tanaka Y. and Noguchi M. An alumina dispersion strengthened copper composite electrode for spot welding. *Weld. Int.*, 1987, Vol. 1, No. 11, p. 1074–1078
- [8] Ďurišin J., Ďurišinová K., Orolínová M., and Saksl K. Effect of the MgO particles on the nanocrystalline copper grain stability. *Mater. Lett.*, 2004, Vol. 58, No. 29, p. 3796–3801

SYNTÉZA, CHARAKTERIZÁCIA A SKÚMANIE SORPČNEJ KAPACITY HYBRIDNÝCH MATERIÁLOV NA BÁZE OXIDU KREMIČITÉHO

KYSHKAROVA VIKTORIIA^{*,**}, MELNYK INNA^{*}

^{*}Ústav geotechniky SAV v.v.i., Košice

^{**}Ústav metalurgie, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

V tejto práci boli syntetizované nové materiály na báze oxidu kremičitého sol-gel metódou na použitie pri extrakcii ťažkých kovov. Ako štruktúrne činidlo bol použitý tetraetyl-ortokremičitan, a ako zdroj karboxylových skupín – disodná soľ karboxyetylsilanetriol. Boli syntetizované tri materiály na báze SiO_2 : $\text{SiO}_2/\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$, materiály s dodatočnými metylovými ($\text{SiO}_2/\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}/\equiv\text{SiCH}_3$) a fenylovými ($\text{SiO}_2/\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}/\equiv\text{SiC}_6\text{H}_5$) skupinami. Tieto práškové štruktúry boli charakterizované pomocou elementárnej analýzy, acidobázickou titráciou, meraním zeta potenciálu, IČ spektroskopiou, metódou nízko-teplotnej adsorpcie dusíka a skenovacou elektrónovou mikroskopiou. Fyzikálno-chemickými metódami bolo zistené, že syntetizované častice mali veľkosť od 840 nm a obsahovali 3,0 – 6,0 mmol/g karboxylových skupín. Vykonal sa primárne testovanie adsorpcie kovových iónov zo zmesi, ktoré ukázalo, že materiály najlepšie adsorbujú ióny v rade $\text{Pb (II)} > \text{Cu (II)} > \text{Cd (II)} > \text{Ni (II)} > \text{Mn (II)}$ (~20 mg/l), čo naznačuje ich budúcu aplikáciu.

ÚVOD

Znečistenie životného prostredia je jedným z najdôležitejších problémov súčasnosti, ktorý ohrozuje budúcnosť ľudstva [1]. V posledných rokoch sa podstatne zvýšilo znečistenie ťažkými kovmi (ŤK), ktoré sa nachádzajú v odpadových vodách a to so sebou prináša mnohé závažné problémy [2]. Rýchla industrializácia a nárast svetovej populácie zvyšujú znečistenie ŤK, ktoré negatívne vplyva na ľudské zdravie. Toxické ťažké kovy spôsobujú bioakumuláciu v živých organizmoch, čo spôsobuje vážne škody na životnom prostredí, ľuďoch a zvieratách. Priemyselné odvetvia ako baníctvo, automobilový, textilný, petrochemický priemysel, ale aj výroba hnojív uvoľňujú do životného prostredia veľké množstvo toxických ťažkých kovov, ktoré sa prostredníctvom pitnej alebo odpadovej vody môžu dostať priamo k ľuďom. ŤK sa môžu prenášať aj nepriamo t.j. z rastlín prostredníctvom odpadových vôd, priemyselných odpadov a poľnohospodárskych činností. Preto je životne dôležité odstrániť tieto kovy z pitnej a odpadovej vody [3, 4].

Na odstraňovanie ťažkých kovov sa uplatňujú fyzikálne a chemické metódy ako zrážanie, iónová výmena, reverzná osmóza, elektrodialýza, adsorpcia [5]. Vo všeobecnosti adsorpcia je preferovaná metóda na odstraňovanie ŤK kvôli vysokej účinnosti, ľahkej aplikácii, nízkej cene a bohatej škále adsorbentov [6,7,8]. Vlastnosti adsorbentov závisia od nasledujúcich charakteristík: aktívny povrch, priemer pórov, kvalita distribúcie pórov, charakter a množstvo povrchových funkčných skupín. Je tiež známe, že proces adsorpcie výrazne závisí od niekoľkých faktorov: zmena pH roztoku; optimálna dávka adsorbenta; doba kontaktu a koncentrácia kovov [9].

Hybridné materiály sú organicko-anorganické štruktúry, ktoré vznikajú spojením dvoch chemicky odlišných zložiek, a zároveň vykazujú pôvodné vlastností počiatočných zložiek, ale aj nové vlastností [10]. K adsorpcii dochádza na organických skupinách, ktoré sú fixované na anorganickej matici. Je známe, že hybridné materiály môžu adsorbovať ťažké kovy [11] a farbivá [12] z odpadových vôd. Táto štúdia sa uskutočnila v troch etapách. V prvom kroku boli syntetizované hybridné materiály s karboxylovými funkčnými skupinami vrátane metylových a fenylových skupín sol-gélovou metódou. V druhom kroku sa skúmalo ich štruktúra, obsah funkčných skupín, morfológia vzoriek. V treťom kroku sa študovala adsorpčná vlastnosť týchto materiálov na ióny ŤK z modelových vodných roztokov.

MATERIÁLY

Na syntézu materiálov sa použili nasledujúce zlúčeniny: tetraetyl ortokremičitanu (TEOS, $C_8H_{20}O_4Si$, 98 %, Aldrich), disodná soľ karboxyetylsilantriolu, (CEST, $NaO(HO)_2Si(CH_2)_2C(O)ONa$, 25 % vo vode, Gelest), metyltriethoxysilán (MTES, $CH_3-Si(OC_2H_5)_3$, 99 %, Aldrich), fenytriethoxysilán (PhTES, $C_{12}H_{20}Si$, 98 %, Alfa Aesar), destilovaná voda, etylalkohol (C_2H_6O , 96 %, ITES), katalyzátor NH_4OH (25 %, Lach-Ner).

Modelové roztoky obsahujúce zmes kovov sa pripravili s použitím nasledujúcich solí: $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$; $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ a $Pb(NO_3)_2$ (ITES Vranov, s.r.o., Slovensko).

METÓDY

Syntéza $SiO_2/-COOH=3/1$ (mol)

11,7 ml CEST (0,0149 mol) sa rozpustilo v 10 ml destilovanej vody za 15 min miešania pri 200 otáčkach. Potom sa k homogénному roztoku za miešania pridalo 10 ml TEOS (0,0448 mol) (vopred rozpusteného v 50 ml C_2H_5OH a 10 ml destilovanej vody). Roztok sa miešal počas 10 minút, potom sa pridalo 5 ml katalyzátora NH_4OH počas 1 hodiny.

Syntéza $SiO_2/-COOH/-M = 3/1/0,5$

Bol pripravený ako $SiO_2/-COOH$ za pridania 1,5 ml metyltriethoxysilánu (0,00745 mol).

Syntéza $SiO_2/-COOH/-Ph = 3/1/0,5$

Bol pripravený ako $SiO_2/-COOH$ za pridania 1,8 ml fenytriethoxysilánu (0,00745 mol).

Vytvorené zrazeniny sa premyli 50 ml vody a 50 ml C_2H_5OH a tiež sa sušili 24 hodín pri rôznych teplotách (25/50/80 °C).

Obr. 1 predstavuje štruktúru funkčných skupín na povrchu hybridných materiálov.



Obr. 1. Aktívna funkčná povrchová vrstva vzoriek (a) $SiO_2/-COOH$; b) $SiO_2/-COOH/-M$ a c) $SiO_2/-COOH/-Ph$

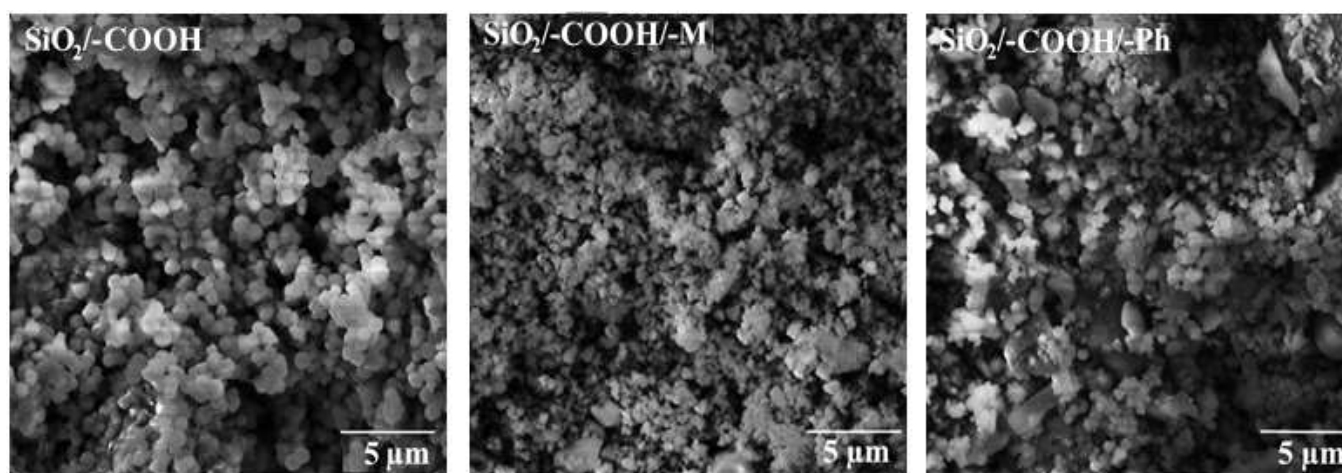
Zloženie získaných materiálov bolo skúmané elementárnou analýzou na prístroji Vario MACRO (Elementar Analysen systeme GmbH, Nemecko); Infračervené spektrá analyzovaných vzoriek boli merané na Bruker Tensor 27 FTIR spektrometri vybavenom dGTS/KBr detektorom (Bruker Optik GmbH, Nemecko) v oblasti 400 – 4000 cm^{-1} ; zeta potenciál sa meral na prístroji Zetasizer Nano ZS (Malvern, Veľká Británia) s koncentráciou vzorky 1 g/l a 0,01 M $NaNO_3$. Povrchová morfológia častíc bola skúmaná skenovacím elektrónovým mikroskopom MIRA 3 FE-SEM vybaveným Energy-dispersive X-ray detektorom (EDX) (TESCAN, Česká republika). Obsah celkových kyslých skupín sa stanovil pomocou Boehmovej titrácie ($m = 0,05$ g, V (0,05 M $NaHCO_3$) = 50 ml, k výslednej suspenzii sa po kvapkách a za stáleho miešania bolo pridane 0,05 M HCl roztoku). Štruktúra materiálov bola študovaná adsorpčnou metódou registrujúcou nízkoteplotné dusíkové adsorpčno-desorpčné izotermy na NOVA 1200e Surface Area & Pore Size Analyzer (Quantachrome Instruments, USA) pri -196 °C. Termická analýza bola vykonaná na STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Nemecko) v teplotnom intervale 30 – 1000 °C s rýchlosťou zvyšovania teploty 20 °C/min.

Adsorpcia kovových iónov zo zmesi katiónov ($Cu(II)$, $Cd(II)$, $Mn(II)$, $Ni(II)$, $Pb(II)$) bola uskutočnená v statickom režime ($m = 0,01 \pm 0,0002$ g, $V = 10$ ml, počiatočný roztok $pH \sim 3$). Doba kontaktu bola 24 hodín,

a koncentrácie kovových iónov v počiatočnom a zvyškovom roztoku bola stanovená metódou atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS) na Varian AA 240 FS Fast Sequential AAS.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

SEM/EDX analýza vzorky je znázornená na obrázkoch 2 a 3. SEM mikrofotografie ukazujú, že SiO_2 /-COOH pozostáva z sférických častíc s veľkosťou od ~ 840 nm. Materiály s pridanými metylovými (SiO_2 /-COOH/-M) a fenylovými (SiO_2 /-COOH/-Ph) skupinami mali tendenciu tvoriť aglomeráty. EDX prvková analýza potvrdila prítomnosť anorganického časti v materiáloch, konkrétne Si a taktiež prítomnosť Na^+ , ktorý je súčasťou funkčného silanu.



Obr.2. SEM snímka hybridných materiálov (mierka 5 μm)



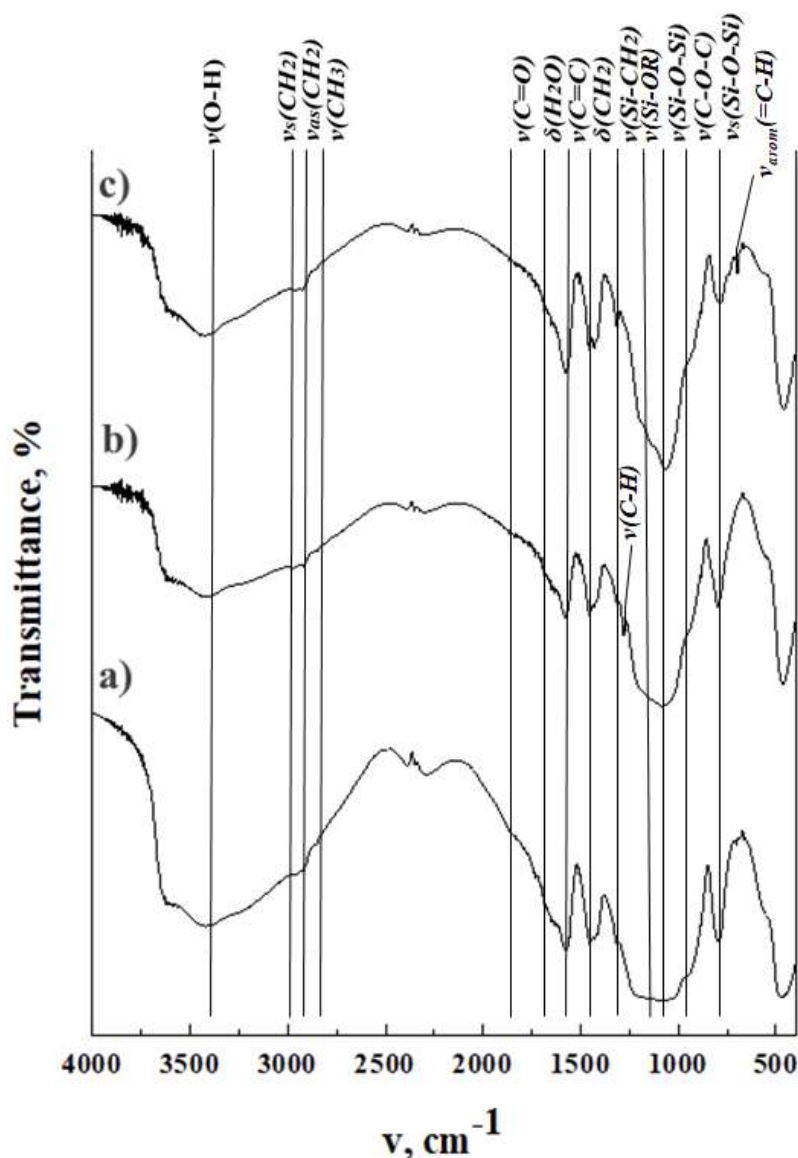
Obr.3. EDX záznam hybridných materiálov, ukazujúci ich elementárne zloženie

Vzorky boli označené podľa zloženia (tabuľka 1). Údaje elementárnej analýzy vzoriek uvedených potvrdzujú prítomnosť organickej časti. EDX (tabuľka 1 a obr. 3) dokazuje výskyt anorganického oxidu kremičitého v týchto materiáloch. Údaje acidobázickej titrácie a hodnoty izoelektrického bodu indikujú exaktne existenciu kyslých skupín do 6 mmol/g. Kyslosť vzoriek je spôsobená prítomnosťou karboxylových a silanolových skupín. Merania špecifického povrchu ukázali, že tieto vzorky sú neporézne materiály. Charakteristiky vzoriek, ktoré sme syntetizovali, sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1. Zloženie materialov

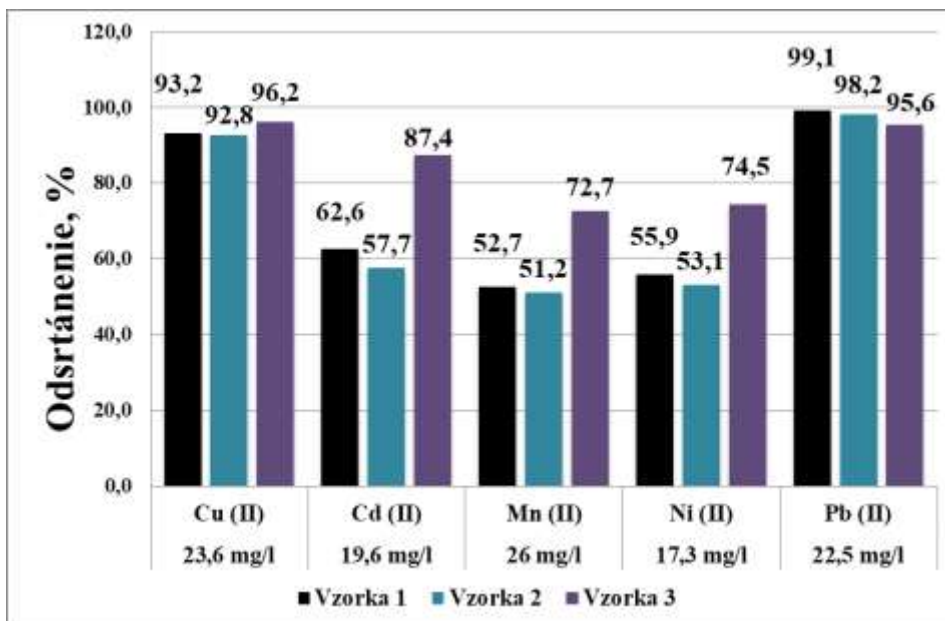
Vzorky	Údaje o elementárnej analýze, hmotnosť %		pI	C_{acid} , mmol/g	S_{sp} , m^2/g
	C/%	H/%			
SiO_2 /-COOH	6,8	2,1	2,3	6,0	27,3 m^2/g
SiO_2 /-COOH/-M	6,6	1,91	2,2	3,0	9,8 m^2/g
SiO_2 /-COOH/-Ph	11,19	2,25	2,3	5,0	11,6 m^2/g

Na charakterizáciu a kvantifikáciu chemického zloženia povrchu získaných materiálov boli zaznamenané IČ spektrá (obr. 4). Vo všetkých vzorkách je fyzikálne absorbovaná voda, ako ilustrujú intenzívne absorpčné pásy v oblasti 3291 až 3319 cm^{-1} , ktoré sú spojené s válenčnou vibráciou $\nu(\text{OH})$. Tri absorpčné pásy v oblasti 2845 až 2971 cm^{-1} možno priradiť k C-H válenčným vibráciám z CEST; absorpčné pásy od 1736 do 1740 cm^{-1} možno priradiť k válenčným vibráciám $\nu(\text{C}=\text{O})$ v $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ zoskupenie; tiež existuje skupina nízkointenzívnych absorpčných pásov v oblasti 1314 – 1584 cm^{-1} zodpovedajúcich skupinám CH_2 , $\nu(\text{C}=\text{C})$ v etylénovom mostíku a fenylovej skupine [13]. Ako sme predpokladali, vzorka $\text{SiO}_2/-\text{COOH}/-\text{M}$ má ostrý absorpčný vrchol pri $\sim 1277 \text{ cm}^{-1}$, čo možno pripísať $\nu(\text{CH}_3)$ metylovým skupinám viazaných na atómy kremíka. Pík v oblasti 1135 – 1232 cm^{-1} sa označuje ako $\equiv\text{SiO}-\text{R}$ a môže dokazovať ko-kondenzáciu medzi dvoma zložkami (organickou a anorganickou). Najintenzívnejším absorpčným pásom je oblasť 1007 – 1120 cm^{-1} , ktorá zodpovedá válenčným vibráciám $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$. Pre materiálu z fenylovými skupinami zodpovedá $\nu_{\text{arom}}(\text{C}-\text{H})$ vrchol spadá medzi 690 cm^{-1} , v tomto poradí.



Obr. 4. IČ spektrá nových materiálov: a – $\text{SiO}_2/-\text{COOH}$; b – $\text{SiO}_2/-\text{COOH}/-\text{M}$
a c – $\text{SiO}_2/-\text{COOH}/-\text{Ph}$.

Možnosť aplikácie materiálov ako adsorbentov kovových iónov bola stanovená adsorpčným testom s použitím zmesi kovových iónov Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} a Pb^{2+} ($\sim 20 \text{ mg/l}$) z $\text{pH}=3$. Výsledky testu sú uvedené na obr 5.



Obr. 5. Údaje o adsorpčnej účinnosti kovových iónov zo zmesi pre vzorku 1- SiO_2 -COOH; vzorku 2- SiO_2 -COOH/-M a vzorku 3- SiO_2 -COOH/-Ph

Analýza údajov zobrazených na obrázku 5 naznačuje veľké možnosti využitia hybridných materiálov na čistenie priemyselných vôd od ťažkých kovov. Vysoké percento odstránenia ukazuje na Pb(II) a Cu(II) (obr. 5). Ale na rozdiel od iných sorbentov získané vzorky sorbujú aj ióny Ni(II), a analýza vod v riekoch na Slovensku však ukazujú, že voda obsahuje tento drahý kov. Preto sa náš ďalší výskum zameria na vyšetrenie adsorpcie iónov Ni(II) z vodných roztokov.

ZÁVER

Materiály na báze oxidu kremičitého boli úspešne syntetizované metódou sol-gél s karboxylovými funkčnými skupinami vrátane metylových a fenylových skupín. Infračervené spektrá s Fourierovou transformáciou ukázali rôzne funkčné skupiny na povrchu hybridného adsorbentu pre účinnejšiu adsorpciu ŤK. Syntetizované materiály nesú na povrchu kyslé skupiny v rozsahu 3 – 6 mmol/g pri hodnote izoelektrického bodu $\text{pH} = 2,2 - 2,3$. Hybridné materiály majú neporézny sférický tvar, ale prítomnosť metylových a fenylových skupín vedie k tvorbe aglomerátov. Najnovší výskum ukazuje, že hybridné materiály patria medzi nové potenciálne adsorbenty pri čistení odpadových vôd. Aplikácia získaných materiálov bude ďalej skúmaná.

POĎAKOVANIE

Tento príspevok vznikol vďaka finančnej podpore projektu APVV-19-0302.

LITERATÚRA

- [1] Ukaogo P.O. et al. 21-Environmental pollution: causes, effects, and the remedies. Microorganisms for sustainable environment and health, 2020, p.419-429
- [2] Jessica B. et al. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. Heliyon, 2020, Vol. 6 . The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Sol-Gel Science, 1990, p. 1-26

- [3] Sasureka V. et al. A review on heavy metal ions and containing dyes removal through graphene oxide-based asorption strategies for textile wastewater treatment. Journal of the Chemical society of Japan, 2021., Vol. 21, p. 1570 – 1610
- [4] Qasem N.A.A. et al. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and cristical review. npj Clean Water, 2021, Vol. 4, No. 36, p.1 – 15
- [5] Sunethra K.G. Methods of removing heavz metals from industrial wastewater. Journal of Nultidisciplinarz engineering science studies (JMESS) 2015, Vol. 1, p. 12 – 18
- [6] Sabino D.G. et al. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. Sustainable materials and thechnologies, 2016, Vol. 9, p. 10 – 40
- [7] Wang Q. et al. A review: Adsorption and removal of heavy metals based on polyamide-amines composites. Front.Chem, 2022.
- [8] Aguado, J. et al. Aqueous Heavy Metals Removal by Adsorption on Amine-Functionalized Mesoporous Silica. J. Hazard. Mater, 2009, Vol. 163, No. 1, p. 213 – 221
- [9] Rapo E. and Tonk S. Factors affecting synthetic dye adsorption; Desorption studies: a rewiew of results from the last five years (2017 – 2021). Molecules, 2021, Vol. 26, No. 17, p. 5419
- [10] Garcia-Martinez J-M. and Collar E.P. Organic-inorganic hybrid materials. Polymers, 2021, Vol. 13, No. 86
- [11] Nayab S. et al. Silica based inorganic-organic hybris materials for the adsorptive removal of chromium. RSC Adv., 2018, Vol.8. p. 23963 – 23972
- [12] Salama A. New sustainable hybrid material as adsorbent for dye removal from aqueous solution. Journal of colloid and interface science, 2017, p. 348-353
- [13] Zhao L. et al. Simultaneous speciation analysis of chromium and antimony by novel carboxyl -functionalized hybrid monolithic column solid phase microextraction coupled with ICP-MC. Journal of analytical atomic spectrometry, 2019, Vol. 34, p. 1693-1700

DIZAJN PRE SIX SIGMA: NÁVRH MATERIÁLU PRE 3D TLAČ NOVÉHO PRODUKTU

LENGYELOVÁ KRISTÍNA

Ústav materiálov a inžinierstva kvality, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie,
Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

Východiskom výskumu bola požiadavka zákazníkov na 3D tlač rámov tvárových ochranných štítov. V tejto súvislosti, ale aj vďaka možnostiam relatívne lacnej 3D tlače rôznych produktov, začalo vznikať veľké množstvo odpadu, ktorý treba zneškodniť. Cieľom nášho výskumu bolo prispieť ku vývoju nových 3D tlačených produktov pri vyvážení ich úrovne kvality, nákladov a minimalizovaní ich environmentálnej stopy. Na tento účel sme na základe požiadavky zákazníkov vytlačili vzorky z PLA (polylactic acid) materiálu a z recyklovaného PLA (PLA_{REC}) pomocou technológie Fused Filament Fabrication (FFM) a tým výrazne pomáhali najmä počas pandémie Covid-19. Pri výskume bola použitá metóda navrhovania pre šesť sigma známa ako Dizajn for Six Sigma (DFSS) a jej rámec postupných krokov definovania, merania, analýzy, dizajnu a validácie DMADV (Define, Measure, Analyze, Design and Validate). Výskum sa týka takého rozvoja funkcií kvality QFD (Quality Function Deployment), ktorý rešpektuje požiadavku minimálnej environmentálnej stopy 3D tlače. Výsledkom je originálna metodika QFD, zohľadňujúca výber materiálu z hľadiska minimalizácie dopadu na životné prostredie.

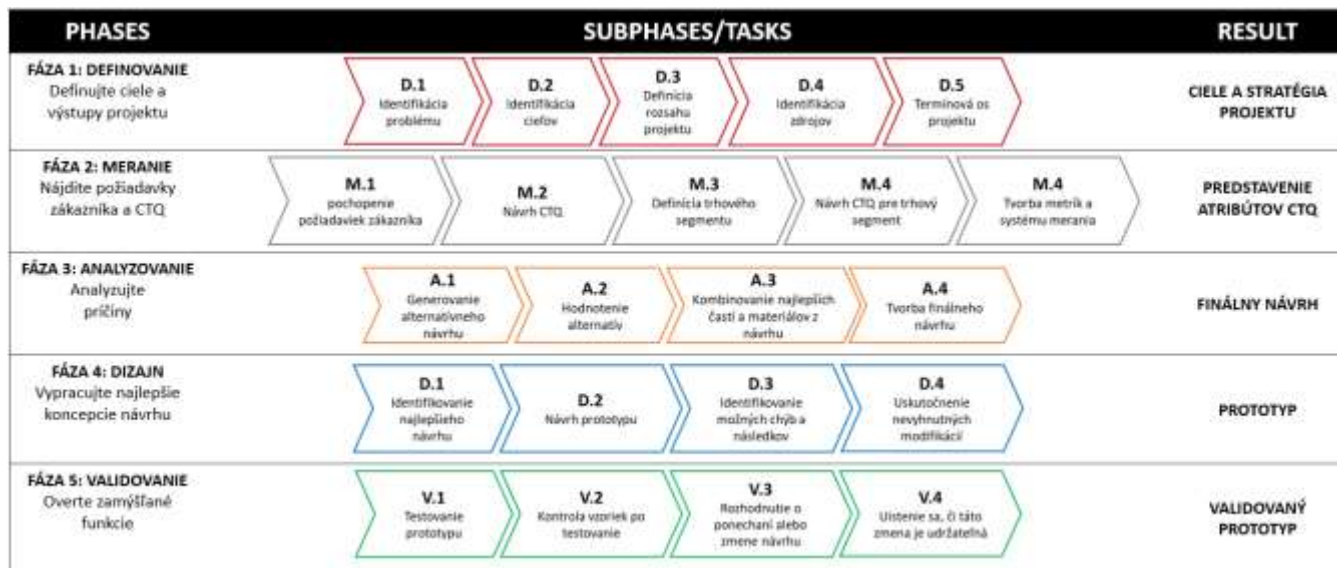
ÚVOD

Rýchly rozvoj technológií, ktoré zapadajú do rámca Priemyslu 4.0 [1] umožňujú realizovať naše sny. Príkladom je 3D tlač, pomocou ktorej sa počas pandémie Covid-19 snažili aj nezaškolení jednotlivci pomôcť nemocniciam, ale aj sebe a vyrábať tvárové ochranné štíty. Veľkou podporou bola napríklad česká firma Prusa Research, ktorá dokázala rýchlo reagovať na túto neočakávanú situáciu výrobou pomerne lacných, ľahko obsluhovateľných a udržiavateľných 3D tlačiarňí a cenovo dostupných filamentov vhodných pre tlač rámov ochranných štítov. V rámci projektu VEGA 1-0633-20 sa aj náš tím zapojil do 3D tlače rámov a následne začal podrobnejšie skúmať vhodnosť používaných filamentov. Prezentovaný výskum má štyri etapy. V prvej etape sa analyzovali tri rôzne filamenty PLA (Polylactic Acid), PETG (Polyethylene Terephthalate Glycol-modified) a PHA (Polyhydroxyalkanoates) z hľadiska ich chemického zloženia, mechanických a geometrických vlastností a ich vplyvu na náklady, presnosť a životné prostredie. V druhej etape sa hľadalo optimálne nastavenie vstupných premenných 3D tlačiarne z hľadiska minimalizácie variability rozmerov produktu, maximalizácie pružnosti, minimalizácie nákladov a environmentálnej stopy (CO₂-eq). V tretej etape, ktorá je prezentovaná v nasledujúcich kapitolách sa navrhla metodika riešenia a optimalizovalo sa nastavenie 3D tlačiarne pre PLA_{PRUSA-REC} filament a výsledok sa porovnal s experimentálne vyrobeným PLA_{TUKE-REC} filamentom pri nastavení podľa pôvodných parametrov výrobcu. Cieľom poslednej etapy výskumu bude navrhnúť, vyrobiť a experimentálne overiť PLA_{TUKE-REC} filament pri optimalizovaní parametrov nastavenia extrúdera Felfil. Článok prezentuje upravenú metodiku riešenia rozvoja funkcií kvality QFD (Quality Function Deployment) a optimalizáciu nastavenia tlačiarne pre PLA_{REC} z hľadiska flexibility, presnosti rozmerov, hmotnosti a trvania tlače vzorky pomocou plánovania experimentov DOE (Design of Experiments).

METODIKA RIEŠENIA

Pri navrhovaní nových, inovatívnych produktov sa podľa nášho literárneho prieskumu najčastejšie používajú metódy Lean Six Sigma (6σ) Design for Six Sigma (DFSS) 145,000,000 záznamov za 45 sekúnd na Google search, Theory of Inventive Problem Solving (TRIZ) [2], 7,110,000 /0.63 sekúnd a Kansei Engineering 788,000/0.47 s), alebo ich kombinácia. Našou východiskovou metodikou bol návrh nových produktov pomocou DFSS [3], [4]. DFSS vyjadruje, ako vyhovujúca je variácia procesu σ vzhľadom k špecifikáciám zákazníka. Pre túto metodiku existuje zovšeobecnený rámec vývoja, ktorý pozostáva z postupnosti krokov: definovanie, meranie, analyzovanie, návrh a validovanie DMADV

(Define, Measure, Analyze, Design and Validate). Ideálnym cieľom v etape návrhu je dosiahnutie úrovne kvality minimálne 4σ . Na obr. 1 sú uvedené fázy, čiastkové úlohy a očakávané výsledky tejto metodiky.



Obr. 1 Fázy, čiastkové úlohy a očakávané výsledky metodiky Lean Six Sigma DFSS (vlastné spracovanie)

V prvej fáze projektu DFSS sa definuje produkt alebo proces, ktorý sa má vyvinúť. Identifikujú sa ciele projektu a výstupy pre zákazníka. Účelom je jasne zistiť problém, opísať cieľ a rozsah projektu, dostupné zdroje a časovú os realizácie projektu. V tomto kroku musí byť stanovená jasná definícia projektu a každá stratégia a cieľ musí byť v súlade s očakávaniami organizácie a zákazníkov. Druhá fáza je návrh a meranie základných ukazovateľov výkonnosti KPI (Key Performance Indicator) procesu. Účelom tejto fázy je pochopiť požiadavky zákazníka a rozvinúť kritické parametre kvality CTQ (Critical to Quality) a tým podporiť riešenie zákazníckych požiadaviek. Pre každé identifikované CTQ musia byť vytvorené systémy merania a metriky. Tieto systémy potom pomôžu zachytiť výkonnosť atribútov kritických pre kvalitu (CTQ). Analýza je tretou fázou metodiky DMADV. V tejto fáze sú vyvinuté najlepšie dizajnové koncepty, ktoré budú reagovať na požiadavky zákazníkov (CTQ). Účelom je vygenerovať variantné koncepty dizajnu pre každý kritický parameter kvality, vyhodnotiť tieto koncepty a spojiť najlepšie časti koncepcií dizajnu na vytvorenie konečného návrhu. Do metodiky tejto etapy sme doplnili „analyzovanie možností výroby najlepšieho produktu z hľadiska čo najnižších nákladov a najvyššej kvality aj s ohľadom na environmentálnu udržateľnosť a výsledok publikovali v [5]. Štvrtou fázou projektu je navrhnutie, otestovanie a optimalizovanie procesu tak, aby boli splnené požiadavky zákazníkov. V tejto fáze musí byť z najlepšieho návrhu vytvorený prototyp modelu, ktorý sa bude ďalej verifikovať. Pre overenie schopnosti splniť tieto požiadavky slúži piata, posledná fáza metodiky DMADV. V tejto fáze je prototyp najlepšieho dizajnu overený z hľadiska jeho zamýšľaných funkcií testovaním dizajnu. Robí sa to preto, aby sa zabezpečilo, že dizajn spĺňa požiadavky zákazníka. Účelom je otestovať prototyp finálneho návrhu, skontrolovať produkt po testovaní, rozhodnúť, či návrh zmeniť alebo nie, a uzavrieť projekt DMADV.

Nástroje metodiky DFSS

Najčastejšie používané nástroje v rámci klasickej metodiky DFSS podľa (QI-Macros, 2022) sú uvedené v Tab. 1.

Tab. 1 Najčastejšie používané nástroje DFSS

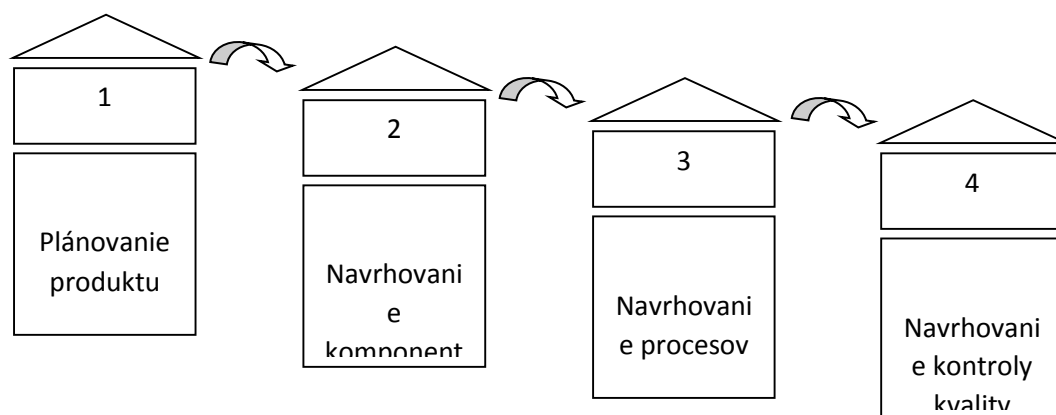
Define	Measure	Analyze	Design	Verify
Charta projektu	Regulačný diagram	QFD	DOE	Regulačný diagram
Hlas zákazníka	Histogram	MSA	TRIZ	
CTQ	Pareto diagram	FMEA	Akčný plán	
		Prioritizačná matica		

Vysvetlenie: CTQ - Kritické parametre pre kvalitu, QFD – Quality Function Deployment, MSA – Measure System Analysis, FMEA – Failure Mode Effect Analysis

V tomto článku sa zameriavame hlavne na fázu analyzovania s použitím metodiky QFD a optimalizácie procesu vo fáze návrhu pomocou plánovania experimentu.

Rozvoj funkcií kvality QFD

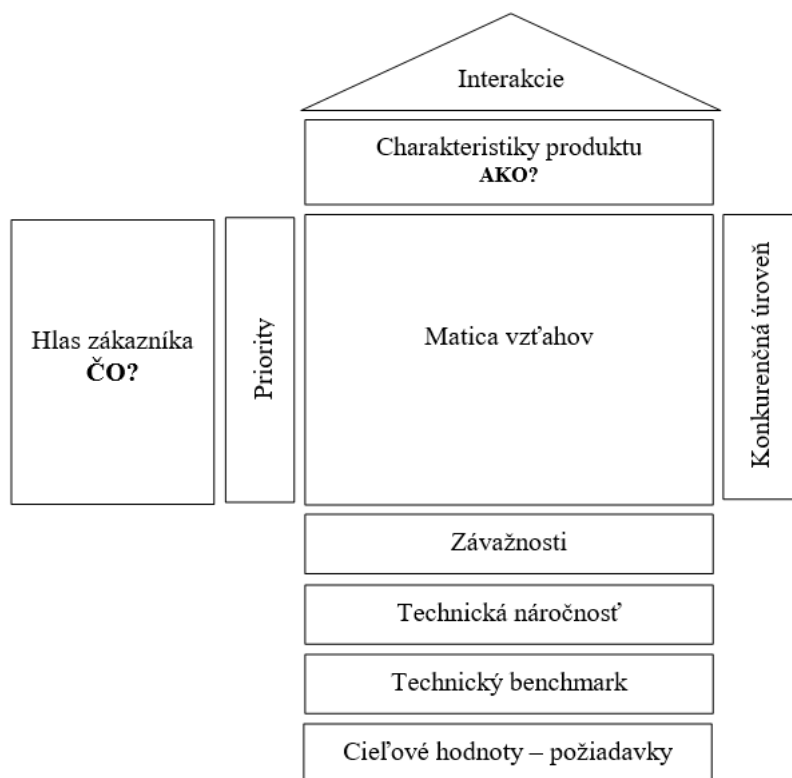
QFD - Quality Function Deployment je štruktúrovaný prístup k definovaniu potrieb alebo požiadaviek zákazníkov a ich premietnutiu do špecifických plánov výroby produktov, ktoré tieto potreby spĺňajú. Hlas zákazníka – VoC (Voice of Customer) je zachytený rôznymi spôsobmi: priama diskusia alebo rozhovory, prieskumy, cieľové skupiny, zákaznícke špecifikácie, pozorovanie, záručné údaje, správy z terénu a pod. Potreby zákazníka sú potom zhrnuté v matici plánovania produktu, ktorý sa nazýva „dom kvality“ – HOQ (House of Quality) [6]. Metodika QFD bola vyvinutá koncom 60-tych rokov Joji Akaom [7] v Japonsku a aplikovaná v Mitsubishi Heavy Industries. Algoritmus QFD pozostáva zo štyroch základných štádií (plánovanie produktu, navrhovanie produktu, navrhovanie procesov a navrhovanie kontroly kvality), ktoré sú prezentované domami kvality so štruktúrou podľa (obr. 2). Podrobnejšie znázornenie matíc, ktoré tvoria domy kvality je na obr. 3.

**Obr. 2** QFD – Vizualizácia pôvodného štvormaticového prístupu QFD

Pre výber najvhodnejších materiálov pre rôzne inžinierske aplikácie bolo už navrhnutých viacero matematických postupov. Tieto postupy sa zvyčajne využívajú pri výpočtoch závažnosti jednotlivých kritérií, ktoré sú založené na subjektívnom úsudku dizajnéra. Originálnou publikáciou v oblasti použitia QFD pri rozhodovaní o výbere materiálu je „Multi-Criteria Decision Analysis for Supporting the Selection of Engineering Materials in Product Design“ [8].

Prístup k výberu materiálov pomocou QFD má v druhom štádiu projektu QFD rozdelený postup na: (a) konštrukciu HOQ pre navrhovanie komponentov produktu; (b) konštrukciu HOQ pre variantné materiály, ktoré prichádzajú do úvahy pre riešenie komponentov produktu.

V Tab. 2 je uvedená koncepcia dvojfázového modelu druhého štádia QFD, ktorá slúži pre rozhodovanie o výbere materiálu. Tento model výberu materiálov možno použiť pre každý komponent produktu alebo pre jeho systémy alebo podsystémy [9]. Spája dizajn, resp. technické požiadavky na každý produkt s materiálovými vlastnosťami a potom na základe prioritizačnej matice a korelačných väzieb vyberie najvhodnejší materiál.



Obr. 3 Podrobnejšie znázornenie matíc a vzťahov v prvom dome kvality

Tab. 2 Konceptný model výberu materiálov podľa (Jahan, Edwards, & Bahraminasab, 2016)

		Vlastnosti materiálov
Technické požiadavky	Závažnosť	Korelačná matica
	Závažnosť	
Zoznam materiálov	Hodnoty vlastností materiálov	Poradie materiálov

Náš výskum rozširuje tento konceptný model o vplyv materiálu na zneškodnenie po použití. Vzťahy medzi materiálovými vlastnosťami po spracovaní s technickými požiadavkami, ktoré boli transformované expertmi z požiadaviek zákazníka v 1. kroku QFD sú nasledovné: chemické zloženie, odolnosť proti zaťaženiu, geometrické vlastnosti, zneškodniteľnosť.

Plánovanie experimentov

Plánovanie experimentov DOE (Design of Experiment) je odvetvie aplikovanej štatistiky, ktoré sa zaoberá plánovaním, vykonávaním, analyzovaním a interpretáciou kontrolovaných testov na vyhodnotenie faktorov, ktoré riadia hodnotu parametra alebo skupiny parametrov [10]. DOE umožňuje manipulovať s viacerými vstupnými faktormi a určiť ich vplyv na požadovaný výstup (odpoveď). Manipuláciou s viacerými vstupmi sa dajú súčasne identifikovať dôležité interakcie, ktoré môžu chýbať pri experimentovaní s jedným faktorom naraz. Môžu sa skúmať všetky možné kombinácie (úplný faktoriálny plánovaný experiment) alebo len časť možných kombinácií (frakčný plánovaný faktoriálny experiment). Známe je aj DOE podľa Taguchiho [11]. Taguchi DOE je založené na predchádzajúcom výbere najpravdepodobnejších interakcií, zatiaľ čo v štandardných návrhoch frakčných faktorov sa interakcie vyberajú neskôr, po analýze počiatočných výsledkov z navrhnutých experimentov [12]. Strategicky dobre naplánovaný a vykonaný experiment môže poskytnúť veľké množstvo informácií o vplyve na odozvu v dôsledku jedného alebo viacerých faktorov.

VÝSLEDY A ZHRNUTIE POZNATKOV

V prvej fáze projektu Lean Six Sigma DFSS „Definovanie“ sme zadefinovali projektový tím (doktorandka, študentka, konzultanti), určili súhrnný cieľ a čiastkové ciele pre každú etapu projektu. V druhej fáze „Meranie“ sme v tíme podrobne rozobrali problémy a metriky, identifikovali vplyv na zákazníka a špecifikovali očakávané prínosy projektu. V tretej fáze „Analýza“ sme použili metodiku rozvoja funkcií kvality – QFD a v 4. fáze „Dizajn“ sme pomocou DOE našli optimálne nastavenie 3D tlačiarne pre PLA_{PRUSA-REC}. Zjednodušené znázornenie obsahu 1. štádia projektu QFD je v Tab. 3 so zvýraznením troch rozhodujúcich technických požiadaviek a v Tab. 4 je 2. štádium QFD zamerané na výber materiálu.

Tab. 3 Zjednodušené znázornenie obsahu 1. štádia a 2. štádia QFD (vlastné spracovanie)

Požiadavky zákazníka (ČO?)	Technické požiadavky (AKO?)	Závažnosť
Prijemný materiál čelenky, neškriabe	Hladkosť povrchu	5
Nízka hmotnosť	Elasticita	2
Nezlomiteľný	Hmotnosť	5
Prispôsobiteľné rôznym tvarom hlavy	Dezinfikovateľnosť	4
Jednoduché čistenie	CO ₂ -equivalent	3
Environmentálne udržateľné	Vode odolnosť	4
Odolný voči dezinfekcii	Rozmerová presnosť	1
Vodeodolný	Náklady na výrobu	4
Lacný		

Tab. 4 Zjednodušené znázornenie obsahu 2. materiálového štádia QFD (vlastné spracovanie)

Technické požiadavky (ČO?)	Materiálové možnosti (AKO?)							
	PLA				PETG		PHA	
	PLA ORIG	PLA REC	PLA TUKE-REC	PLA TIMBERFILL	PETG ORIG	PETG REC	PHA ORIG	PHA REC
Hodnotenie: 1 – 5 bodov; X – nehodnotený ↓ – čím nižšie, tým lepšie ↑ – čím vyššie, tým lepšie								
Hladkosť povrchu ↓	1	2	3	5	1	2	4	X
Elasticita ↑	3	3	3	2	1	1	2	X
Hmotnosť ↓	4	4	4	2	3	3	1	X
Dezinfikovateľnosť ↑	1	1	1	3	1	1	4	X
CO ₂ – equivalent ↓	3	2	2	2	5	5	1	X
Vode odolnosť ↑	1	1	1	3	1	1	5	X
Rozmerová presnosť ↑	1	2	2	4	1	2	5	X
Náklady na výrobu ↓	2	1	1	5	1	1	2	X

Výber vstupných parametrov nastavenia tlačiarne je podrobne opísaný v (Zgodavová, Lengyelová, Bober, Eguren, & Moreno, 2021) a pre našu optimalizáciu sú to: hrúbka vrstvy, počet perimetrov, šírka vytlačanej vrstvy, hustota výplne a teplota trysky. Kritériá optimalizácie sú odolnosť proti zaťažaniu: Young modulus a elasticita a geometrické vlastnosti: presnosť rozmerov. Optimalizáciu nastavenia vstupných parametrov tlačiarne sme uskutočnili so stratégiou minimalizácie významných negatívnych vplyvov, ktoré boli identifikované pomocou softvéru Minitab 18 (v spolupráci s Jone Alberdi z Mondragon University) Pri prvej optimalizácii bola výsledkom veľmi vysoká hmotnosť a dlhý čas. Preto sme urobili 2. optimalizáciu s ohľadom na minimalizáciu týchto dvoch výsledkov, ktoré sú uvedené v Tab. 5. Tab. 6 ukazuje úrovne, ktoré sa majú nastaviť pre každú z premenných, aby sa optimalizovali výsledky v porovnaní s nastavením odporúčaným výrobcom. Ďalším postupom riešenia bude vytlačenie 15 overovacích kusov vzoriek (fáza „Verifikovanie“) podľa navrhnutého nastavenia pre overenie súladu s CTQ a 30 kusov finálneho produktu. Potom sa vo štvrtom štádiu QFD navrhne kontrola kvality 3D tlačie.

Tab. 5 Optimálny cieľ a výsledky pre druhú optimalizáciu

	Cieľová hodnota	Výsledná hodnota
Presnosť výšky vzorky [mm]	10	10,005
Presnosť hrúbky vzorky [mm]	4	4
Presnosť dĺžky vzorky [mm]	150	149,842
doba tlače [min]	29	29,4
Hmotnosť [g]	min	6,061

Tab. 6 Optimalizované nastavenie pre druhú optimalizáciu

Premenné	PLA _{REC-PRUSA}	PLA _{REC-TUKE}
Hrúbka vrstvy [mm]	0,2	0,2809
Perimeter [počet]	2	1,7832
Šírka vytlačania [mm]	0,45	0,45
Hustota výplne [%]	15	15
Teplota dýzy [°C]	215	205

POĎAKOVANIE

Výskum bol financovaný s podporou Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu slovenskej republiky, Grant č. VEGA 1/0633/20 Výskum variability vlastností produktov vyrábaných z kompozitných materiálov aditívnymi technológiami.

LITERATÚRA

- [1] Fatorachian H. and Kazemi H. A critical investigation of Industry 4.0 in manufacturing: theoretical operationalisation framework. *Production Planning & Control*, 2018, Vol. 29(8), p. 633-644
- [2] Webb A. TRIZ: an inventive approach to invention. *Engineering Management Journal*, 2002, Vol. 12 (3), p. 117–124
- [3] Kanbanize What is DMADV? [Online] 15.4.2022. Available: <https://kanbanize.com/lean-management/six-sigma/dmadv>
- [4] Six Sigma, What is DMADV? [Online] 10.12.2012. Available: <https://www.sixsigmadaily.com/what-is-dmadv/>
- [5] Zgodavová K. et al. 3D Printing Optimization for Environmental Sustainability: Experimenting with Materials of Protective Face Shield Frames. *Materials*, 2021, Vol. 14, p. 6595
- [6] Kiran D. Quality Function Deployment, in: *Total Quality Management*, Amsterdam, Elsevier, 2017, p. 425-437
- [7] Akao J. QFD: Quality Function Deployment - Integrating Customer Requirements into Product Design, New York: Productivity Press, 2004
- [8] Jahan A., Edwards K. and Bahraminasab M. Materials selection in the context of design problem solving, in: *Multi-Criteria Decision Analysis for Supporting the Selection of Engineering Materials in Product Design*, Amsterdam, Elsevier Ltd., 2016, pp. 25-40
- [9] Lengyel L., Zgodavová K. Quality Function Deployment in an Open Innovation Project Team: Development of a Tool for Attribute Data Entering and Analyzing, *Scholars' Press*, 2018
- [10] Bower K. What is Design of Experiments (DOE)?, 2022. [Online]. Available: asq.org/quality-resources/design-of-experiments
- [11] Fraley S., Zalewski J., Oom M., Terrien B. *Design of Experiments via Taguchi Methods - Orthogonal Arrays*, Michigan: University of Michigan, 2022
- [12] Scibilia B. How Taguchi Designs Differ from Factorial Designs, 6.2.2017. [Online]. Available: <https://blog.minitab.com/en/applying-statistics-in-quality-projects/>

PRÍPRAVA POLYMERNÝCH NANOKOMPOZITOV DOPOVANÝCH KOVOVÝMI NANOČASTICAMI

MAČÁK LÍVIA, VELGOSOVÁ OKSANA

Ústav materiálov a inžinierstva kvality, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

Cieľom príspevku je oboznámiť sa s pojmami, ako polymér, sekundárna fáza, kompozit a urobiť prehľad možností prípravy kompozitných materiálov dopovaných kovovými nanočasticami. V príspevku je popísaný aj stručný prehľad použitia kompozitov s polymérnou matricou. Výsledné vlastnosti kompozitu závisia od zvolených materiálov, dispergácie plniva, od interakcie matrice s plnivom a od mnohých iných faktorov. Polymérne nanokompozity predstavujú novú triedu materiálov. Ich príprava prebieha zmiešaním nano-plnív do polymérnej matrice. Príprava polymerných nanokompozitov môže prebiehať dvomi spôsobmi: ex-situ a in-situ. Výhodou nanokompozitov je, že aj pri nízkych obsahoch plniva vykazujú omnoho lepšie vlastnosti ako polymérne kompozity, kde sa použilo plnivo s rozmermi v mikro škále.

ÚVOD

V posledných rokoch sa veľká pozornosť venuje nanomateriálom, ktoré svojou štruktúrou a veľkosťou do 100 nm zásadne ovplyvnili svet vedy. Vývoj a výskum v tejto oblasti umožňuje aplikáciu takýchto materiálov do bežného života. Množstvo publikácií o nanomateriáloch a natechnotechnológiách sa zameriava na vlastnosti, použitie nanomateriálov, ich výrobu, spracovanie, na funkčné vlastnosti a aplikácie [1]. V súčasnosti je rozpracovaných viacero technológií prípravy nanočastíc. Postupy na prípravu kovových nanočastíc je možné rozdeliť na dve základne metódy: fyzikálna a chemická metóda. Obidve tieto metódy sú vhodné na výrobu rôznych typov kovových nanočastíc. V literatúre je možné nájsť postupy výroby Au, Ag, Cu, Fe a iných kovových aj oxidických nanočastíc [2].

Vďaka svojim unikátnym fyzikálnym, chemickým a hlavne antibakteriálnym vlastnostiam patrí striebro medzi veľmi perspektívne materiály. V závislosti od použitej metódy výroby vieme získať nanočastice striebra vo forme práškov alebo ako koloidné striebro (v roztoku). Koloidné striebro sa veľmi často používa ako dezinfekčný prostriedok. Avšak v tomto stave má koloidné striebro iba obmedzené použitie. Na rozšírenie možnosti použitia je možné nanočastice striebra inkorporovať do polymérnej matrice, pričom vznikne polymérny nanokompozit, ktorý má širšie možnosti využitia.

Cieľom tejto práce je urobiť základný prehľad možností prípravy kompozitov s polymérnou matricou dopovaných kovovými nanočasticami, zvlášť nanostriebrom.

KOMPOZITNÉ MATERIÁLY

Kompozit je definovaný ako viacfázový materiál, kde cieľenou kombináciou dvoch alebo viacerých odlišných materiálov, sa vytvorí nový materiál s unikátnymi vlastnosťami, ktoré by samostatne žiadna z použitých fáz nemala [3]. Kompozit, ktorý je zväčša tvorený z dvoch chemicky rozdielnych zložiek pozostáva z matrice a plniva. Podľa typu matrice rozlišujeme štyri druhy kompozitných materiálov:

1. Kompozit s kovovou matricou.
2. Kompozit s polymérnou matricou.
3. Kompozit s keramickou matricou.
4. Kompozit s uhlíkovou matricou.

Ako plnivo je možné použiť oxidy kovov, čisté kovy, nitridy, karbidy, uhlíkové nanomateriály ako napr. fullerény alebo uhlíkové vlákna. Pridanie sekundárnej fázy umožní upraviť fyzikálne, mechanické a iné vlastnosti matrice [4, 5], získame:

- veľmi dobré mechanické vlastnosti – najmä pevnosť, modul pružnosti,
- veľmi dobré hermetické vlastnosti – odolnosť voči priepustnosti plynov a vzdušnej vlhkosti,
- zvýšenú tepelnú vodivosť a rozmerovú stabilitu,
- elektrickú vodivosť,

- nehorľavosť,
- transparentnosť,
- antibakteriálne, antimykotické a antivírusové vlastnosti,
- zvýšenú odolnosť proti poškrabaniu [6].

Keďže táto práca je zameraná na kompozity s polymérnou matricou (PMC) budeme sa v ďalších kapitolách venovať charakterizácii polymérov, nanočastíc a metódam výroby polymérnych kompozitov dopovaných nanočastiami.

Polyméry

Polyméry v súčasnosti vo veľkej miere nahrádzajú kovové materiály. Z ekonomického hľadiska je využitie polyméru častokrát výhodnejšie ako použitie kovového materiálu. Veľa príkladov náhrady kovov polymermi je možné nájsť napríklad v automobilovom priemysle. Avšak automobilový priemysel nie je jediný, kde sa môžeme stretnúť s polymermi, nachádzame ich v bežnom živote ako napríklad obaly na potraviny, povrchové úpravy, medicína a iné. Vzhľadom na ich dostupnosť, cenu a vlastnosti sa polyméry stali nenahraditeľnou súčasťou našich životov.

Zaradenie polymérnych materiálov do systémových skupín je pomerne komplikované. Polyméry sú materiály s vysoko variabilnou chemickou štruktúrou a tým aj vlastnosťami, preto je systematická kategorizácia polymérov na základe univerzálneho kritéria prakticky nemožná. Z toho dôvodu sa rozdeľujú na základe rôznych kritérií (napr. podľa pôvodu, chemického zloženia, charakteru chemickej reakcie, ktorou vznikli, podľa ich chovania pri zaťažení teplotou a tlakom a pod.). Za základne rozdelenie sa považuje rozdelenie podľa pôvodu:

- a) Prírodné polymérne materiály - bielkoviny, celulóza, kaučuk, z ktorých možno vyrobiť technické polymérne materiály, napr. gumu, celoid, celofán a i.
- b) Syntetické polymérne materiály - napr. polyetylén, polystyrén, epoxid, polytetrafluóretylén, polymetylmakrylát, silikóny, polyethylenenaphthalate a iné [4, 7].

Polyméry vznikajú polymerizáciou, polykondenzáciou alebo polyadáciou. Vlastnosti polymérov sa dajú ovplyvniť pridaním nanočastíc do polymérnej matrice. Nanokompozity vďaka nekonvenčným vlastnostiam nanočastíc majú lepšie vlastnosti oproti klasickým materiálom. Polymérny matricový kompozit vystužený nanomateriálom je schopný dosiahnuť výrazne zlepšenie mechanických vlastností, zníženie hmotnosti konečného produktu navyše pridaním sekundárnej fázy sa môžu zlepšiť termomechanické, dielektrické, vodivé, magnetické aj optické vlastnosti a pod. Aplikácia takýchto materiálov má veľký potenciál.

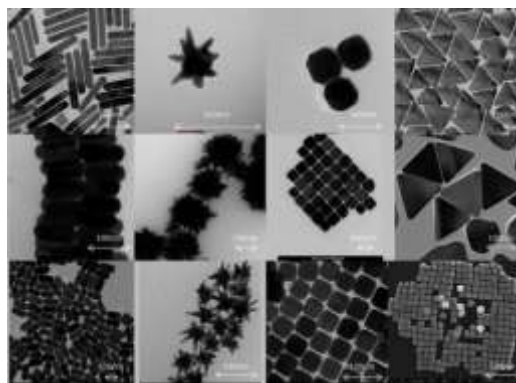
Sekundárna nanofáza

Pri výrobe nanokompozitov môžeme použiť rôzne druhy sekundárnej fázy (plnivo), napr.: oxidy, karbidy, nitridy kovov ale aj čisté kovy (Au, Ag, Cu, ...), polovodiče napr.: PbS, CdS alebo ílové materiály (montmorillonit). Štruktúra a vlastnosti nanokompozitov je daná usporiadaním častíc v polymérnej matici. Častice môžu byť dispergované jednotlivo alebo môžu vytvárať aglomeráty v závislosti od spôsobu prípravy a spracovania nanokompozitov [8].

Dôležitou podmienkou však je, že sekundárna fáza musí byť v nanorozmeroch (nanočastice, nanotyčinky a pod.). Nanočastica je častica, ktorej rozmer sa pohybuje od 1-100 nm. Vďaka nano veľkosti majú častice unikátne vlastnosti. Medzi unikátne vlastnosti nanočastíc patria ich odlišné chemické (katalytické vlastnosti vďaka vysokému pomeru povrchu k objemu), mechanické (vysoká pevnosť, vysoký modul pružnosti) a fyzikálne (optické a vodivostné) vlastnosti oproti tradičným tzv. bulk materiálom, teda rovnakým materiálom ale v makrorozmeroch.

Vynikajúcimi optickými a katalytickými vlastnosťami sa vyznačujú oxidy kovov ako sú TiO_2 a ZnO . Napríklad ožiarená nanovrstva TiO_2 mení svoje povrchové vlastnosti, čo sa využíva pri výrobe rôznych typov skiel, ktoré sa nezarosia (vodný kondenzát vytvorí súvislú vrstvu). Nanočastice TiO_2 , ZnO sa pridávajú do opaľovacích krémov a do náterových látok, kde zvyšujú ochranu proti UV žiareniu [9].

Rôzne procesy výroby nanočastíc a úpravy výrobných podmienok nám umožňujú vyrábať nanočastice požadovaných veľkostí, chemického zloženia a rôznych tvarov. Rôzne tvary nanočastíc ako tyčinky, trojuholníky, hviezdice a iné sú znázornené na Obr. 1.



Obr.1 Tvary nanočastíc [10]

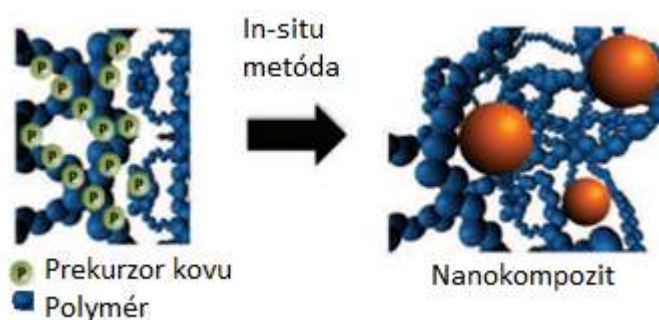
PRÍPRAVA PMC

V literatúre je možné nájsť viacero metód prípravy polymérnych kompozitov dopovaných kovovými nanočasticami ale v princípe je možné všetky metódy rozdeliť do dvoch skupín:

1. Nanokompozity pripravené metódou in-situ.
2. Nanokompozity pripravené metódou ex-situ.

In-situ

Princíp metódy in-situ spočíva v tom, že nanočastice vznikajú priamo pri procese výroby polymérneho kompozitu. Zjednodušená schéma prípravy kompozitného filmu metódou in-situ je na Obr. 2. Najprv sa pripraví polymérny roztok. Následne sa k nemu pridá prekursor kovu, ktorým bude polymér dopovaný, spolu s reakčným a prípadne aj stabilizačným činidlom (keďže polyméry ako PVA, PP, PVP a iné nemajú redukčné schopnosti, tak do roztoku musíme pridať nielen prekursor kovu ale aj redukčné a stabilizačné činidlá). Výroba polymérneho kompozitu môže prebiehať pri bežných teplotách aj pri zvýšených, závisí to od typu polyméru a plniva.



Obr.2 Schéma prípravy kompozitu metódou in situ

V literatúre sú popísané dva spôsoby tvorby nanokompozitov metódou in-situ:

1. Jednokrokový – pri tomto postupe sa prekursor a reakčné zložky (epoxidová živica, spojovacie činidlo, prekursor, tužidlo, rozpúšťadlo, katalyzátor, ...) zmiešajú a nechajú reagovať pred odliatím a vytvrdením kompozitu [11].
2. Dvojkoľový postup sa delí na:
 - a. simultánný,
 - b. sekvenčný,
 - c. chronologický,

Mohammed M. Adnan a kol. vo svojej práci popisujú simultánný postup, ako postup, pri ktorom sa najprv hydrolyzuje prekursor kovu pomocou katalyzátora. V druhom kroku sa hydrolyzovaný prekursor zmieša s monomérom a vytvrdzovacím činidlom, čím dôjde k polymerizácii organických zložiek a tvorbe nanočastíc [11].

V sekvenčnom dvoj krokovom postupe sa najprv vytvrdzuje epoxidová živica a potom, v druhom kroku, sa pridá zmes prekursora, vody, katalyzátora, prípadne iných látok, čo spôsobí, že epoxidová živica napučí. Zohriatím a vysušením zmesi sa vytvorí kompozit s nanočasticami [11].

V chronologickom dvoj krokovom postupe, sa najprv vytvorí modifikovaný monomér. V ďalšom kroku sa pridávajú anorganické prekursorsy na vytvorenie oxidovej siete, následne sa zmes vytvrdí a vznikne nanokompozit [11].

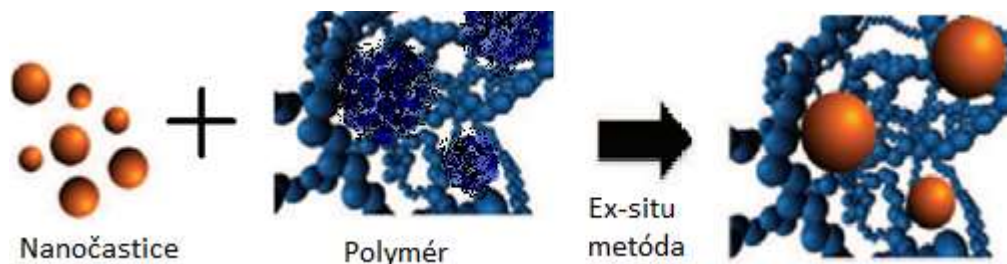
Jednou z výhod dvojstupňového postupu je, že ponúka väčšiu kontrolu nad špecifickými reakciami v závislosti od použitej variácie postupu, pretože nie všetky reakcie prebiehajú súčasne, ako pri jednokrokovom postupe.

Porovnanie jednostupňovej a dvojstupňovej metódy prípravy nanokompozitu s epoxidovou maticou a SiO sekundárnou fázou popisuje Matějka a kol. vo svojej práci [12]. Autori zistili, že pri jednostupňovej metóde vznikli hlavne veľké častice veľkosti 100-300 nm, kým dvojstupňová metóda umožnila prípravu nanočastíc SiO v intervale 50 – 100 nm.

Príprave polymérnych kompozitov dopovaných nanočasticami Ag sa venovali viacerí autori, napr. Q. Shi a kol. [13]. Títo autori pripravili kompozit PVA-AgNPs metódou in-situ pričom najprv rozpustili PVA pomocou kyseliny mravčej, následne pridali roztok AgNO₃ a miešali 24 hodín v tme, aby dosiahli rovnomernú distribúciu. S takto pripraveného roztoku, pomocou elektrospiningu, vytvorili vlákna na ktorých testovali antibakteriálne vlastnosti. Zistili, že pôvodne netoxický PVA získal, vďaka nanočasticiam striebra toxické vlastnosti [13].

Ex-situ

Princíp metódu ex-situ spočíva v tom, že máme vopred pripravené nanočastice, ktoré sa pridávajú k polymérnej matici. Schéma prípravy kompozitu metódou ex-situ je na Obr. 3. Technika ex-situ sa používa hlavne kvôli jednoduchosti prevedenia, ale má aj iné výhody, ako napr.: vopred známu veľkosť pridávaných nanočastíc, definovaný tvar a aj množstvo pridávaných nanočastíc.



Obr.3 Schéma prípravy kompozitu metódou ex situ

Rovnako, ako pri metódach in-situ aj metódami ex-situ sa zaoberalo viacero autorov [14, 15]. Vo svojej práci Sukhwinder a kol. úspešne pripravili polymérny kompozit rozpustením PCL (Poly(ϵ -kaprolaktan)) v zmesi chloroformu a metanolu v objemovom pomere 7:1. Nanočastice striebra v koncentráciách 15, 10, 5 hm. % sa zmiešali s PCL. Roztoky sa miešali cez noc pri 1100 ot/min pri izbovej teplote. Následne sa elektrostaticky zvlákňovali. Bolo zistené, že po inkorporácii nanočastíc striebra do PCL nanokompozit vykazoval významnú antibakteriálnu aktivitu [15].

V inej štúdií, boli nanočastice striebra pripravené redukciou AgNO₃ v roztoku kyseliny trieslovej a amoniaku. Po resuspendácii (premývanie) v acetóne a prefiltrovaní sa nanočastice extrahovali a sušili vo vákuu. Následne, už pripravené nanočastice, boli použité ako plnivo do PVP [16]. Pomocou elektrospiningu boli pripravené vlákna, v ktorých boli nanočastice distribuované vo vnútri polymérnych vlákien aj na ich povrchu. Pripravený kompozit vykazoval veľmi dobre antibakteriálne vlastnosti.

Medzi populárne metódy syntézy nanočastíc striebra patrí aj metóda syntézy pomocou UV žiarenia. Napríklad, Phan a kol. vo svojich experimentoch najprv elektrostaticky zvlákňovali polymérne vlákna, ktoré následne namáčali do roztoku AgNO₃. Nanočastice sa syntetizovali priamo na povrchu polymérneho vlákna pôsobením UV žiarenia. Táto metóda prináša výhodu napr. v skrátení času výroby a po kroku ožarovania už nie sú potrebné ďalšie kroky úpravy [17].

Ďalšou alternatívou výroby polymérnych kompozitov je interkalácia v roztoku polyméru, ktorá však vyžaduje rozpúšťadlo a jeho následné odstránenie. Pri príprave sa plnivo (vopred pripravené nanočastice) postupne pridáva k roztoku polyméru. Roztoková interkalácia je vhodná na prípravu nanokompozitov na báze vodorozpustných polymérov. Týmto spôsobom boli pripravené nanokompozity na báze polyetylénoxidu, polyvinylalkoholu, polyetylénvinylalkoholu a polyvinylpyrrolidonu [7].

Porovnanie metód in-situ a ex-situ

Každá metóda výroby prináša isté výhody aj nevýhody, Tab. 1, a voľba výrobného postupu závisí od viacerých parametrov. Medzi základné parametre, ktoré ovplyvňujú voľbu metódy patria napr. vlastnosti konečného kompozitu, jeho aplikácia, cena procesu, náročnosť postupu výroby a v neposlednom rade aj ekologický aspekt. V Tab. 1 je porovnanie výhod a nevýhod in-situ a ex-situ procesov výroby.

Tab.1 : Porovnanie výhod a nevýhod in-situ a ex-situ metódy

Metóda	Výhody	Nevýhody
in-situ	- dobrá distribúcia nanočastíc v matrici, - ekonomický výhodný, - nenáročný proces.	- nie je istá veľkosť ani tvar vznikajúcich nanočastíc, - nie je zaručené, že zreagujú všetky vstupné chemikálie - nezreagované zvyšky môžu ovplyvňovať kvalitu konečného výrobku, - nevieme ovplyvniť množstvo vzniknutých nanočastíc.
ex-situ	- známa veľkosť, - definovaný tvar, - dané množstvo pridávaných nanočastíc, - proces výroby je jednoduchý.	- aglomerácia NPs, - ekonomicky drahší, ak je nutné pri dispergácii aglomerovaných nanočastíc použiť prídavné operácie (ohrev na zníženie hustoty polyméru, použitie intenzívneho miešania prípadne ultrazvuku), - časovo náročný.

Aplikácia polymérnych nanokompozitov

V súčasnosti je veľa druhov nanočastíc, ktoré majú široké uplatnenie. Nanočastice striebra sú jedným z najviac fascinujúcich a najviac využívaných nanomateriálov. Striebro je známe svojimi antibakteriálnymi vlastnosťami. Polymérne nanokompozity obsahujúce nanočastice striebra sú považované za materiálys dlhodobým antibakteriálnym účinkom. Vzhľadom na tieto vlastnosti je možné nanokompozity striebra použiť napríklad na úpravu vody, v textilnom priemysle, v potravinárskom priemysle na balenie potravín, v elektrotechnickom priemysle na rôzne senzory, v medicíne na lekárske zariadenia a pomôcky (katétre, kanyly, implantáty), na povrchové úpravy a veľa ďalších aplikácií v iných odvetviach. Polymérne nanokompozity s nanočasticami striebra majú vynikajúce katalytické vlastnosti. Nanokompozitné peny s obsahom nanočastíc striebra sa používajú ako vodné filtre na dekontamináciu vody. Potreba flexibilného, ľahkého, elektricky vodivého zariadenia viedlo k vytvoreniu inteligentných materiálov nazývaných vodivé polymérne nanokompozity (CPC).

ZÁVER

Cieľom práce bolo urobiť stručný prehľad o možnostiach prípravy polymérnych nanokompozitných materiálov. Spomedzi všetkých typov kompozitných materiálov sú v súčasnosti polymérne kompozitné materiály najrozšírenejšie. Výnimočné vlastnosti polymérnych nanokompozitov sa výrazne líšia v porovnaní s pôvodnou polymérnou matricou. Existuje viacero možností prípravy polymérnych nanokompozitov. Používané výrobné techniky je možné rozdeliť do dvoch základných metód: in-situ a ex-situ. Každá z nich má svoje výhody, nevýhody a procesné obmedzenia. Voľba metódy závisí od typu použitého polyméru, sekundárnej fázy a ekonomických nákladov. Rôzne kombinácie vstupných materiálov ponúkajú široké spektrum možností zmeny vlastností konečného materiálu a jeho aplikácie. Aj keď sa tejto problematike venuje mnoho autorov, stále je veľa možností, ako vylepšiť súčasné metódy prípravy. Veľkou výzvou je vývoj techník na riadenú syntézu nanočastíc presne definovanej veľkosti, tvaru

a zloženia. Preto je otázka prípravy polymérnych kompozitov dopovaných kovovými nanočasticami stále aktuálna.

POĎAKOVANIE

Tento článok bol vytvorený za podpory Slovenskej grantovej agentúry (VEGA 1/0020/22).

LITERATÚRA

- [1] Ghaedi M. et al. Rosmarinus officinalis leaf extract mediated green synthesis of silver nanoparticles and investigation of its antimicrobial properties. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, Vol. 31, p. 167-172
- [2] Suresh A. et al. Thermodynamics of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation in fine and nanocrystalline yttria-stabilized zirconia powders. Journal of Materials Research, 2003, Vol. 18, p. 2912-2921
- [3] Talreja R. et al. Polymer Matrix Composites. Elsevier Science and Technology, 2002, p. 1152
- [4] Thostenson E.T. et al. Nanocomposites in context. Composites Science and Technology, 2005, Vol. 65, p. 491-516
- [5] Gerard J.F. Fillers and Filled Polymers. Macromolecular Symposia, 2001, Vol. 169, p. 170
- [6] Pinnavaia M. T. J. et al. Polymer-clay nanocomposites. Polymer Science & Technology General, 2001, p. 376
- [7] Liptáková T. et al. Polymérne konštrukčné materiály, EDIS, 2012, p. 189
- [8] Caseri W.R. et al. Nanocomposites of polymers and inorganic particles: preparation, structure and properties. Material Science and Technology, 2006, Vol. 22, p. 807-817
- [9] Nanomateriály a vybrané oblasti ich využitia, dostupné na internete online 08.05.2022 : <https://stavba.tzb-info.cz/izolace-strechy-fasady/16344-nanomaterialy-a-vybrane-oblasti-ich-vyuzitia>
- [10] Bouloudenine M. et al. Toxic Effects of Engineered Nanoparticles on Living Cells. Emerging Research on Bioinspired Materials Engineering, 2016, p. 34
- [11] Mohammed M. A. et al. In Situ Synthesis of Hybrid Inorganic–Polymer Nanocomposites. Polymers, 2018, Vol. 10, p. 1129
- [12] Matějka L. et al. Structure evolution in epoxy–silica hybrids: sol–gel process. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, Vol. 226, p. 114–121
- [13] Shi Q. et al. One-step synthesis of silver nanoparticle-filled nylon 6 nanofibers and their antibacterial properties. Journal of Materials Chemistry, 2011, Vol. 21, p. 10330–10335
- [14] Bhullar S. K. et al. Method for Controlled Fabrication of Hybrid Silver Nanoparticle-Poly (-caprolactone) Fibrous Constructs with Antimicrobial Properties Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2019, p. 6949–6955
- [15] Sukhwinder K. B. et al. A Facile Method for Controlled Fabrication of Hybrid Silver Nanoparticle-Poly (caprolactone) Fibrous Constructs with Antimicrobial Properties. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2019, Vol. 19, p. 6949-6955
- [16] Villarreal-Gómez L. J. et al. Antimicrobial Effect of Electrospun Nanofibers Loaded with Silver Nanoparticles: Influence of Agicorporation Method, Journal of Nanomaterials, 2021, Vol. 2021, p. 15
- [17] Phan D. N. et al. The synthesis of silver-nanoparticle-anchored electrospun polyacrylonitril nanofibers and a comparison with as-spun silver/polyacrylonitrile nanocomposite membranes upon antibacterial activity. Polymer Bulletin, 2020, Vol. 77, p. 4197–4212

MOŽNOSTI RECYKLÁCIE LÍTIUM-IÓNOVÝCH AKUMULÁTOROV

VLADIMÍR MARICINOV, DUŠAN ORÁČ,

Ústav recyklačných technológií, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie,
Technická Univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

Práca sa zaoberá literárnym prehľadom spracovania použitých lítiových batérií a akumulátorov v priemysle, ale aj vo výskume. V priemyselnom meradle sa lítiové batérie a akumulátory spracúvajú hlavne prostredníctvom pyrometalurgických metód, čo ma za následok neúplné využitie materiálového potenciálu lítiových článkov. Z tohto dôvodu sa práca venuje prehľadu literatúry v oblasti spracovania lítiových akumulátorov a následnému vytvoreniu ideovej schémy pre tento špecifický prúd odpadov.

ÚVOD

Produkcia lítia v posledných rokoch narastá, pretože záujem rastie spolu s dopytom po elektrických vozidlách a spotrebnej elektronike. Vysoko reaktívny a horľavý alkalický kov, nazývaný aj „biele zlato“, sa používa okrem lítium-iónových akumulátorov (LIA) aj v keramike a skle, mazivách, výrobe polymérov a úprave vzduchu. V roku 2020 podľa US Geological Survey (USGS) dosahovala globálna produkcia lítia 77 000 ton, čo je 19 % pokles oproti predchádzajúcemu roku, ktorý bol dôsledkom predchádzajúcej nadprodukcie a zníženia cien komodít. V najbližších rokoch sa očakáva zvýšenie produkcie batérií a akumulátorov, vzhľadom na dekarbonizáciu kľúčových trhov. Záujem o lítium bude naďalej rásť a analytici očakávajú, že celosvetový dopyt sa do roku 2024 viac ako zdvojnásobí. Najväčšími producentmi lítia sú v súčasnosti: Austrália – 42 000 ton, Čile – 18 000 ton, Čína – 7 500 ton, Argentína – 6 400 ton, Zimbabwe – 1 600 ton a Portugalsko – 1 200 ton [1]. Od roku 2016 sú batérie a akumulátory, keramika/sklo a mazivá hlavnými spôsobmi použitia lítia. Predpokladá sa, že požiadavka na uhličitán lítiny sa zvýši z 265 000 ton v roku 2015 na 498 000 ton v roku 2025. Lítium sa vyrába hlavne z dvoch zdrojov, a to zo soľaniek a ťažby tvrdých hornín (napr. spodumén, petalit) [2]. Najúčinnnejším a nákladovo najefektívnejším spôsobom je výroba lítia zo soľanky. Soľanky obsahujú lítium z lúhovania sopečných hornín a veľmi sa líšia v obsahu lítia. Pochádzajú z vysoko koncentrovaných usadenín lítia vo vysokohorských salaroch napr. v Čile, Argentíne, Bolívii, Tibete a Číne [3].

Väčšina lítium-iónových systémov používa materiál ako Li_xMA_2 na kladnej elektróde a grafit na zápornej elektróde. Niektoré materiály použité na katóde zahŕňajú LiCoO_2 , LiNiO_2 a LiMn_2O_4 . Lítium-iónové akumulátory obsahujú toxický a horľavý elektrolyt, organickú kvapalinu s rozpustenými látkami, ako sú LiClO_4 , LiBF_4 a LiPF_6 . Skladajú sa z ťažkých kovov, organických chemikálií a plastov v podiele 5 – 20 % kobaltu, 5 – 10 % niklu, 5 – 7 % lítia, 15 % organických chemikálií a 7 % plastov, pričom zloženie sa u rôznych výrobcov mierne líši. Z tohto dôvodu je potrebné vynaložiť značné úsilie na komplexné spracovanie všetkých druhov LIA [4][5].

Každá zložka Li-ion akumulátora sa môže skladať z rôznych materiálov. V prípade katód lítium-iónových akumulátorov je známych niekoľko bežne používaných chemických zlúčenín, a to: NCA, NMC, LMO, LCO a LFP. V súčasnosti sú však najrozšírenejšie akumulátory, ktoré využívajú grafit na anóde. Avšak vyrábajú sa aj $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a TiNb_2O_7 katódy využívané v článkoch s nižšou energetickou hustotou s vysokým výkonom [6][6].

Cieľom práce je zhotoviť ideovú schému na základe literárneho prehľadu v oblasti spracovania lítium iónových článkov a rafinácie výluhov s obsahom Li.

FYZIKÁLNO-MECHANICKÁ ÚPRAVA

Fyzikálno-mechanická úprava použitých LIA predstavuje riziko, keďže Li je vysoko reaktívny kov a pri styku aj so vzdušnou vlhkosťou môže dôjsť k požiaru, či výbuchu. Z dôvodu minimalizácie riziká počas drvenia LIA boli navrhnuté rôzne postupy. Niektoré riešenia zahŕňajú zmrazenie LIA kvapalným dusíkom pred drvením alebo spracovanie LIA v inertnej atmosfére, buď vo vákuu, alebo v prítomnosti inertných plynov, ako je Ar_2 , N_2 alebo CO_2 . Ďalšou možnosťou je drviť malé množstvá článkov s cieľom

minimalizovať vplyv v spracovateľskom závode, keď niektoré z nich explodujú, čím dôjde k znehodnoteniu. Všetky tieto prístupy sú však ťažkopádne, drahé a spotrebúvajú cenné zdroje [8].

Jednou z možností je vybíjanie batérií pomocou externého odporu, čo by vyžadovalo namáhavú ručnú prácu v priemyselnom meradle. Aby sa zaistila ekonomická životaschopnosť vybíjacieho kroku, použitá metóda by mala byť schopná hromadne vybíjať LIA od rôznych výrobcov. Jednou z navrhovaných metód vybíjania LIA vo veľkých objemoch je ich ponorenie do soľného roztoku, pretože sa očakáva, že kombinovaný účinok skratu a elektrolyzy soľného roztoku vybije batériu [9].

Ojanen a kol. skúmali elektrochemické vybíjanie LIA. Autori porovnávali NaCl, NaSO₄, ZnSO₄, FeSO₄, ich koncentrácie, vplyv miešania a prídavok kovových práškov na dĺžku a efektivitu vybíjacieho procesu. V ex-situ experimentoch sa NaCl ukázalo byť najefektívnejším elektrolytom pre vybíjanie LiBaA a zvýšenie jeho koncentrácie na 20 % skrátilo dobu vybíjania na 4,4 hodiny. Avšak tvorba plynného chlórú môže byť problémom z hľadiska bezpečnosti. Z tohto dôvodu autori skúmali aj použitie síranových solí. Nevýhodou použitia síranových solí bola tvorba zrazeniny na Pt drôtoch, ktorá bránila vybíjacej reakcii. Keď sa však do roztoku Na₂SO₄ zaviedlo miešanie, rýchlosť vybíjania sa zrýchlila a batéria sa úplne vybila do 3,1 hodiny [10]. Xiao a kol. vyvinuli spôsob spracovania použitých LIA prostredníctvom vybíjania v 5 % roztoku NaCl po dobu 24 hodín, drvenia a odsitovania aktívnej hmoty. Následne sa aktívna hmota praží v inertnej atmosfére dusíka a lúhuje vo vode po dobu 45 minút, čím sa docieli prevod lítia v roztoku, a následne sa lítium vykryštalizuje z výluhu vo forme uhličitanu. Tuhý filtračný zvyšok obsahujúci mangan a grafit sa tepelne upraví v oxidačnej atmosfére, čím sa získa Mn₃O₄ o čistote 95,11 % [11]. Saeki a kol. vyvinuli mechano-chemický proces spracovania LIA, ktorý je založený na mletí LIA s prídavkom PVC. PVC v tomto procese slúži ako zdroj Cl, ktorý pri mechano-chemickej aktivácii v planetárnom guľovom mlyne vytvára vo vode rozpustné chloridy Co a Li. Autori zistili, že 90 % chlórú z PVC zreaguje s Co a Li pri mletí po dobu 30 h. Výsledný materiál sa lúhoval vo vode, čím sa získalo 90 % Co a takmer 100 % Li [12].

LÚHOVANIE

Prvým krokom hydrometalurgického spracovania je lúhovanie, ktorého kinetika závisí od koncentrácie lúhovacích činidiel, rýchlosti miešania, teploty, času lúhovania a pomerov tuhej a kvapalnej zložky [13]. Z tabuľky 1 je možné dedukovať, že najvhodnejším lúhovacím činidlom je H₂SO₄ s prídavkom H₂O₂ ako oxidačného činidla. Hlavnou výhodou kyseliny sírovej je jej nízka cena a nižšie investičné náklady na zariadenia.

Tab. 1 Výťažnosti Li a Co pri lúhovaní [2][14]

Zdroj	Lúhovacie činidlá	Podmienky lúhovania	Výtťažnosť [%]
Nan a kol.	H ₂ SO ₄	25 °C a 75 °C, s:l = 1:10 (g/ml) a 1:5 (g/ml)	> 90 % Co, >90% Li
Shin a kol.	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	75 °C, s:l = 1:20 (g/ml), 15 obj. % H ₂ O ₂	95 % Co, 100 % Li
Dorella a kol.	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	65 °C, s:l = 1:30 (g/ml), 1 obj. % H ₂ O ₂	75 % Co, 100 % Li
Kang a kol.	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	60 °C, s:l = 1:10 (g/ml), 2M H ₂ SO ₄ , 6 obj. % H ₂ O ₂	98 % Co, 97 % Li
Swain a kol.	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	75 °C, s:l = 1:10 (g/ml), 2M H ₂ SO ₄ , 5 obj. % H ₂ O ₂	93 % Co, 94 % Li
Lee a kol.	HNO ₃ + H ₂ O ₂	75 °C, s:l = 1:100 (g/ml), 1,7 obj. % H ₂ O ₂	95 % Co, 95 % Li
Li a kol.	HCl	80 °C, 4 M HCl	99 % Co, 97 % Li
Zhang a kol.	HCl, NH ₂ OH.HCl	80 °C, s:l = 1:100 (g/ml)	>90 % Co, >90% Li
Tao a kol.	kys. jablčná + H ₂ O ₂	80 °C, 1,2 M kys. jablčná, 1,5 obj. % H ₂ O ₂	94,3 % Co, 99 % Li
Li a kol.	kys. citrónová + H ₂ O ₂	90 °C, s:l = 1:50 (g/ml)	> 90 % Co, 100 % Li
Guo a kol.	H ₂ SO ₄ + Na ₂ S ₂ O ₃	90 °C, 0,25 M Na ₂ S ₂ O ₃ , 3,5 M H ₂ SO ₄	99,5 % Li

MOŽNOSTI RAFINÁCIE ROZTOKOV S OBSAHOM LÍCIA

Najvyužívanejšou metódou získavania kovov a rafinácie roztokov po lúhovaní LIA je precipitácia. Z hľadiska precipitácie, sú problematické straty Li (10 – 30 %), hlavne pri precipitácii Al a Fe z roztokov. Preto je potrebné skúmať možnosti rafinácie s cieľom znižovania strát Li [15][16].

Progresívnou metódou získavania Li z roztokov sú „ion-sieve“ (iónové sitá), ktoré predstavujú molekulárne štruktúry, stabilné aj po odstránení cieľových iónov z kryštalickej mriežky. Vytvorené prázdne miesta v kryštalickej štruktúre môžu prijať iba ióny, ktorých iónové polomery sú menšie alebo rovnaké ako cieľové ióny. LIS (lithium ion-sieve) môžu na prázdne miesta adsorbovať iba lítiové ióny, keďže lítium má zo všetkých kovových iónov najmenší iónový polomer. LIS je možné rozdeliť na dva typy: oxidy lítio-manganičité (typ LMO) a oxidy lítio-titaničité (typ LTO) [17]. LIS majú veľký potenciál pri získavaní Li z roztokov. nevýhodou LIS je postupné okysľovanie roztoku, čím sa znižuje efektivita LIS, ktorá klesá spolu s klesajúcim pH. Z tohto dôvodu je možné tvrdiť, že LIS sú vhodné na získavanie Li z primárnych surovín (soľanky, morská voda) [17][18][19]. Progresívnou metódou využitia LIS, ale môže byť výroba iónovo selektívnych membrán, čím by bolo možné spracovať aj kyslé roztoky aj o vyššej koncentrácii Li^+ [20][21].

Ďalšou perspektívnou metódou je kvapalinová extrakcia (SX) má široké spektrum využitia. Tabuľka 2 zobrazuje prehľad činidiel a podmienok, využívaných pri získavaní kovov z výluhov z LIA prostredníctvom SX. Z prehľadu je možné usúdiť že selektívne získavanie Li prostredníctvom SX z kyslých výluhov v H_2SO_4 , nie je možné. Preto je potrebná rafinácia roztoku a následné získavanie Li. Ako najvšestrannejší extraktant sa javí Cyanex 272, ktorý je možné využiť na selektívne získanie Al a Co pri rôznych hodnotách pH. Rovnako je možné využiť D2EHPA na získavanie Mn a PC-88A pre získ Cu a Ni v závislosti od typu elektródového materiálu.

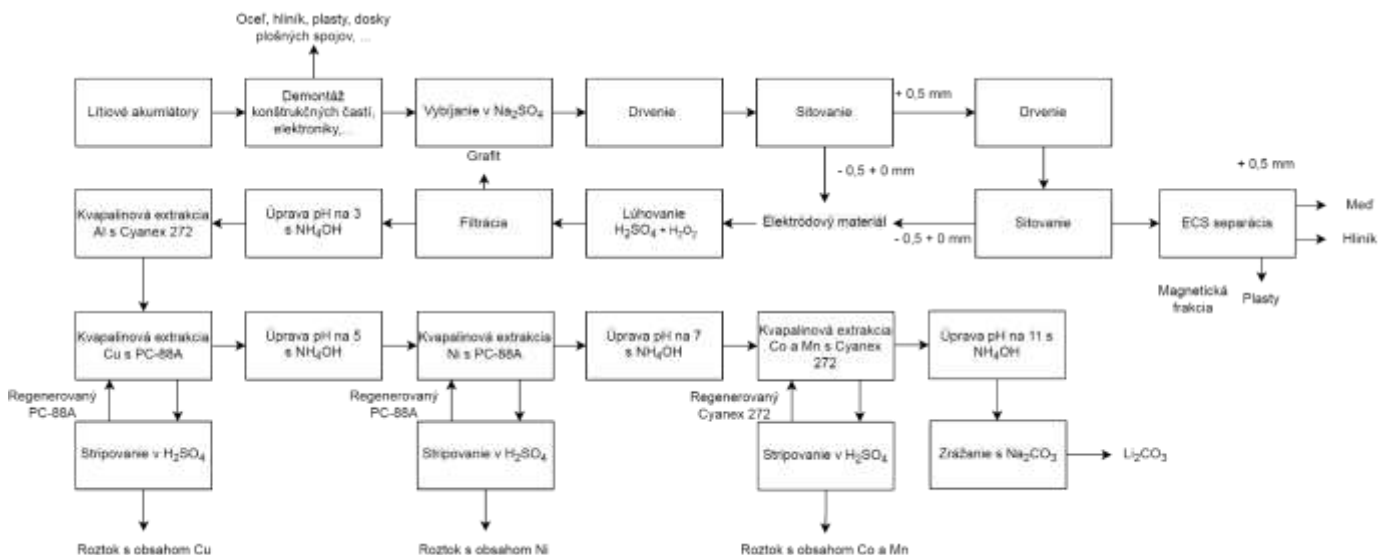
Priemyselne sa najviac využíva Li_2CO_3 , ktorý sa priemyselne získava precipitáciou s Na_2CO_3 . Z hľadiska precipitácie Li_2CO_3 , zo síranových roztokov je účinnosť a čistota výsledného produktu v rozmedzí 70 – 90 % a 90 – 99,5 %. Z hľadiska zlepšenia efektivity zrážania je preto potrebné uvažovať nad využitím plynného CO_2 , či zrážaním za použitia ultrazvuku, čím sa je možné zvýšiť ako výťažnosť, tak čistotu výsledného produktu [22] [23].

Tab. 2 Prehľad kvapalinovej extrakcie

Lúhovacie činidlo	Extraktant	pH	Záujmový kov	Doba [min]	T [°C]	O:A	Efektivita SX	Zdroj
H_2SO_4	Saponifikovaný CYANEX 272	5,5 - 6	Co	30	25	2:1	95 – 98 %	[24]
H_2SO_4	CYANEX 272 + petrolej	7	Co, Mn	10	25	2:1	90 % Co, 100% Mn, 5 % Li	[25]
HCl	D2EHPA	1,5	Li	120	32	1:1	75 %	[26]
H_2SO_4	CYANEX 272 + Exxol D80	3	Al	10	40	1:1	99,5 %	[27]
H_2SO_4	10 % LIX84-IC (PC-88A) + Petrolej	3	Cu	10	25	1:1	99,5 %	[28]
H_2SO_4	11 % LIX84-IC (PC-88A) + Petrolej	4,6	Ni	10	25	1:1	99,1 %	[28]
H_2SO_4	10 % D2EHPA	3	Mn	10	25	1:1	98,9 %	[28]
H_2SO_4	Acorga M5640 + 5% TBP	3,75	Fe, Cu, Al	10	40	2:1	95 % Fe, 77 % Cu, 94 % Al	[29]
H_2SO_4	15 % Cyanex 272 + Shellsol D70	5,5 – 6	Co	10	22	2:1	90 %	[30]

NÁVRH SPRACOVANIA POUŽITÝCH LÍTIOVÝCH AKUMULÁTOROV

Na základe literárneho prehľadu sa vypracovala schéma spracovania LIA, ktorá je zobrazená na obrázku 2. Prvým krokom je demontáž konštrukčných častí, chladiacich obvodov, elektroniky a obalov, ktoré sú triedené podľa materiálov. Následne sa uskutočňuje elektrochemické vybíjanie článkov za účelom uľahčenia následného fyzikálno-mechanického spracovania. Vybíjanie sa uskutočňuje v roztoku Na_2SO_4 . Aj keď viacerí autori tvrdia, že NaCl je pri vybíjaní efektívnejšie, pri elektrochemickej reakcii môže dochádzať k produkcii plynného chlóru, čím by sa zvýšili nároky na bezpečnostné opatrenia a zariadenia v prevádzke. Ďalším krokom je rozmerová úprava a sitovanie. Podsitná frakcia rozmeru $-0,5 + 0 \text{ mm}$ obsahujúca prevažne aktívnu hmotu. Nadsitná frakcia postupuje na Eddy-current separátor s cieľom oddeliť Cu, Al magnetickú frakciu a separátory. Následne sa aktívna hmota lúhuje v kyseline sírovej s prídavkom peroxidu vodíka a filtruje, čím sa oddelí nereaktívny uhlík vo forme grafitu. V prípade vysokých koncentrácií Al a Cu sa výluh sa rafinuje úpravou pH na 3, s použitím NH_4OH , aby sa zabránilo znečisteniu roztoku K alebo Na. Následne sa na odstránenie Al využije Cyanex 272 a na odstránenie Cu PC-88A. Ďalším krokom rafinácie je úprava pH na 5 a odstránenie Ni použitím PC-88A. Co a Mn sa z roztoku odstránia SX s Cyanex 272 pri pH 7. Extrakčné činidlá je možné znova využiť po regenerácii v H_2SO_4 , čím vzniknú roztoky, ktoré je možné následne spracovať s cieľom zisku čistých kovov. Co a Mn sa po stripovaní v H_2SO_4 oddelia zrážaním štavelanu cobaltitého, ktorý je možné využiť pri výrobe aktívnej hmoty. Posledným krokom je úprava pH na 11 a následné zrážanie Li využitím Na_2CO_3 , čím vzniká Li_2CO_3 ako predajný produkt.



Obr. 1 Schéma spracovania LIA

ZÁVER

Z hľadiska lúhovania sa ako najperspektívnejšie činidlá javia kyselina sírová a peroxid vodíka. Pre rafináciu roztoku, sa zvolilo zrážanie a kvapalinová extrakcia. Využitie NH_4OH , ako činidla na úpravu pH a zrážanie nečistôt, je vhodné hlavne z hľadiska, že sa do roztoku nevnesú nečistoty vo forme alkalických kovov ako Na či K. Pri zrážaní nečistôt (Al, Cu,...) je však predpokladaná vysoká strata Li, preto je potrebné skúmať iné možnosti rafinácie roztoku napr. prostredníctvom kvapalinovej extrakcie. Za najvhodnejšie SX činidlo na získavanie Al (pH = 3), Co a Mn (pH = 5,5 – 7) je možné považovať Cyanex 272. Využitím PC-88A je možné z roztoku selektívne získať Cu (pH = 3) a Ni (pH = 4,6). Navrhovaný proces je navrhnutý tak, aby bolo možné spracovať výluhy rôznych druhov lítiových článkov, bez ohľadu na využívaný katódový materiál (NMC, NCA, LFP, LCO, LNO), keďže v súčasnosti je venovaná pozornosť výluhom jedného druhu katódových materiálov.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0556/20 a za jeho finančnej podpory.

Príspevok vznikol v rámci riešenia projektu Univerzitná a priemyselná výskumno-edukačná platforma recyklujúcej spoločnosti – UNIVNET, č. 0201/0004/20 a jeho finančnej podpory.

LITERATÚRA

- [1] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries: Lithium [online]. 2020. 2020 [cit. 2021-10-21]. Dostupné z: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-lithium.pdf>
- [2] Liu Ch. et al. Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review. Journal of Cleaner Production [online]. 2019, (228), 801-8013 [cit. 2021-10-21]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652619314015#fig1>
- [3] Lithium mining. Lithium mine [online]. [cit. 2021-10-21]. Dostupné z: <http://www.lithiummine.com/lithium-mining>
- [4] Chen J.M. The study of carbon half-cell voltage in lithium-ion secondary batteries. Journal of Power Sources [online]. 68(2), 242-244 [cit. 2021-10-21]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775397026505>
- [5] Shin S.M. Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes. Hydrometallurgy [online]. 79(3-4), 172-181 [cit. 2021-10-21]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775397026505>
- [6] Sandhya C.P., John B. & Gouri C. Lithium titanate as anode material for lithium-ion cells: a review. Ionics, 2014, 20, 601–620
- [7] Takami N. et al. High-energy, fast-charging, long-life lithium-ion batteries using TiNb_2O_7 anodes for automotive applications [online]. august 2018. B.m.: Elsevier BV. Dostupné na: [doi:10.1016/j.jpowsour.2018.06.059](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.06.059)
- [8] Sonoc A., Jeswiet J., Vi Kie Soo. Opportunities to Improve Recycling of Automotive Lithium Ion Batteries, Procedia CIRP, 2015, Vol. 29, p. 752-757
- [9] Lu M et al. (2013). The Re-Synthesis of LiCoO_2 from Spent Lithium Ion Batteries Separated by Vacuum-Assisted Heat-Treating Method. International Journal of Electrochemical Science, 2013, Vol. 8, p. 8201-8209
- [10] Ojanen S. et al. 2018. Challenging the concept of electrochemical discharge using salt solutions for lithium-ion batteries recycling [online]. jún 2018. B.m.: Elsevier BV. Dostupné na: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.045>
- [11] Xiao J. et al. 2017. Recycling metals from lithium ion battery by mechanical separation and vacuum metallurgy [online]. september 2017. B.m.: Elsevier BV. Dostupné na: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.024>
- [12] Saeki Sh et al. 2004. Co-grinding LiCoO_2 with PVC and water leaching of metal chlorides formed in ground product [online]. december 2004. B.m.: Elsevier BV. Dostupné na: <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2004.08.002>
- [13] Oráč D., Havlík T. Hydrometalurgické procesy - Návod na cvičenia. Košice: Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, 2012. ISBN 978-80-8173-008-4
- [14] Zhou Er-bo, et. al. The Recycling Technologies for Spent Lithium Ion Battery. Selected Proceedings of the Fifth International Conference on Waste Management and Technology [online]. 2010, 358-363 [cit. 2019-12-15]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/274314203_The_Recycling_Technologies_for_Spent_Lithium_Ion_Battery
- [15] Chernyaev A., Wilson B.P. & Lundström M. Study on valuable metal incorporation in the Fe–Al precipitate during neutralization of LIB leach solution. Sci Rep. 2021, Vol. 11, p. 23283
- [16] Joulié M., Laucournet R., Billy E. Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries. Journal of Power Sources, 2014, Vol. 247, p. 551-555
- [17] Xu X. et al. 2016. Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves [online]. december 2016. B.m.: Elsevier BV. Dostupné na: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.09.004>

- [18] Hong H.J. et al. 2013. Granulation of $\text{Li}_1.33\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ (LMO) through the use of cross-linked chitosan for the effective recovery of Li^+ from seawater [online]. december 2013. B.m.: Elsevier BV. Dostupné na: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.060>
- [19] Wang L., Meng Ch.G., Ma W. 2009. Study on Li^+ uptake by lithium ion-sieve via the pH technique [online]. február 2009. B.m.: Elsevier BV. Dostupné na: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.09.050>
- [20] Zhu G., Wang P., Qi P., Gao C. 2014. Adsorption and desorption properties of Li^+ on PVC-H1.6Mn1.6O_4 lithium ion-sieve membrane [online]. január 2014. B.m.: Elsevier BV. Dostupné na: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.068>
- [21] Kislik V. 2011. Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches Vladimir S. Kislik Casali Institute of Applied Chemistry The Hebrew University of Jerusalem Campus Givat Ram, Jerusalem 91904, Israel. ISBN: 978-0-444-53778-2.
- [22] Chunlong Zh. et al. Lithium carbonate recovery from lithium-containing solution by ultrasound assisted precipitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, Vol. 52, p. 484-492
- [23] Fei M. et al. Review of Lithium Production and Recovery from Minerals, Brines, and Lithium-Ion Batteries, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2021, Vol. 42, No 2, p. 123-141
- [24] Kang J et al. 2010. Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272 [online]. január 2010. B.m.: Elsevier BV. Dostupné na: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.10.010>
- [25] Takáčová Z., Havlík T., Marcišová S. Solvent extraction of cobalt from leach liquor after leaching of the active mass of spent lithium accumulators [online]. [cit. 2021-10-25]. Dostupné z: <https://www.censo.fmmr.tuke.sk/content/clanky/201318.pdf>
- [26] Waengwan P., Eksangsri T. 2020. Recovery of Lithium from Simulated Secondary Resources (LiCO_3) through Solvent Extraction [online]. 2. september 2020. B.m.: MDPI AG. Dostupné na: <https://doi.org/10.3390/su12177179>
- [27] Tsakiridis P.E. a Agatzini-Leonardou S. 2005. Solvent extraction of aluminium in the presence of cobalt, nickel and magnesium from sulphate solutions by Cyanex 272 [online]. november 2005. B.m.: Elsevier BV. Dostupné na: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.07.002>
- [28] Choubey P.K. et al. 2021. Selective extraction and separation of Li, Co and Mn from leach liquor of discarded lithium ion batteries (LIBs) [online]. február 2021. B.m.: Elsevier BV. Dostupné na: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.10.002>
- [29] Nguyen T., Lee M. 2018. A Review on the Separation of Lithium Ion from Leach Liquors of Primary and Secondary Resources by Solvent Extraction with Commercial Extractants [online]. 12. máj 2018. B.m.: MDPI AG. Dostupné na: <https://doi.org/10.3390/pr6050055>
- [30] Pranolo Y., Zhang W., Cheng C.Y. 2010. Recovery of metals from spent lithium-ion battery leach solutions with a mixed solvent extractant system [online]. apríl 2010. B.m.: Elsevier BV. Dostupné na: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.01.007>

PRÍPRAVA A STANOVENIE VLASTNOSTÍ TERMoeLEKTRICKÝCH MATERIÁLOV

MIHOK FRANTIŠEK

Fakulta materiálov metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach; Ústav materiálového výskumu SAV

ABSTRAKT

Termoelektrické generátory predstavujú unikátnu možnosť ako zlepšiť energetický manažment. Moduly sú vyrobené zo špecializovaných materiálov z termoelektrickými vlastnosťami a predstavujú cenovo dostupné, jednoduché, ľahké na údržbu a reverzibilné riešenie ako narábať s energiou prebytkového tepla. Moduly pozostávajú z mnohých párov N a P polovodičov zapojených v sérii. Zariadenia sú veľmi flexibilné v ich použití ako ohrievacie, chladiace alebo elektrinu generujúce zariadenia na základe Peltierovho a Seebeckovho efektu. Hlavnou nevýhodou termoelektrických modulov je ich nízka efektívnosť. Avšak, nové materiály s výrazne zlepšenou účinnosťou zmeny tepelnej energie na elektrickú vzbudili nový vedecký a komerčný záujem o tieto materiály. Cieľom tohto príspevku je pripraviť nový spoľahlivý postup ako merať termoelektrické parametre, najmä Seebeckov koeficient a elektrickú vodivosť. Komerčné riešenia vyžadujú nemalé investície. Naše riešenie je vďaka 3D tlačí cenovo dostupné a reprodukovateľné. Zároveň naša metóda využíva veľké množstvo referenčných materiálov pre zabezpečenie presnosti v širokých meraných rozsahoch. Materiály, na báze SnSe zliatiny, opísané v tomto príspevku predstavujú ideálny materiál pre prípravu termoelektrických modulov. Pomocou malého množstva prímies vieme získať polovodič typu P aj N. Vďaka tomu majú oba materiály veľmi podobné mechanické, fyzikálne a chemické vlastnosti. Účinnosť týchto materiálov je taktiež adekvátne na pomery termoelektrických materiálov

ÚVOD

S rastúcou populáciou postupne narastajú aj jej energetické nároky. Zároveň spotreba energie modernej spoločnosti rastie. Obnoviteľné zdroje energie a efektívny energetický manažment sú nevyhnutné pre dosiahnutie energetických nárokov bez ďalšieho ničenia životného prostredia našej planéty. Termoelektrické materiály predstavujú významný článok pre spracovanie prebytkovej tepelnej energie pri výrobných, transportných ale aj iných procesoch. Termoelektrické generátory vyrobené z týchto materiálov môžu byť montované takmer kdekoľvek kde vzniká teplotný gradient. Avšak účinnosť termoelektrických generátorov sa v dnešnej dobe pohybuje okolo 5 – 20 %. Zároveň zariadenia s vysokou účinnosťou často využívajú drahé, málo dostupné a toxické kovy. Preto je potrebné aby sa materiálový výskum v tejto oblasti aj naďalej vyvíjal a hľadali sa nové účinnejšie a cenovo dostupnejšie materiály. Materiály s možnosťou uplatnenia v širších spektrách teplotných gradientov zároveň umožnia efektívnejšie fungovanie nových procesov. Vzniknuté termoelektrické zariadenia sú veľmi jednoduché na prevádzku a údržbu.

Termoelektrický efekt ako prvý opísal Thomas Johann Seebeck v 19. storočí. Seebeckov koeficient alebo termovýkon opisuje vzťah medzi teplotným gradientom a vzniknutým potenciálom.

$$V = \alpha(T_h - T_c) \quad (1)$$

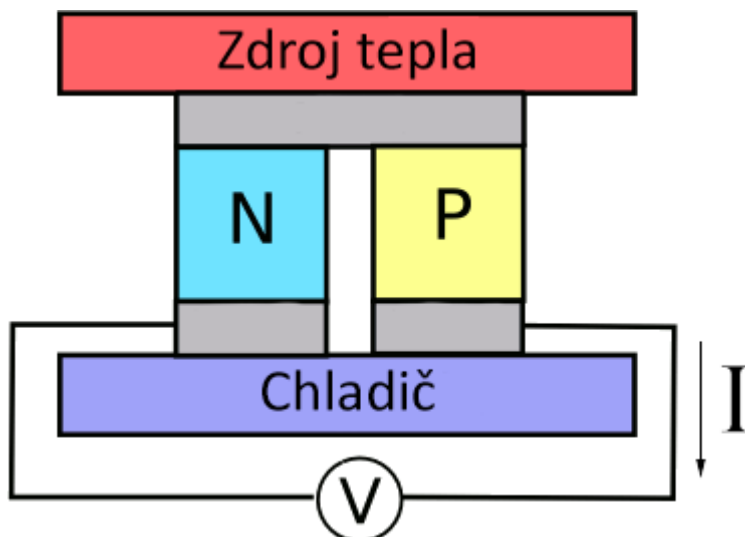
Kde V predstavuje potenciálový rozdiel, α Seebeckov koeficient a T_h T_c teploty na horúcom a studenom konci. O pár rokov neskôr J.C.A. Peltier pozoroval, že pri prechode prúdu systémom pozostávajúcim z 2 rozdielnych kovov dochádzalo k ohrievaniu jednej a ochladzovaniu druhej strany. Vzťah medzi oboma pozorovaniami

bol neskôr vysvetlený a komplexne opísaný lordom Kelvinom. Aktuálne dostupné termomateriály dosahujú len nízke hodnoty účinnosti konverzie: 5-20% (solárne články ~40%). Účinnosť termoelektrických materiálov vieme definovať s použitím bezrozmernej veličiny ZT podľa vzťahu:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T \quad (2)$$

Kde α predstavuje Seebeckov koeficient, σ je elektrická vodivosť, T je absolútna teplota a κ je tepelná vodivosť. Z tejto rovnice vyplýva, že ideálny termoelektrický materiál má vysoké hodnoty Seebeckovho koeficientu a elektrickej vodivosti a nízke hodnoty tepelnej vodivosti. Typicky tieto podmienky najlepšie spĺňajú polovodiče.

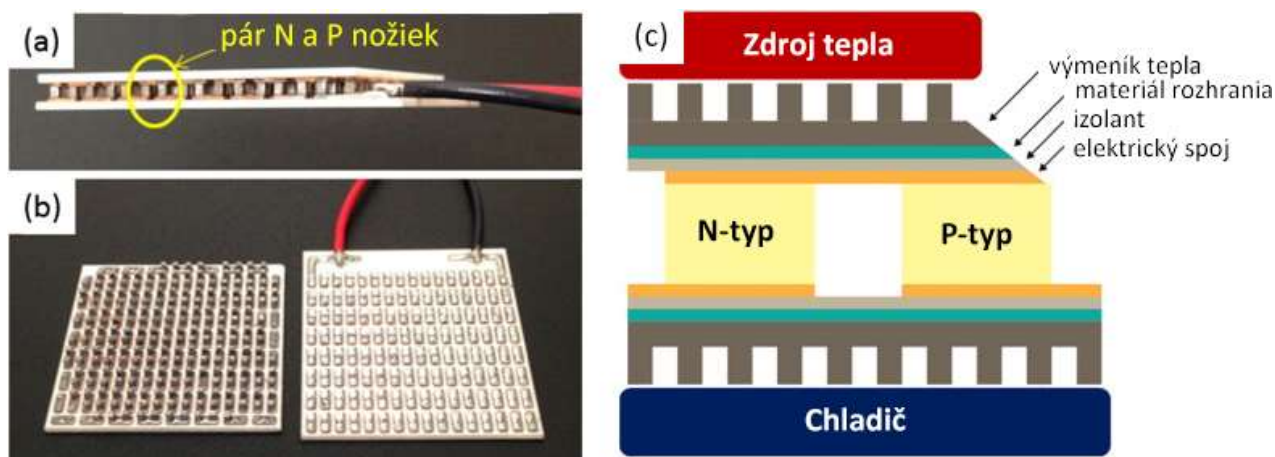
Bežné termoelektrické zariadenie pozostáva z dvoch polovodičov. Jeden polovodič typu N a jeden typu P. Tieto polovodiče sú prepojené v sérii (Obrázok 1). Po vložení teplotného gradientu na zariadenie dochádza k pohybu elektrónov medzi polovodičmi a tým k vzniku prúdu.



Obr. 1 Schéma fungovania termočlánku

Typický potenciálový rozdiel vznikajúci na jednom N-P je na úrovni mV až μ V. V komerčných termočlánoch sú preto zapojené desiatky až stovky párov aby bolo možné získať bežný pracovný potenciál 3,33; 5; 12 V (Obr. 2).

Termoelektrické materiály sa už dlhé roky využívajú v RTG (rádioaktívny termoelektrický generátor), ktorými sú poháňané mnohé vesmírne sondy. Na toto využitie ich predurčuje ich jednoduchosť a možnosť bezúdržbového chodu. Automobilky experimentujú s prídavkom termoelektrických generátorov na výfukové systémy automobilov. Malé množstvá elektrickej energie je možné generovať aj z teplotného gradientu medzi ľudským telom a okolím čo je postačujúce na poháňanie jednoduchých senzorických zariadení alebo napr. hodín. Ako zdroj tepla je možné využiť aj solárnu energiu ako ekologický spôsob generovania elektrickej energie. Okrem teplotných a elektrických konverzií je možné termoelektriká využiť aj na presné meranie teploty [1].



Obr. 2 Schéma komerčne dostupného termočlánku; a) znázornenie páru N, P nožík; b) rozobratý termočlánok; c) schéma komerčného termočlánku [2]

PODMIENKY EXPERIMENTU

Ako vyplýva z rovnice 2 Seebeckov koeficient a elektrická vodivosť predstavujú potrebné parametre na kvalitatívne vyhodnotenie termoelektrického materiálu. Pri meraniach Seebeckovho koeficientu je potrebné mať materiál zapojený do elektrického okruhu na dvoch miestach. V prípade elektrickej vodivosti je kvôli presnosti potrebné zapojenie na štyroch miestach. V prípade použitia materiálov vo forme tyčinky to nepredstavuje problém. Mnohé termoelektrické materiály je ale potrebné pripravovať rôznymi lisovacími spôsobmi kedy vznikajú diskové materiály. Tieto disky je možné rezať do formy tyčínok ale tento proces je zdĺhavý a často nevhodný kvôli krehkosti mnohých termoelektrických materiálov. Termoelektrické materiály sa ešte zvyknú pripravovať vo forme tenkých filmov. Tieto materiály avšak vyžadujú špeciálne metódy s veľmi presnou reguláciou teploty ako napr. TPS „hot disk Transient Plane Source“. Táto metóda je bežne dostupná iba v komerčných zariadeniach a nie je jednoducho napodobiteľná. J. de Boor a kolektív navrhli systém na meranie elektrickej vodivosti v ktorom je možné použiť aj diskové vzorky. Avšak na zistenie skutočnej vodivosti materiálu ρ z nameranej vodivosti R je potrebné brať do úvahy GCF (geometrický korekčný faktor):

$$\rho = R \cdot GCF \quad (3)$$

V prípade použitia tyčínok alebo drôtov je tento GCF vyjadrený ako:

$$GCF_{tyč} = \frac{A}{s} \quad (4)$$

Kde A predstavuje plochu prierezu tyče a s vzdialenosť bodov na ktorých je meranie potenciál. S použitím diskov je rovnica pre GCF zložitejšia:

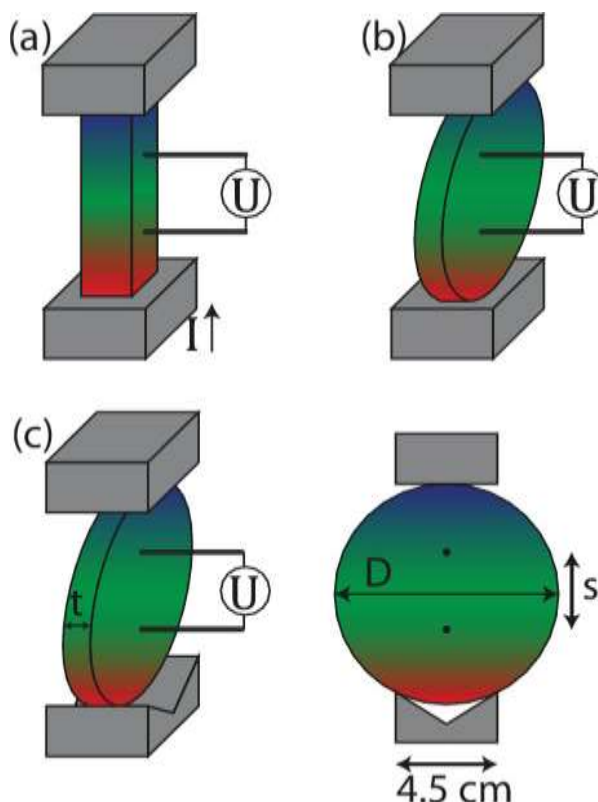
$$\frac{GCF}{t} = \frac{1 + A_1 \ln D + A_2 \ln s}{A_3 + A_4 \ln D + A_5 \ln s} \quad (5)$$

Kde t predstavuje hrúbku disku, D priemer disku a A_{1-5} parametre. Ako ideálne pre disky s priemerom 10 – 25,4 mm sa ukázali parametre:

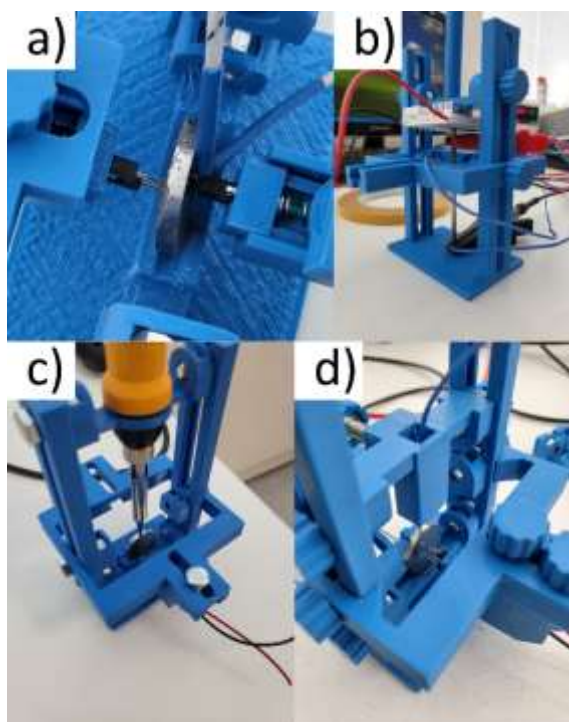
$A_1 = 0,7403$; $A_2 = 1,0390$; $A_3 = 1,1228$; $A_4 = -0,2955$; $A_5 = 0,1622$ [3].

Na základe systému navrhovaného J. de Boorom (Obrázok 3) sme pripravili našu verziu systému. Celý systém bol navrhnutý pomocou CAD programov. CAD modely boli vyhotovené na 3D tlačiarňi a na spájanie modulov boli použité bežné metrické skrutky. Celý systém bol navrhnutý tak aby mohol fungovať modulárne. Prvou výhodou tohto modulárneho prístupu je možnosť merať priamo na systéme aj Seebeckov koeficient a nie je len elektrická vodivosť. Na vzorku je možné napojiť rôzne meracie sondy v

hornej a dolnej polohe a na kruhových plochách z oboch strán. Vďaka modularite systému je možné na ohrev, ktorý je potrebný pri meraniach Seebeckovho koeficientu, využívať rôzne zdroje tepla ako spájkovací hrot, termoelektrický generátor, výkonové odpory a iné výhrevné telesá. Okrem diskových vzoriek dokáže systém pracovať aj s tyčinkovitými vzorkami, ktoré predstavujú druhy najtypickejší tvar termoelektrických materiálov. Na zmenu medzi meranými veličinami je potrebné na systéme vykonávať väčšie množstvo zmien keďže uchytenie vzorky je rozdielne. Systém umožňuje vykonávať presnejšie merania počas dlhšej doby a s väčšou možnosťou regulácie teploty. Celková modularita umožňuje jednoducho zakomponovať nové tvary meraných vzoriek a zároveň šetrí celkové množstvo potrebného materiálu. Hlavnou nevýhodou systému je výrobný materiál. Plastu typu PLA sa radikálne menia mechanické vlastnosti pri $\sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tým pádom nie je možné systém využívať na merania pri teplotách vyšších ako $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Obr.).



Obr. 3 Schéma systému na meranie elektrickej vodivosti podľa J. de Boora; a) meraná vzorka - tyčinka; b,c) meraná vzorka – disk [3]



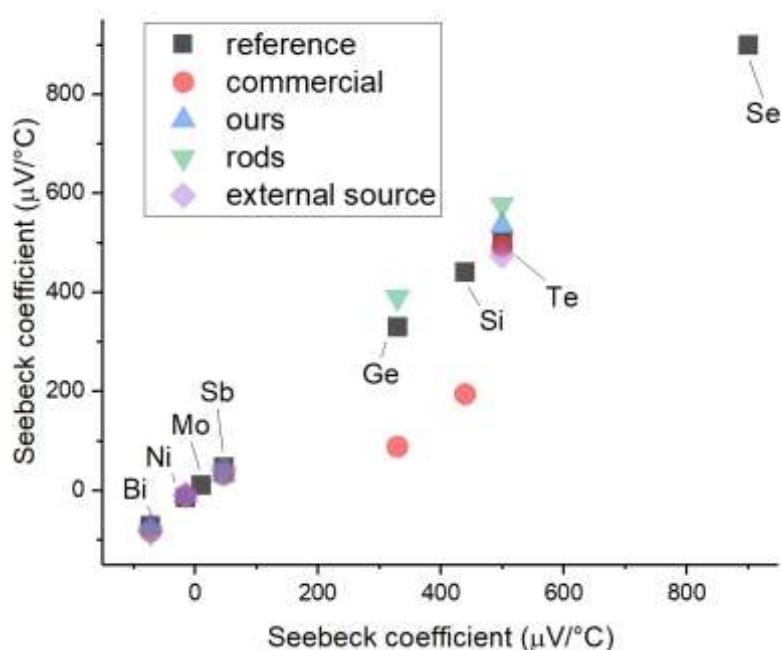
Obr. 4 3D vytlačený systém na meranie parametrov termoelektrických materiálov; a) mód merania Seebeckovho koeficientu; b) mód merania s tyčinkou; c) mód merania s použitím spájkovacieho hrotu; d) mód merania elektrickej vodivosti

Na základe poznatkov a skúseností získaných počas meraní na aparátúre sme pripravili jej novú vylepšenú verziu THEMA (THERmoElectric Measuring Apparatus). Táto verzia znížila celkovú modularitu systému na úkor stabilnejšieho uchytenia vzoriek a celkové zjednodušenia manipulácie a práce. V tejto verzii bolo taktiež priamo zakomponované, okrem ohrevu, aj chladenie. To sa ukázalo ako nevyhnuté pre stabilitu a opakovateľnosť meraní. Nová verzia umožňuje oveľa jednoduchšiu manipuláciu so vzorkami pričom zachováva možnosť merať vzorky rôznych tvarov. To je sprostredkované najmä novým typom držiaku vzoriek. Tento držiak zároveň slúži na zber dát o potenciály a teplote na vzorke (Obr. 5). Teplota je tradične meraná s použitím termočlánkov typu K. Použité, ale môžu byť aj iné typy termočlánkov, termistorov a termovízny spôsob rovnako ako v prípade pôvodnej aparátúry. Zber teplotných dát prebieha pomocou dataloggera (Pico Technology TC-08, UK). Údaje o potenciály sú zaznamenávané pomocou multimetra (Keithley 2100, USA). Na monitoring, spájanie a prvé vyhodnotenie zbieraných dát sme pripravili vlastný Python program.



Obr. 5 Aparatúra THEMA; držiaky vzoriek viditeľné vľavo

Kalibrácia celej aparatury prebiehala na materiáloch so známymi hodnotami Seebeckovho koeficientu. Pôvodne sme si tieto materiály pripravili sami avšak pri niektorých sme pozorovali vysoké odchýlky. Po zaobstaraní vysoko-čistých materiálov v diskovej podobe sme aparaturu kalibrovali znova s rovnakých výsledok. Na základe toho spochybňujeme tabuľkové hodnoty pre niektoré materiály, ktoré sa môžu vyskytovať vo viacerých podobách na základe spôsobu ich prípravy napr. kremík. Málo vodivé materiály sa ukázali ako problematické pre meranie Seebeckovho koeficientu, kvôli limitáciám multimetra. Niektoré málo vodivé materiály sme dokázali zmerať potom čo sme do systému priviedli napätie z externého zdroja. Selén a molybdén sa nám nepodarilo zmerať ani týmto spôsobom (Obr. 6). Pri meraní skúmaných materiálov je na dáta aplikovaná korekcia získaná na základe meraní referenčných materiálov. Táto lineárna korekcia v sebe zahŕňa špecifiká nášho spôsobu merania a našej aparatury (prechodové odpory aparatury, tepelné kapacity držiakov, odvod tepla cez sondy a iné).



Obr. 6 Porovnanie referenčných a hodnôt nameraných na aparatúre THEMA; vzorky v tvare diskov (commercial, ours), tyčiek (rods) a s použitím externého zdroja (external source)

Ako prvotné termoelektrické materiály na preskúmanie sme si vybrali zliatinu SnSe. Bolo zistené, že nízke množstvá dopantu Sb menia zliatinu na polovodič typu N z pôvodného P [4]. Na základe toho sme sa rozhodli tieto zliatiny pripraviť. Zliatiny sme pripravovali z čistých prvkov zmiešaním v požadovaných pomeroch a tavením pri 500 °C po dobu XXX hodín. Získané taveniny sme rozdrvili a pomocou SPS (Spark Plasma Sintering) sme vyrobili disky s priemerom 20 mm. Na týchto diskoch sme sa pokúsili zmerať Seebeckove koeficienty avšak sme získavali rádovo odlišné hodnoty, ale polarita materiálov bola rovnaká ako v prípade originálneho článku. To nás podnietilo k vytvoreniu si vlastného pokročilejšieho postupu na meranie termoelektrických vlastností. S použitím najnovšej verzie aparatury THEMA sme získali hodnoty Seebeckovho koeficientu v správnych rádoch, ale polarita na vzorkách typu N sa zmenila na P.

ZÁVER

Systémy opísané v tejto práci umožňujú efektívne, rýchlo a presne stanoviť hodnotu Seebeckovho koeficientu a elektrickej vodivosti. Oba systémy sú cenovo a materiálne dostupné vďaka 3D tlači. Obe aparatury umožňujú pracovať do teplôt ~100 °C a s použitím technických plastov je možné dosiahnuť teploty ~150 °C. Presnosť merania sme overili s použitím 8 referenčných materiálov pričom, kvôli technickým obmedzeniam sme dokázali spoľahlivo pracovať iba so 4-mi materiálmi. Pre iné aparatury opísané v literatúre je bežne využívaný na kalibráciu iba 1 materiál, najčastejšie Cu s veľmi nízkou hodnotou Seebeckovho koeficientu. Náš spôsob kalibrácie pokrýva široký rozsah Seebeckovho koeficientu v kladnej aj zápornej oblasti. Po navrhnutí vhodnej metodiky pre spoľahlivé meranie málo vodivých materiálov môžu byť vykonané zmeny aparatury na zakomponovanie týchto postupov. Aparatúru v iných ohľadoch považujeme za hotovú a spoľahlivú.

Vďaka možnosti merať vlastnosti termoelektrických materiálov sa môžeme opäť začať venovať príprave termoelektrických materiálov. Pripravené materiály na báze zliatiny SnSe dopovanej Sb sa podľa prvotných meraní tvárili ako ideálny materiál pre prípravu termoelektrických modulov. Po meraní na aparatury THEMA sa avšak ukázalo, že očakávané polovodiče typu N sa správali ako slabé polovodiče typu P. Plánuje sa tomuto typu zliatiny venovať aj naďalej keďže je zložená z cenovo dostupných prvkov s výraznými termoelektrickými vlastnosťami. Hlavným zámerom pre pridávanie dopantov je získanie stabilného polovodiča typu N a takisto zvyšovanie hodnôt Seebeckovho koeficientu a elektrickej vodivosti.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla s finančnou podporou VEGA 2/0039/22.

LITERATÚRA

- [1] Fejerčák M. Vývoj a výskum nových termoelektrických materiálov. Dizertačná práca, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, Košice, 2019
- [2] LeBlanc S. Thermoelectric generators: Linking material properties and systems engineering for waste heat recovery applications. *Sustain. Mater. Technol.*, Vol. 1–2, p. 26–35
- [3] de Boer J., Zabrocki K., Frohring J., and Müller E. Electrical conductivity measurements on disk-shaped samples. *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 85, No. 7, p. 075104
- [4] Yamamoto C. *et al.* Double Charge Polarity Switching in Sb-Doped SnSe with Switchable Substitution Sites. *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 31, No. 8, p. 2008092

VÝVOJ BIODEGRADOVATEĽNÝCH ZINKOVÝCH ZLIATIN PRE BIOMEDICÍNSKE APLIKÁCIE

MIŽENKOVÁ WANDA^{*,**}, SAKSL KAREL^{*}

^{*}Ústav materiálového výskumu, SAV v.v.i.

^{**}Strojnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

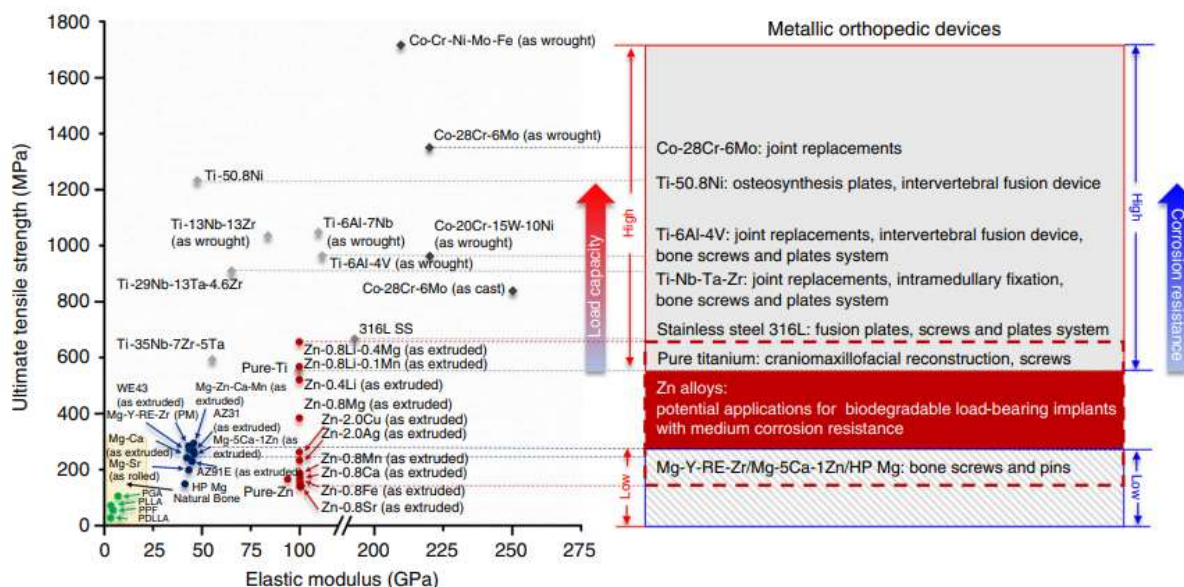
Zinok sa považuje za vhodný prvok na prípravu biologicky resorbovateľných materiálov, ktorý môže v ľudskom organizme postupne degradovať bez produkcie toxických zlúčenín a nežiaduceho plynného vodíka. Zn sa vyznačuje oveľa nižšou rýchlosťou korózie vo fyziologickom roztoku v porovnaní s horčíkom a jeho zliatinami. Preto sa v tejto práci venujeme výskumu zliatín Zn-0,4Mg-0,4Ca-xMn s 0, 0,2, 0,4, 0,6 0,8 a 1,1 hm. % Mn. Prvky Mg, Ca a Mn boli vybrané na zlepšenie mechanických vlastností a biokompatibility čistého Zn. Mikroštruktúra zliatin bola študovaná optickým svetelným mikroskopom a SEM vybaveným analyzátorom EDX. Mechanické vlastnosti boli študované meraním mikrotvrdosti pomocou Vickersovej metódy. Výsledky experimentálnej časti tejto práce poukazujú na trend zlepšovania sa mechanických vlastností zliatin so zvyšujúcim sa obsahom Mn. Okamžitá rovnomerná rýchlosť korózie týchto zliatin sa stanovila elektrochemicky, pričom všetky pripravené zliatiny mali 3 až 5 krát menšiu rýchlosť korózie v porovnaní s čistým zinkom.

ÚVOD

Materiály, ktoré boli navrhnuté priamo na náhradu ľudského tkaniva sa označujú ako biomateriály a ich využitie je smerované do oblasti medicínskych vied.

Konvenčné nedegradovateľné kovové materiály, ako korozivzdorná oceľ (SS), kobalt-chróm (Co-Cr) a titán (Ti) a jeho zliatiny, sa v súčasnosti využívajú v podobe permanentných implantátov tvrdých tkanív, ktorým poskytujú podporu alebo nahrádzajú ich funkciu. Tieto kovové materiály majú široké biomedicínske uplatnenie, zahŕňajúce fixácie zlomenín, náhrady kĺbov, kardiovaskulárne stenty a remodeláciu kostí. Obr.1 znázorňuje mechanické vlastnosti a klinické aplikácie v súčasnosti používaných materiálov pre ortopedické pomôcky. Zliatiny kobaltu chrómu, korozivzdorná oceľ 316 L (SS) a titán a jeho zliatiny sú hlavné nedegradovateľné materiály. Vďaka svojej vysokej pevnosti, vynikajúcej odolnosti voči korózii v prostredí ľudského tela a vynikajúcej biokompatibilite, sa uplatnili ako implantačné materiály pri náhrade tvrdých tkanív [1].

Tieto materiály však obsahujú rôzne legujúce prvky, ako hliník (Al), vanád (V), chróm (Cr) a nikel (Ni), ktoré nepriaznivo ovplyvňujú ich biokompatibilitu. Uvoľňovanie iónov týchto prvkov z kovových implantátov v dôsledku korózie alebo nadmerného opotrebovania, spúšťa zápalové procesy a potenciálne niekoľko komplexných alergických reakcií, spôsobujúcich deštrukciu hostiteľských tkanív s následným uvoľnením kovového implantátu [2]. Nezhoda medzi modulom pružnosti ľudskej kosti (3-30GPa) a týmito kovovými materiálmi (SS : 190 – 200 GPa , Co-Cr : 210 – 240 GPa, Ti: 90 – 110 GPa) vedie k javu označovanému, ako stress shielding (stress shielding zapríčiňuje zníženie hustoty kostí v dôsledku odstránenia prirodzeného napätia v kosti implantátom) okolitého kostného tkaniva, čo spôsobuje resorpciu kosti a postupné uvoľňovanie implantátu. To si často vyžaduje ďalšiu komplexnú reoperáciu, s odstránením a nahradením pôvodného implantátu [3].



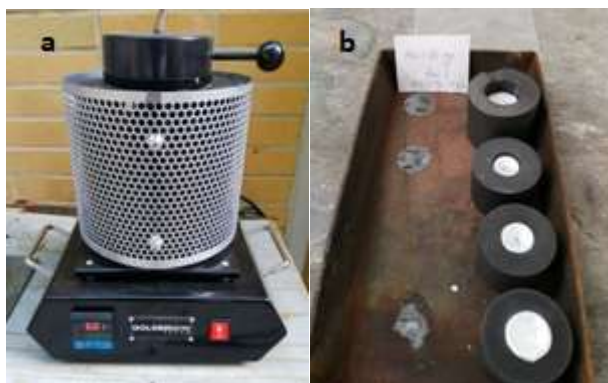
Obr. 1 Mechanické vlastnosti biodegradovateľných a nedegradovateľných biomateriálov pre ortopedické implantáty a ich klinické aplikácie [1]

S vývojom nových druhov materiálov pozostávajúcich výlučne z prvkov, ktoré sa v ľudskom tele vyskytujú (biodegradovateľných / bioresorbovateľných), problém reoperácie odpadá. Takýto materiál sa cieľovou rýchlosťou v tele pacienta rozkladá, poskytuje mechanickú oporu len na obdobie hojenia, po ktorom sa kompletne vstrebe v tele pacienta. Zinok a zliatiny na báze zinku sa len nedávno zaradili do zoznamu bioresorbovateľných kovových materiálov, ako sľubné alternatívy horčíka a železa. V našom výskume uvažujeme o vývoji zliatin kombinujúce prvky: zinok, horčík, vápnik s pridaním mikrolegúry mangánu. Všetky tieto prvky sú v ľudskom tele zastúpené. Denná dovolená dávka u dospelého človeka je 1000 mg Ca, 420 mg Mg, 10 mg Zn a 2.3 mg Mn [4]. Dominantný (matricový) prvok našich zliatin je zinok, ten má významnú funkciu v metabolizme kostí. Suplementácia zinkom stimuluje tvorbu osteobalstov kostného tkaniva a inhibuje diferenciáciu osteoklastov, čo má vplyv na zvýšenú pevnosť kostí. Najnovší výskum zároveň potvrdzuje, že bioresorbovateľné zinkové zliatiny vykazujú výrazne lepšie pevnostné a deformačné vlastnosti pri aplikáciách v ortopedických implantátoch, v porovnaní s bioresorbovateľnými polymérmi a horčíkovými zliatinami, ktorých pevnosť dosahuje maximálne 350 MPa [1]. Zn vykazuje nižšiu rýchlosť korózie ako Mg, pretože jeho elektródový potenciál je od -2,37 V do -0,76 V. Zliatiny na báze Mg pomerne rýchlo degradujú v tele, a to 2 – 3 mesiace po implantácii a ich degradácia je sprevádzaná evolúciou vodíka (H_2), na povrchu rozhrania okolitého tkaniva a implantátu. Avšak zliatiny na báze Zn vykazujú strednú rýchlosť degradácie a produkty degradácie sú plne bioresorbovateľné bez evolúcie nežiadúceho H_2 [5].

TECHNOLÓGIA PRÍPRAVY EXPERIMENTÁLNEHO MATERIÁLU

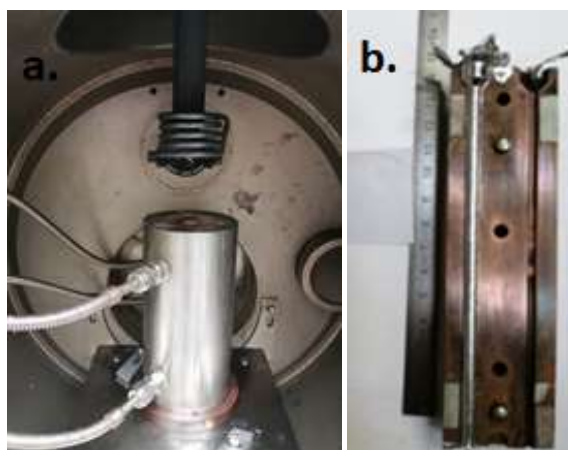
Boli pripravené a charakterizované úplne nové kovové zliatiny, pozostávajúce výlučne z bioresorbovateľných prvkov Zn, Ca, Mg teda prvkov, ktoré sa v ľudskom organizme nachádzajú, a voči ktorým má telo prirodzenú biokompatibilitu. Z dôvodu vylepšenia mechanických a chemických vlastností boli tieto zliatiny mikrolegované Mn. Pripravili sa tieto kompozície: Zn-0,4Mg-0,4Ca-xMn ($x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,1$ hm.%) prvky Mg, Ca, Mn stabilizujú tuhý roztok a zvyšujú húževnatosť a pevnosť zliatiny. Pri syntéze materiálu sa použili vysokočisté prvky: Zn (Heneken 99,995 %), Mg Alfa Aesar 99,98 %), Ca (Alfa Aesar 99,5 %), Mn (Alfa Aesar 99,3 %). Príprava predzliatin bola realizovaná gravitačným odlievaním, pričom bola použitá taviaca kelímková pec značky Schmelzofen Goldbrunn 1000. Tavenie prebiehalo v grafitových téglíkoch pri teplote 650 °C. Tavenina bola miešaná po dobu 10 minút, v prostredí inertnej atmosféry ochranného argónového plynu (Ar čistota = 99,999 %). Zliatina bola

odlievaná do grafitových foriem, pričom odliatky mali tvar valčeka s $\varnothing$ 20 mm a dĺžkou 50 mm, každý o hmotnosti približne 100 g.



Obr. 2 a. Taviaca pec – Schmelzofen Goldbrunn 1000, b. odliatok $\varnothing$ 20 mm a dĺžkou 50 mm vo vnútri grafitovej formy

Na dodatočné termomechanické spracovanie predzliatín metódou rýchleho ochladzovania, bolo využité zariadenie Melt spinner SC od firmy Edmund Buhler, ktoré ponúka nízkotlakové odlievanie taveniny do chladenej Cu formy. Princíp odlievania spočíva v indukčnom tavení vsádzky, ktorá sa umiestni do grafitovej skúmavky. Na prípravu vsádzky sa použili pripravené predzliatiny v tvare valčeka, sústružením opracované na potrebné rozmery. Tavenie prebiehalo v prostredí inertnej atmosféry ochranného Ar plynu (Ar čistota = 99,999 %). Vzorky boli roztavené pomocou vysokofrekvenčného indukčného ohrevu. Tavenina bola odlievaná pri teplote $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pri tomto procese bol nastavený rozdiel tlaku ochranného plynu v tavnej nádobke a v komore zariadenia na $\Delta P = 20\text{ kPa}$, aby sa zabezpečilo rovnomerné vystrieknutie taveniny do otvoru chladenej formy. Týmto procesom boli z každej zliatiny pripravené odliatky v tvare ingotov o priemere 3 mm a dĺžky 130 mm.



Obr. 3 a. Zariadenie - Melt spinner SC, verzia s možnosťou nízkotlakového odlievania taveniny do chladenej Cu formy, b. odliatok $\varnothing$ 3 mm a dĺžkou 130 mm vo vnútri medenej formy

CHARAKTERIZÁCIA PRIPRAVENÝCH ZLIATÍN

Analýza chemického zloženia zliatin sa vykonala pomocou SEM (skenovací elektrónový mikroskop) Tescan Vega 3 LMU vybaveným energiovo disperzným spektrometrom EDX. Plošná EDX analýza sa vykonala s urýchľovacím napätím 20 kV. Na pozorovanie mikroštruktúry pripravených predzliatín, ako aj vzoriek po rýchlom chladení sa použil svetelný mikroskop Olympus GX 71. Pri tejto analýze sa skúmali veľkosti a tvary zŕn. Povrchy metalografických výbrusov pred týmto pozorovaním boli z dôvodu zvýraznenia mikroštruktúr leptané pomocou leptadla Nital (Etanol 96 % a HNO_3 4 %). Na vzorkách boli vyhotovené snímky pri osvetlení v nepolarizovanom svetle, s využitím objektívu mikroskopu zabezpečujúci zväčšenie 1000x. Fázová analýza všetkých pripravených vzoriek sa realizovala

pomocou röntgenovej difrakcie na difraktometri Philips Xpert Pro. Vzorky boli napráškované a merané v rozmedzí 2 Theta 20-135° s krokom 0,03°. Výdrž na kroku 20 s. Pomocou metódy Rietveldového spresňovania XRD záznamov sa určili veľkosti mriežkových parametrov a a c . S ohľadom na budúce využitie zliatin v aplikáciách pre vnútrotelové bioresorbateľné implantáty sa pre analyzované stavy zliatin vykonali merania mikrotvrdości na mikrotvrdomeri Wilsom-Wolper Tukon 1102 s Vickersovým indentorom s použitím záťaže 0,1 kg – HV_{0,1}. Meranie okamžitej rýchlosti rovnomernej korózie sa vykonávalo pomocou potenciostatu firmy Metrohm Autolab. Meranie bolo realizované v objeme Hankovho roztoku 50 ml. Na meranie sa používala Ag/AgCl referenčná elektróda a platínová pracovná elektróda. Dáta sa zaznamenávali v softvéri Intello od firmy Metrohm. Rozsah potenciálov bol zvolený od -0,9 V do -2 V a skenovacia rýchlosť bola 5 mV/s. Z nameraných dát sme získali hodnoty korózneho potenciálu E a logaritmické hodnoty prúdovej hustoty $\log j$.

Zo vzťahu

$$v_{kor} = 3,27 \cdot 10^3 \frac{i_{kor} \cdot M_w}{\rho \cdot z} \quad (1)$$

sa stanovila rýchlosť rovnomernej korózie v (mm/rok).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

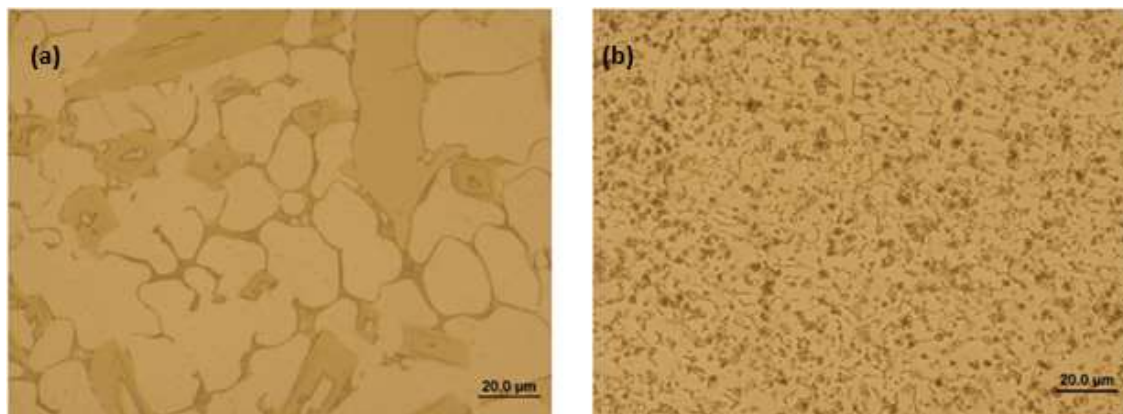
EDX analýza a mikroštruktúra

Reálne chemické prvkové zloženie vyrobených zliatin, bolo stanovené semikvantitatívnou EDX mikroanalýzou vykonanou z plochy 2,5 x 2,5 mm pri zväčšení mikroskopu 50x u predzliatin a z plochy 0,5 x 0,5 mm pri zväčšení 231x u odliatkov po rýchlom chladení. Použité urýchľovacie napätie bolo 20 kV. Skutočné chemické zloženie sa líši od požadovaného do 2 hm.% u predzliatin a o 0,1 hm.% u zliatin po rýchlom chladení. Pri procese opätovného roztavenia zliatiny a rýchlej solidifikácii, tak došlo k lepšej homogenizácii chemického zloženia zliatin.

Tab. 1 Reálne chemické prvkové zloženie vyrobených zliatin

Vzorka	EDX [hm%] Predzliatina	EDX [hm%] Po rýchlom chladení
Zn	Zn	Zn
Zn-0,4Mg-0,4Ca	Zn-0,24Mg-0,37Ca	Zn-0,37Mg0,4Ca
Zn-0,4Mg-0,4Ca-0,2Mn	Zn-0,53Mg-0,37Ca-0,2Mn	Zn-0,32Mg0,29Ca0,24Mn
Zn-0,4Mg-0,4Ca-0,4Mn	Zn-0,45Mg-0,42Ca-0,38Mn	Zn-0,35Mg0,41Ca-0,4Mn
Zn-0,4Mg-0,4Ca-0,6Mn	Zn-0,6Mg-0,48Ca-0,56Mn	Zn-0,42Mg-0,44Ca-0,6Mn
Zn-0,4Mg-0,4Ca-0,8Mn	Zn-0,55Mg-0,43Ca-0,85Mn	Zn-0,36Mg-0,43Ca-0,8Mn
Zn-0,4Mg-0,4Ca-1,1Mn	Zn-0,44Mg-0,38Ca-1,15Mn	Zn-0,30Mg-0,36Ca-1,1Mn

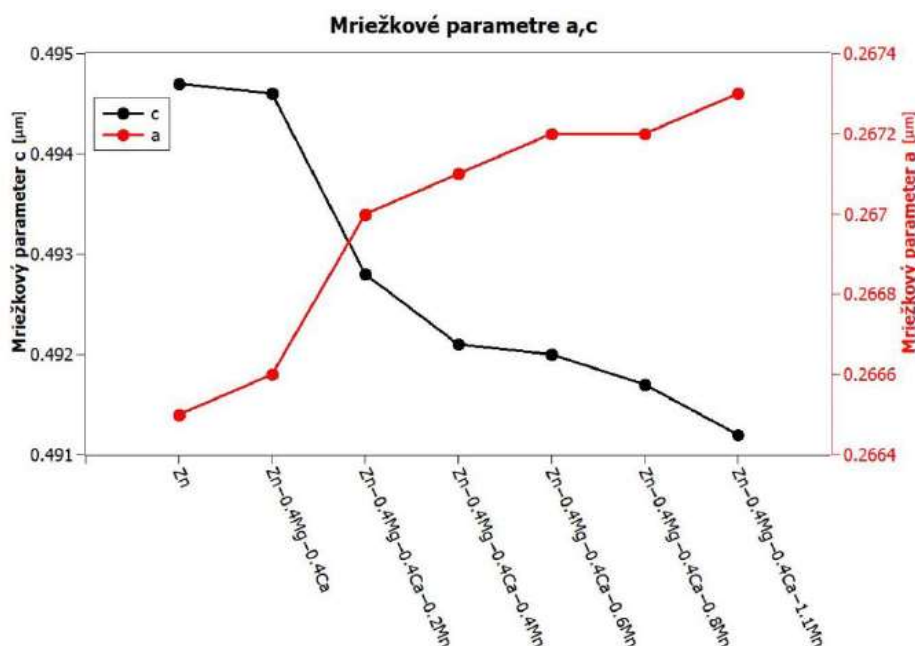
Po pozorovaní mikroštruktúry môžeme konštatovať, že došlo k výraznému zmenšeniu zŕn vplyvom rýchleho ochladzovania, za tvorby homogénneho presýteného tuhého roztoku. Mikroštruktúra predzliatín a vzoriek po rýchlom ochladzovaní je zobrazená na Obr. 4.



Obr. 4 Typická mikroštruktúra zliatín Zn-0,4Mg-0,4Ca-xMn: a) predzliatina, b) po rýchlom chladení

Röntgenová difrakcia –XRD

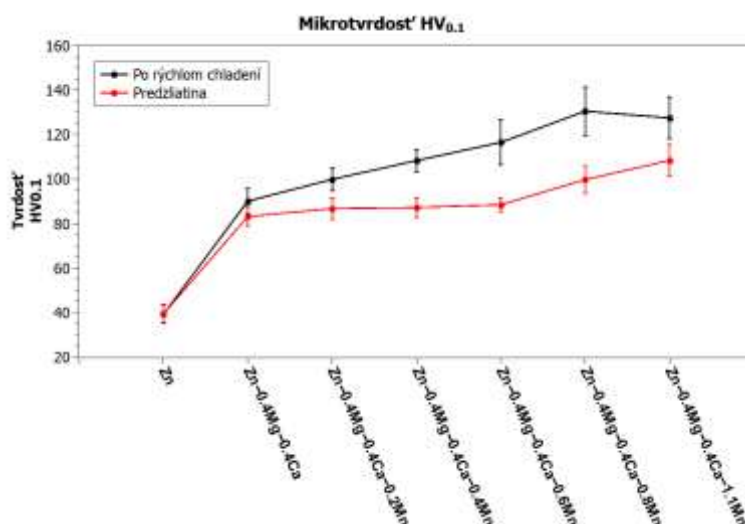
Z Obr. 5 je zrejmé, že vplyvom legovania dochádza k zmenšovaniu mriežkového parametra c , za súčasného zväčšovania parametra a . Príčinou je substitučné vytvrdzovanie Zn matrice, v ktorej sú atómy Zn nahrádzané za atómy Mn. Tieto zliatiny kryštalizujú v hexagonálnej mriežke s priestorovou grupou P63/mmc.



Obr. 5 Rozdiel mriežkových parametrov a , c u odliatkov po rýchlom chladení

Mikrotvrdosť $HV_{0.1}$

Ako už bolo uvedené, rýchlym ochladením taveniny došlo k výraznému zmenšeniu zrna, čo je sprevádzané vytvrdnutím zliatin Obr. 6. S narastajúcim podielom Mn dochádza k ďalšiemu dodatočnému substitučnému vytvrdzovaniu zliatin. Najvyššia hodnota mikrotvrdosti $130,6 \pm 6,0$ bola nameraná u zliatiny Zn-0,4Mg-0,4Ca-0,8Mn po rýchlom chladení. Prídavkom Mn sa mikrotvrdosť u predzliatín zvýšila v priemere o 30 %, u rýchlo chladených odliatkov o 40 %. Rýchle ochladzovanie oproti odlievaniu zvýšilo tvrdosť zliatin približne o 25 %.



Obr. 6 Graf zmeny mikrotvrdości predzliatín a odliatkov po rýchľom chladení

Okamžitá rýchlosť rovnomernej korózie

Z nameraných dát v Tab. 2 je zrejmé, že nastáva pozitívny posun korózneho potenciálu E so súčasným poklesom korózneho rýchlosti zliatin. Najnižšia rýchlosť korózie 0,117 mm/rok bola nameraná u vzorky Zn-0,4Mg-0,4Ca-0,6Mn. Všetky zliatiny majú ale 3 až 5 krát nižšiu okamžitú rýchlosť rovnomernej korózie v porovnaní s čistým zinkom, čo ich spolu s vylepšenými mechanickými vlastnosťami favorizuje ako materiály budúcich implantátov.

Tab. 2 Rýchlosť rovnomernej korózie odliatkov po rýchľom chladení

Vzorka	Korózný potenciál $E_{kor.}$ [V]	Korózný prúd $I_{kor.}$ [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Rýchlosť korózie v [mm/rok]
Po rýchľom chladení			
Zn	-0,998 $\pm$ 0,05	42,364	0,634
Zn-0,4Mg-0,4Ca	-0,967 $\pm$ 0,05	10,519	0,224
Zn-0,4Mg-0,4Ca-0,2Mn	-0,968 $\pm$ 0,05	8,974	0,213
Zn-0,4Mg-0,4Ca-0,4Mn	-0,983 $\pm$ 0,05	10,839	0,287
Zn-0,4Mg-0,4Ca-0,6Mn	-0,940 $\pm$ 0,05	4,055	0,117
Zn-0,4Mg-0,4Ca-0,8Mn	-0,947 $\pm$ 0,05	6,622	0,207
Zn-0,4Mg-0,4Ca-1,1Mn	-0,971 $\pm$ 0,05	4,677	0,164

ZÁVER

Zliatiny boli pripravené dvoma metódami, gravitačným odlieváním v ochrannnej atmosfére Ar plynu a metódou rýchleho ochladzovania taveniny. Rýchlym ochladzovaním taveniny došlo k vytvoreniu presýteného tuhého roztoku s výrazne zjemnenou mikroštruktúrou. Prvková EDX analýza potvrdila požadované prvkové zloženie. Meraním mikrotvrdości sa preukázalo, že procesom rýchleho ochladzovania taveniny došlo k zjemňovaniu zrna, ktorý má za následok nárast mikrotvrdości. Najvyššia hodnota mikrotvrdości 130,6 $\pm$ 6,0 bola nameraná u zliatiny Zn-0,4Mg-0,4Ca-0,8Mn po rýchľom chladení. Z meraní okamžitej rýchlosti korózie na odliatkoch po rýchľom chladení vyplýva, že najnižšiu rýchlosť korózie má vzorka Zn-0,4Mg-0,4Ca-0,6Mn a to 0,117 mm/rok. Jednoznačným prínosom tohto výskumu je návrh

materiálov, ktoré vyhovujú komplexu požiadaviek kladených na vnútrotelové implantáty, ktoré sú používané pri traumatických poškodeniach.

POĎAKOVANIE

Článok vznikol za podpory projektov: Vývoj nových bioresorbovateľných zliatin pre vnútrotelové implantáty APVV-20-0068, Vývoj nových biodegradovateľných kovových zliatin určených pre medicínske aplikácie VEGA2/0013/19. Vývoj nových biodegradovateľných kovových zliatin pre medicínske a protetické aplikácie APVV-17-0008.

LITERATÚRA

- [1] Yang H. et al. Alloying design of biodegradable zinc as promising bone implants for load-bearing applications. Nat. Commun., 2020, Vol. 11, No. 1, p. 1–16
- [2] Manam N. S. et al. Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. J. Alloys Compd., 2017, Vol. 701, p. 698–715
- [3] Biesiekierski A. et al. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys. Acta Biomater., 2012, Vol. 8, No. 5, p. 1661–1669
- [4] Food and Nutrition Board IoM: Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc, Washington, DC: National Academies Press, 2001, p. 442–501
- [5] Bowen P.K., Drelich J., Goldman J. Zinc exhibits ideal physiological corrosion behavior for bioabsorbable stents. Adv. Mater., 2013, Vol. 25, p. 2577–2582

OPTIMALIZÁCIA PARAMETROV POLOVODIČOVÝCH SÚČIASTOK VYROBENÝCH ZO ZnO PRODUKTU PO HYDROMETALURGICKEJ RECYKLÁCI

NAGY ŠIMON, LIPTAI PAVOL

Ústav recyklačných technológií, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie,
Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

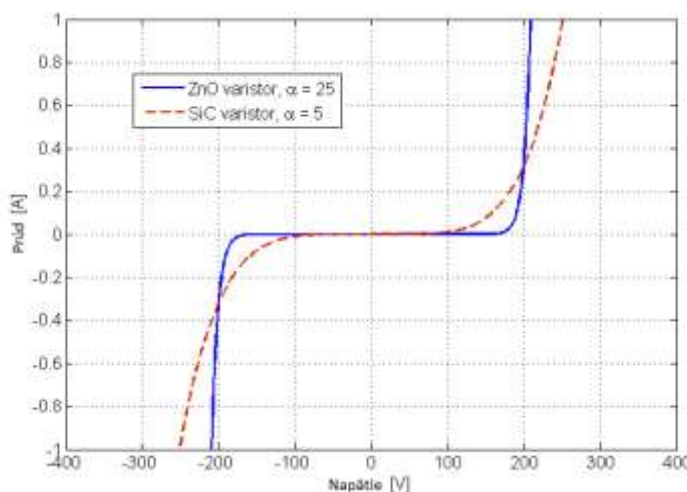
Príspevok popisuje využitie ZnO produktu z recyklácie úletu z elektrickej oblúkovej pece ako materiálu na výrobu polovodičových súčiastok. Experimentálna časť sa zaoberá výrobou varistorov a sledovanie vplyvu parametrov výroby na ich elektrické vlastnosti. Príspevok je zakončený zhodnotením výsledkov meraní. Najlepšie vlastnosti produktu sa v tejto experimentálnej výrobe dosiahli pri podmienkach teploty spekania 1200 °C, dobe spekania 30min, tlaku lisovania 7MP a zrnitosti vstupného materiálu < 500 µm. Po porovnaní vlastností vyrobených varistorov z 99,6 % ZnO a recyklovaného ZnO sa zistilo, že zostatkové nečistoty vo vstupnom materiáli po recyklácii môžu mať pozitívny vplyv na výsledné vlastnosti.

ÚVOD

Zinok (Zn) je štvrtým najčastejšie využívaným kovom po železe, hliníku a medi. Ročná produkcia zinku sa pohybuje okolo 14 miliónov ton. Odhaduje sa, že súčasné globálne zásoby primárneho Zn vydržia približne 20 rokov. Z tohto dôvodu je potrebné myslieť aj na využívanie Zn zo sekundárnych zdrojov. Takúto možnosť ponúka recyklácia odpadu obsahujúceho zinok ako napr. oceliarský úlet. Jedným z cieľov tohto príspevku je využiť ZnO produkt po hydrometalurgickom spracovaní úletu z elektrickej oblúkovej pece (EOP). ZnO produkt sa využije ako materiál na výrobu polovodičových súčiastok, konkrétne varistorov. Varistory na báze ZnO sa využívajú hlavne v prepäťových ochránach kvôli ich nelineárnym elektrickým vlastnostiam. Elektrické charakteristiky varistorov sú ovplyvnené rôznymi podmienkami pri vyhotovení. Práve vplyv podmienok a parametrov pri výrobe je hlavným predmetom skúmania v tomto príspevku [1].

ZNO VARISTORY

ZnO varistor je polykryštalická, keramická, polovodičová súčiastka. Je to vysoko neohmický rezistor, čiže inými slovami, je to súčiastka závislá od napätia, ako je znázornené na Obr. 1. ZnO varistor sa pri bežných podmienkach správa ako pasívna súčiastka, ktorá má pod priernym napätím veľmi vysoký merný elektrický odpor (viac ako $10^{10} \Omega \text{ cm}$) a pri zvýšenom napätí merný odpor začne klesať. Nad priernym napätím má odpor hodnotu (menej ako niekoľko $\Omega \text{ cm}$) [2, 3].



Obr. 1 V-A závislosť ZnO a SiC varistorov [1]

Ak sa v praxi použije vysoké prierné napätie, zaúčinkuje charakteristická nelineárna vlastnosť varistora a komponent sa náhle v nanosekundách stane vysoko vodivým. Táto rýchla zmena spôsobí, že namiesto toho, aby vysoké napätie poškodilo obvod, prúd vytvorený vysokým napätím sa zvedie a ochráni obvod. Taktiež vyžaduje veľmi malý pohotovostný prúd na rozdiel od SiC varistoru. Preto majú ZnO varistory obrovské využitie v odvetví elektrotechniky na ochranu elektrického vedenia alebo elektronických komponentov ako sú tranzistory a integrované obvody. ZnO je kvôli svojim vlastnostiam najrozšírenejším materiálom na výrobu varistorov, pričom zásoby Zn sú nízke a v relatívne blízkej dobe môže byť problematické pokryť dopyt po Zn na rozdiel od zásob Si, ktoré sú v podstate nevyčerpatelne. Kvôli týmto skutočnostiam sa príspevok ďalej venuje len ZnO varistorom a ich vlastnostiam [2, 3].

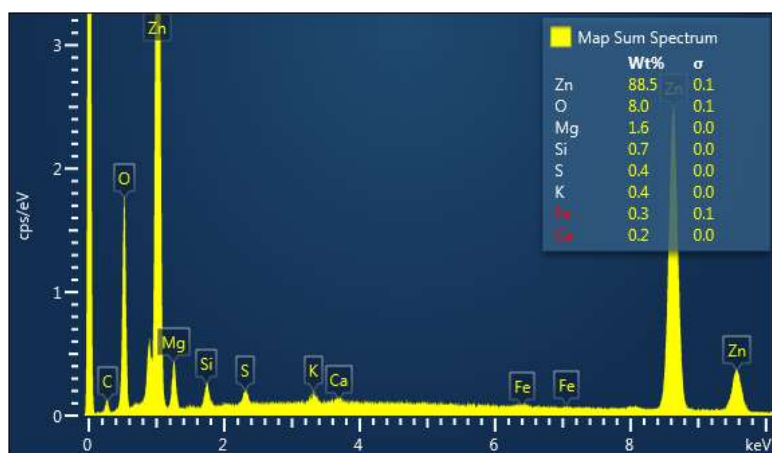
EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Vstupný materiál pre túto prácu je výsledkom recyklácie úletu z EOP, poloprevádzkovým procesom v rámci Ústavu recyklačných technológií (ÚRT), pričom vývoj a samotná recyklácia nie je v rézii tohto príspevku. Ide o proces, ktorý zahŕňa premývanie vo vode, lúhovanie v $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, niekoľko stupňovú tlakovú filtráciu, cementáciu Zn prachom a kalcináciu. Výstupom z tohto procesu je produkt ZnO vo forme prášku, ktorého vzorka je zobrazená na Obr. 2. Tento ZnO produkt zo spracovania od Vindt a kol. [4] je použitý ako vstupný materiál v experimentálnej časti tejto práce.



Obr. 2 ZnO produkt po hydrometalurgickej recyklácii

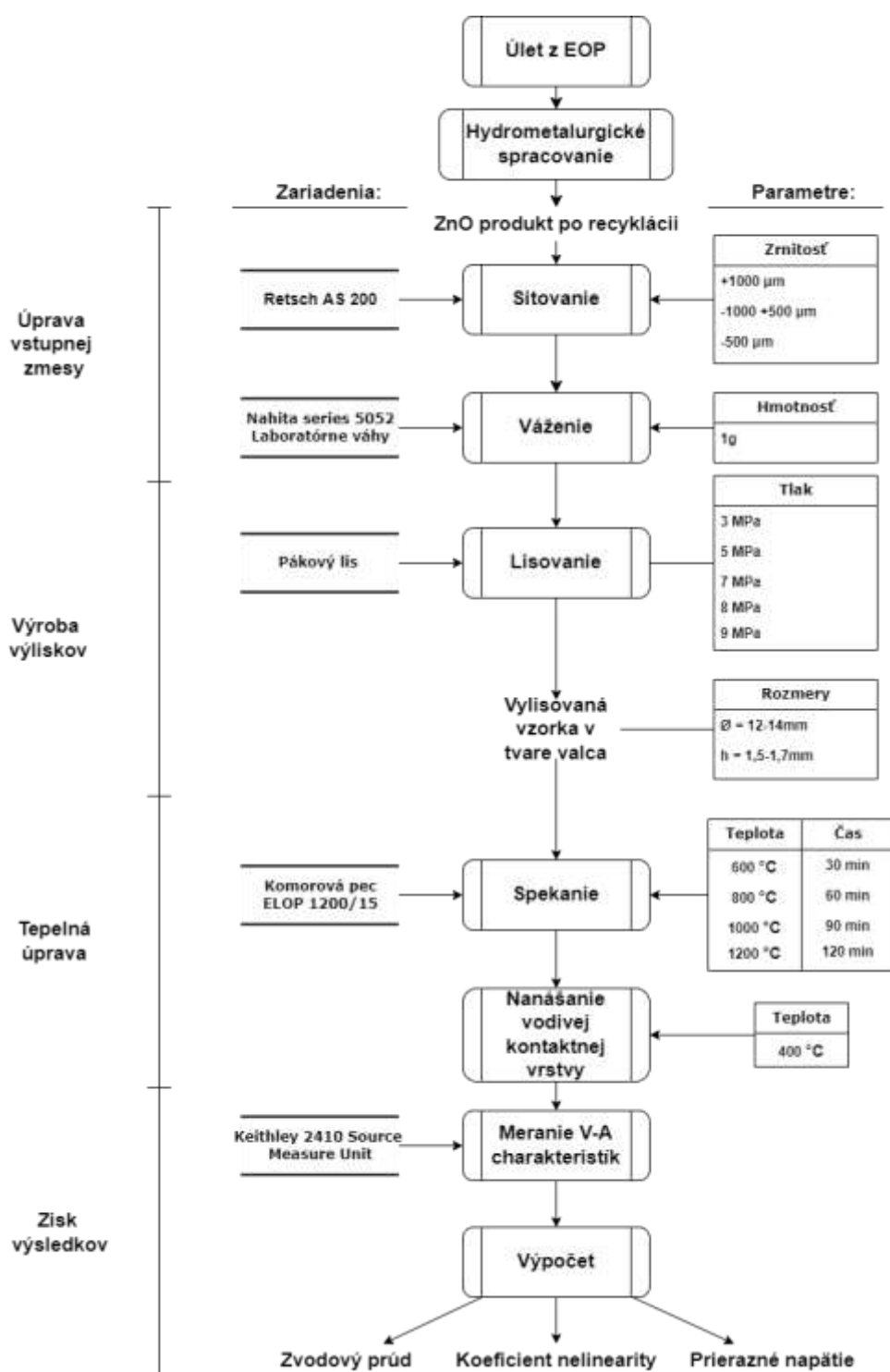
Vstupný materiál bol analyzovaný pomocou Energiovo disperzného röntgenového spektrometra (EDX/EDS). Táto analýza sa vyhotovila na Ústave geotechniky Slovenskej akadémie vied, Košice. Vstupný materiál je veľmi jemný, častice podľa odhadu k mierke dosahujú priemer v rozpätí 3 až 20 μm . Táto skutočnosť dáva predpoklad, že materiál by mal byť vhodný na lisovanie. Z kvalitatívnej a kvantitatívnej EDX analýzy z Obr. 3 vyplýva, že najviac zastúpenými prvkami sú Zn 88,5 hm% a O 8,0 hm%. Zmes ale obsahuje aj prímеси ako Mg, Si, S či Fe z výroby v EOP, ktoré sa neodstránili pri spracovaní úletu.



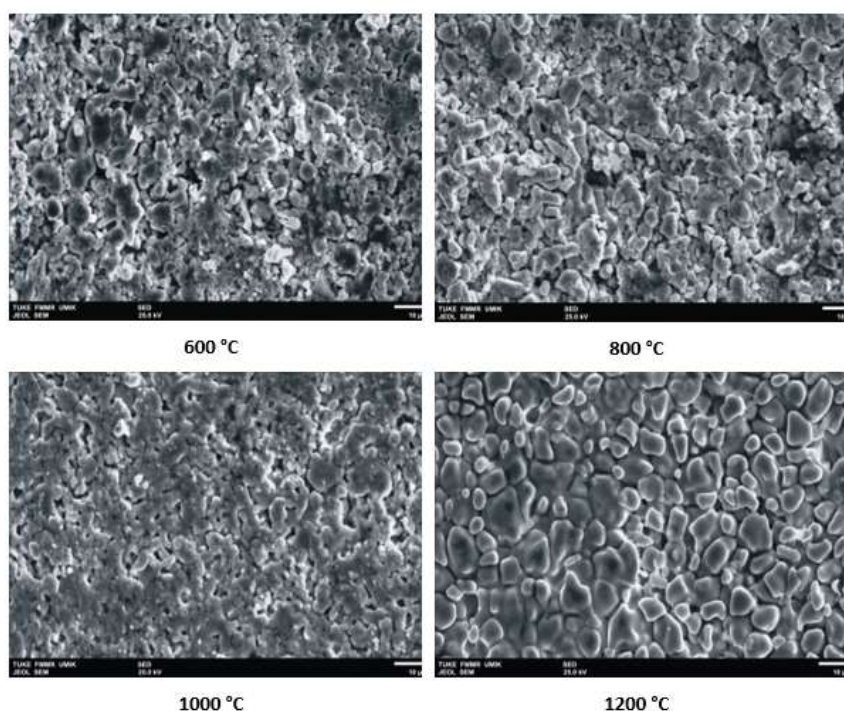
Obr. 3 Kvalitatívna a kvantitatívna EDX analýza vstupnej vzorky

Po analýze vstupného materiálu sa pokračovalo v experimentálnej časti a to výrobou experimentálnych varistorov zo ZnO prášku. Schéma s prehľadom jednotlivých krokov, použitých zariadení a parametrov výroby je zobrazená na Obr. 4.

Teplota a doba spekania úzko súvisí so zmenou veľkosti zŕn a medzizrnného priestoru. Táto časť experimentov má za úlohu bližšie sa pozrieť na zmeny štruktúry výliskov pred a po vyspekani pri rôznych teplotách a dobe spekania. Z porovnania podľa teploty spekania na Obr. 5 je výborne viditeľné ako zrná s teplotou narastali. Na snímke pri teplote 800 °C je viditeľné, že zrná sú jasne viditeľné, ale celková štruktúra sa pri tejto teplote nesformovala. Pri teplote 1000 °C sa štruktúra začína formovať a chýba tam pravidelnosť. Až pri teplote 1200 °C sú dobre viditeľné hranice zŕn a pravidelnosť štruktúry. Z preštudovanej literatúry vyplýva, že príliš veľké zrná nie sú vhodné, ale zase ak je teplota príliš nízka a medzery medzi zrnami sú príliš veľké a nevytvorí sa pravidelná štruktúra zŕn, vlastnosti nebudú optimálne. Po sledovaní a skúmaní vplyvu parametrov výroby na štruktúry výliskov sa merali elektrické parametre experimentálnych varistorov.



Obr. 4 Schéma prípravy experimentálnych varistorov



Obr. 5 Porovnanie štruktúry pri zväčšení 1000x podľa teploty spekania

Charakteristiky $V - A$ sa merali pomocou prístroja Keithley 2410 Source Measure Unit so zdrojom jednosmerného napätia, ktorý má prúdový limit 20 mA. Merania charakteristík $V - A$ boli automatizované a riadené počítačom pomocou programu nakódovaného v jazyku Python. Princíp merania spočíval vo zvyšovaní napätia po jednom V a meraní veľkosti prúdu tečúceho vzorkou. Pred meraním sa varistor vložil medzi elektródy a po zadaní príkazu cez PC sa začne meranie. Meranie sa stále ukončí buď pri dosiahnutí hodnoty 1000V alebo 20mA.

Z odmeraných $V - A$ charakteristík sa vypočítali hodnoty prierného napätia U_{Br} , koeficientu nelinearity α a zvodového prúdu I_L pričom všetky vypočítané hodnoty sú uvedené v Tab.1.

Koeficient nelinearity α :

Hodnoty koeficientu nelinearity sa vypočítali podľa rovnice (1), kde U_1 a U_2 sú napätia zodpovedajúce prúdom 0,1 mA, 1 mA.

$$\alpha = \frac{1}{\log(U_2) - \log(U_1)} \quad (1)$$

Prierné napätie U_{Br} :

Prierné napätie zodpovedá hodnote napätia pri prúde 1 mA.

Zvodový prúd I_L :

Veľkosť zvodového prúdu I_L bola vypočítaná ako prúd, ktorý zodpovedá hodnote napätia $0,8 U_{Br}$.

Tab. 1 Vypočítané hodnoty elektrických charakteristík

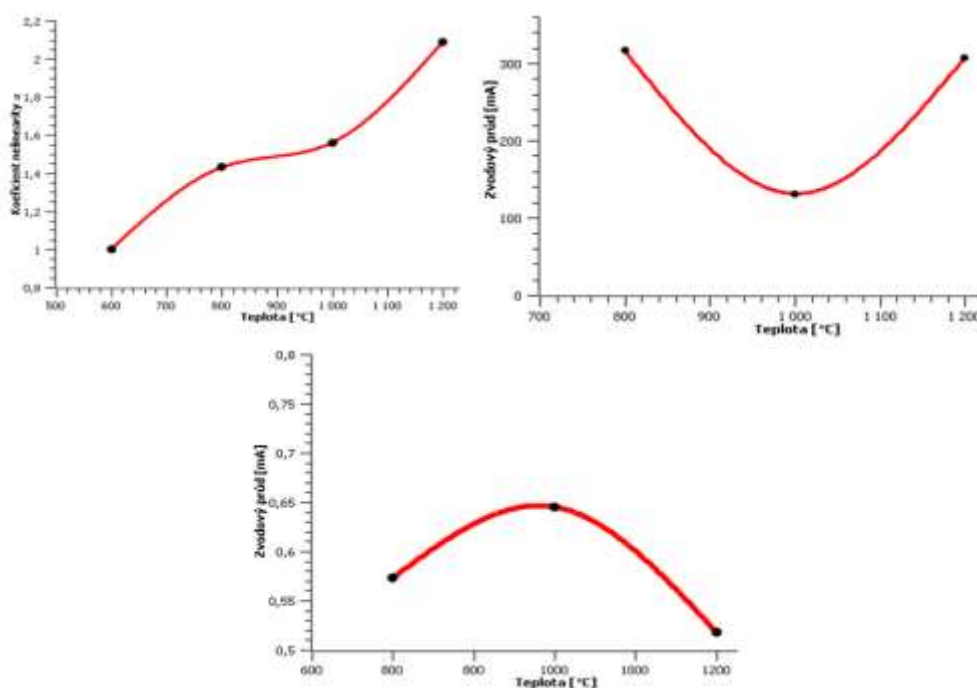
Vzorka	01	02	11	12	13	14	15	16	17	26	35	38	41	44	45	47
α	1,74	1,29	1,39	-	1,49	-	1,64	-	-	1,43	1,56	1,47	1,29	1,33	-	2,09
$U_{br} (V)$	45	42	110	-	140	-	162	-	-	316	131	115	101	238	-	307
$I_L (mA)$	0,66	0,76	0,68	-	0,65	-	0,61	-	-	0,57	0,64	0,66	0,70	0,61	-	0,51

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pre niektoré vzorky nebolo podľa vzorcov možné vypočítať hodnoty koeficientu nelinearity, prierného napätia a zvodového prúdu. Je to spôsobené tým, že tieto vzorky nevykazovali nelineárne vlastnosti a nedosahovali prúdové hodnoty 0,1 mA a 1 mA, ktoré sú potrebné na výpočet.

Vo všetkých prípadoch, pôsobili vyššie zrnitosti na elektrické vlastnosti varistorov negatívne, čo podporuje predpoklad, že jemnozrnný vstupný materiál je na výrobu varistorov vhodnejší.

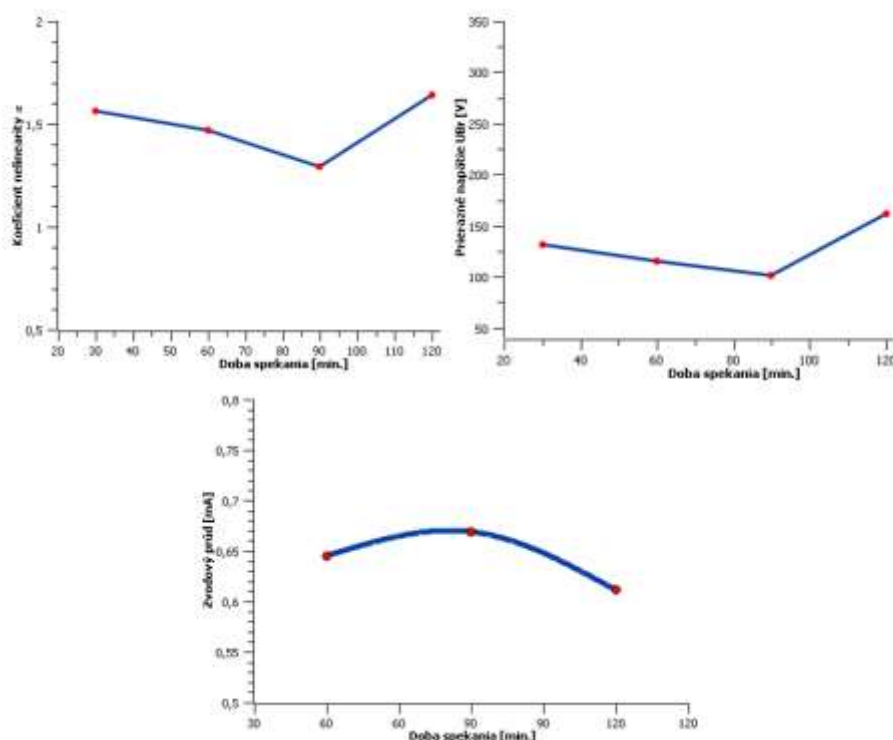
Už na prvý pohľad na závislosti z Obr. 6 sú pri zmene teploty spekania viditeľné veľké rozdiely v elektrických charakteristikách. Teplota 1200 °C sa celkovo ukázala ako najúčinnnejšia, lebo v prípade nelinearity a zvodového prúdu dosahuje jednoznačne najlepšie hodnoty. Je to spojené so sformovaním pravidelnej štruktúry, čo bolo viditeľné pri porovnávaní štruktúr. Pri teplote 1000 °C sa dosiahli nízke hodnoty v porovnaní s ostatnými teplotami. Môže to byť spôsobené čiastočným natavením niektorých zložiek, kde je práve táto teplota príliš nízka na vytvorenie rovnomernej štruktúry. Prekvapením sú aj charakteristiky dosiahnuté pri teplote 800 °C, pri ktorej sa dokonca dosiahla najvyššia hodnota prierného napätia. Pre postup výroby v tejto práci to nie je optimálna teplota, ale vytvára to potenciál na bližšie skúmanie teplôt od 800 do 1000 °C, kde by sa za použitia vhodných prímies mohli dosiahnuť vhodné elektrické vlastnosti napr. pre nízko napäťové aplikácie.



Obr. 6 Závislosti elektrických charakteristík varistorov na teplote spekania

Zo závislostí na Obr. 7 je viditeľné, že najlepšie elektrické vlastnosti boli dosiahnuté pri spekaní po dobu 120 minút. Potvrdil sa aj predpoklad z pozorovania štruktúr, že predlžovanie doby spekania nebude mať veľký vplyv na elektrické charakteristiky. Tieto výsledky ukazujú, že by mohlo byť možné použiť kratšie časy spekania a zároveň získať podobné vlastnosti ako pri dlhších časoch. V použitom materiáli po recyklácii sa nachádzajú aj viaceré nečistoty. Na základe tejto skutočnosti sa vyrobili aj vzorky z komerčného materiálu, konkrétne ZnO s čistotou 99,6%. V Tab. 1 sú tieto vzorky označené číslami 01 a 02, pričom z porovnania ich elektrických charakteristík a charakteristík ostatných vzoriek vyrobených z recyklovaného materiálu vyplývajú zaujímavé zistenia. Hodnoty koeficientu nelinearity a zvodového prúdu sa veľmi nelíšia, avšak hodnoty prierného napätia U_{Br} sú niekoľkonásobne nižšie v prípade vzoriek 01 a 02 oproti všetkým ostatným vzorkám. V niektorých prípadoch ide o 5 až 7 násobný rozdiel.

Toto zistenie je vynikajúcim indikátorom, že prímеси resp. nečistoty v recyklovanom materiáli môžu mať pozitívny účinok na elektrické vlastnosti varistorov.



Obr. 7 Závislosti elektrických charakteristík varistorov od doby spekania

ZÁVER

Na základe získaných výsledkov je možné konštatovať, že teplota 1200 °C je najúčinnnejšia pre proces výroby opísaného v tomto príspevku z hľadiska tvorby štruktúry a elektrických vlastností. Túto teplotu by bolo možné znížiť použitím rôznych prímеси ako naznačuje preštudovaná literatúra. Potenciál do ďalších výskumov je aj v použití nižších teplôt, pri ktorých sa dosiahli vysoké hodnoty prierného napätia. Pozitívnym zistením je aj nižší účinok dĺžky spekania na výsledné vlastnosti varistorov, čo by mohlo šetriť energiu pri výrobe. Dôležité je aj zistenie, ktoré vyplýva z porovnania vzoriek 99,6 hm% ZnO so vzorkami z recyklovaného materiálu, že prímеси/nečistoty v recyklovanom materiáli môžu mať pozitívny účinok na elektrické vlastnosti varistorov. Použitie recyklovaného materiálu môže byť výborný spôsob prepojenia výskumu s aplikovaním získaných poznatkov v praxi.

POĎAKOVANIE

Príspevok vznikol v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0556/20 a za jeho finančnej podpory. Príspevok vznikol v rámci riešenia projektu APVV-14-0591 a jeho finančnej podpory.

LITERATÚRA

- [1] Liptai P. et al. Hydrometallurgical Recycling of Electric Arc Furnace Dust. Application Possibilities of ZnO Product for the Manufacture of Varistors in the Electrotechnical Industry. DOI:10.1007/s12649-019-00722-w
- [2] Yoshimura H.N. et al. Mechanical Properties and Microstructure of Zinc Oxide Varistor Ceramics. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.530-531.408
- [3] Levinson, Lionel & Philipp, Herbert. (1986). ZINC OXIDE VARISTORS - A REVIEW. American Ceramic Society Bulletin, 1986, Vol. 65, p. 639-646
- [4] Vindt T. et al. Laboratórium spracovania priemyselných odpadov – pilotné prevádzkové zariadenie na hydrometalurgické spracovanie EOP úletov. Odborná konferencia ŽP VVC 2018. 4.-6. September 2018, Hotel Stupka, Tále.

NI₂FE₂GA: FROM MASTER ALLOY TO MICROWIRENULANDAYA LIMPAT^{*,**}, MILKOVIC ONDREJ^{**,***}^{*}CPM-TIP, UPJS, 040 11 Kosice, Slovakia^{**}Institute of Experimental Physics, Slovak Academy of Sciences, 040 01 Kosice, Slovakia^{***}Institute of Material Sciences, Slovak Academy of Sciences, 040 01 Kosice, Slovakia**ABSTRACT**

Ni₂FeGa master alloy and microwire have been attracted many interests for ferromagnetic shape memory material. Taylor-Ulitovsky method is the best microwire production from master alloy. In our contribution, a comparative study of master alloy and microwire is presented. SEM micrographs show that the iron to gallium ratio is responsible for the formation of dendritic structure in master alloy. Interestingly, their microwires have monocrystall structures which are related to the reversible martensitic transformation. For the microwire with high iron ratio, the presence of Martensite daughter phase indicates that the reversible phase transformation occurs above room temperature. Meanwhile, the high gallium ratio microwire shows the presence of Austenite mother phase which indicates that the reversible phase transformation occurs below room temperature.

INTRODUCTION

Shape memory alloys (SMAs) are a group of alloys that can return to their original form (size or shape) by external stimuli, such as heating or magnetic field [1]. Ni-Fe-Ga alloy is one of the widely studied material for producing ferromagnetic shape memory alloy [2–4] and microwire [5,6]. The main reason is easy, stable and high reproducible production in the microwire form [5,6]. Microwire is interesting because Taylor-Ulitovsky method offers a long continuous thin wire that gives a high number of products from small amount of metal source in short time [7]. Moreover, the crystal structures of Ni-Fe-Ga alloy have been deeply investigated [8–13].

Previously, the slightly adjustment of Nickel to Iron ratio in microwire shows the changing of reversible phase transformation temperature in the microwire [14]. However, the effect of this slightly adjustment on master alloy has not been reported yet. Therefore, in this work, we are interested to investigate the formation of micro-structure of Ni-Fe-Ga in the form of master alloy and microwire simultaneously.

EXPERIMENTAL PARTS

Microwire production by Taylor-Ulitovsky method required a preparation of a master alloy. An about 10 g of Ni₂FeGa master alloy was prepared from high purity granulated elements of Nickel, Iron and Gallium (99.9 % Alfa AesarTM) by arc melting method under argon atmosphere. To ensure the complete mixing of elements, re-melting was done four times. Then, the master alloy was placed inside a Simax[®] glass tube to produce few kilometres of glass coated microwires by Taylor-Ulitovsky Machine.

The microstructure and chemical composition were measured by TESCAN MIRA 3 scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer (EDX) detector. For this measurement, partially glass removed microwire was used and the observation was carried out at some random points. Furthermore, phase observation was also performed by this instrument with an Electron Backscatter Diffraction (EBSD) detector and a special sample holder to correct the 70° inclination.

RESULTS AND DISCUSSION

Ni₂FeGa master alloy is the important material to produce a microwire by Taylor Ulitovsky Method. To understand the advantage of microwire production, analysis of master alloy is performed by a little adjustment of iron to gallium ratio. Before production of microwire, the master alloy was cut and prepared for micro structure analysis by mechanical and electropolishing. The results of micro structure observation by SEM with BSE detector are presented in the Fig.1. From the Fig.1, the master alloy with low iron content have non-dendritic structure with polygrain. Mechanically, this master alloy is more brittle than the high

iron content master alloy. Meanwhile, the master alloy with high iron content has dendritic structure. The analysis from EDX detector shows that the dendrite and interdendrite structure have composition of about $\text{Ni}_{48.1}\text{Fe}_{34.7}\text{Ga}_{17.1}$ and $\text{Ni}_{50.9}\text{Fe}_{23.6}\text{Ga}_{25.4}$, respectively.

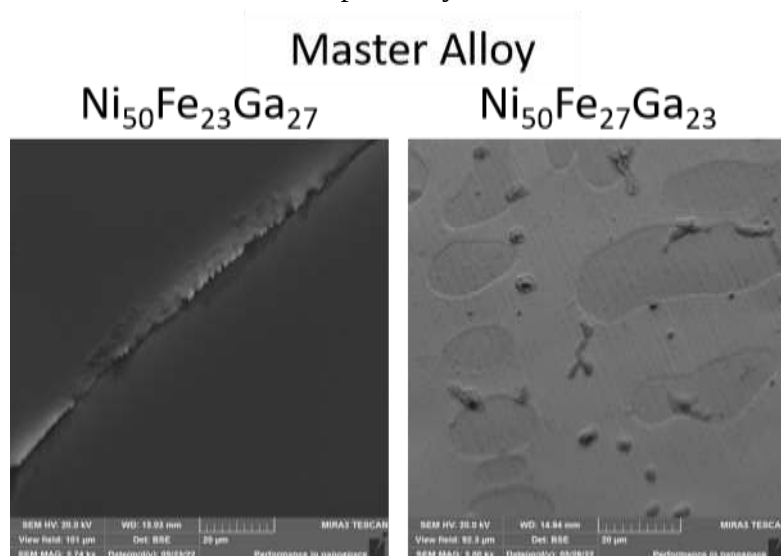


Fig. 1 SEM micrographs of Ni_2FeGa Master Alloys

For the microwire production by Taylor-Ulitovsky method, the piece of master alloy is melted by inductance heater in a glass tube. After the glass is soft, a microwire is drawn to produce a glass-coated microwire which is shown in Fig.2. The observation of metallic core shows the presence of monocrystalline microwire with the chemical composition close to the design composition. In the low iron content, the microwire has L2_1 cubic structure. This structure is present at high temperature in shape memory alloy which indicates the reversible martensitic transformation occurs below room temperature. Meanwhile, the high iron content microwire has Non-Modulated Martensite structure which informs that the reversible martensitic transformation occurs above room temperature. These results can be seen in Fig. 3.

Glass-coated Microwire



Fig. 2 SEM micrograph of typical Ni_2FeGa glass-coated microwire

The formation of micro-structure between master alloy and microwire is affected by the chemical composition and different cooling rate. Compared to master alloy that has macro dimension size, microwire allows rapid cooling that fixes the atom position and produces a monocrystalline structure. Moreover, the increasing of iron content leads to the formation of secondary structure in master alloy. Meanwhile, for the microwire, increasing iron content will increase the reversible martensitic transformation

temperature. For the actuator applications, the high reversible martensitic transformation temperature is preferable because the control of shape memory effect is easier.

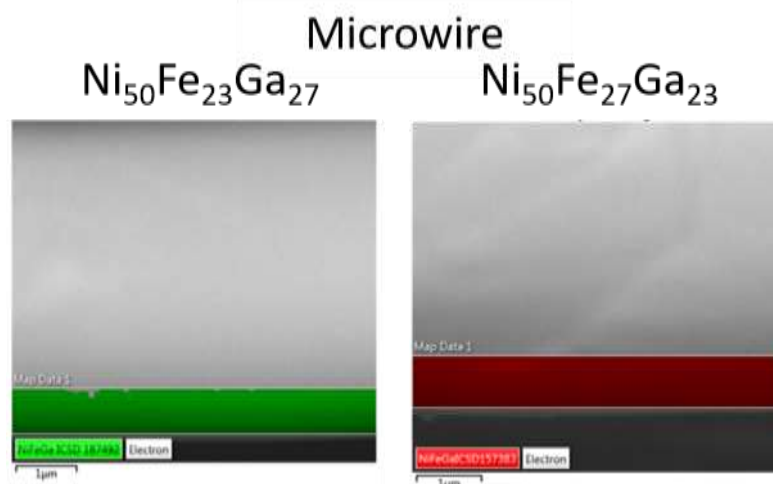


Fig. 3 SEM+EBSD micrographs of metallic core from Ni_2FeGa glass-coated microwires

CONCLUSION

Ni_2FeGa master alloy and microwire have been successfully produced and characterized. The master alloy from arc melter shows the presence of dendritic structure in high iron content. Meanwhile, the microwire from Taylor-Ulitovsky method shows the presence of monocrystalline structure due to the rapid cooling. Moreover, the iron to gallium ratio in microwire is also important for adjusting the reversible martensitic transformation temperature.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was supported by the Slovak VEGA project No. 2/0086/22.

REFERENCES

- [1] Mohd J. et al. A review of shape memory alloy research , applications and opportunities. *Mater. Des.*, 2014, Vol. 56, p. 1078–1113
- [2] Nath H. et al. Microstructure and phase evolution of Ni_2FeGa heusler alloy extended to different degrees of undercooling. *Mater. Sci. Forum.*, 2014, Vol. 790–791, p. 199–204
- [3] Biswas A. et al. Hot deformation behavior of Ni-Fe-Ga-based ferromagnetic shape memory alloy - A study using processing map. *Intermetallics*, 2014, Vol. 54, p. 69–78
- [4] Nath H. et al. Martensite Transformation and Magnetic Properties of Ni-Fe-Ga Heusler Alloys. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, 2015, Vol. 46, p. 4947–4955
- [5] Frolova L. et al. Smart Shape Memory Actuator Based on Monocrystalline Ni_2FeGa Glass-Coated Microwire. *IEEE Trans. Magn.*, 2018, Vol. 54, p. 1–5
- [6] Frolova L. et al. Reversible structural transition in monocrystalline Ni_2FeGa microwires for shape-memory applications. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, 2021, Vol. 263, 114891
- [7] Larin V.S. et al. Preparation and properties of glass-coated microwires. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2002, Vol. 249, p. 39–45
- [8] Sahariah M.B. et al. First-principles computation of structural, elastic and magnetic properties of Ni_2FeGa across the martensitic transformation. *J. Phys. Condens. Matter.*, 2013, Vol. 25
- [9] Brown P.J. et al. Crystal structures and magnetization distributions in the field dependent ferromagnetic shape memory alloy $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$. *J. Phys. Condens. Matter*, 2007, Vol. 19, 16201
- [10] Lu J.B. et al. Cooperative effect of monoclinic distortion and sinusoidal modulation in the martensitic structure of Ni_2FeGa . *J. Solid State Chem.*, 2010, Vol. 183, p. 425–430
- [11] Righi L. et al. Incommensurate 6M-modulated structure of Ni-Fe-Ga martensite. *Scr. Mater.*, 2010, Vol. 62, p. 383–386

- [12] Sutou Y. et al. Stress-strain characteristics in Ni – Ga – Fe ferromagnetic shape memory alloys. Appl. Phys. Lett., 2004, Vol. 84, 1275
- [13] Nishino Y. et al. Stability of the DO₃ phase in (Fe_{1-x}M_x)₃Ga (M; 3d transition metals). Scr. Metall. Mater., 1991, Vol. 25, p. 2291–2296
- [14] Hennel M. et al. Transition temperature tuning of Ni₂FeGa based Heusler alloys in form of glass-coated microwires. J. Magn. Magn. Mater., 2020, Vol. 511, 166973

ODPAROVANIE ZINKU ZO SPODNÉHO STERU

PAUEROVÁ KATARÍNA, TRPČEVSKÁ JARMILA

Ústav recyklačných technológií, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie,
Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

Cieľom príspevku je charakterizácia spodného steru vznikajúceho v procese kusového žiarového zinkovania a teoretické zhrnutie poznatkov o možnosti jeho rafinácie od železa tepelným spracovaním.

ÚVOD

Tvrdý zinok (spodný ster) je tvorený kovovým zinkom a intermetalickými zlúčeninami typu FeZn_{13} . Obsah Fe v spodnom stere je v rozsahu 1–6 %. Tento ster vzniká v dôsledku prekročenia maximálnej rozpustnosti železa v tekutom zinku pri teplote zinkovania (465 °C). Maximálna rozpustnosť železa v Zn tavenine je 0,04 – 0,05 %. Po prekročení tejto hodnoty sa začne železo vylučovať vo forme intermetalickej fázy. V dôsledku vyššej hustoty intermetalickej fázy ($\rho \text{ FeZn}_{13} = 7,41 \text{ g cm}^{-3}$) oproti Zn tavenine ($\rho \text{ Zn}_{\text{kvap}} = 6,57 \text{ g cm}^{-3}$) intermetalické častice klesajú na dno zinkového kúpeľa, kde sa hromadia. Z dna zinkového kúpeľa sa nahromadené častice vyberajú pomocou špeciálnych naberačov v pravidelných intervaloch. Pri vyberaní týchto častíc dochádza k zachyteniu aj taveniny zinku. Tvrdý zinok vzniká nevyhnutne v procese žiarového zinkovania, avšak jeho výskyt je nežiadúci. Znižuje pracovnú výšku a spôsobuje nepravidelné škvrny na pozinkovanom materiáli. Avšak samotný tvrdý zinok, pre vysoký obsah zinku, predstavuje významnú druhotnú surovinu. Rafináciou tvrdého zinku možno doceliť získanie zinku vysokej čistoty. Aktuálna cena Zn je 3760 \$/ton[1 – 4].

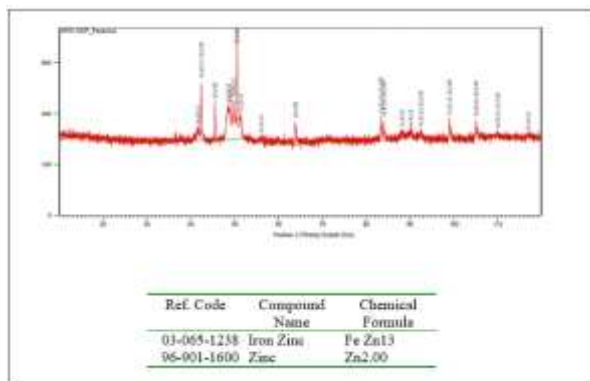
Charakteristika tvrdého steru

Za účelom stanovenia prvkového a fázového zloženia boli vykonané následné analýzy: AAS (atómová absorpčná spektroskopia) analýza pre určenie prvkového zloženia a XRD (röntgenová difrakčná analýza) analýza s cieľom identifikácie fázového zloženia. Výsledky analýz sú zobrazené v tab. 1 a na obr.1.

Tab. 1 AAS analýza (prvkové zloženie vzorky)

Prvok		Množstvo [%]
Zn		> 97
Fe		2,63

Z AAS analýzy vyplýva, že spodný ster obsahuje viac ako 97 % zinku a obsah železa je 2,63 %.

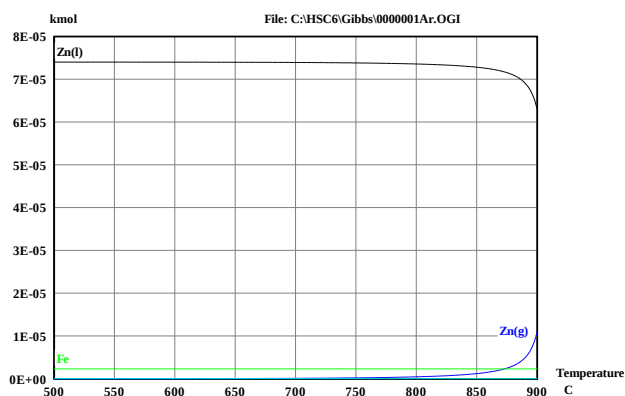


Obr. 1 XRD analýza

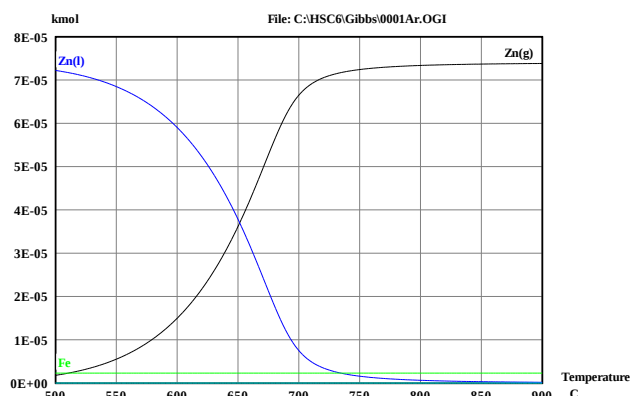
Ako možno vidieť z obr. 1, spodný ster je zložený z kovového zinku a intermetalickej fázy FeZn_{13} .

PODMIENKY EXPERIMENTU

Cieľom experimentálneho štúdia bolo odparovanie a následná kondenzácia zinku zo spodného steru. Proces odparovania bol realizovaný v tepelnom agregáte so zabezpečenou inertnou atmosférou argónu, ktorá zamedzuje oxidácií zinkových pár počas procesu. Za účelom stanovenia podmienok experimentu (teplota, čas, prídavok Ar) boli preštudované termodynamické podmienky odparovania Zn. Termodynamické podmienky boli študované pomocou dostupnej literatúry a za pomoci programu HSC Chemistry. Zistenia prezentované nižšie slúžia ako predikcia podmienok pre čo najefektívnejšie odparenie Zn zo steru, a to z hľadiska nastavenia teploty vyparovania $\text{Zn}_{(g)}$ a prietoku Ar ako nosného plynu pár zo zóny vyparovania.



Obr. 2(a) Rovnovážny stav Zn za prídavku $\text{Ar}_{(g)}$ v množstve $1 \cdot 10^{-3}$ mol



Obr. 2(b) Rovnovážny stav Zn za prídavku $\text{Ar}_{(g)}$ v množstve 1 mol

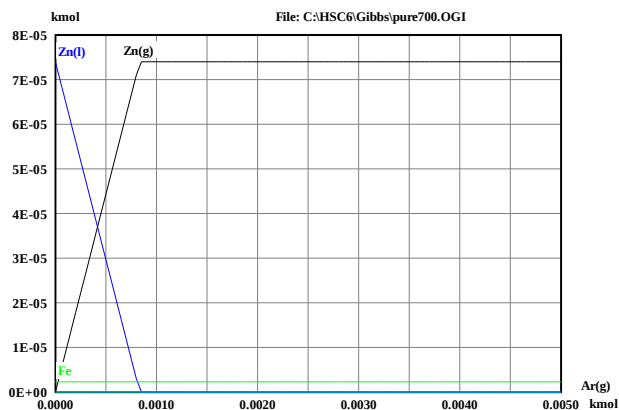
So zvyšovaním teploty parciálny tlak pár zinku nad hladinou $\text{Zn}_{(l)}$ stúpa. Zinok sa začína odparovať vo väčšej miere až pri teplote približne 750 – 800 °C. Približujúc sa k bodu varu zinku, křivka $\text{Zn}_{(g)}$ prudko stúpa. Zníženie celkového tlaku v systéme (1 atm) posúva bod varu Zn k nižším hodnotám. Obdobne pôsobí aj prúdenie inertného plynu nad hladinou roztaveného Zn. Plyn odvádza pary zinku, a tým neustále narušuje snahu dosiahnuť rovnovážny parciálny tlak v systéme. To znamená, že prídanie väčšieho množstva argónu do systému umožní vyparenie väčšieho množstva zinku. Obr. 2 (a), (b) simuluje odparovanie zinku pri dvoch rôznych množstvách prídavku argónu. Z grafov možno vidieť, že pri zabezpečení inertnej atmosféry nedochádza ku oxidácii zinkových pár počas procesu.

Tab. 2 uvádza termodynamické údaje, výpočty pre fázovú rovnováhu $\text{Zn}_{(l)}=\text{Zn}_{(g)}$ a objem $\text{Ar}_{(g)}$ potrebný pre vyparenie stanoveného množstva $\text{Zn} = 4,85$ g, t.j. 0,074 mol.

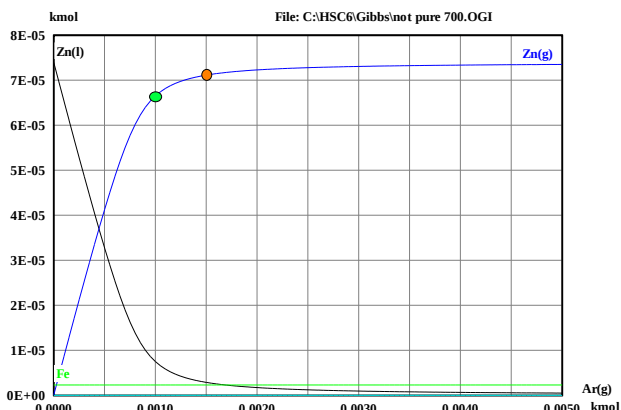
Tab. 2 Termodynamické údaje pre fázovú rovnováhu $\text{Zn}_{(l)}=\text{Zn}_{(g)}$ a objem $\text{Ar}_{(g)}$

T	ΔG	K	p(Zn)	p(Zn)	p(Ar) inertného plynu	V_m 1.R.T/P	V_m	$V_{\text{Zn}} : V_{\text{Ar}}$	Množstvo Ar potrebné pre dosiahnutie rovnovážneho p(Zn) v otvorenom systéme a pre odparenie 4,85 g Zn (0,074 mol)	
C	kJ/ mol		Pa	atm	atm	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	dm^3	dm^3	mol Ar	$V(25^\circ\text{C})$ dm^3
500	40.508	1.832E-003	183,2	0.0018	0.9982	0.064	64	0,1:63,9	41	1002
600	30.337	1.531E-002	1 531	0.015	0.985	0.073	73	1:72	4,86	119
700	20.288	8.146E-002	8 146	0.081	0.919	0.080	80	7:73	0,84	20,5
800	10.348	3.135E-001	31 350	0.31	0.69	0.089	89	27,6:61,38	0,16	3,9
900	0.506	9.494E-001	94 940	0.95	0.05	0.097	97	92,12: 4,85	0,004	0,1

Výtťažnosť Zn v závislosti od prídavku Ar plynu pri teplote 700 °C možno vidieť na obr. 3.



Obr. 3 (a) Rovnovážny stav Zn pri teplote 700 °C v závislosti od množstva pridaného $Ar_{(g)}$ - čisté látky(a)



Obr. 3(b) Rovnovážny stav Zn pri teplote 700 °C pri rôznom množstve prídavku $Ar_{(g)}$, znečistený systém

Z grafu na obr. 3 (a) možno vidieť, že pri uvažovaní čistého zinku v systéme je potrebné dodať 0,0008 kmol argónu pre dosiahnutie rovnovážneho stavu $Zn_{(g)}$. Tento údaj koreluje aj s terodynamickým prepočtom teoretického množstva $Ar_{(g)}$ pre dosiahnutie rovnovážneho stavu v systéme (viď tab. 2). V prípade, že ide o znečistený zinok, možno pozorovať postupné dosiahnutie rovnovážneho stavu v systéme (3(b)).

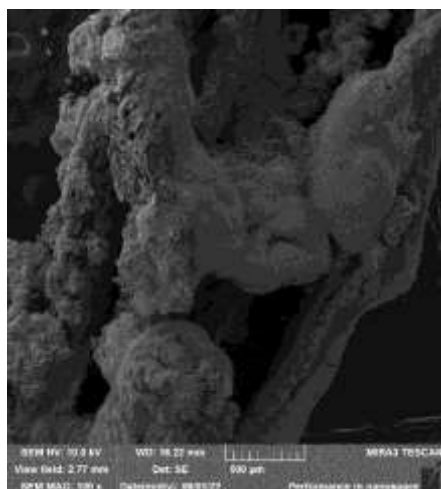
Pri procese odparenia treba zvážiť aj výber vhodného plynu. Ten závisí pri dosiahnutí rovnakej výtťažnosti a čistoty kovu od jeho ceny a spotreby. Z hľadiska ekonomických nákladov je vhodnejšie použiť ako ochranný plyn dusík namiesto argónu. Z hľadiska čistoty procesu je potrebné použiť vysokočistý plyn bez znečistenia, či vlhkosti. Pre porovnanie výtťažnosti Zn pri teplote 700 °C a rôznom prídavku Ar bol nasimulovaný proces cez HSC Chemistry aj pre $N_{2(g)}$. Výsledok simulácie je podľa očakávaní rovnaký.

Experimentálny postup

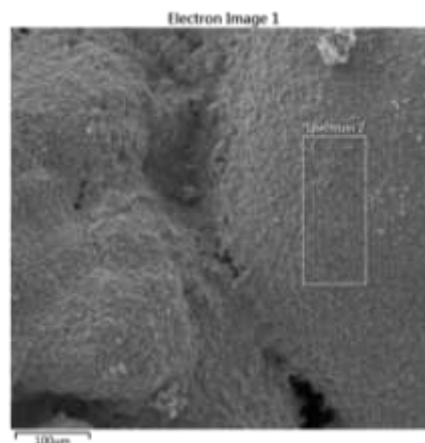
Prvotný experiment bol vykonaný pri teplote 700 °C za prídavku $Ar_{(g)}$ bez merania jeho prietoku. Vsádzku do kremennej trubice tvoril tvrdý zinok v množstve 3 g. Po dosiahnutí požadovanej teploty bola vsádzka podrobená odparovaniu po dobu 30 min. Následne bola vsádzka ochladzovaná v inertnej atmosfére pre zamedzenie oxidácie odpareného zinku počas procesu chladenia. Po ochladení bola kremenná trubica rozrezaná diamantovou brúskou na viacerých miestach. Z troch určených lokalít skondenovaného zinku bola odobratá vzorka a následne vykonaná EDX (elektronovo disperzná analýza) analýza. Zvyšok po odparení zinku zo spodného steru bol taktiež podrobený EDX analýze.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na obr. 4(a, b) možno pozorovať morfológiu zvyšku vzorky po odparení Zn zo spodného steru.

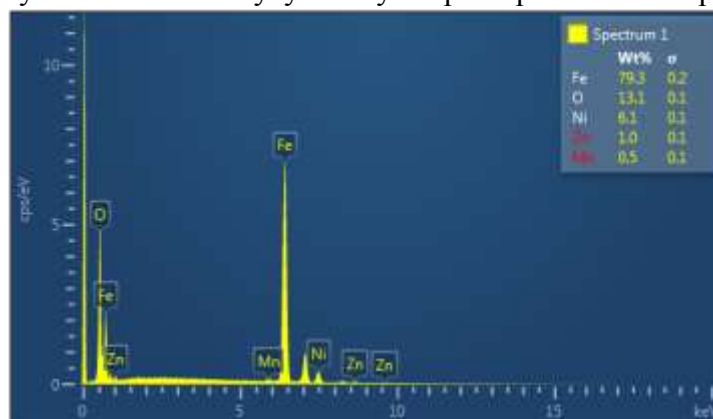


Obr. 4 (a) Zvyšok po odparení Zn zo spodného steru



Obr. 4(b) Zvyšok po odparení Zn zo spodného steru

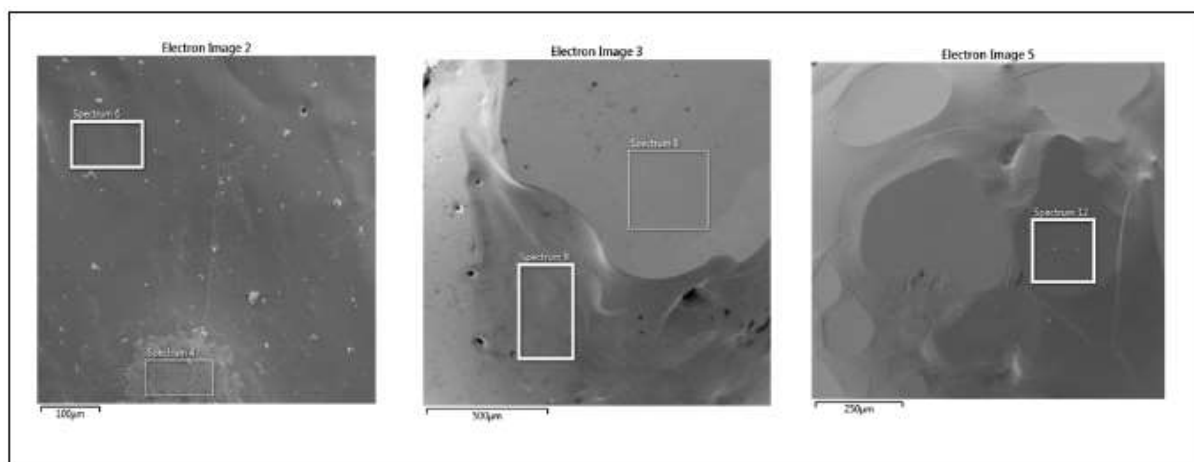
Na obr. 5 možno vidieť výsledok EDX analýzy zo zvyšku po odparení Zn zo spodného steru.



Obr. 5 Výsledok EDX analýzy zo zvyšku po odparení Zn zo spodného steru

EDX analýza poukázala na vysoký obsah Fe vo zvyšku a na zanedbateľný obsah Zn.

Štruktúru skondenzovaného zinku po odparení možno pozorovať na obr. 6 a výsledky EDX analýzy Zn produktu možno vidieť na obr. 7.



Obr. 6 Skondenzovaný zinok po odparení z tvrdého zinku - vzorka 2, 3, 4



Obr. 7 Výsledok EDX analýzy skondenzovaného zinku po odparení zo spodného steru

Výsledky EDX analýzy všetkých troch vzoriek skondenzovaného zinku po odparení zo spodného steru poukázali na vznik čistého zinku bez jeho oxidácie. Všetko železo zostalo vo zvyšku.

ZÁVER

Na základe termodynamických výpočtov pomocou programu HSC Chemistry bola určená teplota varu Zn v závislosti od množstva pridaného argónu. Ďalej bola potvrdená možnosť použitia argónovej ako aj dusíkovej atmosféry za predpokladu použitia vysokočistých plynov. Experimentálne bol overený proces odparovania a následnej kondenzácie zinku v argónovej atmosfére pri teplote 700 °C. Získaný produkt bol analyzovaný a potvrdil sa predpoklad získania vysokočistého Zn.

POĎAKOVANIE

Tento príspevok vznikol v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0641/20 a za jeho finančnej podpory.

LITERATÚRA

- [1] Vindt T, a kol.: Analýza a spracovanie spodného steru vznikajúceho pri žiarovom zinkovaní. Acta Facultatis Ecologiae, 2010, Vol. 23, p. 37-42
- [2] Fryatt J. et al. Applied waste management technology: In-house recovery of metallic zinc from continuous galvanizing drosses, Galvatech 2007
- [3] Vývoj ceny zinku, dostupné online na internete: [LME Zinc | London Metal Exchange](https://lme.com/zinc/), citované dňa 24.05.2022
- [4] Trpčevská J. Zinok, jeho aplikácia, výroba a recyklácia, Technická univerzita v Košiciach, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Košice 2018 ISBN: 978-80-553-2997-0

SYNTÉZA A CHARAKTERIZÁCIA NOVÝCH VYSOKO-ENTROPICKÝCH OXIDOV SO ŠTRUKTÚROU SPINELOV PRIPRAVENÝCH MECHANOCHEMICKOU SYNTÉZOU

PORODKO OLENA^{*,**}, FABIÁN MARTIN^{*}

^{*}Ústav geotechniky SAV, Košice

^{*} Ústav metalurgie, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

Cieľom tejto práce je mechanosyntéza a charakterizácia nových typov vysoko-entropických oxidov so štruktúrou spinelov a ich možné použitie ako anódových materiálov v lítium-iónových batériách. Práca popisuje postup mechanochemickej prípravy $\text{Zn}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$, ako aj jeho derivátov obsahujúcich lítium, t.j. $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{0.125}\text{Mg}_{0.125}\text{Cu}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_2\text{O}_{3.5}\text{F}_{0.5}$

resp. $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{0.125}\text{Mg}_{0.125}\text{Cu}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_2\text{O}_{3.5}\text{Cl}_{0.5}$. Fázové zloženie bolo určené röntgenovou práškovou difrakciou. Štúdium morfológie a veľkosti častíc vzoriek sa uskutočnilo pomocou TEM, HR-TEM a EDS analýz. Hodnoty kapacity boli určené cyklickou voltametriou.

ÚVOD

Vysoký dopyt po nových technológiách v modernej spoločnosti vyžaduje nový potenciál pokrokových a funkčných materiálov. Očakáva sa, že dopyt po lítium-iónových batériách bude naďalej rásť v dôsledku ich používania v prenosných zariadeniach a elektrických vozidlách [1]. K vývoju nových perspektívnych materiálov navyše prispieva aj znečistenie životného prostredia, emisie skleníkových plynov, a klimatické zmeny. Z toho dôvodu sú potrebné zmeny zahŕňajúce aplikáciu tzv. zelených technológií. Pre uskladnenie vyprodukovanej energie je potrebný vývoj nových materiálov pre lítium-iónové batérie, zahŕňajúce anódové materiály s vhodnými elektrochemickými vlastnosťami. Na základe štruktúry vysoko-entropických zliatin, nedávno bol navrhnutý nový typ oxidov s vysokou entropiou [2]. Bolo preukázané, že vysoko-entropické oxidy s piatimi alebo viacerými kationmi v ekvimolárnom zastúpení vykazujú jednofázové štruktúry kamennej soli [3], fluoritov [4], spinelov [5] a perovskitov [6]. Výskum v oblasti vysoko-entropických oxidov so štruktúrou spinelu je však v počiatkoch štúdiu, existuje len niekoľko štúdií o fyzikálno-chemických vlastnostiach, ktoré sú viac zamerané na magnetické vlastnosti, napríklad [7,8]. V dôsledku toho, cieľom práce bolo poukázať na možnosť prípravy vysoko-entropických oxidov ako aj ich lítium-obsahujúcich oxo/fluoro derivátov na báze spinelov mechanochemickou metódou.

PODMIENKY EXPERIMENTU

Príprava materiálov

Vysoko-entropické oxidy so spinelovou štruktúrou, t.j. $\text{Zn}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (HEOFe), boli pripravené vysoko-energetickým mletím východiskových materiálov: oxid zinočnatý (ZnO , čistota 99,99 %, Aldrich), oxid horečnatý (MgO , čistota 99,99 %, Acros Organics), oxid meďnatý (CuO , čistota 99,99 %, Acros Organics), a oxid železitý (Fe_2O_3 , čistota 99,9 %, Alfa Aesar). Prekursor oxidu kobaltnatého (CoO) bol pripravený tepelným rozkladom hydroxidu kobaltnatého (Co(OH)_2 , čistota 95 %, Acros Organics) pri 180 °C vo vákuu. Prekursor boli odvážené v stechiometrickom pomere a mleté 390 minút pri 600 otáčkach za minútu v Ar atmosfére. Mletie prebiehalo v planetárnom guľovom mlyne (Pulverisette 7, Fritsch) vo WC komore (objem 80 cm³) obsahujúcej WC guľičky (priemer 10 mm). Pomer hmotnosti mlecích guľôčok k navážke bol 40:1. Následne bol oxid HEOFe kalcinovaný pri 600 °C počas 2 hodín v Ar atmosfére. Obdobne boli pripravené fluór/chlór-obsahujúce deriváty, t.j. k vyššie uvedením prekursorom bol pridaný fluorid lítny (LiF , čistota 99,98 %, Acros Organics), resp. chlorid lítny (LiCl , čistota 98 %, Alfa Aesar) za vzniku $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{0.125}\text{Mg}_{0.125}\text{Cu}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_2\text{O}_{3.5}\text{F}_{0.5}$ (LiHEOFeF) a $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{0.125}\text{Mg}_{0.125}\text{Cu}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_2\text{O}_{3.5}\text{Cl}_{0.5}$ (LiHEOFeCl). Podmienky prípravy ostali rovnaké.

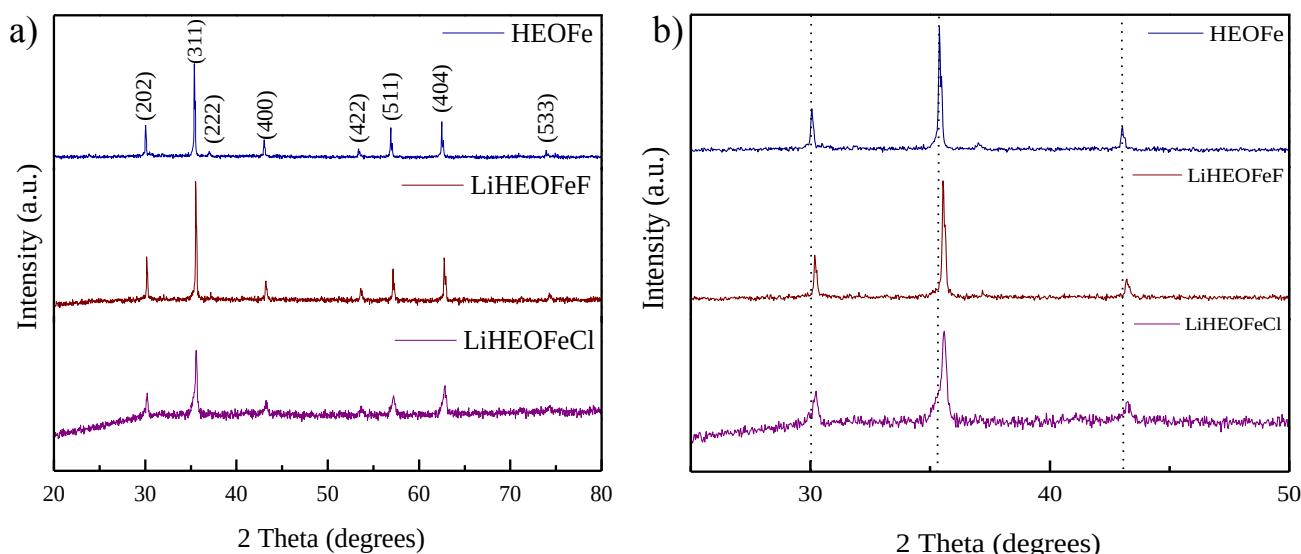
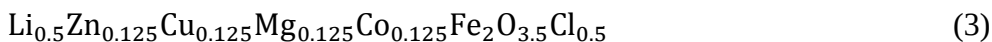
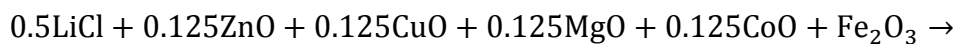
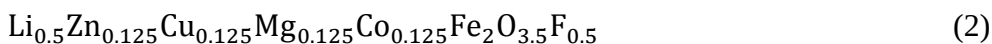
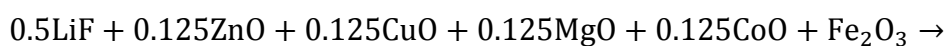
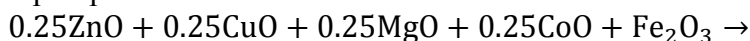
Metódy

Priebeh mechanochemickej syntézy a štruktúrna analýza bola realizovaná pomocou röntgenovej práškovej difrakcie (difraktometer D8 Advance, Bruker, Nemecko), používajúcu Cu K α žiarenie v Bragg-Brentano

konfigurácii (40 kV, 40 mA). Röntgenové profily boli zaznamenané v rozsahu 20 až 80° 2Theta, s časom merania 16 s/krok a krokom 0,03°. Na identifikáciu fázového zloženia bola použitá ICSD databáza [9]. Rietveldová analýza RTG dát sa uskutočnila pomocou softvéru FullProf Suite [10] použitím funkcie Thompson–Cox–Hastings pseudo–Voigt. Výpočty veľkosti častíc sa získali pomocou Williamson – Hall plot metódy. Morfológia vzoriek bola skúmaná pomocou transmisného elektrónového mikroskopu (S)TEM (JEOL JEM-2100F, Japonsko) spolu s energiovo-disperzným röntgenovým detektorom (EDS) (Oxford Instruments, Veľká Británia). Distribúcia veľkosti častíc bola určená voľne dostupným softvérom ImageJ [11]. Elektrochemické charakteristiky vzoriek boli vykonané cyklickou voltametriou použitím Autolab 302N (Metrohm). Aktívny materiál bol zmiešaný s uhlíkom (C65, Timcal) v hmotnostnom pomere 4:1 a zriedený 2 % vodným roztokom karboxymetylcelulózy. Zmes bola sušená pri 100 °C počas 1 hodiny. Ako elektrolyt sa použi 1 M LiPF₆ v etylén karbonát/dimetylkarbonát (1:1 objemný pomer).

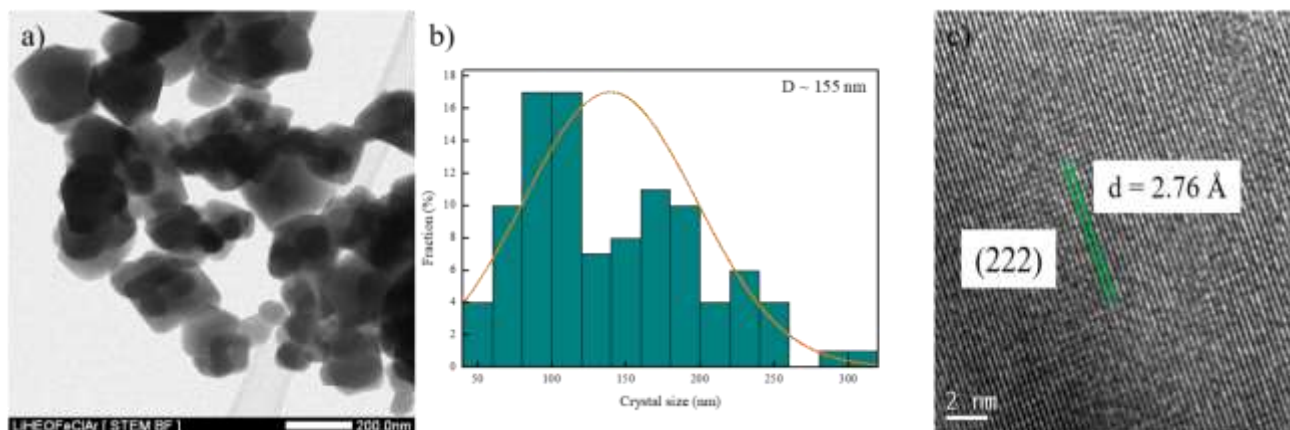
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na základe našich predchádzajúcich skúseností [12] čas mletia bol nastavený na 390 minút s následnou kalcináciou vzorky pri 600 °C počas 2 hodín. Mechano-syntéza HEOFe je možné vyjadriť nasledujúcou chemickou reakciou (1). Podobne bol zvolený spôsob syntézy zlúčenín HEOFe obsahujúcich lítium, t.j. LiHEOFeF a LiHEOFeCl, a podľa rovníc (2) a (3). Produkt pripravený mechanochemicko-termálnou syntézou je zobrazený na obr.1a) je zrejme, že syntezované oxidy majú spinelovú štruktúru (Fd-3m). Na obrázku sú vyznačené zodpovedajúce Millerove indexy (202), (311), (222), (400), (422), (511), (404), (533). Obr. 2a) zobrazuje detail na difrakčné píky v rozmedzí 25 až 50° 2Theta; bodkované čiary poukazujú na posun píkov k väčším hodnotám 2Theta. V dôsledku zmeny mriežkového parametru oxidov (údaje sú uvedené v Tab. 1) možno predpokladať zabudovanie lítia a iónov fluóru/chlóru do oxidu HEOFe.



Obr. 1a) RTG záznam pripravených práškov HEOFe, LiHEOFeF a LiHEOFeCl **b)** záznam difrakčných píkov od 25 až 50° 2Theta, posunu RTG píkov k vyšším hodnotám 2Theta je v dôsledku zabudovania atómov lítia/fluóru/chlóru do štruktúry spinelov

Na obr. 2a) je zobrazený STEM snímok vzorky LiHFeOFeCl, ktorý poukazuje na nanokryštalický charakter a aglomeráciu častíc. Graf znázornený na obr. 2b) znázorňuje distribúciu veľkosti častíc produktu LiHFeOFeCl. Vypočítaná priemerná hodnota pre LiHFeOFeCl je $D \sim 155$ nm. Na vyhodnotenie medzirovinnej vzdialenosti d získaných častíc sa uskutočnila analýza transmisným elektrónovým mikroskopom s vysokým rozlíšením (HR-TEM). Na obr. 3c) je zobrazený výsledok HR-TEM analýzy. Priemerná medzirovinná vzdialenosť $d_{(222)}$ bola stanovená $2,76 \text{ \AA}$. Medzirovinná vzdialenosť bola vypočítaná z 30 rovín.



Obr. 2 a) STEM snímok vzorky LiHFeOFeCl; **b)** Distribúcia veľkosti častíc LiHFeOFeCl; **c)** HR – TEM snímok LiHFeOFeCl so špecifikovanou medzirovinnou vzdialenosťou $d_{(222)}$

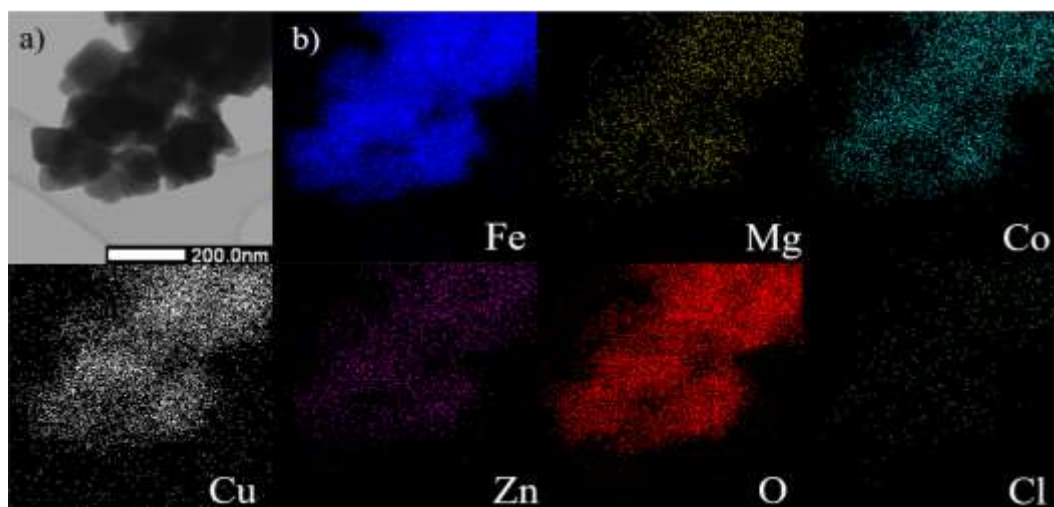
V dôsledku dopovania vysoko-entropického oxidu bolo uskutočnené porovnanie zmien v lokálnej štruktúre pomocou porovnania teoretických a pozorovaných parametrov. Tabuľka 1 znázorňuje údaje mriežkového parametru a , medzirovinných vzdialeností $d_{\text{pozorované}}$ a $d_{\text{vypočítané}}$, Millerove indexy (hkl) a priemerné veľkosti kryštálov, $D_{\text{pozorované}}$ a $D_{\text{vypočítané}}$.

Tab.1 Vypočítané mriežkové parametre a , medzirovinné vzdialenosti d pre jednotlivé hkl a priemerná veľkosť kryštálov D .

Parameter / Vzorka	HEOFe	LiHFeOFeF	LiHFeOFeCl
Mriežkový parameter, a (Å)	8.4008(9)	8.3662(1)	8.3667(4)
Medzirovinná vzdialenosť, $d_{\text{pozorované}}$ (Å)	2.78	4.70	2.76
Medzirovinná vzdialenosť, $d_{\text{vypočítané}}$ (Å)	2.80	4.83	2.76
Millerove indexy (hkl)	(-)*	(111)	(222)
Priemerná veľkosť kryštálov, $D_{\text{pozorované}}$ (nm)	140	214	155
Priemerná veľkosť kryštálov, $D_{\text{vypočítané}}$ (nm)	170	56	34

* - určiť Millerov index nie je možné

Výsledok TEM-EDS analýzy pre vzorku LiHEOAlCl je prezentovaný na obr. 3. Obr. 3a) zobrazuje nanokryštalickú povahu vzorky. Ako je možné vidieť na obr. 3 b), pre každý jednotlivý prvok existuje homogénna distribúcia. To potvrdzuje tvorbu jednofázových vysokoentropických oxidov so spinelovou štruktúrou s rovnomerným rozdelením.



Obr. 3 a) TEM mikrosnímok LiHEOFeCl; b) elementárne mapovanie častíc LiHEOFeCl

Elektrochemické vlastnosti boli skúmané cyklickou voltametriadou a výsledky špecifickej kapacity ukázali hodnoty pre HEOFe – 432 mAh/g, LiHEOFeF – 215 mAh/g, a LiHEOFeCl – 550 mAh/g. Podrobný opis elektrochemických vlastností vzoriek bude popísaný v ďalšej práci.

ZÁVER

Vysoko-entropický oxid $\text{Zn}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ so spinelovou štruktúrou bol syntetizovaný pomocou mechanochemickej metódy. Obdobným spôsobom boli pripravené lítium-obsahujúce deriváty vo forme oxo-fluoridov, resp. oxo-chloridov, t.j. $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{0.125}\text{Mg}_{0.125}\text{Cu}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_2\text{O}_{3.5}\text{F}_{0.5}$ a $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{0.125}\text{Mg}_{0.125}\text{Cu}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_2\text{O}_{3.5}\text{Cl}_{0.5}$. Röntgenová prášková difrakcia potvrdila vznik spinelovej štruktúry kryštalizujúcej v bodovej grupe Fd-3m. TEM analýza preukázala nanokryštalický rozmer a EDS potvrdila homogénnu distribúciu jednotlivých prvkov. Ďalším krokom štúdia bude zameranie na podrobnejšie štúdium elektrochemických vlastností pripravených vzoriek.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla vďaka podpore Agentúry na podporu výskumu a vývoja APVV (projekt č. 19-0526) a Vedeckej Grantovej Agentúry VEGA (projekt č. 2/0055/19).

LITERATÚRA

- [1] Niestadt M. et al. Electric road vehicles in the European Union, 2019, Dostupné na internete: [https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2019/637895/EPRS_BRI\(2019\)637895EN.pdf](https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2019/637895/EPRS_BRI(2019)637895EN.pdf)
- [2] Musicó B. et al. The emergent field of high entropy oxides: Design, prospects, challenges, and opportunities for tailoring material properties. APL Materials, 2020, Vol. 8, p. 040912
- [3] Rost C. et al. Entropy-stabilized oxides. Nat Commun, 2015, Vol. 6, p. 8485
- [4] Chen K. et al. A five-component entropy-stabilized fluorite oxide. J. Eur. Ceram. Soc., 2018, Vol. 38, p. 4161-4164
- [5] Dąbrowa J., Synthesis and microstructure of the $(\text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni})_3\text{O}_4$ high entropy oxide characterized by spinel structure. Mater. Lett., 2018, Vol. 216, p. 32-36
- [6] Jiang S. et al., A new class of high-entropy perovskite oxides. Scripta Mater., 2018, Vol. 142, p. 116-120

- [7] Musicó B. et al., Tunable magnetic ordering through cation selection in entropic spinel oxides. *Phys. Rev. Mater.* 2019, Vol. 3, p. 104416
- [8] Mao A., A new class of spinel high-entropy oxides with controllable magnetic properties. *J. Magn. Magn. Mater.* 2020, Vol. 497, p. 165884
- [9] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), FIZ Karlsruhe, Leibniz Institute for Information Infrastructure, Karlsruhe, 2020
- [10] Rodríguez-Carvajal J. FullProf Suite, Institute Laue-Langevin, Grenoble, France, 2019
- [11] Schneider C. et al., NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nat. Method*, 2012, Vol. 9, p. 671–675
- [12] Porodko O. et al, A novel high entropy spinel-type aluminate MA_2O_4 ($M = \text{Zn, Mg, Cu, Co}$) and its lithiated oxyfluoride and oxychloride derivatives prepared by one-step mechanosynthesis. *Z. Phys. Chem*, 2021, <https://doi.org/10.1515/zpch-2021-3106>

MECHANOCHEMICKÁ PRÍPRAVA STABILNEJ NANOSUSPENZIE CUS NANOČASTÍC V ROZTOKU KAZEÍNU ZA VYUŽITIA TAGUCHIHO METÓDY

STAHORSKÝ MARTIN ^{*,**}, BALÁŽ MATEJ ^{*}

^{*}Ústav geotechniky, Slovenská akadémia vied, Watsonova 45, 04001 Košice

^{**}Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

Nanočastice kovelínu (CuS) majú zaujímavé optické, elektrické a magnetické vlastnosti, vďaka ktorým sú dobre uplatniteľné v rôznych oblastiach, hlavne pri premene energie a v biomedicíne. Táto práca je zameraná na overenie rýchlej a ekologickej dvojstupňovej mechanochemickej syntézy stabilnej nanosuspenzie CuS-kazeín. Na nájdenie optimálnych parametrov syntézy sa použila metodika dizajnu experimentov (DoE), konkrétne Taguchiho dizajn. Ako vstupné premenné boli v tomto návrhu použité: množstvo nanočastíc CuS (3; 5 a 7 g), koncentráciu roztoku kazeínu (0,1; 0,5 a 1 obj. %, 300 ml) a čas mletia (15; 45 a 75 minút). Ako výstupy boli použité: priemerný hydrodynamický priemer častíc (D_{50}) podľa laserového difrakčného analyzátoru a množstvo medi stanovené pomocou AAS. Ako výsledné optimálne podmienky pre prípravu nanosuspenzie CuS-kazeín boli stanovené: čas mletia 75 minút, 1 % roztok kazeínu a 7 g CuS nanočastíc. Distribúcia veľkosti častíc pre výslednú nanosuspenziu bola 682 nm a koncentrácia medi bola 9970 $\mu\text{g/ml}$ (64,3 %). Taktiež sa skúmal vplyv rýchlosti centrifugácie na dané výstupné parametre. Zistené optimálne podmienky prípravy by bolo možné použiť aj na prípravu nanosuspenzií iných chalkogenidových nanokryštálov s biomolekulami.

ÚVOD

Nanočastice chalkogenidov medi môžu vytvárať rôzne stechiometrické a nestechiometrické zlúčeniny. Väčšina z týchto zlúčenín sa v prírode prirodzene vyskytuje v podobe minerálov. Najjednoduchšie z nich sú binárne zlúčeniny medi Cu_xE_y ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Jedná sa o dobre známe polovodiče typu p. Atómy chalkogénu tvoria v základnej bunkovej jednotke pevný mriežkový rámec a atómy medi v ňom zaujímajú náhodnú pozíciu. V dôsledku defektov kryštálovej mriežky a rôznych valencií v mnohých zlúčeninách vzniká stechiometrická univerzálnosť, ktorá prispieva k rôznym kryštálovým štruktúram a tým mení funkčné vlastnosti [1]. V tomto zmysle môžu byť funkčné vlastnosti vyladené tak, aby sa optimalizoval výkon pre fotovoltické [2], termoelektrické [3], katalytické [4] či biologické aplikácie [5].

Existuje niekoľko spôsobov prípravy nanočastíc binárnych chalkogenidov medi. Najčastejšie používané sú metódy ako solvotermálna/hydrotermálna, koloidná, templátová a metóda výmeny kationov [6]. Veľkosť, tvar a vlastnosti konečných nanoštruktúr úzko súvisia s použitým postupom [7]. Avšak niektoré z týchto metód sú obmedzené kvôli časovej a energetickej náročnosti.

Mechanochemia ako multidisciplinárna vedná disciplína, ktorá sa v posledných rokoch výrazne rozvinula, dokáže prekonať tieto obmedzenia. Medzi hlavné výhody v porovnaní s tradičnými technologickými postupmi patrí zníženie počtu technologických krokov, vylúčenie operácií, ktoré zahŕňajú použitie rozpúšťadiel a plynov, zníženie časových nárokov a nárokov na teplotu a tlak. Mechanochemicky možno efektívne pripraviť aj nanočastice chalkogenidov medi z elementárnych prekursorov alebo rôznych zlúčenín [8]. Baláž a kol. [9, 10] podrobne popísali mechanochemickú syntézu a morfológiu pripravených nanočastíc CuS a Cu_2S pomocou planetárneho guľového mletia, pričom syntéza trvala len niekoľko sekúnd. Dlhodobá prirodzená nestabilita nanočastíc je ich všeobecným problémom. Spojením viacerých častíc v tomto rozsahu veľkostí sa vytvoria aglomeráty. Preto sa vyvíjajú ochranné stratégie na stabilizáciu nanočastíc proti degradácii počas syntézy alebo po nej. Od polovice 90. rokov sa povrchová funkcionalizácia nanočastíc intenzívne študovala pomocou biomolekúl na kontrolu syntézy a vlastností nanočastíc. Programovateľné vlastnosti biomolekúl výrazne zlepšujú funkcie nanočastíc so zámerom dosiahnuť inteligentné materiály v budiagnostických, terapeutických a optických aplikáciách [11]. Výsledky nedávnych štúdií ukazujú, že biologické makromolekuly, ako sú aminokyseliny, proteíny, DNA a RNA, sú schopné kontrolovať nukleáciu a rast nanomateriálov v rôznych smeroch [12].

Literatúra ponúka niekoľko štúdií o modifikácii CuS nanočastíc malými molekulami ako je albumín [13] alebo cysteín [14]. Systém CuS-albumín pripravený mechanochemickou syntézou v guľovom mlyne bol nedávno publikovaný [15]. Avšak, kombinácia CuS nanočastíc a kazeínu doposiaľ nebola študovaná. Kazeín ako hlavný fosfoproteín hovädzieho mlieka bol úspešne použitý pri modifikácii CuO nanočastíc [16]. Vo vodnom roztoku sa kazeín samovoľne hromadí v micelách. Vnútro kazeínových miciel je vysoko hydratované. Táto vlastnosť sa úspešne používa na zapuzdrenie hydrofilných aj hydrofóbných molekúl, ako sú vitamíny, polyfenoly alebo lipofilné liečivá [17, 18].

Účinným spôsobom zavedenia biokompatibilného činidla do anorganických nanočastíc je prístup mokrého mletia. Týmto spôsobom bolo pripravených niekoľko nanosuspenzií na báze sulfidových nanočastíc s biokompatibilnou zložkou [19-20]. Nanosuspensie vykazovali po centrifugácii unimodálne distribúcie veľkosti častíc s veľmi dobrou stabilitou a úspešne sa použili na *in vitro* štúdie na vybraných rakovinových bunkových líniiach. Avšak v uvedených prácach nebolo skúmané aké množstvo medi sa pri centrifugácii stráca a preto v rámci riešenia projektu je aj optimalizácia, či prípadné úplne vylúčenie tohto procesu. Výsledky fluorescenčnej mikroskopie v uvedených štúdiách ukázali, že nanokryštály vstupujú do buniek a môžu slúžiť ako zobrazovacie činidlá v biomedicínskych aplikáciách. Pomocou ľahko uskutočniteľného mokrého mletia dokážeme efektívne prepojiť magnetické, optické a terapeutické vlastnosti anorganických materiálov s bioaktívnymi a biokompatibilnými vlastnosťami biomolekúl.

Návrh experimentov (DoE) je metodika aplikácie štatistiky do experimentu. Medzi metódy DoE patrí Taguchiho metóda, ktorá je schopná primeraným spôsobom znížiť počet experimentálnych cyklov [21]. To je výhodné z hľadiska experimentálnych nákladov a času v dôsledku použitia ortogonálnych polí (výber počtu nezávislých faktorov a počtu ich úrovní). Táto metóda používa funkciu straty kvality, ktorá je definovaná ako odchýlka parametra návrhu od ideálnej alebo cieľovej hodnoty. Pred uskutočnením experimentov je definovaný súbor faktorov a ich úrovne. Táto metodika sa intenzívne uplatňuje aj v procesoch využívajúcich vysokoenergetické guľové mletie [22].

Táto práca je zameraná na overenie rýchlej a ekologickej dvojstupňovej mechanochemickej syntézy stabilnej nanosuspenzie CuS-kazeín. Na nájdenie optimálnych podmienok syntézy sa použila metodika dizajnu experimentov (DoE), konkrétne Taguchiho dizajn. Taktiež sa skúmal vplyv rýchlosti centrifugácie na výstupné parametre D_{50} a koncentráciu medi. Zistené optimálne podmienky prípravy by bolo možné použiť aj na ďalšiu prípravu nanosuspenzií iných chalkogenidových nanokryštálov s biomolekulami.

PODMIENKY EXPERIMENTU

Elektrolyticky pripravená meď (99+ %, Merck, Nemecko), síra (99 %, CG-Chemikalien, GmbH, Nemecko) a kazeín (z hovädzieho mlieka, Merck, Nemecko), boli použité bez ďalšieho čistenia.

Nanočastice CuS boli pripravené mechanochemickou syntézou pomocou planetárneho guľového mlyna (Pulverisette 7 Premium line, Fritsch, Nemecko). V syntéze bola použitá elektrolytická meď ($m = 1,9939$ g) a síra ($m = 1,0061$ g) v stechiometrickom pomere 1:1. Suché mletie prebiehalo v 80 ml mlecej komore vyrobenej z karbidu volfrámu za využitia 18 mlecích guľičiek z rovnakého materiálu o priemere 10 mm. Čas mletia bol 15 minút pri 500 otáčkach za minútu v atmosfére vzduchu [10]. Mletie sa opakovalo viackrát, aby sa získalo dostatok materiálu pre nasledujúci proces mokrého mletia.

Na získanie koloidnej formy nanočastíc sa použilo mletie za mokra. Syntéza nanosuspenzií CuS-kazeín bola uskutočnená metódou mokrého mletia v cirkulačnom mlyne MiniCer (Netzsch, Nemecko). Podmienky mletia boli zostavené do deviatich experimentov podľa návrhu Taguchiho metódy návrhu experimentov (Tabuľka 1). Premenné vstupné údaje pre navrhovanú sériu experimentov zahŕňali množstvo nanočastíc CuS (3; 5 a 7 g), koncentráciu roztoku kazeínu (0,1; 0,5 a 1 obj. %, 300 ml) a čas mletia (15; 45 a 75 minút). Pre výsledný optimálny experiment boli zistené nasledovné podmienky: množstvo nanočastíc CuS (7 g), koncentráciu roztoku kazeínu (1 obj. %, 300 ml) a čas mletia (75 minút). Takto pripravená nanosuspensia bola centrifugovaná (rýchlosť 1000; 2000 a 3000 ot./min). Vo všetkých experimentoch bola použitá rýchlosť mletia 3000 ot./min a 140 ml ytriom stabilizované ZrO_2 guľôčky o priemere 0,6 mm.

Distribúcia veľkosti častíc jednotlivých vzoriek sa merala pomocou laserového difrakčného analyzátora veľkosti častíc Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical, Veľká Británia). Táto analýza bola uskutočňovaná v trvaní 30 s pre jednotlivé vzorky s 50 % ultrazvukovým vstupom a miešaním 3000 ot./min. V analýze boli použité hodnoty indexu lomu 1,45 (pre sulfid medi) a 1,33 (pre dispergačné médium), absorpčného

indexu 1 a hustoty 1. Merania sa opakovali päťkrát pre každú vzorku a ako výsledok sa použil priemer z týchto meraní.

Obsah medi v nanosuspenziách bol stanovený atómovou absorpčnou spektrometriou pomocou spektrometra SPECTRAA L40/FS (Varian, Austrália).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Najskôr sa realizovala mechanochemická príprava nanočastíc sulfidu meďnatého (CuS) metódou suchého mletia pomocou planetárneho guľového mlyna [10]. Úspešnosť syntézy bola dokázaná pomocou RTG difrakcie. Následne bol navrhnutý postup optimalizácie prípravy nanosuspenzie CuS s kazeínom podľa Taguchiho metódy (9 pokusov, Tab. 1). Optimalizácia procesov je disciplína úpravy procesu na optimalizáciu špecifikovanej sady parametrov bez porušenia niekoľkých obmedzení. Najbežnejšími cieľmi sú minimalizácia nákladov a maximalizácia efektívnosti. Ide o jeden z hlavných kvantitatívnych nástrojov v priemyselnom rozhodovaní. Optimalizácia mechanochemickej prípravy nanosuspenzií prebiehala v cirkulačnom mlyne v procese mokrého mletia. Pomocou softvéru Minitab14 boli vyhodnotené závislosti vstupných faktorov (čas mletia, koncentrácia roztoku a množstvo nanočastíc) na výstupy procesu ako distribúcia veľkosti častíc D_{50} a koncentrácia medi. Pomocou kalkulácie ANOVA boli vyhodnotené jednotlivé vplyvy vstupných faktorov na dané výstupy.

Tab. 1 Taguchiho návrh experimentov prípravy nanosuspenzie CuS-kazeín

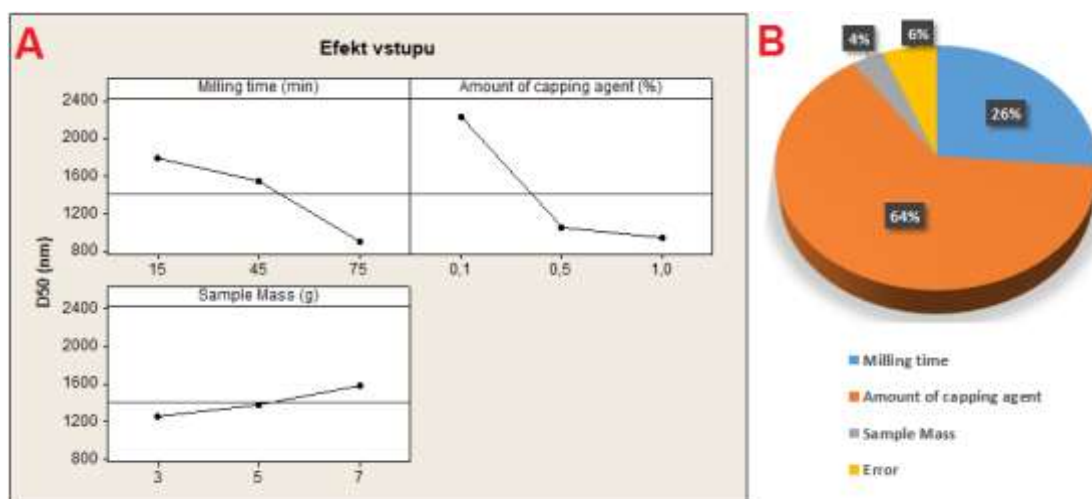
Pokus	Čas mletia (min)	Množstvo kazeínu (obj. %)	Hmotnosť CuS (g)	D_{50} (nm)	Koncentrácia Cu ($\mu\text{g/ml}$)	Výtlačnosť (%)
1	15	0.1	3	2300	4255	64,1
2	15	0.5	5	1640	7065	63,8
3	15	1	7	1410	8680	56,0
4	45	0.1	7	2800	8870	57,2
5	45	0.5	3	933	4011	60,4
6	45	1	5	895	6725	60,7
7	75	0.1	5	1600	6800	61,4
8	75	0.5	7	557	9800	63,2
9	75	1	3	528	4005	60,3
10	75	1	7	682	9970	64,3

Vplyv vstupného parametra na D_{50}

Ako naznačuje krivka efektu času mletia na distribúciu veľkosti častíc (Obr. 1), so zvyšujúcou sa dĺžkou mletia, klesá parameter D_{50} v priemere o 44 nm na každú ďalšiu minútu mletia. Tento faktor prispieva k výslednej hodnote D_{50} v pomere 26,3 %. Zdá sa, že najvhodnejšia dĺžka mletia je 75 minút.

Na vytvorenie stabilnej nanosuspenzie sa ukázala ako kľúčová koncentrácia roztoku kazeínu. Vplyv tohto efektu bol 64,2 %. Kazeín má funkciu tzv. „obalenia“ nanočastíc, ktoré ich chráni pred prípadnou aglomeráciou. Neobalené nanočastice majú väčší potenciál aglomerovať, a tak zapríčiňujú nárast distribúcie veľkosti častíc a destabilizujú systém. Tento jav môže nastať v prípade nedostačujúceho pomeru množstva kazeínu na množstvo nanočastíc. K tomu došlo v prípade použitia 0,1 % roztoku kazeínu. Za najvhodnejšie množstvo kazeínu sa považuje 1 % roztok.

Výsledná hodnota pre hmotnosť nanočastíc bola 3 g. Pravdepodobne je to kvôli najvýhodnejšiemu pomeru guľičiek k navážke. Avšak, tento faktor tvorí len 3,6 % z celkového vplyvu na D_{50} . Preto je možné uvažovať aj o vyššej navážke nanočastíc v dôsledku zvýšenia koncentrácie medi vo výslednej nanosuspenzii.



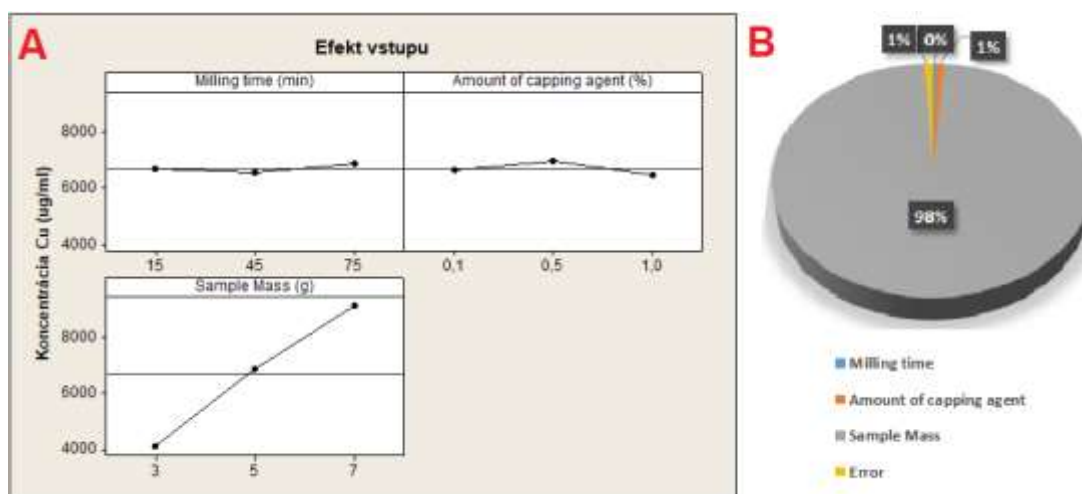
Obr. 1 Vplyv vstupného parametra na D_{50}
(A: Taguchi kalkulácia a B: ANOVA kalkulácia v Minitab14)

Vplyv vstupného parametra na koncentráciu medi

V prípade skúmania efektu trvania mletia na koncentráciu medi v nanosuspensii (Obr. 2), nebola pozorovaná výrazná zmena. Napriek tomu, čas 75 minút sa ukázal ako najlepší. Vplyv tohto parametra je len 0,4 % z celkového efektu na koncentráciu produktu.

Podobne, koncentrácia roztoku kazeínu výrazne neovplyvňovala koncentráciu pripravenej nanosuspensie, avšak jej vplyv bol viac ako dvojnásobný (0,95 %) oproti vplyvu času mletia.

Zásadným faktorom sa stalo množstvo nanočastíc. Vplyv tohto faktora tvorí skoro 98 % z celkového efektu faktorov na koncentráciu medi. Ako najvhodnejšie sa ukázalo použitie 7 g CuS nanočastíc.



Obr. 2 Vplyv vstupného parametra na koncentráciu medi
(A: Taguchi kalkulácia a B: ANOVA kalkulácia v Minitab14)

Optimálne podmienky prípravy nanosuspensie CuS-kazeín

Prienikom výsledných hodnôt sme dosiahli nasledujúce optimálne podmienky pre prípravu nanosuspensie CuS-kazeín: čas mletia 75 minút, 1 % roztok kazeínu a 7 g CuS nanočastíc, ktoré boli overené v pokuse 10 (Tabuľka 1). Distribúcia veľkosti častíc pre výslednú nanosuspensiu bola 682 nm, čo bolo o 154 nm viac ako najlepší výsledok distribúcie veľkosti častíc nameraný počas optimalizácie experimentov (Pokus 9). Toto zvýšenie môže byť zapríčinené v dôsledku výberu množstva nanočastíc 7 g oproti 3 g, pre ktoré boli najlepšie výsledky v hodnotení výstupu D_{50} . Na druhej strane, koncentrácia medi vo výslednej suspensii bola v tomto prípade najlepšia zo všetkých pokusov (9970 $\mu\text{g/ml}$; 64,3 %). Preto sa javí použitie navážky 7 g CuS nanočastíc ako optimálne.

Vplyv rýchlosti centrifugácie na výstupné parametre

Veľkosť nanočastíc obsiahnutých v nanosuspenzii je obzvlášť dôležitá z medicínskeho hľadiska. Nižšia veľkosť častíc v rozsahu 10 až 200 nm predstavuje potenciálne výhody, vrátane efektívneho dodávania liečiva, ako aj uľahčenie prieniku cez rôzne biologické bariéry, napríklad sliznice a vaskulatúry tumoru [23].

Zníženie veľkosti častíc je možné dosiahnuť nepriamo, a to odstredením väčších zhlukov častíc z nanosuspenzie pomocou centrifugácie. Zároveň je pri tom možné pozorovať vplyv rýchlosti centrifugácie na zníženie množstva CuS nanočastíc. Výsledná nanosuspensia pripravená za optimálnych podmienok bola podrobená účinku centrifugácie pri rôznych rýchlostiach (Tab. 2). Z výsledkov pri narastajúcej rýchlosti centrifugácie je možné pozorovať výrazné znižovanie distribúcie veľkosti častíc a zároveň znižovanie koncentrácie medi. Odstredením pri 1000 ot./min. (10A) bolo možné znížiť parameter D_{50} o 68,3 % na 216 nm, avšak došlo k zníženiu koncentrácie o 66,6 % na 3313 $\mu\text{g/ml}$. Pri rýchlosti odstredenia 2000 ot./min. (10B) bolo už zníženie veľkosti častíc na úrovni 84,9 % (103 nm) pre D_{50} a 85,4 % (1453 $\mu\text{g/ml}$) pre koncentráciu medi. Rýchlosť 3000 ot./min. (10C) už nespôsobila výraznú zmenu, pokles D_{50} bol o 87,7 % (84 nm) od pôvodnej hodnoty a o 89,3 % (1070 $\mu\text{g/ml}$) menej z pôvodnej hodnoty koncentrácie medi. Za cenu nízkej výťažnosti sa tak podarilo výrazne znížiť distribúciu veľkosti častíc na úroveň, aká sa využíva v aplikáciách medicínskeho priemyslu [23].

Tab. 2 Vplyv rýchlosti centrifugácie na výstupné parametre

Pokus	Centrifugácia (rpm)	D_{50} (nm)	Koncentrácia Cu ($\mu\text{g/ml}$)	Výťažnosť (%)
10A	1000	216	3313	21,4
10B	2000	103	1453	9,4
10C	3000	84	1070	6,9

ZÁVER

Pomocou Taguchiho metódy návrhu experimentov DOE, bola študovaná optimalizácia prípravy CuS-kazeín nanosuspenzie v dvojstupňovom mechanochemickom procese za použitia suchého a mokrého mletia. Ako najvhodnejšie podmienky v druhom kroku prípravy v procese mokrého mletia sa ukázali: čas mletia 75 minút, 1 % roztok kazeínu a 7 g CuS nanočastíc. Overením týchto podmienok bola pripravená nanosuspensia CuS-kazeín s distribúciou veľkosti častíc 682 nm a koncentráciou medi 9970 $\mu\text{g/ml}$. Pre potenciálne zníženie veľkosti častíc, bol študovaný vplyv centrifugácie na parameter D_{50} . S narastajúcou rýchlosťou centrifugácie bolo dosiahnuté zníženie D_{50} na 84 nm, avšak znížila sa aj koncentrácia medi na hodnotu 1070 $\mu\text{g/ml}$. Zistené optimálne podmienky prípravy by bolo možné použiť aj na prípravu nanosuspenzií iných chalkogenidových nanokryštálov s biomolekulami (ako je kazeín, albumín alebo cysteín), ktoré majú potenciálne medicínske využitie ako protirakovinové činidlá.

POĎAKOVANIE

Príspevok podporila Agentúra na podporu výskumu a vývoja (zmluva č. APVV-18-0357), Vedecká grantová agentúra Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky číslo grantu 2/0112/22 a Slovenská akadémia vied z Programu grantov pre doktorandov SAV - DoktoGrant APP0330.

LITERATÚRA

- [1] Vaughan DJ, Craig JR. Mineral Chemistry of Metal Sulfides. Cambridge: Cambridge University Press; 1978, p. 493
- [2] Lee YL, Lo YS. Highly efficient quantum-dot-sensitized solar cell based on co-sensitization of CdS/CdSe. Adv. Funct. Mater. 2009, Vol.19, p. 604-9
- [3] Nunna R, et al. Ultrahigh thermoelectric performance in Cu₂Se-based hybrid materials with highly dispersed molecular CNTs. Energy Environ. Sci.; 2017, Vol. 10(9), p. 1928-1935
- [4] Wu H, Chen W. Copper nitride nanocubes: size-controlled synthesis and application as cathode catalyst in alkaline fuel cells. J. Am. Chem. Soc., 2011, Vol. 133, p. 15236-9

- [5] Cui J, et al. Cu₇S₄ nanosuperlattices with greatly enhanced photothermal efficiency. *Small* 2015, Vol. 11, p. 4183-90
- [6] Coughlan C, et al. Compound Copper Chalcogenide Nanocrystals. *Chem. Rev.* 2017, Vol. 117, p. 5865-6109
- [7] Chen XQ, et al. Nanostructured binary copper chalcogenides: synthesis strategies and common applications. *Nanoscale*, 2018, Vol. 10, p. 15130-63
- [8] Baláž P. *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*. Berlin Heidelberg: Springer; 2008, ISBN 978-3-540-74854-0, doi.org/10.1007/978-3-540-74855-7_5
- [9] Baláž M, et al. Ultrafast mechanochemical synthesis of copper sulfides. *RSC Adv.*, 2016; Vol. 6:87836-42
- [10] Baláž M, et al. Mechanochemistry of copper sulphides: Phase interchanges during milling. *J. Mater. Sci.*, 2017, Vol. 52, p. 11947-61
- [11] Oh J-H, et al. Recent advances in chemical functionalization of nanoparticles with biomolecules for analytical applications. *Anal. Bioanal. Chem.* 2015, Vol. 407, p. 8627-45
- [12] Yu SH. Bio-inspired Crystal Growth by Synthetic Templates. *Top. Curr. Chem.* 2006, Vol. 271, p. 79-118
- [13] Wan X, et al. The ultrasmall biocompatible CuS@ BSA nanoparticle and its photothermal effects. *Front. Pharmacol.* 2019, Vol. 10, p. 141
- [14] Prasanth S, et al. Exploring the interaction of L-cysteine capped CuS nanoparticles with bovine serum albumin (BSA): a spectroscopic study. *RSC adv.*, 2016, Vol. 6, p. 58288-95
- [15] Stahorský, M., Bujňáková, Z. L., Dutková, E., Kello, M., Mahlovanyi, B., Shpotyuk, Y., ... & Baláž, M. Mechanochemical Preparation, Characterization and Biological Activity of Stable CuS Nanosuspension Capped by Bovine Serum Albumin. *Frontiers in chemistry*, 2022, Vol. 10, p. 836795.
- [16] Shaabani S, et al. Copper(I) oxide nanoparticles supported on magnetic casein as a bio-supported and magnetically recoverable catalyst for aqueous click chemistry synthesis of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles. *Appl. Organomet. Chem.*, 2017, Vol.31, p. 355
- [17] Esmaili M, et al. Beta casein-micelle as a nano vehicle for solubility enhancement of curcumin; food industry application. *LWT-Food Sci. Technol.*, 2011, Vol. 44, p. 2166-72
- [18] Sahu A, et al. Fluorescence study of the curcumin– casein micelle complexation and its application as a drug nanocarrier to cancer cells. *Biomacromolecules*, 2008, Vol. 9, p. 2905-12
- [19] Bujňáková ZL, et al. Preparation and characterization of stable fluorescent As₄S₄/ZnS/Fe₃O₄ nanosuspension capped by Poloxamer 407 and folic acid. *Appl. Nanosci.*, 2020, Vol. 10, p. 4651-60
- [20] Dutková E, et al. Chitosan capped CuInS₂ and CuInS₂/ZnS by wet stirred media milling: in vitro verification of their potential bio-imaging applications. *Appl. Nanosci.*, 2020, Vol. 10, p. 4661-71
- [21] Davis R, John P. Application of Taguchi-based design of experiments for industrial chemical processes. *Statistical approaches with emphasis on design of experiments applied to chemical processes*, 2018, Vol. 137
- [22] Hajji H, et al. Study of the effect of milling parameters on mechanosynthesis of hydroxyfluorapatite using the Taguchi method. *Powder Technol.*, 2019, Vol. 356, p. 566-80
- [23] Mitra S. et. al, Tumour targeted delivery of encapsulated dextran-doxorubicin conjugate using chitosan nanoparticles as carrier. *J. Control Release*, 2001, Vol. 74(1-3), p. 317-23

TEPELNÁ BILANCIA PRIEMYSELNEJ PECE V PODMIENKACH VÝROBNÉHO PODNIKU

STAŠKO ŠIMON, VARGA AUGUSTÍN

Ústav metalurgie, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

Znižovanie energetickej spotreby je v poslednej dobe veľmi aktuálnou témou. Týka sa to všetkých oblastí spotreby energie vrátane priemyslu, resp. výrobných podnikov. Cieľom tohto príspevku je analýza energetického stavu priemyselnej pece vo výrobnom podniku. Prvou časťou tejto analýzy bolo samotné meranie v podmienkach výrobného podniku. Následné triedenie dát a vytvorenie databázy štatistických údajov. Tieto údaje boli spracované dvoma metódami. Pri prvej metóde išlo o priame spracovanie štatistických údajov. Ďalšou metódou bolo využitie matematického modelu, pri ktorom boli brané do úvahy aj prenosy tepla v celom procese, resp. výrobnom cykle. Spracované výsledky z oboch metód boli zapísané do porovnávacej tabuľky.

ÚVOD

Priemyselné pece sú dôležitou súčasťou výrobných procesov. Väčšinou dosahujú vysoké výkony, čo má za následok vyššiu spotrebu energie. Táto spotreba energie je pokrývaná fosílnymi palivami. Európska Únia má za cieľ do roku 2050 dosiahnuť klimatickú neutralitu. Kvôli tomu je potrebné znižovať spotrebu energie aj v oblasti priemyslu a fosílnu palivá nahradiť obnoviteľnými zdrojmi energie [1].

Spotrebu energie pre priemyselné pece je možné posúdiť pomocou rovnice tepelnej bilancie. Pomocou tejto rovnice je možné posúdiť aj možnosti zníženia spotreby energie. Táto rovnica je založená na zákone zachovania energie, ktorý hovorí o tom, že príjem a výdaj tepla ostáva konštantný, resp. energia sa nestráca. Na zostavenie rovnice tepelnej bilancie pece je potrebné vykonať podrobný rozbor pre príjem a výdaj tepla. Tento rozbor vychádza zo znalostí v oblasti materiálovej bilancie a taktiež je potrebné poznať tepelné toky v peci. Každá priemyselná pec má odlišný charakter, čo je potrebné zohľadniť pri zostavení tepelnej bilancie. Dôležitým pravidlom je vzťahovanie použitých údajov na rovnakú časovú jednotku. Práca pecí môže byť nepretržitá, alebo periodická. Pri nepretržitej prevádzke s tepelným režimom, ktorý je konštantný, je tepelná bilancia vzťahovaná na jednotku času. U periodicky pracujúcich pecí s meniacim sa tepelným režimom, je tepelná bilancia vzťahovaná na priebeh jedného ohrevu pece, alebo na jeho časť, ktorá je najdôležitejšia pre posúdenie problému [2].

Základná rovnica tepelnej bilancie má nasledovný tvar:

$$Q_d = Q_{od} \quad (1)$$

Q_d – teplo dodané [W]

Q_{od} – teplo odvedené [W]

Výsledný tvar rovnice tepelnej bilancie sa mení podľa položiek, z ktorých je zložená. V niektorých prípadoch môže byť rozšírená o nové položky a inokedy môžu byť tieto položky z rovnice úplne vynechané.

Zápis rovnice tepelnej bilancie (1) pre podmienky tohto príspevku má tento tvar:

$$Q_{ch} + Q_{fyz} = Q_{uz} + Q_{osp} + Q_{ssp} + Q_{atm} + Q_{szb} \quad (2)$$

Q_{ch} – chemické teplo paliva [W]

Q_{fyz} – fyzikálne teplo vzduchu [W]

Q_{uz} – užitočné teplo odobrané materiálom, resp. produktom [W]

Q_{osp} – strata tepla spalinami [W]

Q_{ssp} – strata tepla stenami pece [W]

Q_{atm} – strata tepla ohrevom atmosféry [W]

Q_{szb} – strata tepla nezachytená výpočtom [W]

PODMIENKY EXPERIMENTU

Sledovaný objekt

Sledovaným objektom merania bola priemyselná pec vo výrobnom podniku. V tomto objekte prebiehajú procesy, pri ktorých je materiál ohrievaný na požadovanú teplotu. Procesy ohrievania v priemyselnej peci, sú väčšinou na začiatku celého výrobného procesu. Materiál následne putuje ďalej výrobnou linkou, až sa z neho stane hotový produkt.

Proces výroby ovplyvňujú parametre priemyselnej pece. Tieto parametre sú zapísané v tabuľke (Tab. 1) spolu s veličinami, v ktorých boli tieto parametre použité pre výpočet. Tieto parametre boli pre všetky merania rovnaké.

Tab. 1 Parametre priemyselnej pece a ich využitie pre výpočet

Parametre sledovaného objektu	Použitie pre výpočet
Rozmery priemyselnej pece	Q_{ssp}
Materiál stien priemyselnej pece	Q_{ssp}
Množstvo a výkon horákov v peci	Q_{chem}, Q_{fyz}

Meranie a triedenie údajov

Pre analýzu energetického stavu priemyselnej pece, bolo potrebné zabezpečiť meranie veličín, bez ktorých by nebolo možné urobiť výpočty. Tieto merania vykonal výrobný podnik v roku 2021 a po dodaní dát z tohto podniku nasledovalo ich triedenie. Namerané údaje z výroby boli zapísané v riadkoch, pri čom každý riadok predstavoval jeden výrobný cyklus. Tento cyklus je možné popísať ako dobu, za ktorú bol vyrobený 1 produkt resp. dobu od vstupu materiálu do priemyselnej pece, až po výstup z pece. Všeobecne sa vo výrobných podnikoch vyrába viacero druhov produktov. Výroba je ovplyvňovaná dopytom po konkrétnom druhu produktu, resp. materiálu. To isté platí aj v prípade výrobného podniku, v ktorom boli namerané údaje použité v tomto príspevku. Nevyrába sa len jeden druh produktu, ale vo výrobe sa strieda viacero druhov produktov [3].

Pri triedení nameraných dát z tohto výrobného podniku, bolo prvým krokom odfiltrovanie nežiadúcich údajov. Išlo napríklad o dáta, ktoré vznikali pri striedaní sortimentu, resp. materiálu, kedy práca výrobnéj linky ešte nebola ustálená. Ďalej išlo o rôzne chyby vo výrobe, ktoré boli uvedené v popise každého výrobného cyklu. Po vytriedení nežiadúcich dát, bol vytvorený aritmetický priemer z minimálne 10 výrobných cyklov rovnakého produktu, ktoré po sebe nasledovali. Týmto spôsobom boli získané stabilnejšie štatistické údaje pre konkrétny produkt. Štatistické hodnoty boli vytvorené z dôvodu, že namerané údaje mali odlišné hodnoty pre každý výrobný cyklus, resp. boli premenné. Tieto odlišnosti bolo možné pozorovať aj v prípade, že výrobné cykly boli pre rovnaký produkt, resp. materiál. Menila sa len veľkosť týchto odlišností v závislosti od materiálu. Takto vytriedené štatistické údaje boli použité pre výpočty, pomocou ktorých sa analyzoval energetický stav tejto priemyselnej pece [4].

V tabuľke (Tab. 2) sú zapísané veličiny z meraní, resp. premenné, ktorých údaje boli triedené a taktiež je uvedené ich nasledovne použitie pre konkrétny výpočet.

Tab. 2 Namerané údaje z výrobného podniku a ich využitie pre výpočet

Dáta z meraní - premenné	Použitie pre výpočet
Spotreba paliva	$Q_{chem}, Q_{fyz}, Q_{osp}$
Rozmery ohrievaného materiálu	Q_{uz}
Typ resp. druh materiálu	Q_{uz}
Materiálový tok	Q_{uz}
Teplota nahriateho materiálu	Q_{uz}
Teplota spalín	Q_{osp}
Teploty v priemyselnej peci	Q_{ssp}, Q_{atm}
Teploty okolia priemyselnej pece	Q_{ssp}

Tepelná bilancia – metóda spracovania pomocou štatistických údajov

Na spracovanie dát boli použité dve metódy. Prvou metódou bolo dosadenie štatistických údajov do rovnice tepelnej bilancie. Do tabuľky (Tab. 3), boli spracované dve štatistické hodnoty z 06.2021 pre rovnaký sortiment, resp. typ materiálu. Dôležitým údajom pre tento výpočet je výhrevnosť paliva. V tomto prípade sa ako palivo použil zemný plyn, ktorý mal v danom období merania hodnotu výhrevnosti $36,924 \text{ MJ.m}^{-3}$ [5].

Tab. 3 Porovnanie výsledkov tepelnej bilancie za použitia štatistických údajov

Dátum	28.6.2021		3.6.2021	
Výkon	27,68 t hod ⁻¹			
Celková spotreba paliva	446 m ³ hod ⁻¹		465 m ³ hod ⁻¹	
Výpis bilancie				
Teplo dodané				
Chemické paliva	4 578,56 kW	89,73 %	4 767,87 kW	89,73 %
Fyzikálne vzduchu	524,03 kW	10,27 %	545,70 kW	10,27 %
SPOLU	5 102,59 kW	100,00 %	5 313,57 kW	100,00 %
Teplo odvedené				
Užitočné - ohrev materiálu	2 462,42 kW	48,26 %	2 462,39 kW	46,34 %
Ohrev atmosféry	90,83 kW	1,78 %	91,70 kW	1,73 %
Straty stenami	292,75 kW	5,74 %	292,75 kW	5,51 %
Straty spalinami	2 281,84 kW	44,72 %	2 376,19 kW	44,72 %
Iné	25,26 kW	-0,50 %	90,53 kW	1,70 %
SPOLU	5 102,59 kW	100,00 %	5 313,57 kW	100,00 %

Tepelná bilancia – metóda spracovania pomocou matematického modelu

Druhou metódou spracovania nameraných údajov bolo použitie matematického modelu. Tento model uvažoval už aj s jednotlivými spôsobmi prenosu tepla. Konkrétne ide o prenosy tepla vedením, prúdením a žiarením. Z týchto prenosov tepla je pre priemyselnú pec najpodstatnejší prenos tepla žiarením, ktorý prebieha medzi zdrojom tepla, resp. horákom, ohrievaným materiálom a stenami tejto pece. Do výmeny tepla boli ďalej zarátané aj prenos tepla vedením stenami priemyselnej pece, prenos tepla prúdením v pracovnom priestore a taktiež celková výmena tepla medzi vonkajším povrchom pece a jej okolím. Smerodajným parametrom pre tento model bola aj kinetika, resp. časová zmena výmeny tepla. Táto veličina je závislá na premenných ako sú teplota, druh materiálu a jeho charakter. Dôležité bolo tiež rozloženie horákov v priemyselnej peci a modelovanie toho, či sa na ohrev využívali všetky horáky súčasne, alebo postupne v intervaloch [2, 6].

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V tabuľke (Tab. 4) je porovnanie hodnôt tepelnej bilancie spracovanej pomocou štatistických údajov a metódou matematického modelu. Typ materiálu a dátum merania je iný ako pre predchádzajúcu tabuľku (Tab. 3). Z výsledkov je možné pozorovať odlišné percentuálne podiely na dodanom a odvedenom teple pomocou týchto dvoch metód spracovania údajov.

V tabuľke (Tab. 3) sú spracované údaje pre jeden sortiment z dvoch rôznych období merania, ktoré boli spracované jednou rovnakou metódou. Tabuľka (Tab. 4) porovnáva dve rôzne metódy spracovania dát, ktoré boli namerané v jednom dátume pre jeden sortiment, resp. typ materiálu.

Tab. 4 Porovnanie dvoch metód na výpočet tepelnej bilancie

Výkon	25,91 t hod ⁻¹			
Celková spotreba paliva	423 m ³ hod ⁻¹			
Metóda	štatistická		model	
Výpis bilancie				
Teplo dodané				
Chemické paliva	4 337,61 kW	89,73 %	4 337,64 kW	92,17 %
Fyzikálne vzduchu	496,45 kW	10,27 %	370,24 kW	7,83 %
SPOLU	4 834,06 kW	100,00 %	4 707,88 kW	100,00 %
Teplo odvedené				
Užitočné - ohrev materiálu	2 293,56 kW	47,45 %	2 469,22 kW	52,45 %
Ohrev atmosféry	85,52 kW	1,77 %	73,52 kW	1,56 %
Straty stenami	292,75 kW	6,06 %	192,15 kW	4,08 %
Straty spalinami	2 161,76 kW	44,72 %	2 007,00 kW	42,63 %
Iné	0,47 kW	0,01 %	0,00 kW	0,00 %
Akumulované			34,02 kW	-0,72 %
SPOLU	4 834,06 kW	100,00 %	4 707,88 kW	100,00 %

Vyhodnotenie metódy spracovania pomocou štatistických údajov

Na základe výsledkov zapísaných v tabuľke (Tab. 3), je možné pozorovať, že viac ako 89% dodaného tepla patrí chemickému teplu paliva. Percentuálny podiel chemického tepla je pre tieto dátumy merania rovnaký. Chemické teplo je dané množstvom paliva, resp. spotrebou a jeho výhrevnosťou [2]. Keďže výhrevnosť paliva bola v 06.2021 rovnaká, tak rozdielne hodnoty dodaného tepla v meraniach z 06.2021 vznikli práve v dôsledku rozdielnych hodnôt celkovej spotreby paliva. Z nameraných hodnôt vyplýva, že 03.06.2021 bola spotreba paliva vyššia o 19 m³.hod⁻¹ a množstvo dodaného chemického tepla bola vyššia o 189,31 kW než v prípade merania 28.06.2021. Fyzikálne teplo vzduchu má taktiež rovnaký percentuálny podiel, ktorý je viac ako 10% na dodanom teple a spolu s chemickým teplom tvoria 100% dodaného tepla do priemyselnej pece. Hodnota celkového dodaného tepla bola 03.06.2021 o 210,98 kW vyššia ako v prípade 28.06.2021. Na strane odvedeného tepla je výrazný rozdiel pri strate spalinami. Pre meranie 03.06.2021 bola hodnota odvedeného tepla o 94,35 kW vyššia než 28.06.2021. V prípade iných strát, resp. strát nezachytených výpočtom môžeme vidieť, že 28.06.2021 majú tieto straty zápornú hodnotu -0,5% a 03.06.2021 je táto hodnota kladná na úrovni 1,7%. V jednom prípade bolo ešte potrebné do pece teplo dodať a v druhom prípade už teplo bolo ako strata. Tieto rozdiely boli taktiež spôsobené celkovou spotrebou paliva, ktorá bola iná v oboch dátumoch merania. V jednom prípade bola spotreba paliva vyššia, ako sa dokázalo v peci spotrebovať a v druhom prípade bola nižšia. Rozdiel pre ohrev atmosféry je pre tieto dva dátumy na úrovni 0,87 kW čo je zanedbateľná hodnota v porovnaní s rozdielom, ktorý bol pri strate tepla spalinami. Keďže ide o rovnicu tepelnej bilancie, tak hodnoty dodaného a odvedeného tepla musia byť rovnaké, kvôli tomu je rozdiel celkového odvedeného tepla rovnaký ako v prípade celkového dodaného tepla.

Vyhodnotenie metódy spracovania pomocou matematického modelu

V tabuľke (Tab. 4) je možné vidieť, že percentuálne hodnoty zložiek na strane dodaného tepla pri štatistickej hodnote sú rovnaké ako v prípade tabuľky (Tab. 3). Je to v dôsledku rovnakého postupu pri výpočte dodaného tepla. Rozdiel nastáva pri matematickom modeli, kde chemické teplo má podiel viac ako 92% a fyzikálne teplo vzduchu má hodnotu vyše 7%. V prípade celkového dodaného tepla je táto hodnota na strane štatistického modelu vyššia o 126,18 kW ako v prípade metódy matematického

modelu. V prípade odvedeného tepla je možné pozorovať rozdielne percentuálne podiely pri všetkých položkách tejto bilancie. Metóda matematického modelu udáva o 5% vyššiu spotrebu užitočného tepla než metóda štatistických údajov. Vyšší podiel spotreby je na strane modelu štatistických údajov pri stratách stenami o 2% a spalínami tiež o 2% než v prípade metódy matematického modelu. Matematický model má 0% spotreby pri stratách nezapočítaných výpočtom, ale pribudla mu nová položka akumulované teplo kde je záporná hodnota -0,72%.

ZÁVER

Pri snahe o zníženie spotreby energie je prvým krokom zistenie aktuálneho stavu objektu. V tomto príspevku bola vykonaná analýza energetického stavu priemyselnej pece. Výrobný podnik vykonal merania dát potrebných na výpočet tepelnej bilancie. Z nameraných údajov bola vytvorená databáza obsahujúca len požadované štatistické údaje. Následne prebehlo spracovanie údajov dvoma metódami. Prvá metóda bola založená na výpočte tepelnej bilancie iba za použitia štatistických údajov, nameraných v jednom časovom úseku za celé meranie. Druhou metódou bolo spracovanie údajov matematickým modelom. V tomto prípade boli uvažované prenosy tepla počas celého procesu ohrievania, resp. výrobného cyklu pece. Výsledky z oboch metód boli zapísané do tabuľky, v ktorej je možné vidieť odchýlky medzi použitím týchto metód. Spracovanie štatistických údajov vychádza z nameraných hodnôt v jednom konkrétnom okamihu za celé meranie. Tento spôsob je vhodný na rýchlu analýzu energetického stavu. Na podrobnejšie a presnejšie spracovanie údajov je efektívnejšie použiť metódu matematického modelu, pri ktorom modelovanie uvažuje celý cyklus tejto priemyselnej pece. Rozdiely vznikajúce pri použití jednotlivých metód, majú vplyv na výsledné stanovenie tepelnej bilancie, preto je dôležité vybrať správnu metódu, resp. viacero metód na jej určenie.

LITERATÚRA

- [1] Ministerstvo hospodárstva Slovenskej republiky. Integrovaný národný energetický a klimatický plán na roky 2021-2030. [Online]. [Cit. 06.06.2022]. Dostupné na internete: <https://www.economy.gov.sk/energetika/navrh-integrovaného-narodného-energetického-a-klimatického-planu>
- [2] Varga Augustín. a kol. Tepelná technika pre hutníkov. 1. vyd. Košice: TU, 2013. 279 s. ISBN 978-80-553-1590-4
- [3] EuroEkonom.sk. Výroba a výrobný proces. [Online]. [Cit. 07.06.2022]. Dostupné na internete: <https://www.euroekonom.sk/ekonomika/podnikova-ekonomika/vyroba/>
- [4] Economy-pedia. Štatistika. [Online]. [Cit. 07.06.2022]. Dostupné na internete: <https://sk.economy-pedia.com/11040677-statistics>
- [5] SPP – distribúcia, a. s. Zloženie zemného plynu a emisný faktor. [Online]. [cit. 06.06.2022]. Dostupné na internete: <https://www.spp-distribucia.sk/dodavatelia/informacie/zlozenie-zemneho-plynu-a-emisny-faktor/>
- [6] MATINO I. et al. Two innovative modelling approaches in order to forecast consumption of blast furnace gas by hot blast stoves. Energy Procedia, 2019, Vol. 158, p. 4043-4048

NÁVRH VTOKOVEJ SÚSTAVY PRE ODLIATOK Z LIATINY A JEJ OVERENIE POMOCOU POČÍTAČOVEJ SIMULÁCIE

ŠABÍK VLADIMÍR, FUTÁŠ PETER

Ústav metalurgie, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

Počítačová simulácia zlievarenských procesov je nevyhnutnou súčasťou modernej zlievarne. Pri odlievaní je dôležitá úloha vtokového systému, jeho dizajn a rôzne prvky. Experimentálne overenie navrhnutého vtokového systému pre zlievarne nákladné, časovo náročné a ekonomicky neefektívne. Preto je snaha nahradiť tieto procesy počítačovou simuláciou. Podrobná analýza výsledkov simulácie umožňuje predpovedať rôzne riziká, ktoré môžu spôsobiť poruchu kvality výroby odliatkov a tým aj kvality celého výrobného procesu. Článok sa zaoberá simuláciou plnenia a tuhnutia liatinového odliatku „Fun Pump Support“. Pre daný odlatok boli vytvorené dva typy vtokových systémov, ktoré boli následne podrobené počítačovej simulácii plnenia a tuhnutia. 3D modely odlievacích a vtokových systémov boli navrhnuté v CAD softvéri SolidWorks. Počítačová simulácia plnenia a tuhnutia bola vykonaná pomocou simulačného programu NovaFlow & Solid CV 4.6r42. Výsledky simulácií ukázali, že konštrukcia vtokového systému znížila množstvo tekutého kovu použitého na odlievanie, čo má významné ekonomické efekty v sériovej výrobe. Bolo realizovaných niekoľko simulácií plnenia a tuhnutia vyvinutého technologického systému, pričom hustota siete, podmienky odlievania a tuhnutia boli stanovené tak, aby sa čo najviac približovali skutočným potrebám zlievarne. Vtokový systém bol upravený tak, aby sa odstránili chyby odliatku (zmrštenia), ktoré sa vyskytli počas procesu tuhnutia, ako aj zvýšenie využitia tekutého kovu.

ÚVOD

Numerické modelovanie procesu odlievania je založené na použití empirických a semi empirických fyzikálnych a numerických modeloch. Použitím simulačného softvéru, ktorý už obsahuje numerický model popisujúci procesy prebiehajúce počas procesu odlievania, je možné získať sofistikované riešenia zložitých procesov, ktoré je možné následne analyzovať.

Simulácia tuhnutia môže byť použitá napríklad na zistenie miest horúcich miest. Simulácia toku môže pomôcť pri vizualizácii rýchlosti taveniny počas plnenia formy, ako aj času plnenia a času tuhnutia; to uľahčuje predpovedanie porúch toku taveniny [1,2].

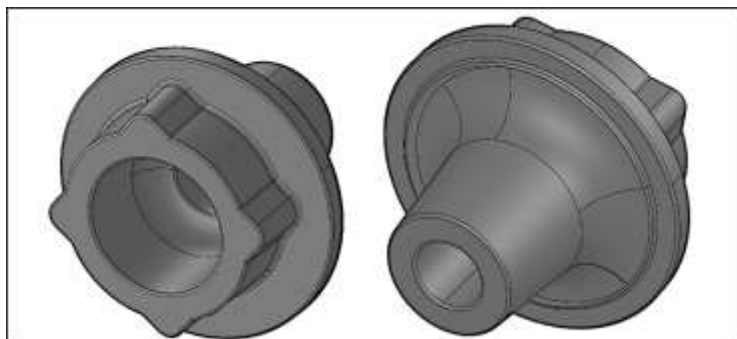
Väčšina zlievarenských chýb je spôsobená nesprávnou konštrukciou vtokového systému a náliatku. Správne navrhnutý vtokový systém by mal zabezpečiť plnenie dutiny formy optimálnou rýchlosťou a na takých miestach, aby dochádzalo k usmernenému tuhnutiu odliatku [3,4].

Prúdenie v uzavretých systémoch možno rozdeliť na laminárne a turbulentné. Laminárne prúdenie sa môže udržiavať len do určitej kritickej rýchlosti, po ktorej sa kvapalina rozvíri. Pri turbulentnom prúdení skutočná tekutina „spotrebuje“ časť svojej energie na vytváranie vírov, čím sa znižuje celková rýchlosť prúdenia a prúdenie tekutiny nie je konštantné. V oblastiach vírov dochádza k zvýšeniu prietoku tekutého kovu a zníženiu tlaku, čo môže viesť k strhávaniu plynných častíc do prúdu taveniny. Na týchto miestach dochádza k opotrebovaniu a následnej erózii formovacej zmesi, ktorej častice tavenina pohlcuje podobne ako plynné častice. Tieto častice sú tiež súhrnne označované ako inklúzie. Dosiahnutie turbulentného prúdenia, v čo najnižšej možnej miere je asi najťažšia podmienka, ktorú treba splniť pri návrhu vtokového systému pri gravitačnom liatí. Nebezpečenstvo strhnutia sa zvyšuje so zvýšením jeho rýchlosti na približne $1,2 \text{ m.s}^{-1}$, po ktorej je pravdepodobne nevyhnutné poškodenie strhávaním. Rýchlosť prúdenia v zárezoch by mala byť v rozsahu $0,5$ a $1,0 \text{ m s}^{-1}$ [5,6,7,8].

Na odlievanie „Fun Pump Support“ boli navrhnuté dva typy vtokových systémov, aby sa dosiahli vyššie uvedené podmienky.

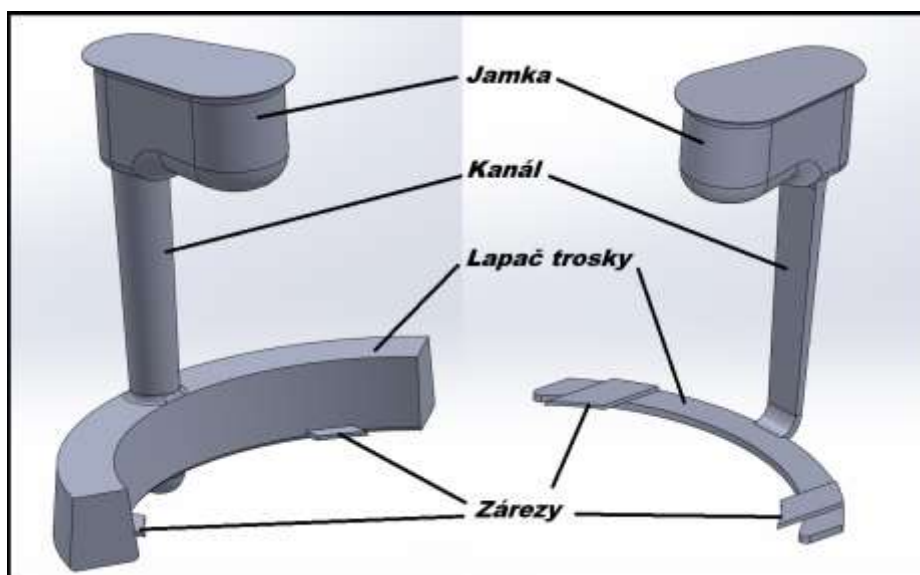
NÁVRH A VÝPOČET VTKOVÝCH SYSTÉMOV

Odliatok, pre ktorý boli vtokové systémy navrhnuté, je skutočne vyrábaný odliatok v spoločnosti Eurocast Košice s.r.o. Ide o odliatok "Fun Pump Support" vyrobený zo sivej liatiny. Jeho hmotnosť je 39 kg a jeho priemer je 312 mm. Odliatok sa vyrába gravitačným liatím do bentonitovej formovacej zmesi. 3D model odliatku (**Obr. 1**) bol vytvorený v CAD softvéri SolidWorks.



Obr. 1 3D model odliatku "Fun Pump Support"

Pre odlievanie boli navrhnuté a vypočítané dva typy vtokových systémov. **Obr. 2** znázorňuje tieto typy vtokových systémov.



Obr. 2 Vtokové systémy

a) klasický vtokový systém b) nový typ vtokového systému

Výpočet klasického vtokového systému

Pre liatinový odliatok je zvolený pretlakový vtokový systém. Pre pretlakový vtokový systém bol zvolený nasledujúci vtokový pomer [5,9]:

$$F_k : F_l : F_z = 1.4 : 1.2 : 1.0$$

Kde:

F_k – Plocha prierezu vtokového kanála

F_l – Plocha prierezu lapača trosky

F_z – Plocha prierezu všetkých zárezov

Určujúci prierez zárezov bol vypočítaný z rovnice 1

$$F_z = \frac{W}{\mu \cdot \beta \cdot \tau \cdot \sqrt{H}} \quad (1)$$

Kde:

F_z – Plocha prierezu všetkých zárezov [cm^2]

W – Hmotnosť surového odliatku [kg]

μ – súčiniteľ prietokových strát

β – súčiniteľ závislý od druhu odlievanej zliatiny

τ – čas plnenia [s]

H – Metalostatická výška [cm]

Čas plnenia bol vypočítaný podľa rovnice 2:

$$\tau = b \cdot \sqrt{W} \quad (2)$$

Kde:

b – priemerná hrúbka stien odliatku

W – Hmotnosť surového odliatku [kg]

Čas liatia bol 15,6 s. Pre liatinový odliatok bol zvolený súčiniteľ β 0,31. Súčiniteľ prietokových strát μ bol pre tento typ odliatku zvolený 0,42. Tento koeficient závisí od hrúbky steny odliatku. Metalostatická výška H formy závisí od rozmerov odliatku a typu vtokového systému. Pre deliacu rovinu sa vypočíta z rovnice 3:

$$H = h - \frac{P^2}{2 \cdot C} \quad (3)$$

Kde:

H – metalostatická výška

h – rozdiel výšok medzi hladinou taveniny v jamke a stredom výšky zárezu [m]

P – výška odliatku nad zárezom [m]

C – výška odliatku vo forme [m]

Určujúci prierez bol vypočítaný v hodnote $3,5 \text{ cm}^2$. Vypočítaný určujúci prierez slúži ako základ pre určenie prierezov ostatných prvkov vtokového systému.

Z pretlakového vtokového systému vyplýva pomer plochy prierezu vtoku $F_k - 4,9 \text{ cm}^2$ a lapača trosky $F_l - 4,2 \text{ cm}^2$.

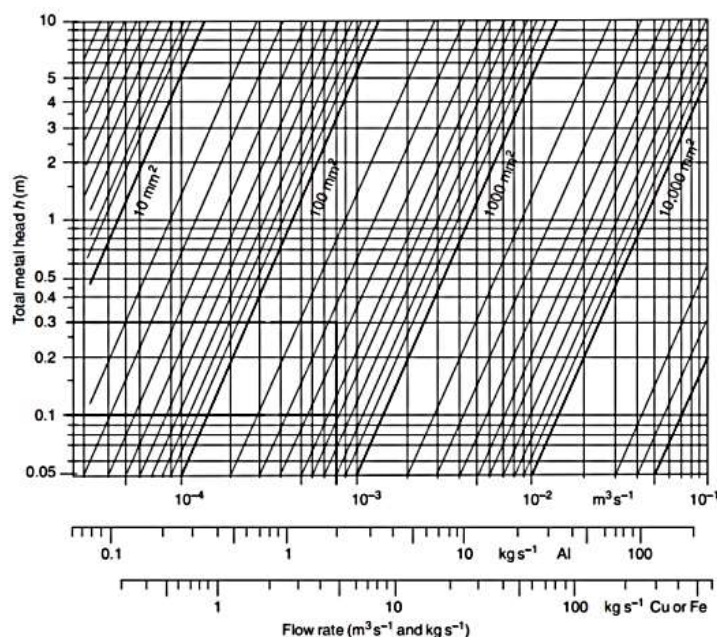
Výpočet nového vtokového systému

Vtokový systém tohto typu má obdĺžnikový prierez. Určujúce prierezy vtokového kanála (horný a dolný prierez) sú určené z nomogramu, obr. 3 [5], na základe metalostatickej výšky a rýchlosti plnenia. Z nomogramu boli odčítané nasledujúce hodnoty vtokového kanála:

- spodný prierez - 180 mm^2

- horný prierez - 384 mm^2

Lapač trosky má rovnaký rozmer ako spodný prierez vtoku (180 mm^2) a zárezy majú hodnotu 350 mm^2 .



Obr. 3 Nomogram

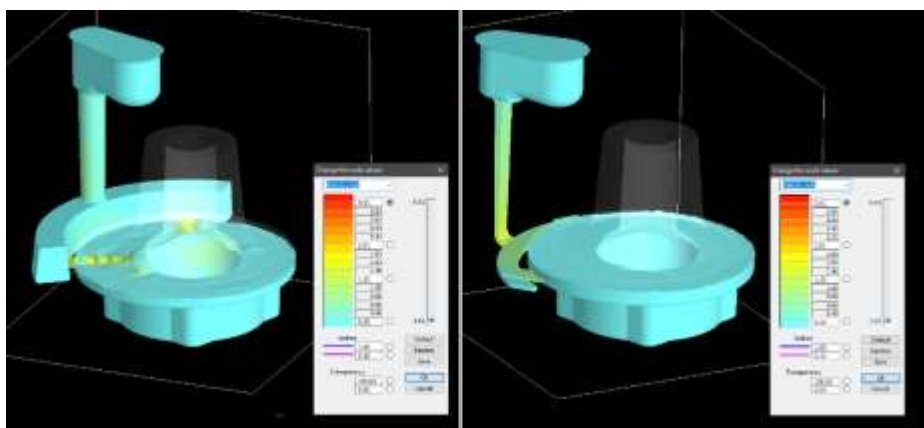
Simulácia plnenia a tuhnutia

Na základe navrhnutých a vypočítaných vtokových systémov pre odliatok „Fun Pump Support“ boli vytvorené 3D modely vtokových systémov (obr. 2) a bola realizovaná simulácia plnenia a tuhnutia v softvéri NovaFlow & Solid. Po importovaní 3D modelu (NovaFlow & Solid) bola určená bunková sieť. Bunka v modeli je prvok, v ktorom program dokáže vyhodnotiť jednotlivé procesy (čím viac buniek, tým presnejšie výsledky). Veľkosť bunky by sa mala zvoliť tak, aby sa aspoň dve bunky zmestili do najužšieho prierezu. Vstupné údaje pre simuláciu sú zdokumentované v tab. 1.

Tab. 1 Vstupné nastavenie simulácií

Technológia liatia	Gravitačné liatie
Zliatina	EN-GJL-300
Prietok na vstupe	11 kg s ⁻¹
Liacia teplota	1300 °C
Veľkosť bunky	3 mm
Koeficient prietok. strát	0,42
Forma	Bentonit

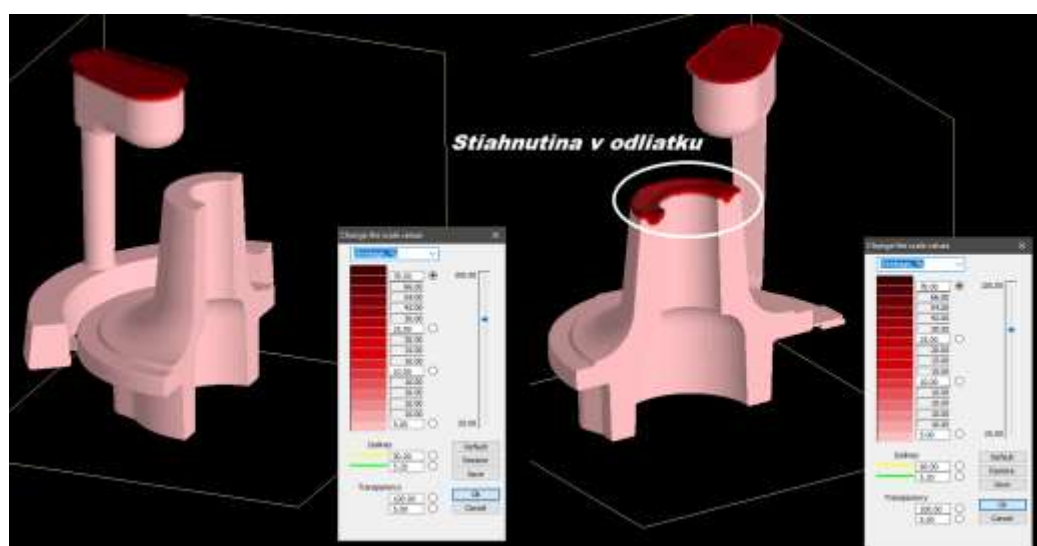
Na obr. 4 je proces plnenia, keď je naplnených 55 % formy. Pri novom type bola, rýchlosť prúdenia v rozmedzí 0,5 - 1,0 m s⁻¹. Pri danej rýchlosti nedochádza k strhávaniu.



Obr. 4 Proces plnenia formy

Po stuhnutí odliatku (nový typ vtokového systému) sa v odliatku vytvorila stiahnutina, obr. 5. Stiahnutina sa nesmie nachádzať v odliatku. Na odstránenie stiahnutiny bol teda na odliatok umiestnený náliatok, o objeme, ktorý bol vypočítaný na základe empirickej rovnice [10,11].

Objem náliatku na odstránenie stiahnutiny v novom type vtokového systému bol $0,206 \text{ dm}^3$. Pri tejto metóde sa stiahnutina presunula z odliatku do náliatku.



Obr. 5 Odliatok po stuhnutí

a) klasický vtokový systém b) nový typ vtokového systému

Hmotnostné porovnanie navrhnutých zostáv (odliatok + vtokový systém + náliatok) dokumentuje tab. 2.

Tab. 2 Objemová a hmotnostná charakteristika

	Klasický vtokový systém	Nový vtokový systém
Objem odliatku	$5,3 \text{ dm}^3$	$5,3 \text{ dm}^3$
Objem náliatku	-	$0,206 \text{ dm}^3$
Hmotnosť náliatku	-	1,483 kg
Hmotnosť vtokového systému	13,159 kg	5,823 kg
Hmotnosť celej zostavy	52,159 kg	46,306 kg

ZÁVER

Pre odliatok „Fun Pump Support“ boli navrhnuté dva typy vtokových systémov a boli vykonané simulácie plnenia a tuhnutia. Ich návrh vychádzal z empirických vzťahov, literárnych poznatkov a praktických skúseností. Vtokové systémy boli navrhnuté a vypočítané tak, aby zabránili tvorbe stiahnutí v odliatku a zabezpečili priaznivé podmienky pre naplnenie dutiny formy.

V prípade nového typu vtokového systému došlo v hornej časti odliatku k vzniku stiahnutiny v dôsledku predčasného tuhnutia vtokového systému. Stiahnutinu bolo potrebné odstrániť, preto bol na tomto mieste umiestnený podávač, ktorého veľkosť zodpovedala veľkosti stiahnutiny. Po následnej simulácii tuhnutia bola overená jeho veľkosť a stiahnutina bola z odliatku odstránená.

Porovnaním hmotnosti navrhnutých vtokových systémov ako aj celej zostavy (odliatok, vtokový systém + náliatok) sa nový typ vtokového systému javí ako optimálne riešenie pre daný odliatok. Využitie tekutého kovu v novom type vtokového systému je 55 %. To predstavuje úsporu tekutého kovu 5,853 kg na jeden odliatok. Keďže zlievareň vyrobí 5 000 kusov tohto odliatku ročne, predstavuje to úsporu 29 265 kg tekutého kovu.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporovaná Vedeckou grantovou agentúrou Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky a Slovenskej akadémie vied na základe zmluvy č. VEGA 1/0265/21, VEGA 1/0002/22, KEGA 018TUKE-4/2022 a Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-19-0559.

LITERATÚRA

- [1] Zexuan W., Tao H., Yong Y. & Yan L. (2015). Application and development of numerical simulation technology in Casting. International Journal of Research in Engineering and Science (IJRES), 3(2), 23–28. Retrieved from https://www.academia.edu/12390402/Application_and_development_of_numerical_simulation_technology_in_Casting?sm=b (accessed 26.02.2021)
- [2] Ha J., Cleary P., Alguine V. & Nguyen T. (1999). Simulation of die filling in gravity die casting using SPH and MAGMAsoft. In: Second International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries, CSIRO, Melbourne, Australia, 6–8 December, 423–428. Retrieved from http://www.cfd.com.au/cfd_conf99/papers/045HA.PDF (accessed 5.02.2021)
- [3] Olofsson J., Salomonsson K. & Svensson I.L. Modelling and simulations of ductile iron solidification-induced variations in mechanical behaviour on component and microstructural level. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2015, Vol. 84, p. 12026
- [4] Sabik V., Futas P., Pribulova A. Failure analysis of a clutch wheel for wind turbines with the use of casting process simulation, Engineering Failure Analysis, 2022, Vol. 135
- [5] Campbell J. Complete Casting Handbook Metal Casting Processes, Metallurgy, Techniques and Design, Second Edition, 2015
- [6] Hlebova S., Ambrisko L., Pesek L. Strain Measurement in Local Volume by Non-Contact Videoextensometric Technique on Ultra High Strength Steels. Key Engineering Materials, 2014, Vol. 586, p. 129-132
- [7] Pribulova A. Influence of Blowing of Argon on the Cleanness of Steel. Archives of Foundry Engineering, 2012, Vol. 12, p. 91 – 94
- [8] Malindzak D., Saderova J., Vitko D., Malindzakova M., Gazda A. The methodology and model for in-process inventories calculation in the conditions of metallurgy production. Metalurgija, 2015, Vol. 54, No. 1, p. 227-230
- [9] Rashid A. K. M. B. Gating and Feeding systems. Foundry Engineering Sessional, MME 346, p. 1 – 12
- [10] Foseco, Foundrymans handbook, 10th Edition, 2000, ISBN 0 7506 1939 2
- [11] Tavakoli R., Davami P. Feeder growth: a new method for automatic optimal feeder design in gravity casting processes. Structural and Multidisciplinary Optimizationalization, 2009, Vol. 39, p. 519 – 530

VÝSKUM A VÝVOJ NOVÝCH VYSOKOENTROPICKÝCH MATERIÁLOV URČENÝCH NA USKLADNENIE VODÍKA

VARCHOLOVÁ DAGMARA ^{*,**}, SAKSL KAREL ^{*,**}

^{*}Ústav materiálového výskumu, SAV v.v.i. Košice

^{**}Ústav materiálov a inžinierstva kvality, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie,
Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

Vodík ako energetický vektor je kľúčovým prvkom v čase meniaceho sa energetického sektora a prístupu ku konvenčným zdrojom fosílnych palív. Dohody ako Clean Europe alebo Net Zero Emission by 2050 Scenario podporujú činnosti na znižovanie CO₂ a zvyšovanie uhlíkovej neutrality [1,2]. Systém desiatich vysokoentropických zliatin bol pripravený na základe Hume-Rotheryho pravidiel. Jednou z najväčších výhod týchto zliatin je ich akumulčná schopnosť, ktorá dosahuje najvyššiu hodnotu spomedzi známych zliatin určených na skladovanie vodíka. Zliatiny na báze prvkov Al-Ti-Nb-Zr s rôznou atómovou frakciou vykazujú zaujímavé akumulčné kapacity s rýchlou kinetikou absorpcie a nízkou mernou hmotnosťou. Každá zliatina bola podrobená testom vysokotlakovej gravimetrickej analýze absorpcie a desorpcie vodíka. Hlavnými cieľmi práce sú pripraviť zliatiny s čo najnižšou mernou hmotnosťou a čo najvyššou uskladňovacou kapacitou. Jedna zliatina zo systému vykazuje hodnoty uskladňovacej kapacity podobné komerčným zliatinám, bez použitia prvkov vzácnych zemín.

ÚVOD

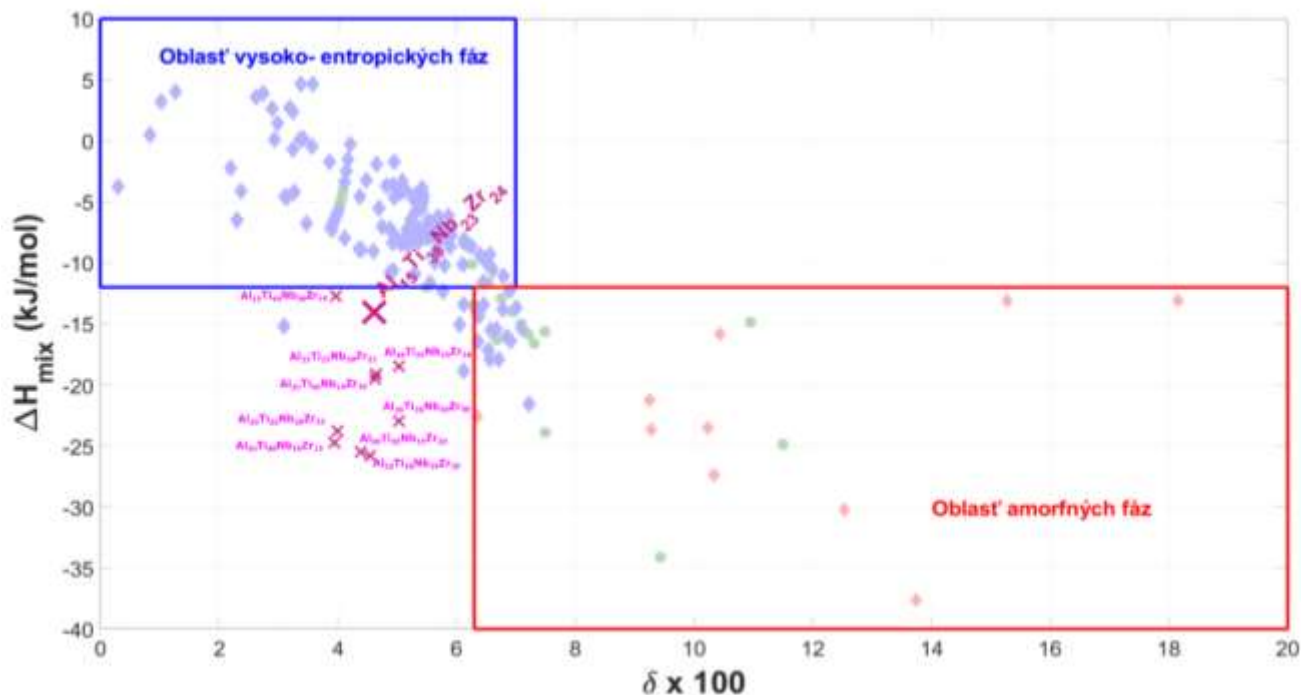
Vodík je v súčasnosti hlavnou témou na celom svete, pretože dokáže vyrábať elektrinu veľmi efektívne a bez emisií, preto je ideálny pre jazdu v autách, autobusoch, ale aj v iných oblastiach dopravy ako je lodná doprava, letectvo a vesmírna doprava. Má veľký potenciál na využitie ako alternatívne palivo, ale len vtedy, ak sa dá bezpečne a efektívne skladovať. „Vynikajúci“ krok vpred v tomto smere predstavuje publikácia M. Sahlberga a kol. s názvom „Superior hydrogen storage in high entropy alloys“ [3], kde autori študovali hydrogenáciu vysokoentropickej zliatiny v tuhom roztoku TiVZrNbHf so štruktúrou BCC a zistili, že je možné absorbovať extrémne veľké množstvo vodíka (2,7 hm.% vodíka). Množstvo vodíka zodpovedá pomeru H/M 2,5 a stáva sa svetovým rekordom v objemovej hustote energie 219 kg H/m³ [1]. Na skladovanie vodíka používame ľahké, vysokoentropické zliatiny, ktoré sú svojou špecifickou hmotnosťou vhodné pre aplikácie v automobilovom priemysle. Vysokoentropické zliatiny sú definované ako zmes od troch do piatich hlavných prvkov s atómovým pomerom od 5 do 35 %. Nové definície akceptujú zliatiny aj s menej ako tromi hlavnými prvkami a atómovým pomerom vyšším ako 35 %. Z doterajších známych publikácií je zrejmé, že vysokoentropické zliatiny uskladňujú vyššie množstvo vodíka naproti známym metalhydridom.

PODMIENKY EXPERIMENTU

Zliatiny boli pripravené na základe predikčného modelu oblúkovým tavením (Mini Arc Melting System MAM-1) z vysoko čistých prvkov ($\geq 99,9$ at.%) v atmosfére ochranného plynu (Ar s čistotou 99,999 %). Každá vzorka bola pretavená päťkrát, kvôli zabezpečeniu homogenity. Na tomto type zliatiny boli vykonané analýzy tvrdosti na zariadení Wilson- Wolper Tukon 1102 Vickersovým indentorom s použitím záťaže 0,3 kg – HV_{0,3}. Následne sa vzorky podrobili vibračnému mletiu, kde výsledná frakcia zrna bola pod 45 mikrometrov. Na takto pripravenej práškovej vzorke bola vykonaná EDX analýza (Tescan Vega-3LMU, detektor Bruker Nano XFlash detector 410-M) v sekundárnom móde pri urýchl'ovacom napätí 20kV, röntgenová difrakcia (Philips X Pert Pro) a bola stanovená merná hmotnosť pyknometrickou metódou (AccuPyc II 1345, Micromeritics). Takto pripravený a ocharakterizovaný práškový materiál bol podrobený vysokotlakovej gravimetrickej analýze absorpcie a desorpcie vodíka na Inštitúte neklasickéj chémie, Lipsko. Sorbčný experiment pozostával zo štyroch krokov. Prvý krok je aktivácia vzorky, ktorá pozostávala zo zahriatia na 350°C po dobu dvoch hodín vo vákuu. Nasledoval prvý cyklus absorpcie pri

podmienkach- 200 °C a tlaku 20 bar vodíka. Ďalším krokom bola desorpcia pri 370 °C vo vákuu. Posledným krokom bol druhý cyklus absorpcie pri rovnakých podmienkach ako prvý cyklus.

VÝSLEDKY A DISKUSIA



Obr. 1 Predikčná mapa pripravených zliatin

Na Obr. 1 je zobrazená predikčná mapa pripravených zliatin, ktorá bola vytvorená na základe Hume- Rotheryho pravidiel. Mapa je rozdelená do dvoch regiónov, a to na oblasť vysokoentropických fáz a na oblasť amorfných fáz. Zliatiny nezapadajú do oblasti vysokoentropických fáz, avšak vykazujú vysokoentropické vlastnosti, väčšina vyrobených zliatin má jednofázovú BCC štruktúru, čo bolo potvrdené röntgenovou difrakciou.

Tab. 1 Základná charakterizácia vysokoentropických zliatin

Zliatina	Alternatívna zliatina	ΔH_{mix} [kJ/mol]	$\delta \times 100$	ΔS_{mix}	VEC
Al ₃₀ Ti ₃₀ Nb ₁₅ Zr ₂₅	Al ₃₀ Ti ₃₅ Nb ₁₅ Zr ₂₀	-25,50	4,39	11,10	3,85
Al ₂₀ Ti ₂₀ Nb ₃₅ Zr ₂₅	Al ₂₃ Ti ₂₅ Nb ₃₀ Zr ₂₂	-19,11	4,64	11,46	4,07
Al ₃₀ Ti ₃₀ Nb ₂₅ Zr ₁₅	Al ₃₀ Ti ₃₅ Nb ₂₀ Zr ₁₅	-23,80	3,99	11,10	3,90
Al ₂₀ Ti ₂₀ Nb ₂₅ Zr ₃₅	Al ₂₅ Ti ₂₅ Nb ₂₀ Zr ₃₀	-22,94	5,03	11,44	3,95
Al ₁₅ Ti ₃₅ Nb ₂₅ Zr ₂₅	Al ₁₅ Ti ₃₈ Nb ₂₃ Zr ₂₄	-14,08	4,61	11,08	4,08
Al ₃₅ Ti ₁₅ Nb ₂₅ Zr ₂₅	Al ₃₅ Ti ₂₀ Nb ₂₅ Zr ₂₀	-25,82	4,54	11,29	3,90
Al ₃₀ Ti ₃₀ Nb ₂₀ Zr ₂₀	Al ₃₀ Ti ₄₀ Nb ₁₅ Zr ₁₅	-24,72	3,95	10,78	3,85
Al ₂₀ Ti ₂₀ Nb ₃₀ Zr ₃₀	Al ₂₀ Ti ₂₅ Nb ₂₅ Zr ₃₀	-18,46	5,04	11,44	4,05
Al ₁₅ Ti ₃₅ Nb ₁₅ Zr ₃₅	Al ₂₀ Ti ₄₀ Nb ₁₅ Zr ₂₅	-19,48	4,62	10,97	3,95
Al ₁₅ Ti ₃₅ Nb ₃₅ Zr ₁₅	Al ₁₅ Ti ₄₀ Nb ₃₀ Zr ₁₅	-12,72	3,96	10,78	4,15

Tvorba vysokoentropických zliatin pozostávajúcich z jednej fázy je charakterizovaná na základe empirického predikčného modelu pomocou $\Delta H_{\text{mix}} > -12$ kJ/mol a $\delta \leq 6,6$ %, kde δ je rozdiel atómového polomeru a ΔH_{mix} je zmiešavacia entalpia binárneho systému.

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{j=1}^n c_j r_j}\right)^2} \quad (1)$$

, kde c_i je atómová frakcia i -tého prvku a r_i je atómový polomer i -tého prvku.

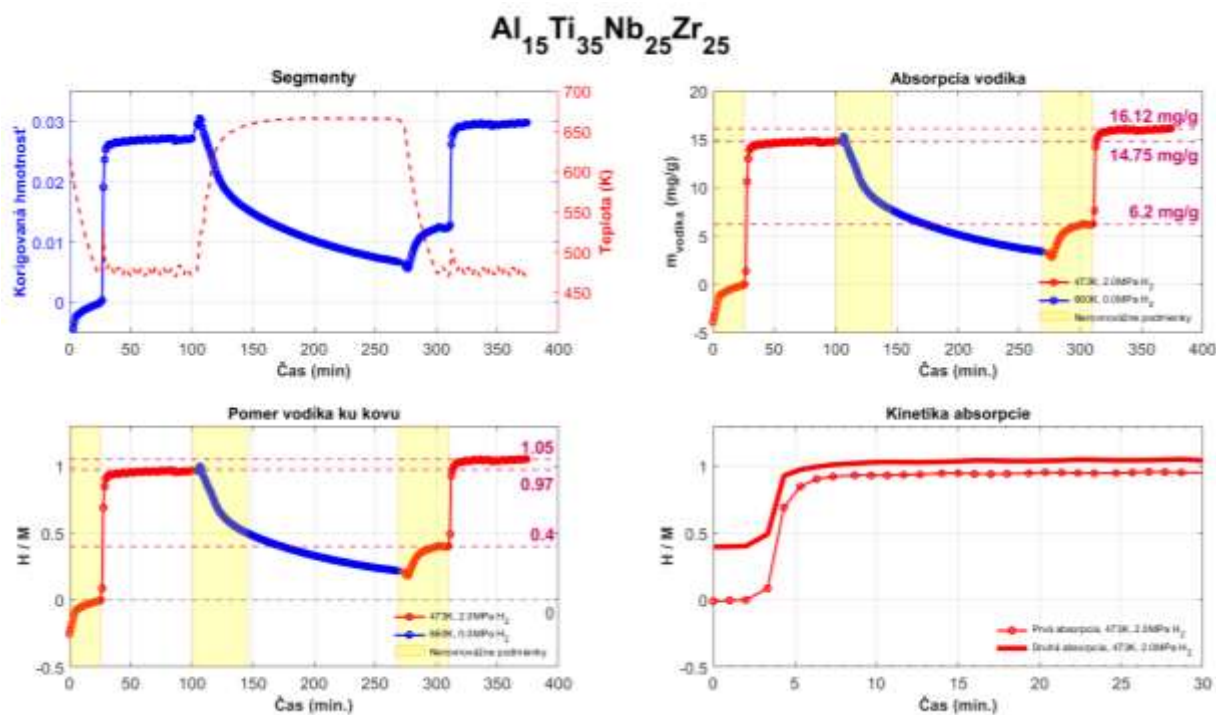
$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j = \sum_{i=1, i \neq j}^n 4\Delta H_{ij}^{\text{mix}} c_i c_j \quad (2)$$

, kde c_i a c_j sú koncentrácie prvkov i a j , a $\Delta H_{<ij>}^{\text{mix}}$ je zmiešavacia entalpia prvkov i a j .

Tab. 2 Základné vlastnosti zliatin

Zliatina	Alternatívna zliatina	EDX	Mikrotvrdosť [HV _{0.3}]	Merná hmotnosť [g cm ⁻³]
Al ₃₀ Ti ₃₀ Nb ₁₅ Zr ₂₅	Al ₃₀ Ti ₃₅ Nb ₁₅ Zr ₂₀	Al ₃₀ Ti ₃₄ Nb ₁₄ Zr ₂₂	532,6±93,41	5,31±0,009
Al ₂₀ Ti ₂₀ Nb ₃₅ Zr ₂₅	Al ₂₃ Ti ₂₅ Nb ₃₀ Zr ₂₂	Al ₂₃ Ti ₂₇ Nb ₂₈ Zr ₂₂	453,9±43,79	6,01±0,006
Al ₃₀ Ti ₃₀ Nb ₂₅ Zr ₁₅	Al ₃₀ Ti ₃₅ Nb ₂₀ Zr ₁₅	Al ₃₁ Ti ₃₆ Nb ₂₀ Zr ₁₃	542,5±20,81	5,52±0,14
Al ₂₀ Ti ₂₀ Nb ₂₅ Zr ₃₅	Al ₂₅ Ti ₂₅ Nb ₂₀ Zr ₃₀	Al ₂₄ Ti ₂₆ Nb ₂₁ Zr ₃₀	444,1±7,04	5,83±0,02
Al ₁₅ Ti ₃₅ Nb ₂₅ Zr ₂₅	Al ₁₅ Ti ₃₈ Nb ₂₃ Zr ₂₄	Al ₁₆ Ti ₃₈ Nb ₂₃ Zr ₂₃	376,9±9,039	5,87±0,012
Al ₃₅ Ti ₁₅ Nb ₂₅ Zr ₂₅	Al ₃₅ Ti ₂₀ Nb ₂₅ Zr ₂₀	Al ₃₃ Ti ₂₃ Nb ₂₄ Zr ₂₀	747,8±31,15	5,81±0,008
Al ₃₀ Ti ₃₀ Nb ₂₀ Zr ₂₀	Al ₃₀ Ti ₄₀ Nb ₁₅ Zr ₁₅	Al ₂₈ Ti ₃₈ Nb ₁₆ Zr ₁₈	587,6±18,5	5,46±0,017
Al ₂₀ Ti ₂₀ Nb ₃₀ Zr ₃₀	Al ₂₀ Ti ₂₅ Nb ₂₅ Zr ₃₀	Al ₂₁ Ti ₂₆ Nb ₂₆ Zr ₂₇	470,0±141,3	6,15±0,019
Al ₁₅ Ti ₃₅ Nb ₁₅ Zr ₃₅	Al ₂₀ Ti ₄₀ Nb ₁₅ Zr ₂₅	Al ₁₉ Ti ₄₁ Nb ₁₅ Zr ₂₅	353,4±10,6	5,64±0,004
Al ₁₅ Ti ₃₅ Nb ₃₅ Zr ₁₅	Al ₁₅ Ti ₄₀ Nb ₃₀ Zr ₁₅	Al ₁₄ Ti ₃₉ Nb ₂₉ Zr ₁₈	398,4±20,9	6,11±0,02

Tab. 2 popisuje základné charakteristiky zliatin ako EDX analýzu, mikrotvrdosť a mernú hmotnosť. Jedným z hlavných cieľov práce je pripraviť materiál, s čo najnižšou hodnotou mernej hmotnosti s ohľadom na budúce aplikácie. Zliatiny dosahujú výrazne nižšie merné hustoty naproti komerčným zliatinám ako napr. LaNi₅. Alternatívne názvy zliatin popisujú spresnené atómové pomery po oblúkovom tavení a EDX analýze.



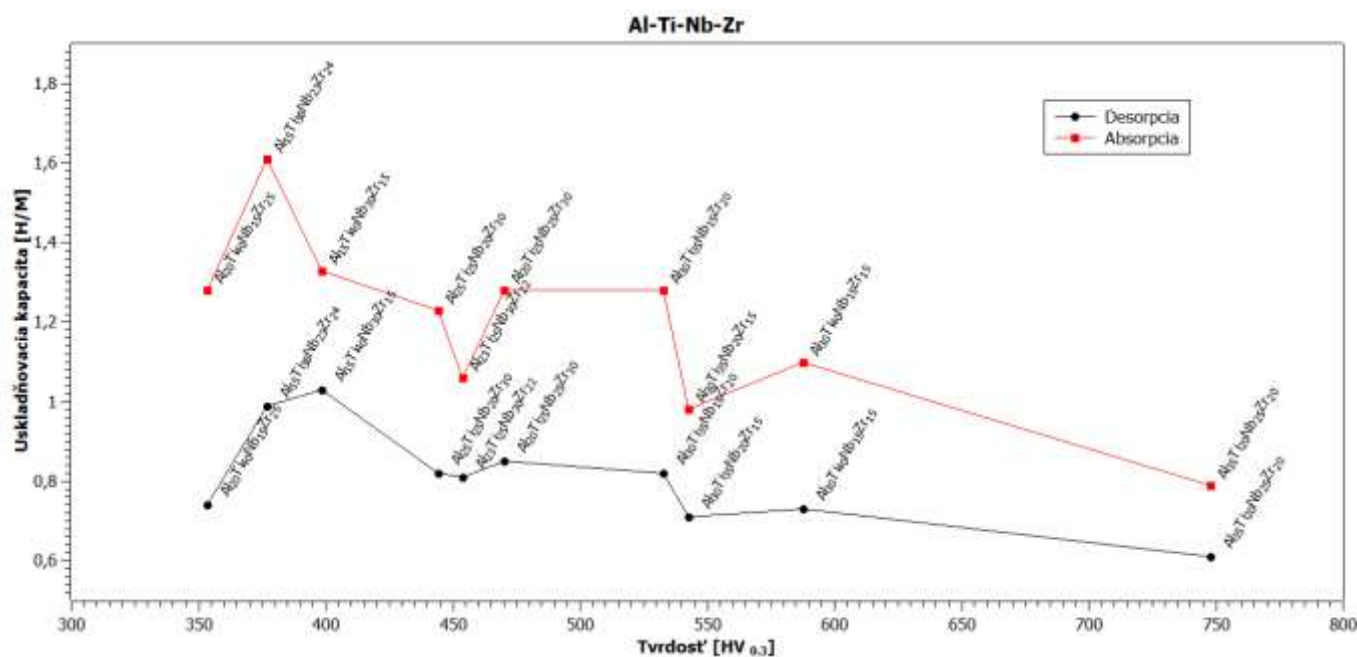
Obr. 2 Priebeh vysokotlakovej analýzy absorpcie a desorpcie vodíka na zliatine $Al_{15}Ti_{35}Nb_{25}Zr_{25}$

Priebeh vysokotlakovej analýzy absorpcie a desorpcie vodíka na zliatine $Al_{15}Ti_{35}Nb_{25}Zr_{25}$ je rozdelený do štyroch grafov na Obr.2. Prvý sa venuje zmene korigovanej hmotnosti a teploty počas jednotlivých krokov merania. Nasledujúci graf popisuje samotnú absorpciu alebo desorpciu vodíka v priebehu merania, koľko miligramov vodíka sa uskladnilo v jednom grame vzorky. Tretí graf popisuje zmenu pomeru atómov vodíka na atóm kovu (pomer H/M). Posledný graf poukazuje na rýchlosť kinetiky absorpcie. Súčasné čerpacie stanice vodíka dokážu dosiahnuť plnú nádrž v čase 5 min., z grafu je zreteľné že táto zliatina dosiahne plató v kratšom čase.

Tab. 3 Základné sorbčné vlastnosti zliatin

Zliatina	Alternatívna zliatina	Absorpcia H [hm. %] ; [H/M]	Reziduálny H [hm. %] ; [H/M]	Desorpcia H [hm. %] ; [H/M]	Efektivita cyklu [%]
$Al_{30}Ti_{30}Nb_{15}Zr_{25}$	$Al_{30}Ti_{35}Nb_{15}Zr_{20}$	1,28/0,74	0,46/0,26	0,82/0,48	64,86
$Al_{20}Ti_{20}Nb_{35}Zr_{25}$	$Al_{23}Ti_{25}Nb_{30}Zr_{22}$	1,06/0,69	0,25/0,16	0,81/0,53	76,81
$Al_{30}Ti_{30}Nb_{25}Zr_{15}$	$Al_{30}Ti_{35}Nb_{20}Zr_{15}$	0,98/ 0,54	0,27/ 0,15	0,71/0,39	72,22
$Al_{20}Ti_{20}Nb_{25}Zr_{35}$	$Al_{25}Ti_{25}Nb_{20}Zr_{30}$	1,23/0,82	0,41/0,27	0,82/0,55	67,07
$Al_{15}Ti_{35}Nb_{25}Zr_{25}$	$Al_{15}Ti_{38}Nb_{23}Zr_{24}$	1,61/1,05	0,62/0,4	0,99/0,65	61,90
$Al_{35}Ti_{15}Nb_{25}Zr_{25}$	$Al_{35}Ti_{20}Nb_{25}Zr_{20}$	0,79/0,48	0,18/0,1	0,61/0,38	79,16
$Al_{30}Ti_{30}Nb_{20}Zr_{20}$	$Al_{30}Ti_{40}Nb_{15}Zr_{15}$	1,10/ 0,63	0,37/ 0,22	0,73/0,41	65,08
$Al_{20}Ti_{20}Nb_{30}Zr_{30}$	$Al_{20}Ti_{25}Nb_{25}Zr_{30}$	1,28/ 0,86	0,43/ 0,29	0,85/0,57	66,28
$Al_{15}Ti_{35}Nb_{15}Zr_{35}$	$Al_{20}Ti_{40}Nb_{15}Zr_{25}$	1,28/0,79	0,54/0,33	0,74/0,46	58,23
$Al_{15}Ti_{35}Nb_{35}Zr_{15}$	$Al_{15}Ti_{40}Nb_{30}Zr_{15}$	1,33/ 0,88	0,3/ 0,2	1,03/0,68	77,27

Tab. 3 popisuje hodnoty absorbovaného, reziduálneho a desorbovaného vodíka, posledný stĺpec poukazuje na efektivitu cyklu. Najvyššiu uskladňovaciu kapacitu dosiahla vzorka $\text{Al}_{15}\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{25}\text{Zr}_{25}$ s hodnotami 1,61 hm.% a 1,05 pomer H/M. Priebeh vysokotlakovej analýzy absorpcie a desorpcie je zobrazený na Obr. 3.



Obr. 3 Závislosť uskladňovacej kapacity od mikrotvrdoosti na zliatinách Al-Ti-Nb-Zr

Pri analýze miery absorpcie a desorpcie materiálov na báze Al-Ti-Nb-Zr sa pozorovala, ako sprievodný jav, závislosť uskladňovacej kapacity od mikrotvrdoosti. S nižšou hodnotou mikrotvrdoosti dosiahli vzorky vyššiu mieru uskladňovacej kapacity.

ZÁVER

Na základe predikčnej teórie zostavenej podľa Hume-Rotheryho pravidiel sa predpokladal vznik vysokoentropických fáz. Väčšina zliatin vykazuje nami požadovanú jednu BCC fázu, ktorá bola potvrdená röntgenovou difrakciou. Vzorky s prvkovým zložením Al-Ti-Nb-Zr spĺňajú cieľ práce, a to zníženie mernej hmotnosti. Najvyššia merná hmotnosť bola nameraná pri vzorke $\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Nb}_{30}\text{Zr}_{30}$ a to $6,15 \text{ g cm}^{-3}$. Všetky vzorky boli podrobené vysokotlakovej gravimetrickej analýze absorpcie a desorpcie vodíka pri teplote 200°C a tlaku 20 bar vodíka v dvoch cykloch. Na výrobu vzoriek neboli použité žiadne prvky vzácnych zemín, s čím klesli aj náklady na výrobu zliatin. Zliatina $\text{Al}_{15}\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{25}\text{Zr}_{25}$ dosiahla uskladňovaciu kapacitu komerčného materiálu LaNi_5 . Ako sprievodný jav bola pozorovaná závislosť uskladňovacej kapacity od mikrotvrdoosti.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporená Agentúrou na výskum a vývoj SR na základe zmluvy č. APVV-20-0205. Autori ďakujú aj Vedeckej grantovej agentúre Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR a Slovenskej akadémii vied (projekt VEGA č. 2/0039/22) a projektu DAAD č. 57560249.

LITERATÚRA

- [1] Annual Activity Report 2020. (2020). <https://www.clean-hydrogen.europa.eu/system/files/2021-06/FCH-20-001-Annual%2520report%25202020%2520%2528ID%252011531857%2529.pdf>
- [2] IEA (2021), World Energy Model, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/world-energy-model>
- [3] Züttel A. Materials for hydrogen storage. Mater. Today, 2003, Vol. 6, No. 9, p. 24–33

VPLYV SPÔSOBU PRÍRPAVY EXTRAKTOV NA BIOLOGICKÚ SYNTÉZU NANOČASTÍC STRIEBRA

VESELOVSKÝ LUKÁŠ, VELGOSOVÁ OKSANA

Ústav materiálov a inžinierstva kvality, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

V tomto článku je porovnávaný vplyv jednotlivých spôsobov prípravy extraktov z listov *R. officinalis* na syntézu nanočastíc striebra. Na syntézu boli použité tri extrakty pripravené rôznymi metódami (odstredením (extrakt B), (tepelným spracovaním (extrakt C) a (kombináciou metód (extrakt D). Syntetizované nanočastice boli analyzované pomocou UV-Vis, FTIR, SEM, TEM a EDX analýzy. UV-vis analýza potvrdila, že nanočastice boli syntetizované všetkými tromi extraktmi, avšak množstvo nanočastíc, veľkosť a stabilita sa líšila v závislosti od typu použitého extraktu. FTIR analýza preukázala, že spracovanie ovplyvnilo prítomnosť a množstvo funkčných skupín. Taktiež boli popísané biologické zložky, ktoré sú zodpovedné za redukciu Ag^+ na Ag^0 a za stabilitu syntetizovaných nanočastíc.

ÚVOD

Nanočastice ušľachtilých kovov pritiahli pozornosť výskumníkov v posledných dvoch desaťročiach kvôli unikátnym vlastnostiam ako napr. magnetické, optické, elektrické, katalytické a rozsiahlym možnostiam ich použitia v rôznych oblastiach. Medzi najznámejšie nanočastice ušľachtilých kovov patria nanočastice striebra, ktoré nájdu uplatnenie v medicíne, potravinárskom priemysle, textilnom priemysle, automobilovom priemysle, spotrebnom tovare, elektronike a pod.

Cieľom výskumu bolo optimalizovať a analyzovať vplyv metódy syntézy na zloženie extraktov a vplyv upraveného extraktu na syntézu nanočastíc. Na syntézu nanočastíc sme v tomto prípade použili *R. officinalis*, ktorý je účinným zeleným redukčným ale aj stabilizačným činidlom. Podrobná charakterizácia získaných nanočastíc bola realizovaná pomocou spektroskopických a mikroskopických analýz. Jednotlivé extrakty boli pripravené tromi rôznymi spôsobmi. Rôzne spôsoby prípravy extraktov sa odrazili v chemickom zložení, čo následne ovplyvnilo množstvo, morfológiu, stabilitu a taktiež aj rýchlosť syntézy nanočastíc.

Syntéza nanočastíc striebra

V súčasnosti sa intenzívne využíva biologická syntéza nanočastíc pri ktorej sa ako redukčné činidlá využívajú výťažky z rastlín (*Rosmarinus officinalis*, *Ocimum Basilicum*, *Coriandrum Sativum*) a ovocia (banánové šupky, *Cocos nucifera*). Avšak okrem extraktov z rastlín a ovocia je možné využiť aj rôzne druhy kvasiniek (kmeňov *Streptomyces xinghiensis* OF1, *Yarrowia lipolytica*), baktérií (*Bacillus licheniformis*), rias (*Trichodesmium erythraeum*), húb (*Arthroderma fulvum*). Biologické zložky, ktoré rastlinné extrakty obsahujú pôsobia nie len ako redukčné ale aj ako stabilizačné činidlá pri syntéze nanočastíc. Prostredníctvom biologickej syntézy je možné pripraviť stabilné nanočastice s kontrolovanou veľkosťou. Táto metóda je lacná, bezpečná, spoľahlivá a ekologicky nezávadná [1]. Ekologicky nezávadná hlavne preto, pretože si nevyžaduje toxické látky ako sú napr. askorbáty, hydridy, ktoré sú využívané pri chemickej metóde, pri ktorej nie sú škodlivé iba prekursori ale aj medziprodukty chemických reakcií. Chemické metódy majú tendenciu viesť k produkcii toxických chemikálií, ktoré môžu byť absorbované na povrchu a majú nepriaznivý účinok na medicínske aplikácie syntetizovaných nanočastíc [2].

Pri porovnávaní vplyvu metódy prípravy extraktov na biologickú syntézu sme ako extrakt využili listy z *R. officinalis*. Nakoľko obsahuje veľké množstvo biologických zložiek, ktoré sú vynikajúcimi redukčnými ale aj stabilizačnými činidlami.

Metódy prípravy extraktov z *R. officinalis*

Na prípravu všetkých extraktov boli použité čerstvé listy *R. officinalis*, ktoré sa najskôr premyli destilovanou vodou, aby sa odstránili hrubé nečistoty.

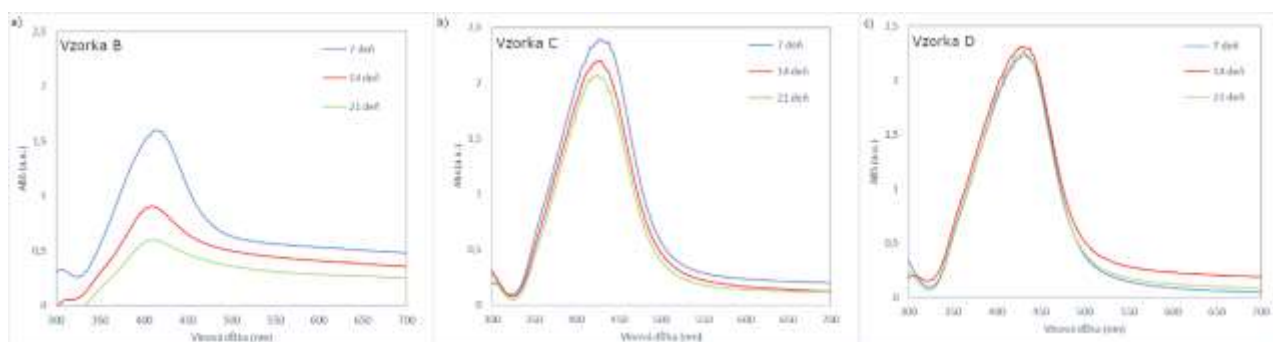
- A) príprava extraktu B – listy *R. officinalis* sa rozdrvili a zmiešali s destilovanou vodou, zmes sa následne prefiltrovala cez filtračný papier a zvyšky jemnej tuhej frakcie boli odstránené pomocou odstredenia.
- B) príprava extraktu C – pri tomto type extraktu sa namiesto odstredenia použila tepelná úprava, ktorá pozostávala zo zohriatia zmesi a následnej výdrži na teplote. Po tepelnej úprave, kvôli odstráneniu tuhej fázy, nasledovalo prefiltrovanie cez filtračný papier.
- C) príprava extraktu D – najskôr sa zmes destilovanej vody a listov *R. officinalis* tepelne upravila ako pri extrakte B. Po vychladnutí sa zmes prefiltrovala cez filtračný papier, po prefiltrovaní nasledovalo odstredenie, aby sa odstránila jemná tuhá frakcia.

UV-Vis spektrofotometria

Po pridaní extraktu do AgNO_3 došlo k veľmi rýchlej zmene farby reakčnej zmesi, čo indikovalo rýchlu tvorbu nanočastíc. Túto zmenu farby pozorovali aj iní autori vo svojich prácach [3-5]. Podľa nich za rýchlu tvorbu nanočastíc sú zodpovedné polyfenoly, ktoré sú prítomné vo veľkom množstve v listoch *R. officinalis*.

Na Obr. sú zobrazené výsledky nameraných hodnôt absorpčných spektier roztokov pripravených pomocou jednotlivých extraktov. Z porovnania UV-Vis analýz sú zrejmé určité rozdiely, ktoré sú podmienené zložením extraktov. Najlepšie výsledky boli dosiahnuté pri vzorke D (kombinovaná metóda). Podľa tvaru absorpčných spektier (vysoké, štíhle a symetrické) je možné predpokladať, že nanočastice syntetizované pomocou extraktu D sú v úzkom intervale veľkostí, uniformné a taktiež stabilné počas celej dĺžky trvania experimentu. Minimálny nárast absorbancie pri vzorke D (z 1,71 na 1. deň – 2,27 na 21. deň) hovorí o vysokej stabilite vzniknutých nanočastíc, potvrdzuje to aj stabilná hodnota vlnovej dĺžky absorpčného maxima (430 nm pre celý experiment). Pri vzorke C je viditeľná odlišnosť, dochádza k poklesu absorpčných maxim s časom a taktiež bol zaznamenaný aj mierny posun vlnovej dĺžky k nižším hodnotám, Obr.1.

Je možné, že prítomnosť biologických zložiek v extrakte C, spôsobuje zníženie množstva nanočastíc v roztoku a tým aj pokles maximálnej absorbancie. Najmenej symetrické krivky boli zaznamenané v prípade vzorky B. Strata symetrie s časom indikuje stratu uniformity nanočastíc v roztoku.

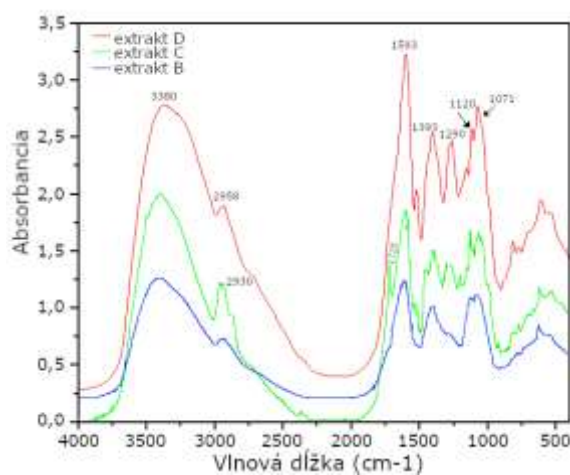


Obr. 1 UV-Vis spektrá: a) vzorka B – odstredený extrakt, b) vzorka C – tepelne spracovaný extrakt, c) vzorka D – kombinovaný extrakt

FTIR analýza

Hlavné zložky, ktoré sú prítomné v listoch *R. officinalis* môžu byť rozdelené do dvoch kategórií: antioxidanty a esenciálne oleje [6]. Viacerí autori identifikovali v extrakte rôzne bio-aktívne látky, ktoré sú zodpovedné za syntézu nanočastíc striebra [7, 8]. Extrakt z *R. officinalis* obsahuje veľké množstvo hydroxylových skupín a fenolových zložiek (kyselina rozmarínová, kyselina karnozová a rozmarol), ktoré môžu pôsobiť ako hlavné redukčné činidlá pri syntéze nanočastíc striebra [7].

Obr. 2 znázorňuje FTIR spektrá jednotlivých extraktov pripravených z *R. officinalis*. Je zrejmé, že niektoré pásy sú spoločné pre všetky tri extrakty. Avšak odlišné spôsoby prípravy ovplyvnili intenzitu pásov. V niektorých prípadoch nastal aj ich mierny posun. Porovnaním nameraných hodnôt a tvaru spektier môžeme predpokladať, že odstredenie (extrakt B) ovplyvnilo prítomnosť väčšiny funkčných skupín tým, že odstránilo všetok biologický materiál a tým došlo k zníženiu intenzity a množstva absorpčných pásov. V tomto prípade pri extrakte B došlo k úplnému vymiznutiu absorpčného pásu pri vlnovej dĺžke 1290 cm^{-1} , čo mohlo byť zapríčinené spôsobom prípravy daného extraktu. Taktiež pri tomto type extraktu bol pozorovaný absorpčný pás pri 1725 cm^{-1} , ktorý môže byť pripísaný valenčnej vibrácii C-O esterov, éterov a fenolov alebo C=O skupinám. Extrakt D, ktorý bol pripravený kombináciou tepelného spracovania a odstredenia vykazoval najväčšiu intenzitu absorpčných pásov, a obsahuje najmenej tuhých frakcií spomedzi všetkých extraktov. Absorpčné pásy pri hodnotách 1615 cm^{-1} , 1384 cm^{-1} a 1120 cm^{-1} sú taktiež pripisované amidom, proteínom a enzýmom, ktoré by mohli byť zodpovedné za redukciu iónov Ag^+ na Ag^0 [9].

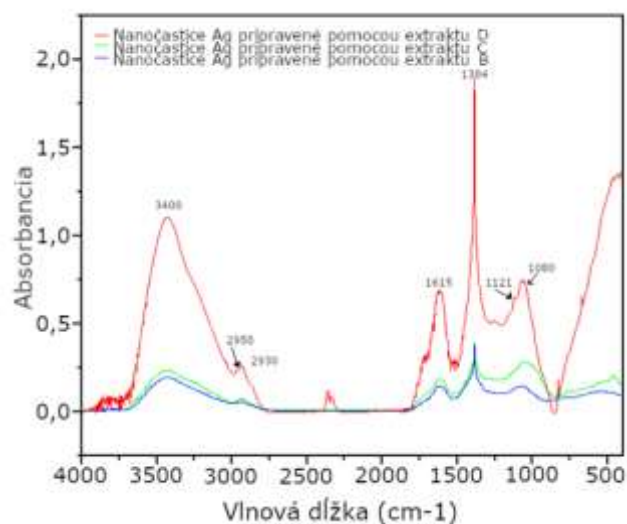


Obr. 2 Porovnanie FTIR spektier extraktov B, C, D pripravených z *R. officinalis*

FTIR spektrá pripravených extraktov po syntéze sú zaznamenané na Obr. 3. Je zrejmé, že po syntéze nanočastíc došlo k výraznému poklesu všetkých absorpčných pásov. Možno predpokladať, že práve tieto pásy, ktoré zaznamenali najväčšie zmeny sú zodpovedné za redukciu/stabilizáciu syntetizovaných nanočastíc. Z Obr. 3 je zrejmé, že silný a široký absorpčný pás vyskytujúci sa okolo 3390 cm^{-1} , ktorý bol prítomný pri všetkých extraktoch a to pred aj po syntéze nanočastíc je možné priradiť O-H valenčnej vibrácii, ktorá indikuje prítomnosť silnej alkoholovej skupiny. Pri vzorke D bola pozorovaná silná absorbancia pri 2958 cm^{-1} , ktorá je pripisovaná alifatickým C-H valenčným vibráciám CH , CH_2 , CH_3 skupín. V prípade vzoriek B a C boli taktiež identifikované C-H valenčné vibrácie avšak pásy sú slabé a v prípade vzorky B ich možno zanedbať. Po syntéze nanočastíc bol pri všetkých vzorkách pozorovaný absorpčný pás pri 1615 cm^{-1} , ktorý je pripisovaný C=C valenčným vibráciám. Pri kombinovanom type extraktu bol pozorovaný absorpčný pás pri 1121 cm^{-1} , ktorý korešponduje s valenčnými vibráciami C-C, C-O-C a valenčnými vibráciami alkoholových skupín.

Vibračné pásy, ktoré korešpondujú s -C=C, -C=C, -C-O-C-, -C-N väzbami pochádzajú z vo vode rozpustných zložiek ako sú flavonoidy, terpenoidy a tiamín, ktoré sú prítomné v *R. officinalis*. Je možné, že práve tieto bio-molekuly, ktoré sú súčasťou redukčného procesu by mohli vytvárať vrstvu, ktorá pokrýva nanočastice striebra a chráni ich pred aglomeráciou.

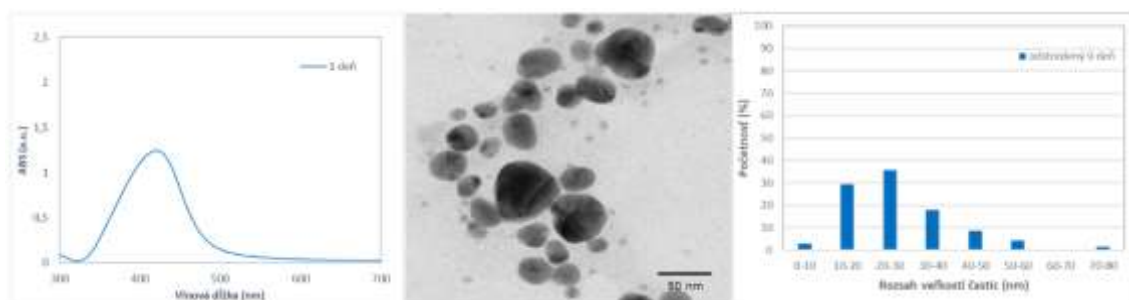
Na základe našich výsledkov a výsledkov publikovaných ostatnými autormi je možné, predpokladať, že za redukciu sú zodpovedné hlavne proteíny a fenolové zložky [10, 11]. Nanočastice striebra sú obklopené rôznymi fytochemickými zložkami prítomnými v extrakte *R. officinalis* vytvárajúce povlak na nanočasticiach striebra, ktoré prijímajú elektróny z týchto fytochemických zlúčenín, ktoré pôsobia ako donory elektrónov, čo má za následok bio-redukciu iónov striebra.



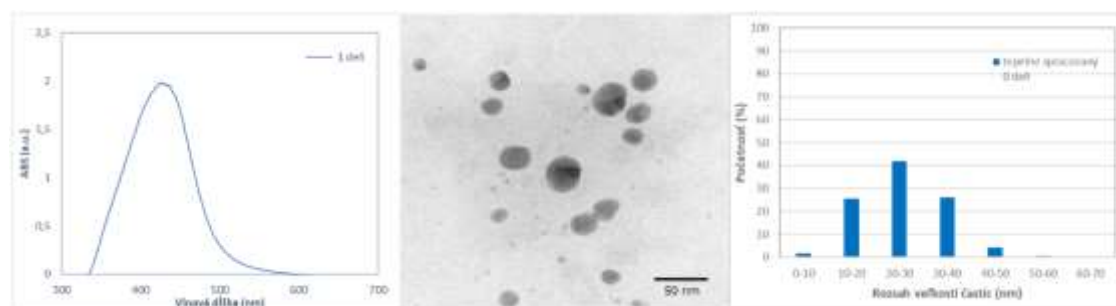
Obr. 3 Porovnanie FTIR spektier koloidných roztokov pripravených pomocou extraktov z *R. officinalis*

TEM, SEM mikroskopia, EDX analýza a distribúcia veľkosti častíc

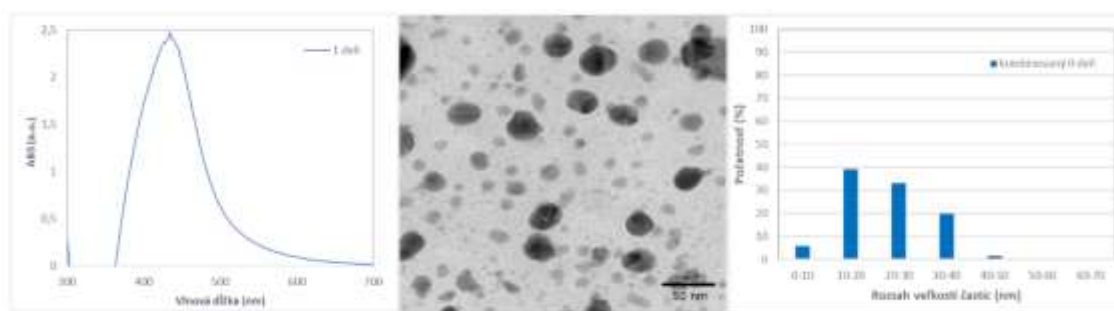
Na Obr. 4-6 sú zobrazené UV-Vis spektrá, TEM mikrofotografie a veľkostné distribúcie nanočastíc, ktoré boli pripravené pomocou extraktov z *R. officinalis*. Pri príprave nanočastíc striebra pomocou extraktov z *R. officinalis* bola pozorovaná veľmi rýchla zmena farby roztokov (ktorá indikovala tvorbu nanočastíc) už po 7 minútach. Z porovnania UV-vis meraní všetkých troch vzoriek je zrejmé, že aj napriek rýchlej tvorbe nanočastíc sa ich najviac vytvorilo v prípade použitia kombinovaného extraktu, Obr. . Snímky z TEM mikroskopie potvrdili prítomnosť nanočastíc striebra vo všetkých koloidných roztokoch, všetky nanočastice sú takmer sférického tvaru. Histogramy veľkostnej distribúcie preukázali len nepatrné rozdiely medzi jednotlivými extraktmi. Vo všetkých prípadoch bolo viac ako 85% nanočastíc do veľkosti 40 nm. Avšak pri odstredenom extrakte bolo pozorované určité množstvo nanočastíc s veľkosťou nad 75 nm. V prípade kombinovaného extraktu maximálna veľkosť nepresiahla hodnotu 45 nm.



Obr. 4 UV-Vis, TEM mikrofotografie a veľkostná distribúcia nanočastíc pripravených pomocou odstredeného extraktu z *R. officinalis*

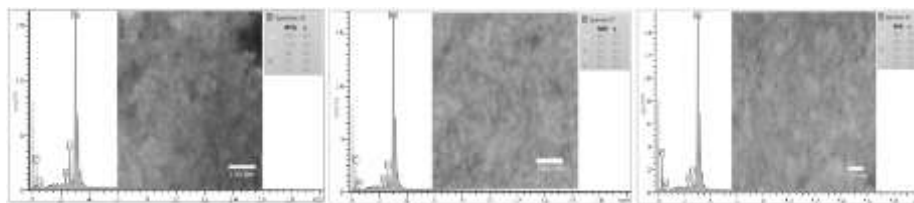


Obr. 5 UV-Vis, TEM mikrofotografie a veľkostná distribúcia nanočastíc pripravených pomocou tepelne spracovaného extraktu z *R. officinalis*



Obr. 6 UV-Vis, TEM mikrofotografia a veľkostná distribúcia nanočastíc pripravených pomocou kombinovaného extraktu z *R. officinalis*

Výsledky EDX analýz a SEM mikrofotografie nanočastíc pripravených pomocou extraktov z *R. officinalis* sú na Obr.7. Je viditeľná sférická morfológia nanočastíc. EDX analýza preukázala, že vo všetkých vzorkách sa pohyboval podiel striebra v intervale od 79,9 do 84,7 %. Bola zaznamenaná aj prítomnosť signálov sprievodných prvkov C, Cl, O a S, ktoré mohli pochádzať z extraktov, ktoré sa použili pri príprave nanočastíc striebra. Dôvodom vyskytujúcich sa signálov sprievodných prvkov je pravdepodobne nedostatočné odstránenie biologických zložiek pri príprave vzoriek.



Obr. 7 SEM mikrofotografie a EDX analýzy nanočastíc pripravených pomocou odstreďeného, tepelne spracovaného a kombinovaného extraktu z *R. officinalis*

ZÁVER

Bolo dokázané, že *R. officinalis* obsahuje veľké množstvo biologických zložiek, ktoré pôsobia ako vynikajúce redukčné a stabilizačné činidlá. Zároveň bol preukázaný vplyv spracovania *R. officinalis* na zloženie extraktov. Voľbou vhodnej metódy prípravy extraktov je možné ovplyvniť chémiu (ovplyvnenie prítomnosti niektorých funkčných skupín) a zvýšiť tak redukčnú silu extraktov. Takáto úprava zabezpečí vyššiu efektivitu procesu syntézy, rýchlejšiu tvorbu a stabilizáciu nanočastíc.

Vo všeobecnosti je najlepším spôsobom prípravy extraktov kombinovaná metóda, ktorá zahŕňa tepelné spracovanie a odstredenie. Nanočastice pripravené pomocou tohto extraktu boli uniformné, takmer sférické, v úzkom intervale veľkostí a stabilné počas celej dĺžky trvania experimentu. Syntéza nanočastíc striebra pomocou kombinovaného typu extraktu bola najrýchlejšia spomedzi všetkých. Táto metóda prípravy extraktov zaručuje prítomnosť rôznych funkčných skupín v extrakte, čo zabezpečuje redukciu a stabilizáciu syntetizovaných nanočastíc.

Aj napriek schopnostiam FTIR analýzy identifikovať funkčné skupiny, je určenie funkčných skupín, ktoré sú zodpovedné za redukciu a stabilizáciu nanočastíc veľmi komplikované. Avšak z výsledkov našich experimentov a výsledkov publikovaných ostatnými autormi je možné predpokladať, že za redukciu a stabilizáciu syntetizovaných nanočastíc by mohli byť zodpovedné proteíny a polyfenoly, ktoré sú prítomné v listoch *R. officinalis*.

POĎAKOVANIE

Tento článok bol vytvorený za podpory Slovenskej Grantovej agentúry (VEGA 1/0020/22)

LITERATÚRA

- [1] Irvani S. et al. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. Research in pharmaceutical sciences, 2014, p. 385-406
- [2] Asha M. A. et al. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles from *Ocimum basilicum* and their Antimicrobial, Antioxidant and Anticancer activity. Research Journal of Pharmacology and Technology, 2020, vol. 13, p. 5711-5715
- [3] Ghaedi M. et al. Rosmarinus officinalis leaf extract mediated green synthesis of silver nanoparticles and investigation of its antimicrobial properties. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, vol. 31, p. 167-172
- [4] Jaeyaraj M. et al. An investigation on the cytotoxicity and caspase-mediated apoptotic effect of biologically synthesized silver nanoparticles using *Rhodophyllum hexandrum* on human cervical carcinoma cells. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, vol. 102, p. 708-711
- [5] Schulz H. et al. Characterization of essential oil plants from Turkey by IR and Raman spectroscopy. Vib. Spectrosc., 2005, p. 244-256
- [6] Wollinger A. et al. Antioxidant activity of hydro distillation water residues from *Rosmarinus officinalis* L. leaves determined by DPPH assays. Campter Rendus Chimie, 2016, vol. 19, p. 745-765.
- [7] Dzimitrowicz A. et al. Comparision of the characterization of gold nanoparticles synthesized using aqueous plant extracts and natural plant essential oils of *Eucalyptus globulus* and *Rosmarinus officinalis*. Arabian Journal of Chemistry, 2015, vol. 31, p. 167-172.
- [8] Romo-Vanquero M. et al. Inhibition of Gastric Lipase as a MEchanism for Body Weight and Plasma Lipids Reduction in Zucker Rats Fed a Rosemary Extract Rich in Carnosic Acid. PLoS ONE, 2012, vol. 7, p. e39773.
- [9] Fierascu R. C. et al. Characterization of silver nanoparticles obtained by using *Rosmarinus officinalis* extract and their antioxidant. Revue Romaine de Chimie, 2014, vol. 59, p. 213-218
- [10] Daghestani M. et al. Bactericidal and cytotoxic properties of green synthesized nanosilver using *Rosmarinus officinalis* leaves. Green Processing and Synthesis, 2020, vol. 9, p. 230-236
- [11] Das J. et al. Antibacterial effect of biosynthesized silver nanoparticles using aqueos leaf extract of *Rosmarinus officinalis*. Materials Research Bulletin, 2013, vol. 48, p. 4531-4537



1952 – 2022

TECHNICKÁ UNIVERZITA V KOŠICIACH

**Fakulta materiálov, metalurgie
a recyklácie**



ISBN: 978-80-553-4101-9