Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie Technická univerzita v Košiciach

# **METALURGIA JUNIOR 2020**

Zborník príspevkov

Konferencia sa koná pod záštitou doc. Ing. Ivety Vaskovej, PhD., dekanky FMMR TUKE Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie Technická univerzita v Košiciach

# **METALURGIA JUNIOR 2020**

Zborník príspevkov

Košice

# © COPYRIGHT 2020 Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

Príspevky neprešli jazykovou úpravou editorov. Konferenčné príspevky boli recenzované.

Názov: **METALURGIA JUNIOR 2020** Heželová Mária, Pikna Ľubomír Editori: Vydavateľ: Technická univerzita v Košiciach Rok: 2020 Vydanie: prvé Náklad: 50 Rozsah: 149 strán 978-80-553-3560-5 ISBN:

PREDSLOV
ANALÝZA NUMERICKÉHO MODELU TEPELNEJ PRÁCE OHRIEVAČA VETRA ATYAFI RENÉ, VARGA AUGUSTÍN6
HODNOTENIE KORÓZNEJ ODOLNOSTI POZINKOVÝCH PLECHOV PO RÔZNYCH STUPŇOCH DEFORMÁCIE BARANOVÁ GABRIELA, HAGAROVÁ MÁRIA11
APLIKÁCIA NÁSTROJA FMEA V SKÚŠOBNOM LABORATÓRIU BLAŠKOVÁ ANDREA
IDENTIFIKÁCIA POLÁRNÝCH KONTAMIANTOV V PODZEMNEJ VODE Z LOKALITY SKÁLDY CHZJD VRAKUŇA - BRATISLAVA METÓDOU HPLC-MS BODNÁR GERGÕ, KUPKA DANIEL
VPLYV ADITÍVA V JADROVEJ ZMESI NA POVRCHOVÚ KVALITU ODLIATKOV VYRÁBANÝCH METÓDOU COLD-BOX-AMÍN DELIMANOVÁ PETRA, VASKOVÁ IVETA25
MECHANOCHEMICKÁ SYNTÉZA A CHARAKTERIZÁCIA Cu₂Se GÁBOROVÁ KATARÍNA, ACHIMOVIČOVÁ MARCELA
POUŽITIE MAGNETICKÝCH MIKRODRÔTOV V BIOLOGICKÝCH APLIKÁCIÁCH GAMCOVÁ JANA, HVIZDOŠ PAVOL
SPRACOVANIE ENVIRONMENTÁLNYCH MATRÍC S VYSOKOU KONCENTRÁCIOU ŤAŽKÝCH KOVOV A ORGANICKÝCH POLUTANTOV URČENÝCH NA METAGENOMICKÉ ŠTÚDIUM MIKROBIÁLNYCH SPOLOČENSTIEV HAGAROVÁ LENKA, KUPKA DANIEL
TVRDOSŤ A OPOTREBENIE LUMINISCENČNÝCH, KOMPOZITNÝCH, KERAMICKÝCH MATERIÁLOV NA BÁZE ZRB2 IVOR MICHAL, DUSZA JÁN
EXPERIMENTAL STUDY OF THE RELATIONSHIP BETWEEN HARDNESS AND PHASE VOLUME FRACTION IN FE-W-B ALLOYS
KIRKOVSKA IVANA, HOMOLOVA VIERA, CIRIPOVA LUCIA
MOŽNOSTI SPRACOVANIA TROSIEK Z VÝROBY MEDI KLEIN DUŠAN, ORÁČ DUŠAN
KINETICKÉ ŠTÚDIUM LÚHOVANIA TROSKY PO SPRACOVANÍ AKUMULÁTOROV KLIMKO JAKUB, ORÁČ DUŠAN
BIO-MECHANOCHEMICKÁ SYNTÉZA STRIEBORNÝCH NANOČASTÍC KOVÁČOVÁ MÁRIA, BALÁŽ MATEJ69
PRÍPRAVA NANOKOMPOZITNÉHO MATERIÁLU NA BÁZE MEDI ZO SPEVNUJÚCOU FÁZOU Al₂O₃ A VPLYV PROCESU PRÍPRAVY NA VLASTNOSTI KOMPOZITU KROMKA FRANTIŠEK, MILKOVIČ ONDREJ75
PREPARATION, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF SiO <sub>2</sub> /PLGA HYBRID COMPOSITES KYSHKAROVA VIKTORIIA, MELNYK INNA81

THE EFFECT OF ULTRASOUND ON THE KINETICS OF MAGNESITE LEACHING IN NITRIC ACID KYSLYTSYNA MARYNA, SUČIK GABRIEL	5
EXPERIMENTOVANIE S MATERIÁLMI PRE 3D TLAČ OCHRANNÝCH ŠTÍTOV PRE ZDRAVOTNÍCTVO: PRÍPADOVÁ ŠTÚDIA LENGYELOVÁ KRISTÍNA, MIHALIKOVÁ MÁRIA91	L
VPLYV RÝCHLOSTI PIESTU NA VNÚTORNÚ HOMOGENITU ODLIATKOV ZO SILUMÍNU ODLIEVANÝCH TECHNOLÓGIOU HPDC PAVUČKO ŠTEFAN, PRIBULOVÁ ALENA101	L
SOLID-STATE SYNTHESIS OF LITHIUM IRON METHAGERMANATE SKURIKHINA OLHA, TÓTHOVÁ ERIKA106	5
EURÓPSKE ŠTATISTIKY ODPADU ELEKTRICKÝCH A ELEKTRONICKÝCH ZARIADENÍ SLEZÁKOVÁ RÓBERTA, RUŽIČKOVÁ SILVIA109	)
PRÍPRAVA STABILNEJ NANOSUSPENZIE NA BÁZE CUS-ALMUBÍN STAHORSKÝ MARTIN, LUKÁČOVÁ BUJŇÁKOVÁ ZDENKA114	1
ZÍSKAVANIE STRIEBRA Z TIOSÍRANOVÉHO PROSTREDIA POMOCOU ZRÁŽANIA SZABÓ MATÚŠ, TRPČEVSKÁ JARMILA120	)
USKLADNENIE VODÍKA V TERNÁRNEJ ZLIATINE Mg-Ni-Ce ŠUĽOVÁ KATARÍNA, SAKSL KAREL126	5
VYSOKO-ENTROPICKÉ ZLATINY NA USKLADNENIE VODÍKA VARCHOLOVÁ DAGMARA, SAKSL KAREL132	2
SYNTÉZA NANOČASTÍC STRIEBRA POMOCOU RÔZNYCH RASTLINNÝCH EXTRAKTOV VESELOVSKÝ LUKÁŠ, VELGOSOVÁ OKSANA138	3
MORFOLOGICKÁ A ELEMENTÁRNA ANALÝZA GRANULOVANÉHO AKTÍVNEHO UHLIA POMOCOU SEM EDX A JEHO POUŽITIE NA ODSTRÁNENIE KOVOV YANKOVYCH HALYNA, VÁCLAVÍKOVÁ MIROSLAVA	3

#### PREDSLOV

Vážení doktorandi, školitelia, kolegovia, priemyselní partneri,

doktorandská konferencia METALURGIA JUNIOR 2020 sa v tomto roku prezentuje svojím 17. ročníkom formou súboru vedeckých prác študentov všetkých študijných odborov doktorandského štúdia, ktoré garantuje Fakulta materiálov, metalurgie a recvklácie Technickej univerzity v Košiciach. Príspevky študentov PhD. štúdia sú obsahovo zamerané na aktuálny výskum v oblasti materiálového hodnotenia spracovania inžinierstva. kvalitv. a hodnotenia vlastností progresívnych materiálov, moderných postupov prípravy a uskladnenia vodíka a iných produktov, prípravy odliatkov, získavania kovov z druhotných surovín a v neposlednom rade environmentálnej tematike.

Veríme, že príspevky, ktoré sú spracované na vysokej odbornej a technickej úrovni, prispejú k obohateniu poznatkov pre doktorandov všetkých ročníkov PhD. štúdia. Naším cieľom je tiež oboznámiť čitateľov s vedeckým smerovaním jednotlivých pracovísk FMMR a SAV v Košiciach a poskytnúť tak nástroj na vzájomnú konfrontáciu výsledkov výskumu.

Končiacim doktorandom prajeme úspešné obhajoby PhD. prác, ktoré budú zavŕšením ich niekoľkoročnej vedeckej a výskumnej činnosti.

Editori zborníka

## ANALÝZA NUMERICKÉHO MODELU TEPELNEJ PRÁCE OHRIEVAČA VETRA

ATYAFI RENÉ, VARGA AUGUSTÍN Ústav metalurgie, Fakulta materiálov metalurgie a recyklácie, TUKE

#### ABSTRAKT

Numerické riešenie prenosu tepla konvekciou v modeloch vysokoteplotných regeneratívnych výmenníkoch na ohrev vzduchu s nízkou relatívnou chybou výstupov je podmienené korektným stanovením súčiniteľa prenosu tepla na povrch akumulačnej výplne. Prezentované výsledky simulácií realizovaných využitím zjednodušeného matematického modelu naznačujú, že súčasné spracovanie kriteriálnych závislostí vychádzajúcich z teórie podobnosti pre analogické modelové prípady konvekčného prenosu a akumulácie tepla neumožňujú dosahovať uspokojivú presnosť výstupov. Experimentálny výskum tepelnej práce modelového zariadenia, s cieľom analyzovať závislosť súčiniteľa prenosu tepla konvekciou od procesných parametrov, sa preto javí ako nevyhnutný krok v snahe ďalej optimalizovať prezentovaný numerický model.

## ÚVOD

V snahe optimalizovať prevádzku regeneratívneho ohrievača vzduchu (OV) možno považovať uplatnenie matematického modelu jeho tepelnej práce za mimoriadne užitočné. Predikčné modelovanie umožňuje vyhodnotiť nadchádzajúce prevádzkové stavy a kvalitatívne ukazovatele technológie. Príprava takéhoto modelu na základe teoretických poznatkov a prvotných princípov prenosu tepla a hmoty síce umožňuje dosahovať spoľahlivé výsledky, avšak potrebný výpočtový výkon neumožňuje spracovanie údajov operatívne a v reálnom čase.

Predmetom tohto príspevku je preto analyzovať výstupy zjednodušeného numerického modelu (NM). Za predpokladu, že CFD simulácia poskytuje detailnejší pohľad na tepelnú prácu, možno porovnať presnosť výstupov a identifikovať oblasti problematiky, v ktorých je nevyhnutné realizovať ďalší výskum. Prínosom následnej optimalizácie NM, je fakt, že zatiaľ čo CFD simulácia hodinovej akumulácie vyžaduje výkonný počítač a výpočtový čas rátaný minimálne v hodinách, prezentovaný NM dokáže poskytnúť výsledky nanajvýš do niekoľkých sekúnd. NM takéhoto charakteru možno uplatniť pri testovaní návrhov inovačných prvkov a riešení, cieľom ktorých je zvýšenie energetickej účinnosti a zníženie environmentálneho zaťaženia zariadení (ako príklad možno uviesť využitie alternatívnych palív, obohacovanie spaľovacieho vzduchu, použitie alternatívnych akumulačných materiálov, eliminácia podchladzovania zariadenia, a pod.). Primárny prínos však spočíva v tom, že ich implementácia do riadenia technológie OV má potenciál stabilizovať kvalitatívne ukazovatele procesu a súčasne znížiť mernú spotrebu energií.

Prenos tepla v agregátoch na regeneratívny ohrev vzduchu nastáva v režime akumulácie radiáciou a konvekciou tekutiny na steny akumulačnej výplne a kondukciou v objeme výplne. Pri tvorbe zjednodušených modelov však najväčší problém vzniká pri stanovení súčiniteľ a prenosu tepla konvekciou. V rámci doterajšej práce sa preto upriamila pozornosť na analýzu konvekčného prenosu tepla.

## METODIKA

Tepelný tok konvekciou možno definovať pomocou Newtonovho zákona ochladzovania, kde súčiniteľ prenosu tepla konvekciou možno získať pomocou empirických korelácií Nusseltovho kritéria, v závislosti od charakteru prúdenia. Alternatívne, Zhong (2004) uvádza výpočet súčiniteľ a prenosu tepla konvekciou na základe empirickej závislosti od teploty [1]. Jeho uplatnením sa však dosahujú výrazne nereprezentatívne hodnoty už pri teplotách od 500 °C. Dôvodom je fakt, že vychádza iba z teploty tekutiny. Konvekciu však ovplyvňuje najmä rozdiel teplôt medzi tekutinou a obtekaným povrchom. Presnejšie je výmena tepla v kanáloch s turbulentným prúdom tekutiny opísaná pomocou empirickej závislosti Nusseltovho kritéria podľa M. A. Michajeva [2,3]. Táto popisuje výmenu tepla v hladkých potrubiach a kanáloch s relatívne nízkou odchýlkou. So zvyšovaním teploty prúdiaceho média a členitosťou povrchu stien kanála sa však zvyšuje nepresnosť výpočtu. Výmene tepla v regeneratívnych ohrievačoch sa venoval Zatterholm (2015),

ktorý v NM ohrievača vetra stanovuje Nuseltovo kritérium v závislosti od charakteru prúdenia pomocou korelácií Gnielinského a Hausena [4,5].

#### Geometria

Akumulačná výplň regeneratívneho OV je štandardne tvorená keramickými perforovanými tvárnicami (viď Obr 1. a)). Tvárnice vyplňujú objem ohrievača a vytvárajú prúdnice, ktoré spriechodňujú ohrievač po celej jeho výške. V štandardných ohrievačoch vetra je takto vytvorených približne 13000 prúdnic. Pre účely NM je však nevyhnutné zabezpečiť jednoduchosť výpočtových uzlov. Uľahčuje to geometrická symetria výplne ohrievača (viď Obr 1. b)), výpočet ktorej bude postačovať na určenie strednej teploty výplne po celom priereze OV.

V rámci diskretizácie modelu po jeho výške je potrebné definovať optimálnu výšku výpočtovej zóny, ktorá zabezpečí relatívne vysokú presnosť výstupov a zároveň umožní realizovať výpočet v dostatočne krátkom čase.



*Obr. 1* a) akumulačná tehla z keramického materiálu, b) prierez akumulačnou tehlou s prúdnicami o priemere 40 mm, červenou znázornené elementy symetrie c) prierez výplne po výške, znázornenie teplôt výplne – s a prúdiacej tekutiny - f

## Numerický model

Zjednodušene možno koncept iteračného algoritmu pre stanovenie teplôt vo výpočtovom elemente opísať vývojovým diagramom z Obr.2. V rámci modelovania sa prijalo niekoľko zjednodušujúcich predpokladov, ktoré podrobne popisuje Zhong [1]. Spomenúť možno najmä:

- zanedbáva sa možnosť reverzného prúdenia,
- tepelné procesy v rámci časového kroku považujeme za kvázi-stacionárne deje,
- zanedbáva sa prenos tepla vedením po výške modelu
- uvažujeme rovnomerné rozloženie prúdenia v celom priereze ohrievača [zhong].

## Postup výpočtu:

- načítanie teplôt z predchádzajúceho časového kroku a predchádzajúcej zóny (príp. hraničné a počiatočné podmienky),
- 2. odhad teploty prúdu na konci zóny
- 3. výpočet teploty výplne na konci, časového kroku
- 4. výpočet teploty prúdu na konci zóny
- 5. kontrola presnosti odhadu
- 6. korekcia odhadu
- 7. výstup: teplotové pole



Obr. 2 Princíp výpočtu teplotového poľa

Rovnaký postup výpočtu je zvolený aj v prípade akumulácie, aj v prípade ohrevu vzduchu. Po jednotlivých zónach sa iteruje v smere prúdenia tekutiny.

## Referenčný CFD model

CFD modelovanie je silným analytickým nástrojom, ktorý poskytuje robustné numerické metódy riešenia prenosu tepla a hmoty, komplexnosť ktorých umožňuje dosahovať relatívne vysokú presnosť výstupov. Keďže momentálne nie je možné výsledky NM verifikovať experimentálne, výstupy NM sú porovnané k CFD simulácii vypracovanej v programe ANSYS Fluent. Výhodou je však možnosť eliminácie nepresností spôsobených netesnosťami, tepelnými stratami, príp. nehomogenity akumulačného materiálu, ktoré môžu vzniknúť na fyzikálnych experimentálnych zariadeniach. Výsledky je však naďalej nevyhnutné interpretovať iba v teoretickej rovine. Realizovaná bola hodinová simulácia akumulácie dinasového mrežovia výšky 0,7 m. 3D geometria vychádza z náčrtov na Obr. 1 pri podmienkach uvedených v Tab.1.

Základné nastavenia	
Riešiteľ	Preassure-based
Čas	transient
turbulentný model	k-ω, incompressible
energetický model	Áno
Hraničné podmienky (viď Obr. 2)	
steny	symmetry
steny	coupled wall, drsnosť povrchu 0,00025 m
steny	wall, nulový teplený tok
inlet	5,298.10 <sup>-3</sup> kg.s <sup>-1</sup> , 921 K, 102325 Pa
outlet	outflow
Počiatočné podmienky	
teplota dinasu v celom objeme	18 °C
*	2

Tab. 1 Nastavenie simulácie

Obr. 3 3D geometria elementu symetrie. Zl'ava inlet, outlet, pohl'ad zhora

Simulácie pomocou NM vychádzajú z rovnakej geometrie, rovnakých hraničných a počiatočných podmienok a rovnakých materiálov.

## Fyzikálne vlastnosti modelovaných materiálov

V rámci riešenia prenosu tepla pomocou oboch metód je nevyhnutné poznať závislosti fyzikálnych vlastnosti jednotlivých materiálov od teploty. Materiály použité v NM sú dinas (objemová hmotnosť 2350 kg.m<sup>-3</sup>) a vzduch. Na základe tabelárne spracovaných závislostí boli vypracované regresné analýzy pre strednú mernú tepelnú kapacitu dinasu, strednú mernú tepelnú kapacitu vzduchu pri konštantnom tlaku a tepelné vodivosti [6]. Výstupom sú polynomické závislosti jednotlivých vlastností na teplote v tvare s koeficientom spoľahlivosti R<sup>2</sup> > 0.99.

				-
	A (Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	B (Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup> )	C (Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-3</sup> )	D (Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-4</sup> )
Dinas	805,71	0,25	0	0
Vzduch	905,56	0,31	-8,62·10 <sup>-5</sup>	8.62·10 <sup>-9</sup>
	140. 5 24/15			
	A	В	C	D
	$(Wm^{-1}K^{-1})$	$(Wm^{-1}K^{-2})$	$(Wm^{-1}K^{-3})$	$(Wm^{-1}K^{-4})$
Dinas	0,99	6,4·10 <sup>-4</sup>	0	0
Vzduch	0.01	7 55 10 5	$-2.06 \cdot 10^{-8}$	$4.04 \cdot 10^{-12}$

 Tab. 2 Závislosť strednej mernej tepelnej kapacity od teploty

## ANALÝZA VÝSTUPOV

Okrem referenčnej CFD simulácie režimu akumulácie boli realizované výpočty akumulácie a ohrevu vzduchu, prúdiaceho naakumulovanou výplňou pomocou predstaveného NM. V rámci NM boli využité metódy určovania súčiniteľa prenosu tepla pomocou metódy podľa Zhonga a dve pomocou korelácií Nusseltovho kritéria podľa Michajeva a Hausena.

Jednotlivé výstupy sa výrazne odlišujú. Súčiniteľ prenosu tepla je v režime akumulácie (Obr. 4) na základe referenčného modelu na úrovni 34-35 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> počas celej doby akumulácie. Zhongov model sa v režime akumulácie javí ako nevhodný, a to najmä z dôvodu, že vychádza iba z teploty vzduchu. V tomto režime je fúkaný vzduch o teplote 700°C, preto súčiniteľ prenosu tepla nadobúda príliš vysoké hodnoty. Modely postavené na základe Nusseltovho kritéria dosahujú naopak výrazne nižšie hodnoty ako referenčný model. Napriek tomu sa javia ako vhodnejšia metóda.

Režim ohrevu vzduchu (Obr. 5) nebol simulovaný pomocou CDF modelu. Jednotlivé varianty NM majú opäť výrazne odlišné výstupy. NM podľa Michajeva a Zhonga majú s postupným znižovaním teploty vzduchu a znižovaním rozdielu teplôt klesajúci charakter, Hausenov model naopak rastúci. Znižovaním rozdielu teplôt by však mala nastať stabilizácia hodnoty súčiniteľa prenosu tepla. Na základe rastúceho a klesajúceho charakteru kriviek vidieť, že klesá ich diferenciál, preto možno s ďalším ohrevom očakávať stabilizáciu hodnôt. Z prezentovaných výstupov však nie je jednoznačné, ktorý model má potenciál popisovať prenos tepla konvekciou s nízkou odchýlkou výstupov.



**Obr. 4** Vývoj hodnoty súčiniteľa prenosu tepla konvekciou počas akumulácie



**Obr. 5** Vývoj hodnoty súčiniteľa prenosu tepla konvekciou počas ohrevu vzduchu

Hodnota súčiniteľa prenosu tepla primárne charakterizuje intenzitu prenosu tepla a teda ovplyvňuje rýchlosť teplotných zmien (Obr. 6). V rámci NM je preto stanovenie korektnej hodnoty kľúčové. Vyššia hodnota súčiniteľa podľa referenčnej simulácie spôsobuje rýchlejší nábeh teplôt v procese akumulácie, ako v prípade NM podľa Michajeva, ktorý udáva nižšie hodnoty.

Prezentované NM pracujú s konceptom tenkostenného ohrevu. Výstup referenčnej CFD simulácie však dokazuje, že akumulácia tepla v takomto zariadení prebieha ako ohrev hrubostenného telesa. Stredná teplota vo vnútri steny (v jadre výplne) sa ohrieva (alebo chladne) s oneskorením, ktoré je ovplyvnené tepelnou vodivosťou materiálu (viď Obr. 7). Do budúcich verzií NM bude preto nevyhnutné zakomponovať model prenosu tepla vedením. Jeho riešenie možno realizovať numericky avšak experimentálny výskum procesov na konkrétnom zariadení môže umožniť riešiť prenos tepla vedením analyticky. Prínosom by bolo výrazne urýchlenie výpočtu.





**Obr. 7** Teplotný profil akumulačnej výplne počas jej ohrevu

## ZÁVER

Problematika numerického riešenia konvekčného prenosu tepla je spravidla závislá od presnosti stanovenia súčiniteľa prenosu tepla konvekciou. Predmetom tejto práce bolo analyzovať možnosti uplatňované na riešenie konvekcie, a porovnať prezentované metódy k výstupom referenčného CFD modelu.

Nejednoznačnosť výsledkov známych emprických korelácií Nusseltovho kritéria nás ďalej podnecuje k ďalšiemu výskumu tejto problematiky. Jeho súčasťou by mal byť experimentálny výskumu prenosu tepla konvekciou v regeneratívnych ohrievačoch vzduchu s keramickou akumulačnou výplňou. Cieľom výskumu bude definovať empirickú závislosť Nusseltovho kritéria v závislosti od charakteru prúdenia, geometrických podmienok a tepelno-fyzikálnych veličín procesu akumulácie a ohrevu prúdiacej tekutiny.

## LITERATÚRA

- [1] Zhong L., Liu Q., Wang W. Computer Simulation of Heat Transfer in Regenerative Chambers of Selfpreheating Hot Blast Stoves. ISIJ International, 2004, Vol. 44, No. 5., p. 795-800
- [2] Rédr M., Příhoda M. Základy tepelné techniky, SNTL Praha, 1991
- [3] Varga A. a kol. Tepelná technika pre hutníkov. TUKE, s. 279, 2013, ISBN 978-80-553-1590-4
- [4] Zetterholm J.et al. Model development of a blast furnace stove. International Conference on Applied Energy 2015, Energy Procedia 75, 2015 p. 1758-1765
- [5] Incropera F. P. et al. Principles of Heat and Mass Transfer, 7th Edition International Student Version, John Wiley Sons Inc, 2012
- [6] Hašek P. Tabulky pro tepelnou techniku, Vysoká škola Ostrava, 1980, Vol. 2. p. 247

# HODNOTENIE KORÓZNEJ ODOLNOSTI POZINKOVÝCH PLECHOV PO RÔZNYCH STUPŇOCH DEFORMÁCIE

#### BARANOVÁ GABRIELA, HAGAROVÁ MÁRIA Ústav materiálov a inžinierstva kvality, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, TUKE

#### ABSTRAKT

Cieľom príspevku je hodnotenie koróznej odolnosti pozinkovaných plechov s dvoma typmi žiarových zinkových povlakov – difúznym zinkovým povlakom, obsahujúcim približne 10 -12 hm% Fe (GA) a zinkovým povlakom obsahujúcim približne 2 hm% Al a 1 hm% Mg (ZnAlMg), po realizácii troch rôznych stupňov deformácie (0 %, 25 % a 45 %). Na hodnotenie koróznych charakteristík povlakovaných systémov boli použité laboratórne korózne skúšky, a to meranie rýchlosti korózie vzhľadom na meranú plochu j<sub>kor</sub> a polarizačného odporu R<sub>p</sub> podľa Tafela a Sterna. Merania prebehli v 5 % NaCl. Pri 0 % deformácii bol korózne najviac odolným povlakovaný systém so ZnAlMg povlakom. Pri vyšších stupňoch deformácie bola jeho korózna odolnosť nižšia v porovnaním s 0 % deformáciou, avšak povlak si svoju ochrannú funkciu zachoval. Pri pozinkovaných plechoch s GA povlakom bola pri 25 % a 45 % deformácii pozorovaná strata ochrannej funkcie povlaku. Pomocou mikroskopickej analýzy týchto vzoriek (GA povlak, 25 % a 45 % deformácia) bolo pozorované porušenie celistvosti GA povlaku.

#### ÚVOD

Pozinkované plechy sú často využívané ako konštrukčný materiál v automobilovom priemysle. Môžu to byť žiarovo pozinkované plechy, t. j. plechy, u ktorých sa zinok nanáša prechodom cez taveninu – výsledkom sú potom povlaky obsahujúce takmer čistý zinok (angl. GI – galvanized) alebo legovaný zinok (napríklad hliníkom a horčíkom, najčastejšie pri použití 1-2 hm% Al a 1-2 hm% Mg). Ak sa pozinkovaný plech po výstupe z taveniny ešte podrobí žíhaniu po pozinkovaní, podnieti sa difúzia Fe do povlaku a jej výsledkom bude difúzny železo-zinkový povlak obsahujúci v povlaku približne 10-12 hm% Fe (angl. GA – galvannealed). Druhou skupinou pozinkovaných plechov, používaných v automobilovom priemysle sú plechy s elektrolyticky naneseným Zn. Na svetových trhoch majú tieto typy povlakov pri použití v automobilovom priemysle rôzne zastúpenie. V Európe sa na výrobu karosérií automobilov najčastejšie využívajú žiarovo pozinkované plechy s čistými zinkovými povlakmi, v Severoamerickej zóne plechy so železo-zinkovými povlakmi, vyrábané žíhaním žiarového zinkového povlaku (Obr.1) [1].



**Obr. 1** Podiel jednotlivých typov zinkových povlakov používaných pri výrobe automobilových karosérií a) v Európe (v %); b) v Severoamerickej zóne voľného obchodu - NAFTA (v %) [1]

Medzi vlastnosti, ktoré sú pri konštrukčných automobilových plechoch najviac požadované patria vysoká korózna odolnosť, dobrá tvárniteľnosť a zvariteľnosť.

Zinkové povlaky legované hliníkom a horčíkom preukazujú vyššiu koróznu odolnosť v porovnaní s ostatnými typmi zinkových povlakov [2-4]. Ich vyššia korózna odolnosť je pripisovaná segregácii Al a Mg na hraniciach zŕn zinku, kde tvoria trojzložkovú zmes eutektickej fázy Zn-Mg-Al [2], resp. Zn-Mg eutektickým oblastiam prítomným na hraniciach Zn zŕn, ktoré narastajú so zvyšujúcim sa obsahom Mg [3,4]. V neskoršej fáze vystavenia povlakovaného plechu prostrediu je korózna odolnosť legovaného zinkového povlaku pripisovaná zloženiu koróznych produktov vytvorených na povrchu, ktoré majú ochrannú funkciu [4].

Hodnotením koróznej odolnosti plechov so zinkovými povlakmi s legúrami Al a Mg po ich deformácii sa zaoberalo viacero štúdií [1,5-6], ktoré uvádzajú vyššiu koróznu odolnosť týchto legovaných Zn povlakov v porovnaní s nelegovanými Zn povlakmi. Pri tvárnení plechov so zinkovým povlakom legovaným hliníkom a horčíkom však môže dôjsť v oblasti maximálnej deformácii k tvorbe a agregácii krátkych hrubých trhlín na povrchu. Podľa [6] však vznik týchto trhlín neovplyvňuje zvýšenú koróznu odolnosť plechov s týmto typom legovaných povlakov.

Žíhaním zinkového povlaku vznikajú povlaky, ktoré sú tvrdšie, odolnejšie voči poškrabaniu a vyznačujú sa dobrou zvariteľnosťou [7].

Tvárniteľnosť plechov so žíhaným povlakom je ovplyvnená prítomnosťou intermetalických Fe-Zn fáz v povlaku, ktoré sú krehké. Pri procese tvárnenia tak môže dochádzať k rozdrobeniu povlaku. So zvyšujúcim sa podielom Fe zložky v povlaku sa zvyšuje pravdepodobnosť porušenia a roztrieštenia povlaku [8].

Príspevok sa zaoberá hodnotením koróznej odolnosti pozinkovaných plechov s dvoma typmi zinkových povlakov pri troch rôznych stupňoch deformácie (0 %, 25 % a 45 %). Hodnotený bol zinkový povlak pripravený žíhaním po zinkovaní a zinkový povlak s legovaný hliníkom a horčíkom.

## PODMIENKY EXPERIMENTU

#### Experimentálny materiál

Experimentálnym materiálom boli vzorky oceľových plechov so zinkovými povlakmi. Ako substrát boli použité ťažné oceľové plechy DX53D+ZF a DX53D+ZM (podľa EN 10346/15) s hrúbkou 0,8 mm. Testované boli dva typy zinkových povlakov – difúzny zinkový povlak pripravený žíhaním po zinkovaní GA (z angl. galvannealed) a zinkový povlak s obsahom hliníka a horčíka ZnAlMg (Al v rozsahu 1,8 -2,0 hm% a Mg v rozsahu 1,0 -1,2 hm%). Priemerná hodnota hrúbky oboch povlakov bola v rozsahu  $8,5-9,5 \mu m$  (Tab. 1).

Povlakované oceľové plechy boli deformované hlbokým ťahaním do tvaru valcového výlisku (Obr. 2).



Obr.2 Valcový výlisok povlakovaného systému

Mikroskopická analýza a stanovenie koróznych charakteristík boli uskutočnené na vzorkách v oblastiach 0 %, 25 % a 45 % deformácií.

Vzorka	0 % deformácia	25 % deformácia	45 % deformácia
GA	9,46	8,84	8,57
ZnAlMg	9,22	8,89	8,52

**Tab. 1** Priemerná hrúbka GA a ZnAlMg povlakov na oceľových plechoch [v μm]

## Metodika experimentov

Mikroskopická analýza štruktúry zinkových povlakov bola realizovaná pomocou svetelného mikroskopu OLYMPUS VANOX-T. Vzorky na mikroskopickú analýzu boli pripravené zaliatím do hmoty za tepla, brúsením a leštením.

Na stanovenie koróznych charakteristík vzoriek boli použité laboratórne korózne skúšky – meranie rýchlosti korózie vzhľadom na meranú plochu j<sub>kor</sub> a meranie polarizačného odporu Rp podľa Tafela a Sterna v 5 % NaCl. Na získanie polarizačných potenciodynamických kriviek bol použitý potenciostat Voltalab 21 PGP201 s trojelektródovým zapojením: referenčná kalomelová elektróda (SCE), pomocná platinová elektróda (Pt) a vzorka (oceľový plech s Zn povlakom) bola pracovnou elektródou. Vzorky boli polarizované v rozsahu -1500 mV až 1000 mV vs. SCE, pričom rýchlosť zmeny potenciálu bola 5 mV.s<sup>-1</sup>.

# VÝSLEDKY A DISKUSIA

## Mikroskopická analýza

Mikroskopická analýza testovaných zinkových povlakov je zdokumentovaná na Obr. 3 a 4. Obr. 3 zobrazuje GA povlak pri 0 %, 25 % a 45 % deformácii vzoriek. Celistvý povlak bolo možné pozorovať len pri 0% deformácii (Obr. 3a)). So zvyšujúcou sa deformáciou povlakovaného systému strácal GA povlak kompaktný charakter, praskal a drobil sa, čo je možné pozorovať na Obr. 3 b) a c). Túto vlastnosť žíhaného zinkového povlaku pri deformácii potvrdzujú aj literárne zdroje [8].



Obr. 3 Mikroskopická analýza GA povlaku na oceľovom plechu pri a) 0 %, b) 25 % a c) 45 % deformácii

Na Obr. 4 je zinkový povlak legovaný hliníkom a horčíkom na oceľovom substráte pri 0 %, 25 % a 45 % deformácii tohto povlakovaného systému. ZnAlMg povlak si zachoval svoj celistvý charakter aj po deformácii (Obr. 4 b) a c)). Hrúbka povlaku sa zmenila len minimálne z 9,22 µm pri 0 % deformácii na 8,52 µm pri 45 % deformácii (Tab. 1), čo predstavuje 7,6 % redukciu hrúbky povlaku.



*Obr. 4* Mikroskopická analýza ZnAlMg povlaku na oceľovom plechu pri a) 0 %, b) 25 % a c) 45 % deformácii

*Stanovenie rýchlosti korózie j<sub>kor</sub> podľa Tafela a polarizačného odporu Rp podľa Sterna* Namerané hodnoty okamžitej rýchlosti korózie j<sub>kor</sub> podľa Tafela a hodnoty polarizačného odporu podľa Sterna sú uvedené v Tab. 2.

Tab. 2 Hodnoty rýchlosti korózie jk namerané podľa Tafela a hodnoty polarizačného odporu Rp podľaSterna pozinkovaných plechov po expozícii v 5 % NaCl

	0 % deforma	ácia	25 % deform	iácia	45 % deformácia		
vzorka	<b>j</b> k	Rp	jk	Rp	<b>j</b> k	Rp	
	[µA cm <sup>-2</sup> ]	$[k\Omega \ cm]$	[µA cm <sup>-2</sup> ]	$[k\Omega \ cm]$	[µA cm <sup>-2</sup> ]	$[k\Omega \ cm]$	
GA	17,40	2,25	587,74	0,54	667,37	0,42	
ZnAlMg	4,00	5,20	27,70	0,72	53,44	0,63	

Merania okamžitej rýchlosti korózie  $j_{kor}$  podľa Tafela a merania polarizačného odporu podľa Sterna prebehli v 5 % roztoku NaCl. Pri oboch typoch povlakovaných vzoriek bol so zvyšujúcim sa stupňom deformácie pozorovaný nárast prúdovej hustoty, ktorá predstavuje nárast koróznej rýchlosti a takisto bolo pozorované aj znižovanie hodnoty polarizačného odporu.

Najnižšia prúdová hustota bola nameraná na vzorke ZnAlMg pri 0 % deformácii a predstavovala hodnotu 4,00  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. Zároveň bol na tejto vzorke nameraný aj najvyšší polarizačný odpor, ktorý dosiahol hodnotu 5,20 k $\Omega$  cm. V danom deformačnom stave možno povlakovaný systém so ZnAlMg povlakom považovať za korózne odolný. Pri 25 % a 45 % deformácii došlo pri vzorke ZnAlMg k nárastu prúdovej hustoty na hodnotu 27,70  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>, resp. 53,44  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. Polarizačný odpor klesol na hodnoty 0,72 k $\Omega$  cm, resp. 0,63 k $\Omega$  cm. Korózna odolnosť ZnAlMg povlaku sa pri vyšších stupňoch deformácie znížila.

Najvyššia prúdová hustota bola nameraná na vzorke GA pri 45 % deformácii, a to 667,37  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. Vyššia prúdová hustota bola nameraná pri tomto type vzorky aj pri 25 % deformácia a mala hodnotu 587,74  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. V porovnaní s prúdovou hustotou nameranou pri 0 % deformácii – 17,40  $\mu$ A cm<sup>-2</sup> ide o značný nárast. Pripísať to možno strate ochrannej funkcie GA povlaku, čo potvrdzuje aj mikroskopická analýza na Obr. 3, na ktorom bolo pozorované porušenie celistvosti GA povlaku pri 25 % a 45 % deformácii vzoriek. Polarizačný odpor mal pri 0 % deformácii vzorky s GA povlakom hodnotu 2,25 kΩ cm, pri 25 % deformácii 0,54 kΩ cm a pri 45 % deformácii 0,42 kΩ cm. Aj pri týchto meraniach sa teda prejavila znižujúca sa ochranná funkcia povlaku pri vyšších stupňoch deformácie.

## ZÁVER

V príspevku bola hodnotená korózna odolnosť pozinkovaných plechov s dvoma typmi zinkových povlakov - zinkový povlak pripravený galvanickým žíhaním a zinkový povlak s obsahom hliníka a horčíka pri troch rôznych stupňoch deformácie: 0 %, 25 % a 45 %.

Na základe mikroskopickej analýzy a laboratórnych koróznych skúšok je možné uviesť:

- ZnAlMg povlak mal celistvý charakter pri všetkých hodnotených stupňoch deformácie; kompaktný GA povlak bolo možné pozorovať len pri 0% deformácii, pri 25 % a 45 % sa povlak trhal a drobil,
- so zvyšujúcim sa stupňom deformácie povlakovaného systému došlo k nárastu prúdovej hustoty, čo znamenalo nárast koróznej rýchlosti. Hodnoty polarizačného odporu sa znižovali,
- pri testovaní pozinkovaných vzoriek s GA povlakom došlo pri 25 % a 45 % deformácii k prudkému zvýšeniu okamžitej rýchlosti korózie, čo súvisí s necelistvosťou povlaku po deformácii. Možno konštatovať, že GA povlak po deformácii stratil svoju ochrannú funkciu,
- hodnotené pozinkované vzorky so ZnAlMg povlakom je možné považovať za korózne odolné aj po ich deformovaní v porovnaní s testovaným GA povlakom.

# LITERATÚRA

- [1] Evin E. a kol. Analýza odolnosti pozinkovaných plechov proti korózii po plastickej deformácii. Koroze a ochrana materiálu, 2016, 60, 4, 114-121
- [2] Dutta M. et al. Morphology and properties of hot dip Zn–Mg and Zn–Mg–Al alloy coatings on steel sheet. In Surface & Coatings Technology, 2010, 205, 2578–2584
- [3] Yao C. et al. Effect of Mg content on microstructure and corrosion behavior of hot dipped ZneAleMg coatings. In Journal of Alloys and Compounds, 2016, 670, 239-248
- [4] Volovich P. et al. Understanding corrosion via corrosion product characterization: II. Role of alloying elements in improving the corrosion resistance of Zn–Al–Mg coatings on steel. In Corrosion Science, 2011, 53, 2437–2445
- [5] Prošek et al. Corrosion performance of Zn–Al–Mg coatings in open and confined zones in conditions simulating automotive applications. In Materials and Corrosion 2010, 61, 5, 412-420
- [6] Kollárová M. et al. Structural Properties of Zinc and ZnMgAl Coatings on Steel Sheets. In Materials Science Forum, 2014, 782, 623-626
- [7] Campon C.A. et al. Weldability of Galvannealed Interstitial Free Steel. In ISIJ International 42, 8, 876-881
- [8] Claus, G. et al. Determination of the process window for optimal galvannealing of Ti±IF steel. GALVATECH '95. Chicago, IL: Iron and Steel Society, 1995, 107

## APLIKÁCIA NÁSTROJA FMEA V SKÚŠOBNOM LABORATÓRIU

BLAŠKOVÁ ANDREA

Oddelenie integrovaných systémov riadenia, Ústav materiálov a inžinierstva kvality, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, TUKE

#### ABSTRAKT

Príspevok popisuje prípadovú štúdiu, v ktorej je použitá metóda FMEA na identifikáciu, analýzu a hodnotenie rizík spojených s jednotlivými laboratórnymi činnosťami. Metóda FMEA efektívne identifikuje možné riziká, ohrozenia a prijíma účinné ochranné opatrenia. Svedčia o tom aj poznatky z viacerých výskumov. V príspevku je zostavená tabuľka FMEA, v ktorej sú identifikované, analyzované, hodnotené riziká v skúšobnom laboratóriu.

#### ÚVOD

FMEA je analytický nástroj, ktorý slúži na odhaľovanie potenciálnych problémov, ich príčin a následkov. Za úlohu má determinovať mieru významnosti jednotlivých rizík a opatrenia na elimináciu vzniku problémov [1]. Analýza možných príčin a dôsledkov porúch "FMEA" je v súčasnej dobe najčastejšie používanou metódou posudzovania a vyhodnocovania možných rizík. Používaním tejto metódy je možné zabrániť vzniku nebezpečných udalostí alebo zmierniť riziká, ktoré vznikajú v jednotlivých fázach laboratórneho procesu [2]. Dosiahnutie efektívneho systému manažérstva rizík v laboratóriu, je možné iba aplikáciou metodického prístupu k manažérstvu rizík, v každej fáze procesu laboratórnych činností [3]. FMEA je metodikou manažérstva rizík, ktorá sa používa na identifikáciu potenciálnych chýb v rámci procesu, produktu alebo služby / systému predtým, ako sa vyskytnú, aby sa mohli podniknúť preventívne kroky. Tento nástroj môže priniesť výhody pre budúce manažérstvo rizík a všeobecné zlepšovanie procesov v rámci laboratórneho prostredia [4]. Podľa Liu hlavným cieľom FMEA je identifikovať možné spôsoby zlyhania, vyhodnotiť príčiny a následky rôznych režimov zlyhania komponentov a určiť, čo by mohlo eliminovať alebo znížiť pravdepodobnosť zlyhania [5]. Z hľadiska manažmentu rizík určuje metóda FMEA miesta, v ktorých sa vyskytujú riziká. FMEA môže byť komplikovaná a časovo náročná, pretože pri jednotlivých laboratórnych činnostiach existuje množstvo rizík [6].

V príspevku je táto metodika použitá pre 8 oblastí, ktoré boli vytypované pracovníkmi skúšobného laboratória. Riziká bolo nutné pomenovať a pracovať s nimi. Pri hodnotení rizík pomocou metódy FMEA boli ohodnotené prvky ako:

- závažnosť dopadu rizika na chod laboratória,
- pravdepodobnosť výskytu stanoveného rizika v laboratóriu,
- možnosť odhalenia rizika v laboratóriu.

Ku každému stanovenému riziku boli priradené hodnoty a následne vypočítané RPN (Risk Priority Number).

#### METÓDA FMEA

Spravidla sa táto metóda rozdeľuje do dvoch fáz a jednotlivých etáp:

- Verbálna fáza v tejto fáze sa pomocou verbálnych expertných metód, najčastejšie "brainstorming" realizujú nasledujúce činnosti:
  - o identifikácia možného vzniku porúch,
  - o identifikácia možných spôsobov porúch,
  - o identifikácia následkov porúch.
- Numerická fáza zameraná na výpočet rizika použitím indexu RPN. Rizikové číslo dáva do vzájomnej väzby význam chyby, pravdepodobnosť vzniku chyby, pravdepodobnosť odhalenia chyby. To umožňuje porovnanie jednotlivých chýb a sústredenie sa na príčiny, ktoré spôsobujú vznik chyby. Ukazovateľ priority rizika (RPN risk priority number), ako riziko chyby z danej príčiny sa vypočíta súčinom troch faktorov: RPN = závažnosť x výskyt x odhalenie.

Proces FMEA pozostáva z nasledujúcich etáp: Etapa I. – príprava, vrátane:

- určenie rozsahu analyzovaného systému,
- rozdelenie proces, podprocesy,
- popis procesných vzťahov,
- výber oblasti, ktorá sa má analyzovať.

Etapa II. – analýza, ktorá zahŕňa:

- definovanie porúch procesu, ich príčin a následkov,
- ohodnotenie rizika z pohľadu pravdepodobnosti výskytu, závažnosti, detekovateľnosti (na stupnici od 1 do 10, pričom 1 predstavuje nízku závažnosť, pravdepodobnosť výskytu a vysokú mieru odhalenia. 10 predstavuje vysokú závažnosť, pravdepodobnosť výskytu a nízku mieru odhalenia),
- výpočet RPN matematický súčin číselných hodnotení závažnosti, pravdepodobnosti výskytu a detekcie
- určenie prioritných rizík RPN je podstatné číslo pre určovanie priority jednotlivých rizík, ale nie je jediné. Podstatný ukazovateľ je význam rizika. Dôsledky rizika s hodnotami 9 a 10, ktoré predstavujú poškodenie zdravia, smrť, stratu zákazníka alebo stratu príjmov, môžu získať väčšiu prioritu aj napriek tomu, že ich RPN je menšie ako pri iných rizikách.

Etapa III. – činnosti minimalizujúce riziko:

- návrh preventívnych opatrení, určenie zdrojov, zodpovedných osôb a termínov.
- dohľad nad realizáciou preventívnych opatrení a opatrenia na zníženie nákladov

## PRÍPADOVÁ ŠTÚDIA – Implementácia FMEA v skúšobnom laboratóriu

Cieľom prípadovej štúdie je na konkrétnom príklade pomocou softvéru Quantum XL poukázať na dôležitosť riešenia rizík, nakoľko v laboratórnom procese, v jednotlivých fázach laboratórnych činností vzniká množstvo rizík, ktoré môžu narušiť zaistenie nestranných, dôveryhodných a platných výsledkov skúšok a kalibrácií.

## Krok č. 1

V spolupráci s manažérom skúšobného laboratória sa vytypovali jednotlivé oblasti (Tab.1), v ktorých vznikajú rôzne riziká.

	Oblasť
1.	Ekonomické okolnosti v organizácii
2.	Legislatívne zmeny
3.	Zmeny technických noriem
4.	Personálne zabezpečenie
5.	Technické zabezpečenie
6.	Priestorové zabezpečenie, prevádzkové podmienky, informačné systémy
7.	Činnosti manažmentu a riadiace zásahy
8.	Procesné riziká

Tab. 1	Oblasti	rizík
Tab. 1	Oblasti	rizík

#### Krok č.2

V každej oblasti sa pomocou brainstormingu identifikovali a vytypovali riziká, ktoré môžu spôsobiť nesplnenie požiadaviek zákazníka, legislatívnych požiadaviek, alebo by mohli priniesť stratu pre laboratórium. Každé riziko so sebou prináša dôsledky, ktoré je potrebné presne zadefinovať a priradiť im číselnú hodnotu. Ďalším krokom je definovanie príčin vzniku rizika. Každý režim zlyhania môže mať jednu alebo viacero príčin spôsobujúce dané riziko. Počas určovania týchto príčin je vhodné používať nástroje kvality ako Ishikawa diagram, brainstorming a iné. Ku každej potenciálnej príčine je potrebné

priradiť číselnú hodnotu reprezentujúcu pravdepodobnosť jej výskytu. Na určovanie pravdepodobnosti výskytu nežiaducich udalostí sa môže použiť nástroj FTA. Ešte pred určením nápravných opatrení je potrebné definovať súčasný stav kontroly pre činnosti laboratória. Patrí sem definovanie aktuálnej prevencie zabraňujúcej vzniku jednotlivých nežiaducich udalostí a spôsob ich detekcie. Na základe úrovne detekcie, ktorá vyjadruje schopnosť odhaliť už vzniknuté zlyhanie je jej potrebné priradiť číselnú hodnotu. Následne sa súčinom čiastkových ukazovateľov vypočíta úroveň rizika RPN (Obr. 1).

			Súčasný stav kontroly																		
Oblasť	RIZIKO	Potenciálny dôsledok rizika	Závažno	Potenciálna príčina	Výskyt	Prevencia	Detekcia	Det	R.P.N.												
Ekonomické okolnosti v organizácii	zvýšenie byrokratickej záťaže pri zahraničných zákazníkoch a pri účasti na verejnom obstarávaní v SR	zvýšenie nákladov na pracnosť a iné poplatky ako preklady	5	legislatívne zmeny	3	sledovanie požiadaviek legislatívy	ekonomický pracovník	6	90												
Legislatívne zmeny v oblasti špecifických	pozastavenia, alebo	pokles tržieb, strata zákazníkov.	9	nedodržanie podmienky nestrannosti - nezaujatosti (4.1)	3	viacnásobná kontrola, príručka kvality, ustanovenia v pracovných zmluvách, konateľ podá podnet na odobranie osvedčenia (interná smernica. porušenie pracovnei zmluvy).	ľudský faktor, manažér kvality, viacnásobná	4	108												
európskych a národných právnych predpisov	rópskych a národných odobratia akreditácie zákaznikov, obmedzenie činnosti účelové interpret		účelové interpretácie výsledkov	3	notifikačné prehlásenia podpísané za účasti MŽP,CRM, dokument - ochrana duševného vlastníctva spoločnosti	kontrola - 2 korektori (dvojnásobná kontrola)	5	135													
Zmeny technických	neaktuálizácia meracieho	obmedzenie činnosti,	8	pomalý systém zavádzania zmlen v organizácií	4	žiadna	žiadna	8	256												
noriem	procesu vplyvom zmien IN	neplatne vysledky		vykonanie veľkého množstva úkonov v krátkom čase		plán núdzového riadenia	vrcholový manažment, zainteresované osoby	3	168												
Personálne zabezpečenie	práceneschopnosť, odchod do dôchodku - kľúčový zamestnanec	zníženie počtu zodpovedných osôb, zníženie miery zastupiteľnosti, zhoršenie flexibility spoločnosti	7	pomalý postup zaškolovania zamestnancov na post zodpovedných osôb (manažér merania)	9	vytvorený plán kariérneho rastu	konateľ	5	315												
Technické zabezpečenie	vonkajšie vplyvy - externé zdroje energie, počasie(6.3)	nemožnosť vykonať meranie	7	kolísanie napájacieho napätia, vplyv rôznych elektromagnetických polí	4	overenie zdroja napájania, externý zdroj napájania, umiestnenie meracieho vozidla v dostatočnej vzdialenosti frekvenčných polí	výsledky nameraných hodnôt pri overovaní meradla pred meraním	1	28												
				zlé počasie - búrka, dážď		žiadne	zodpovedná osoba	6	252												
		strata dôvernosti, interných informácií	10	nedôsledné zaviazanie dodávateľa k dodržiavaniu dôvernosti informácií	3	kontrola zmluv konateľom spoločnosti pre ekonomickú oblasť	ZO/ konateľ	4	120												
Priestorové zabezpečenie, prevádzkové podmienky, informačné systémy	únik informácií cez outsourcingové služby	nekvalitne dodávané outsourcingové služby (podmienka nestrannosti !)	4	nedôsledné preskúmanie dodržiavania podmienok ekonomickej a personálnej nestrannosti	3	nespolupracovať s ekonomicky a personálne previazanými dodávateľmi	konateľ	5	60												
Činnosti manažmentu a riadiace zásahy	Nevykonávanie aktualizácie zoznamu rizík (17025-8.5)	chyby v procesoch laboratória	7	Osoba zodpovedná za riadenie rizík v laboratóriu	5	žiadna	Žiadna	7	245												
	chyby v správach a	negatívna spätná väzba od zákazníka	6			pracovný postup, pravidelné vyhodnocovanie chýb,	2 - 3 korektor, konateľ, administratívny		96												
Procesné riziká	protokoloch	protokoloch	protokoloch	protokoloch	protokoloch	protokoloch	protokoloch	protokoloch	protokoloch	protokoloch	protokoloch	protokoloch	chyby v správach a protokoloch	finančný postih pre zákazníka (zo strany štátu)	9	nedosledny vykon korektora	4	štatistické vyhodnotenie	pracovník	4	144

**Obr.1** FMEA - identifikácia, analýza, hodnotenie rizík

## Krok č.3

K prioritným rizikám sa navrhli nápravné opatrenia, k nim pracovníci zodpovední za splnenie cieľa a termíny realizácie. Po implementácii nápravných opatrení sa FMEA vypracuje nanovo a vypočíta sa nové RPN.

			Odpo		Výsledky č	innos	ti			
Oblasť	RIZIKO	R.P.N.	Odporúčané opatrenia	Zodpovednosť	Dátum splnenia cieľa	Zavedené akcie	Závažno sť	Výskyt	Det	R.P.N.
Ekonomické okolnosti v organizácii	zvýšenie byrokratickej záťaže pri zahraničných zákazníkoch a pri účasti na verejnom obstarávaní v SR	90	Zavedenie systému pravidelných školení	ekonomický pracovník	Apríl 2020	Zavedený systém školení	5	2	4	40
Legislatívne zmeny v	pozostavonia aloho	108	viacnásobná	manažér kvality	Apríl 2020	Zavedený systém školenia		2	4	72
európskych a národných právnych predpisov	odobratia akreditácie	135	vyškolenie; znalosť postupov	manažér kvality	Apríl 2020	Zvýšená úroveň kontroly	9	3	3	81
Zmany technických	neaktuálizácia meracieho	256	zaviesť systém plánovania a realizácie zmien	Manažér kvality	Apríl 2020	Zavedený systém plánovania a zmien v organizácii	8	2	6	96
noriem	procesu vplyvom zmien TN	168	informovanosť; dostatočná znalosť TN;	Manažér kvality	Apríl 2020	Zavedený systém školení	0	6	2	96
Personálne zabezpečenie	práceneschopnosť, odchod do dôchodku - kľúčový zamestnanec	315	školenie viacerých zamestnancov na jednu pozíciu	Konateľ	Máj 2020	Zavedený systém školenia	7	7	3	147
Technické zabezpečenie	vonkajšie vplyvy - externé zdroje energie, počasie(6.3)	28	Zlepšenie komunikácie so zákazníkom	Merací technik	Máj 2020	Zvýšenie úrovne kominikácie so zákazníkom	7	3	1	21
		252	Monitorovanie počasia	Merací technik	Máj 2020	monitorovanie počasia		5	5	175
		120	kontrola, záväzok, dôsledné			Presun časti zodpovednosti	10	3	3	90
Priestorové zabezpečenie, prevádzkové podmienky, informačné systémy	únik informácií cez outsourcingové služby	60	preskúmanie dodržiavania podmienok, informovanosť	Konateľ	Marec 2020	Zavedený systém hodnotenia dodávateľov	4	3	3	36
Činnosti manažmentu a riadiace zásahy	Nevykonávanie aktualizácie zoznamu rizík (17025-8.5)	245	Určenie osoby zodpovednej za aktualizácie, zaviesť aktualizovaný postup;	Vedúci Iaboratória	Marec 2020	Pravidelný systém hodnotenia rizík	7	3	3	63
Procesná visiká	chyby v správach a	96	Zaviesť pravidelnú - kontrolu 3	Manažér kvality	Február 2020	Kontrolu vykonávajú 3	6	3	3	54
Frocesne řízika	protokoloch	144	korektormy			KOPEKLOPY	9			81

Obr. 2 FMEA – nápravné opatrenia

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z množstva rizík bolo celkom vytypovaných 65 rizík v 8 oblastiach (Tab. 1). Na obr. 1 je uvedený príklad rizika z každej oblasti. Navrhnuté opatrenia (Obr. 2) by mali viesť k zníženiu hodnoty RPN. Opatrenia, ktoré sú orientované na zlepšenie detekcie, sú vo všeobecnosti nákladným a málo efektívnym krokom pre zvyšovanie kvality, preto je potrebné zameriavať sa na znižovanie pravdepodobnosti vzniku príčin, ktoré spôsobujú vznik rizika. Silná vízia hodnotenia rizík vyžaduje, aby bola FMEA aktualizovaná v priebehu času, čo je možné ľahšie splniť pomocou vhodnej počítačovej podpory [7]. Dôraz by sa mal klásť na prevenciu voči výskytu chýb ako zvyšovanie medzioperačných a náhodných kontrol. Navrhnuté alebo už zavedené opatrenia môžu vyplývať napríklad zo záverov DoE (Design of experiment), MC (Monte Carlo) alebo softvérov pre modelovanie a simuláciu procesov (QPR). RPN po zavedení opatrení by sa malo v porovnaní s pôvodným RPN evidentne znížiť. Pokiaľ sa tak nestalo, je potrebné sa vrátiť späť a opakovať postup od kroku doporučených opatrení. Hodnoty RPN vytypovaných rizík sa po zavedení nápravných opatrení a po opätovnom vyhodnotení FMEA znížili na laboratóriom akceptovanú úroveň.

## ZÁVER

Vypracovaná FMEA slúži laboratóriu ako štruktúrovaný zoznam potenciálnych rizík, ktoré môžu nastať a ako dôkaz toho, že laboratórium riadi riziká a je schopné to preukázať a dokladovať, nakoľko je to povinnosťou laboratória podľa revidovanej normy pre akreditované skúšobne a kalibračné laboratória ISO 17025. FMEA je hlavne nástrojom prevencie proti rizikám. Riziká nie sú statické, neustále sa vyvíjajú a ich dopad môže spôsobiť veľké problémy. FMEA je živý dokument a mal by neustále odrážať aktuálne riziká a teda aj opatrenia prijímané na základe reakcie na reklamácie, zmeny legislatívy, noriem alebo výskytu dovtedy neuvažovaných chýb.

## LITERATÚRA

- [1] Babjak Š. Modelovo orientovaný prístup k FMEA v Lean designe. Transfer inovácií. 2008, s. 173-175
- [2] Claxton K., Campbell-Allen N.M. Failure modes effects analysis (FMEA) for review of a diagnostic genetic laboratory process. International journal of quality and reliability management. 2015, Vol. 34, No. 2, p. 265-277
- [3] Vasilňaková A., Mikloš V. Riziká a metodika manažérstva rizík v akreditovaných laboratóriách v kontexte normy ISO/IEC 17025:2017. [ed.] Mária Heželová a Ľubomír Pikna. Herľany : Technická univerzita v Košiciach, 11 - 12. Jún 2019, METALURGIA JUNIOR 2019, Zborník príspevkov, s. 119-125. ISBN: 978-80-553-3315-1
- [4] Shin J., Lee S., Yoon B. Identification and Prioritisation of Risk Factors in R&D Projects Based on and R&D Process Model. 2018, Vol. 10, p.4
- [5] Liu Ch. L., Long L., Nan. Risk evaluation approaches in failure mode and effects analysis: A literature review. Expert systems with applications. 2013, Vol. 40, No.2, p. 828-838
- [6] Stamatis D. Introduction to Risk and Failure Tools and Methodologies. New York : CRC Press Taylor & Francis Group, 2014. p. 215. ISBN: 978-1-4822-3480-0.
- [7] Janošcová R. Trenčín : s.n., 23. 24.. Október 2014, TRANSFER 2014, s. 1-11. Počítačová podpora FMEA.

# IDENTIFIKÁCIA POLÁRNÝCH KONTAMIANTOV V PODZEMNEJ VODE Z LOKALITY SKÁLDY CHZJD VRAKUŇA - BRATISLAVA METÓDOU HPLC-MS

BODNÁR GERGÕ, KUPKA DANIEL Ústav geotechniky SAV, Košice

#### ABSTRAKT

Príspevok sa zaoberá analýzou vybraných skupín znečisťujúcich látok vo vzorkách podzemných vôd pod telesom skládky CHZJD v m.č. Bratislava Vrakuňa. Environmentálna záťaž bola spôsobená ukladaním nebezpečného chemického odpadu z CHZJD v 60. – 80. rokoch minulého storočia do koryta Mlynského ramena Dunaja. Skládka CHZJD predstavuje veľké environmentálne a zdravotné riziko. Príspevok popisuje vývoj HPLC-MS metódy pre stanovenie polárnych polutantov vo vodných vzorkách a výsledky HPLC-MS analýz.

#### ÚVOD

Skládka CHZJD vo Vrakuni sa nachádza na rozhraní bratislavských mestských častí Ružinov a Vrakuňa, na ploche asi 4,65 ha. Územie má polmesiacový tvar s plochou orientovanou SV – JZ smerom(Obr. 1). Počas skládkovania v období rokov 1966 – 1980 tu bolo uložených viac ako 90 000 m<sup>3</sup> odpadu z bývalých Chemických závodov Juraja Dimitrova (CHZJD) bez vybudovania nepriepustných tesniacich prvkov. Hrúbka odpadov sa pohybovala od 1,5 m do 2,5 m. Po roku 1980 sa začala rekultivácia skládky spočívajúca v prekrytí odpadu zeminou z výkopových prác pri výstavbe vtedajšieho Domu odborov. Celková mocnosť pokryvných materiálov dosahuje 2 až 3 m. Na povrch skládky bolo navezených postupne 22 000 m<sup>3</sup> ornice zo stavby vodného diela Gabčíkovo. Po sprevádzkovaní vodného diela Gabčíkovo v roku 1992 začala hladina podzemnej vody stúpať, čo spôsobilo, že v roku 1996 dosiahla nielen zónu kontaminovaných hornín, ale aj samotný chemický odpad. Celkový objem skládkového materiálu je 120 950 m<sup>3</sup>. Trvalý kontakt chemického odpadu s podzemnou vodou umožnil šírenie sa znečistenia do okolia skládky. V dôsledku rýchleho prúdenia podzemnej vody a mobilizácie kontaminantov znečistenie presahuje územie skládky. Oblasť Žitného ostrova predstavuje významnú prirodzenú akumuláciu podzemných vôd, ktorá bola v roku 1978 vyhlásená za chránenú vodohospodárku oblasť (CHVO) – Nariadením vlády SSR č. 46/1978 Zb. Bez účinnej sanácie a izolácie telesa skládky môže únik toxických látok znehodnotiť túto najväčšiu zásobáreň pitnej vody v strednej Európe [1-4].



Obr.1. Ortofotomapa územia skládky CHZDJ

Cieľom práce bola identifikácia vybraných skupín organických polutantov. Vzorky podzemnej vody boli analyzované pomocou vysokotlakovej kvapalinovej chromatografie a hmotnostnej spektrometrie (HPLC-MS). Zlúčeniny boli identifikované meraním presnej hmoty molekúl pomocou hmotnostnej spektrometrie s vysokým rozlíšením (HRMS) a štruktúry molekúl boli potvrdené z fragmentačných údajov každého analytu (tandemová hmotnostná spektrometria MS/MS).

#### PODMIENKY EXPERIMENTU

Vzorky podzemnej vody boli analyzované pomocou HPLC Dionex Ultimate 3000 s použitím kolóny s reverznou fázou (Acclaim <sup>™</sup> 120-C18, 3 µm, 120 Å, 2,1 x 100 mm, Thermo Scientific). Ako mobilná fáza bola použitá zmes ultračistej vody a metanolu (LC-MS čistoty). Separované molekuly boli detegované pomocou DAD detektora a hmotnostnou spektrometriou s elektrospejovou ionizácou (ESI-MS micrOTOF-Q II<sup>™</sup> Bruker Daltonics) v pozitívnom móde. Vzorky boli analyzované bez prekoncentrácie. Pred analýzou boli filtrované cez 0,22 µm filtre (PTFE).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vzorky sú značne komplexné, na stanovenie všetkých znečisťujúcich látok sú potrebné rôzne analytické techniky. V tejto práci sú prezentované výsledky analýzy zameranej na polárne organické kontaminanty s relatívne vysokou rozpustnosťou vo vode. Uvedené hmotnostné spektrá zlúčenín sú znázornené vo forme protonovaných molekulových iónov (M+H+) a sodíkových aduktov (M+Na+). Na Obr. 2 je znázornené hmotnostné spektrum N-lauryldethanolamínu s vyznačeným molekulárnym iónom a sodíkovým aduktom.



Obr. 2. Pozitívne ESI hmotnostné spektrum L-lauryldethanolamínu s retenčným časom 10.2 min

Obrázok 3 znázorňuje fragmentačné hmotnostné spektrum (MS/MS spektrum) benzothiazolu s kolíznou energiou 35eV.



Obr. 3. Pozitívne ESI hmotnosné spektrum benzothiazolu na MS/MS

Na obrázku 4 je znázornený celkový iónový chromatogram (TIC) a extrahované iónové chromatogramy (EIC) identifikovaných zlúčenín. Ako vidno na obrázku, niektoré píky na TIC chromatograme sú vytvorené prekryvom viacerých látok, ale extrahovaním presných hmôt (m/z) iónov dokážeme tieto zlúčeniny rozlíšiť.



**Obr. 4.** Celkový iónový chromatogram (TIC) a extrahované iónové chromatogramy (EIC) identifikovaných zlúčenín

Chemické zloženie identifikovaných zlúčenín je pestré a môžeme ich zaradiť do viacerých skupín. Najviac zastúpenou skupinou sú triazínové pesticídy (Terbumeton, Atrazín, Prometryn, Ametryn, Desmetryn, Propazín, Simazín), chlórované pesticídy (Chloridazon a jeho izomér izo-Chloridazon) a degradačné produkty týchto zlúčenín (hydroxy-Simazín, hydroxy-Atrazín, 5-amino-2-fenylpyridazin-3-on, 3-amino-2fenylpyridazin-5-on). Najväčšie koncentrácie polutantov boli zo skupiny zlúčenín na báze benzotiazolu (Fenyl-2(3H)-benzotiazolon, 2-mercaptobenzotiazole, 2(3H)-benzotiazolon, 2-aminobenzotiazole), ktoré boli použité pri výrobe gumárenských chemikálií. Homologický rad polyetylénglykolov bol tiež identifikovaný od trietylénglykolu až po nonaetylénglykol. Najvyššiu odozvu mala zlúčenina s molekulovou hmotnosťou m/z 274.275 (N-lauryldietanolamín), ktorá sa vyskytuje v pesticídových prípravkov ako pomocná látka (na emulzifikáciu). Deriváty močoviny tiež tvoria významnú skupinu: cyklohexylmočovina, dicyklohexylmočovina, N,N'-di-(metoxyfenyl)močovina a derivát tiomočoviny (N,N'-di-(metoxyfenyl)močovina). Medzi identifikovanými produktmi bola aj výbušná peroxozlúčenina hexametyléntriperoxiddiamín, ktorá sa ale môže tvoriť aj v podzemnej vode z prítomných chemických látok (hexametyléntetramín).

# ZÁVER

Lokalitu skládky CHZJD-Vrakuňa a podzemnú vodu je možné charakterizovať nepriaznivými geologickými pomermi a extrémnou kontamináciou z pohľadu kvalitatívnych a kvantitatívnych ukazovateľov znečistenia. Najvhodnejšou metódou na identifikáciu spomenutých prítomných látok bola HPLC-MS s ESI ionizáciou. Využitím tejto metodiky obídeme často viacstupňovú predúpravu (derivatizáciu, extrakciu) vzoriek, ktoré sú nutné pred GC-MS analýzou (najčastejšie využitá metóda na identifikácu a stanovenie nízkomolekulových organických látok). HPLC-MS je vhodná aj na analýzu termolabilných zlúčenín. Napriek tomu, že kvapalinová chromatografia je menej účinná na separáciu látok ako plynová chromatografia, hmotnostná spektrometria s vysokým rozlíšením (HRMS), ako meranie doby letu (TOF) odstráni túto problematiku. Počas analýzy bol identifikovaný veľký počet polutantov, ktoré môžeme zaradiť do viacerých skupín ako triazínové pesticídy, chlórované pesticídy, gumárenské chemikálie na báze

benzothiazolu, emulzifikačné chemikálie, deriváty močoviny a tiomočoviny. Kontaminanty zastúpené na lokalite majú vysokú toxicitu a dôsledku polárneho charakteru sú problematické z pohľadu možností čistenia a separácie. Biologický účinok identifikovaných chemických látok na zdravie človeka nie je dostatočne preskúmaný, pričom nie je známy ani ich synergický efekt ani schopnosť bioakumulácie týchto látok.

# POĎAKOVANIE

Práca bola podporená projektom "Spoločný projekt BSK, SAV a PriF UK na výskum možností dekontaminácie environmentálnej záťaže Bratislava – Vrakuňa - Vrakunská cesta, skládka CHZJD", projektom spolufinancovaným zo zdrojov EÚ ITMS 26220120064 a projektom VEGA 2/0142/19.

# LITERATÚRA

- [1] Informácie o skládke chemického odpadu vo Vrakuni. 2017. http://www.vrakuna.sk/zivot-vo-vrakuni/chzjd/
- [2] Dekonta. Prieskum envinronmentalné záťaže záverečná práca. 2015.
- [3] Kubinec R., Galbavá P., Szabóová Ž., Kupka D., Bártová Z., Mačingová E., Slaninka I., Machlica A., Kekláč V. Nové metódy identifikácie organických polutantov vo vodách. Zborník vedeckých prednášok z konferencie Geochémia 2017, 2017: s. 88 – 89
- [4] Kupka D., Kubinec R., Jáger D., Bártová Z., Jenčárová J., Mačingová E., Václavíková M., Blaško J., Cigáň M., Filo J., Galbavá P., Szabóvá Ž. 2017: Čiastková záverečná správa o stave znečistenia podzemných vôd z environmentálnej záťaže Bratislava – Vrakuňa – Vrakunská cesta, skládka CHZJD a okolitého územia.

# VPLYV ADITÍVA V JADROVEJ ZMESI NA POVRCHOVÚ KVALITU ODLIATKOV VYRÁBANÝCH METÓDOU COLD-BOX-AMÍN

## DELIMANOVÁ PETRA, VASKOVÁ IVETA Ústav Metalurgie, Fakulta Materiálov, Metalurgie a Recyklácie, TUKE

## ABSTRAKT

Cieľom príspevku je štúdium vplyvu bežne dostupných aditív na povrchovú kvalitu skúšobných odliatkov, ktorých jadrá sú vyrobené metódou cold-box-amín. Jadrá výrazným spôsobom ovplyvňujú kvalitu budúceho odliatku. Najdôležitejšími faktormi vplývajúcimi na kvalitu odliatkov sú materiály používané pri výrobe foriem a jadier. Najčastejšie používaným formovacím materiálom je kremenné ostrivo. Hoci sú na kvalitu kremenného ostriva kladené zvýšené požiadavky, aj použitie najkvalitnejšieho kremenného ostriva nemusí zaručiť výsledný odliatok bez chýb. Jedným zo spôsobov eliminácie chýb na odliatkoch je pridávanie aditív do jadrových zmesí.

## ÚVOD

Metóda cold-box-amín zavedená do veľkosériovej výroby jadier v roku 1968 predstavuje stále štandard pre všetky aspekty výroby jadier a foriem s vysokou produktivitou, kvalitou a optimálnou cenou. Termín cold-box-amín je všeobecne spojený s vytvrdzovaním fenolformaldehydovej živice obaľujúcej zrná ostriva kontaktom formovacej zmesi s katalyzátorom obsahujúcim plynný amín [1].

Táto metóda v sebe spája výhody metódy CO<sub>2</sub> a metódy horúceho jadrovníka (hot box). Z metódy CO<sub>2</sub> preberá prefukovanie zmesi plynným katalyzátorom (ovládané vytvrdzovanie), ktoré spôsobuje takmer okamžité vytvrdenie formovacej zmesi a z metódy hot-box zasa využíva výhody organických spojív, najmä dobrú rozpadavosť jadier po odliatí [2].

Cieľom výroby jadier metódou cold-box-amín je veľmi dôležité definovať možnosti prevencie vzniku chýb na odliatkoch, produkovať silné a stabilné jadrá, a tak znížiť výskyt chýb na čo najnižšiu úroveň. Najčastejšou chybou vyskytujúcou sa u odliatkov odlievaných do foriem a jadier spájaných umelými živicami metódou cold-box-amín sú výronky [3].

V minulosti bola účinnosť aditív často veľmi podceňovaná. U zlievarenských chýb akými sú výronky a pripečeniny bolo nutné pristúpiť k drastickým a tým aj k vysoko nákladným opatreniam s cieľom takéto chyby čo najskôr odstrániť [4].

V oblasti výroby metódou cold-box-amín umožňuje aplikovanie aditív odstrániť nutnosť použitia náterov a tým prispieť k zvýšeniu produktivity a súčasne garantovať výrobu akostných odliatkov. Cieľom použitia aditív je teda eliminácia napätia medzi zrnami kremenného piesku. Prídavok aditív do zmesi spôsobí, že piesok sa stáva mäkším a pružnejším a následne dokáže absorbovať vyššie napätie [3][5].

## PODMIENKY EXPERIMENTU

## Materiály

Jadrá skůšobných odliatkov boli vyrobené metódou cold-box-amín vstrelením jadrovej zmesi v streľovacom stroji pri vstreľovacom tlaku 2,5-3 barov. Jadrá skúšobných odliatkov boli vyrobené pripravením z jadrovej zmesi zloženej z kremenného piesku z lokality Biala Góra s teplotou spekania 1600°C a minimálnym obsahom SiO<sub>2</sub> viac ako 99,5%, syntetickej živice s názvom Gasharz 6747 vyznačujúcou sa vysokou teplotnou stálosťou, dlhou spracovateľnosťou pieskovej zmesi a nízkou lepivosťou jadra, aktivátora 8196, ktorý je roztokom modifikovaného izokyanátu a zároveň prísadou umožňujúcou dosiahnutie veľmi dlhej doby životnosti pripravenej zlievarenskej zmesi. Katalyzátorom bol DMPA. Všetky potrebné materiály ako sú kremenný piesok, živica, aktivátor potrebné pre vykonanie skúšobných experimentov boli čerpané priamo z plniacich zásobníkov vstreľovacieho stroja vyrábajúceho jadrá. Do takto pripravených jadrových zmesí boli postupne pridávaných 6 druhov bežne dostupných aditív (NO COATING X05, FERANEX 8718, Anti-Finn, Sand aditive 031, VEINSEAL I-35, popolček z energetického zariadenia).

#### Metóda stanovenia pevnosti v ohybe

Táto pevnostná skúška sa zisťuje pôsobením ohybovej záťaže na normalizovaný hranolček po 1, 4 a 24 hodinách (Obr. 1, Obr. 2). Bolo vyrobených 18 skúšobných hranolčekov z každej skúšanej jadrovej zmesi (Obr. 3) vstrelením jadrovej zmesi do formy určenej na výrobu takýchto hranolčekov (Obr. 4).



**Obr. 1** Prístroj na meranie pevnosti v ohybe



**Obr. 2** Detail lomu normalizovaného hranolčeka



**Obr. 3** Normalizované hranolčeky pripravené pre meranie pevnosti v ohybe



**Obr. 4** Forma na vstrelenie normalizovaných hranolčekov

Nasledujúci Obr. 5 znázorňuje výsledky pevnosti v ohybe skúšobných normalizovaných hranolčekov vyrobených z jadrovej zmesi s prídavkom skúšaných typov aditív po 1, 4 a 24 hodinách.



Obr. 5 Výsledky pevností v ohybe jednotlivých normalizovaných valčekov po 1., 4., a 24. hodinách

Z nameraných výsledkov pevností jednotlivých normalizovaných hranolčekov možno vidieť, že pevnosť v ohybe rastie s časom. Najnižšie dosahované pevnosti v ohybe po 24 hodinách mali normalizované hranolčeky s aditívom ANTI-Finn (187,5 N/cm<sup>2</sup>). Normalizované hranolčeky s aditívami NO COATING X05, VEINSEAL I-35 a popolčekom mali po 24 hodinách približne rovnaké hodnoty pevnosti v ohybe (215,2 N/cm<sup>2</sup>, 223,2 N/cm<sup>2</sup>, 225,8 N/cm<sup>2</sup>). Najvyššie dosahované pevnosti po 24 hodinách mala jadrová zmes s aditívom FERANEX 8718 (275,34N/cm<sup>2</sup>). Nasledovala jadrová zmes tvorená kremenným ostrivom bez pridania aditíva (257,33 N/cm<sup>2</sup>) a jadrová zmes s obsahom aditíva Sand aditive 031 (238,3 N/cm<sup>2</sup>).

#### Metóda nového testovacieho odliatku

Pre vyhodnotenie povrchovej kvality bol navrhnutý nový skúšobný odliatok tvaru kvádra s rozmermi 210x210x210mm s dvoma dutinami slzovitého tvaru prechádzajúcimi cez odliatok (Obr.6). Hmotnosť skúšobného odliatku bola 21kg. Tieto dutiny v skúšobnom odliatku predstavujú miesta najviac tepelne a chemicky zaťažované. Práve v týchto miestach je ľahko pozorovateľný účinok aplikácie aditív v jadrovej zmesi na akosť povrchu odliatku.



Obr. 6 Nový testovací odliatok a vyrobené jadrá

Skúšobné testovacie odliatky boli odlievané z tvárnej liatiny s označením EN-GJS 500-7 – chlad. predpísaného chemického zloženia, ktoré možno vidieť v Tab. 1.

 Tab. 1 Koncová chemická analýza odlievanej zliatiny

Prvok	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Cu	Sn	Mg	Sc
Obsah	3,70-	2,20-	0,40-	max.	max.	max.	0,0-	max.	0,03-	1,04-
[%]	3,85	2,40	0,65	0,05	0,015	0,1	0,30	0,01	0,05	1,07

Po vyrobení sérii 14 jadier (každé jadro bolo vyrobené z rovnakej zmesi 2krát) boli odliate skúšobné odliatky pri teplote1380 °C.

## Klasifikácia povrchových chýb na oceľ a oceľové odliatky vizuálnymi dotykovými komparátormi

Na zhodnotenie oblasti plochy odliatku je potrebné posúdenie vizuálnou kontrolou bez optických pomôcok, s príslušnými komparátormi podľa kategórie a závažnosti úrovne. V Tab. 2 sú definované najčastejšie kategórie chýb a úrovne závažnosti v rámci každej z kategórii.

Tab. 2 Úrovne závažnosti pre povrchové chyby na oceľ a oceľové odliatky (Vizuálne komparátory Scrat)

Chyby	Úroveň závažnosti VC					
	VC1	VC2				
	Komparátor povrchu					
Nekovové vmestky	B1	B2				
Bubliny	C2	C1				
Zavaleniny	D1	D2				
Zálupy	-	-				
Kovové vmestky	F1	-				
Zvary	J1	J2				
Poznámka- VC znamená vizuálnu kontrolu chýb pomocou komparátorov						

Stupeň chyby, ktorý sa má zistiť závisí na drsnosti povrchu, na ktorom sa objavil. Tab. 3 podáva úrovne komparátora, ktoré sa môžu zvyčajne zistiť na základe drsnosti.

Komparátor	Minimálna drsnosť povrchu <sup>a)</sup>							
SCRATA	A2	A3	A4					
Kategória	Komparátor							
Nekovové vmestky	od B1do B5	B5	B5					
Bubliny	od C1 do C4	od C3 do C4	C4					
Zavaleniny	od D1 do D5	od D2 do D5	od D2 do D5					
Zálupy	od E3 do E5	od E3 do E5	od E3 do E5					
Kovové vmestky	od F1 do F3	od F1 do F3	od F1 do F3					
Zvary	od J1 do J5	od J2 do J5	od J2 do J5					
a) drsnosť povrchu ovplyvňuje minimálnu úroveň závažnosti chyby, ktoré sa môžu kontrolovať.								
Napríklad, je nepravdepodobné, aby sa úroveň 1 na povrchu dala zistiť na povrchu v stave A3.								

**Tab. 3** Vzťah medzi drsnosťou povrchu a zistiteľnými povrchovými chybami na oceľových a liatinových odliatkoch

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

V nasledujúcej tabuľke (Tab. 4) je uvedených 14 experimentov, na základe ktorých sa vyhodnocoval vplyv rôznych druhov aditív na výskyt povrchových chýb. Povrchová kvalita skúšobných odliatkov bola vyhodnotená využitím etalónov podľa normy STN EN 1370 – klasifikácia povrchových chýb na oceľ a oceľové odliatky vizuálnymi dotykovými komparátormi (Tab. 2 and in Tab. 3). Výsledky uvedené v Tab. 4 sa priamo vzťahujú na nasledujúce obrázky.

Exp.	Zloženie jadrovej zmesi	Obr.	Drsnosť povrchu v dutinách [%]		Nekovové vmestky		Výronky	
			small	large	small	large	small	large
1a	100 % silica sand BG +	4	30 A3	20 A2	B1	B1	menšie	-
1b	100 % silica sand BG +	5	30 A2	40 A4	B1	B1	menšie	-
2a	1% NO COATING X05 100 % silica sand BG +	6	40 A2	40 A3	B1	B2	veľké	-
2b	100 % silica sand BG + 1% Feranex 8718	7	20 A2	10 A3	B2	B2	veľké	-
<u>3a</u>	100 % silica sand BG + 1% Anti-Finn	8	30 A3	30 A3	B2	B1	-	-
3b	100 % silica sand BG + 1% Anti-Finn	9	30 A2	25 A3	B1	B1	-	-
4a	100 % silica sand BG + 1% Sand aditive 031	10	60 A3	30 A3	B2	B1	menšie	-
4b	100 % silica sand BG + 1% Sand aditive 031	11	10 A2	20 A2	B1	B1	menšie	-
5a	100 % silica sand BG + 1% VEINSEAL I-35	12	40 A2	30 A2	B1	B2	veľké	veľké
5b	100 % silica sand BG + 1% VEINSEAL I-35	13	30 A2	20 A2	B1	B1	menšie	veľké
ба	100 % silica sand BG	14	20 A2	10 A2	B2	B2	veľké	veľké
6b	100 % silica sand BG	15	40 A2	5 A3	B2	B1	veľké	veľké
7a	100 % silica sand BG + 1% popolček	16	20 A3	30 A2	B1	B1	veľké	veľké
7b	100 % silica sand BG + 1% popolček	17	20 A3	40 A2	B1	B1	menšie	veľké

 Tab. 4 Výsledky povrchovej kvality odliatkov



**Obr. 7** Exp. 1a



**Obr. 8** Exp. 1b



**Obr. 9** Exp. 2a



**Obr. 10** Exp. 2b



**Obr. 11** Exp. 3a



**Obr. 12** Exp. 3b



**Obr. 13** Exp. 4a













**Obr. 15** Exp. 5a



**Obr. 17** Exp. 6a

**Obr. 18** Exp. 6b



**Obr. 19** Exp. 7a



**Obr. 20** Exp. 7b

Bol pozorovaný vplyv rôznych druhov aditív na výslednú kvalitu skúšobných odliatkov. V týchto experimentoch bolo porovnávaných 5 druhov bežne dostupných aditív. Bol pozorovaný aj účinok energetického popolčeka. Energetický popolček nie je aditívum, ale v zlievarenstve sa môže využívať aj ako formovacia hmota pri odlievaní ocele a liatin. Preto sme v rámci dvoch experimentov skúšali pridávať do zmesi aj popolček. Aditíva boli pridávané do jadrovej zmesi v množstve 1kg na 100kg zmesi. Jadrá boli vyrábané bez problémov. Na niektorých jadrách boli nedostrelené miesta. Tieto miesta sa potom tmelili.

Vizuálnou kontrolou bolo zistené, že všetky dutinky mali stopy po odplyňovacích sitách, ale takéto znaky neovplyvňujú výslednú kvalitu odliatkov. Nekovové vmestky boli prítomné vo všetkých dutinách skúšobných odliatkov vo veľmi malom množstve. Najväčšie hodnoty drsnosti povrchu vo veľkých dutinách skúšobných odliatkov boli zistené pri odliatkoch, ktorých jadrová zmes obsahovala aditívum s názvom No COATING X05 exp. 1b (40% A4, 60% A1). Nasledovali skúšobné odliatky s obsahmi aditív Feranex exp. 2a (40% A3, 60% A1), Sand aditive 031 exp. 4a (30% A3, 70% A1), Anti-Finn exp. 3a (30% A3, 70% A1). Vo veľkých dutinách skúšobných odliatkov bola zistená najnižšia hodnota drsnosti povrchu

u skúšobného odliatku bez pridania aditíva exp. 6a (10% A2, 90% A1). V malých dutinách skúšobných odliatkov bola zistená najvyššia hodnota drsnosti povrchu u odliatku s aditívom Sand aditive 031 exp. 4a (60% A3, 40% A1) a zároveň v exp. 4b aj najnižšia hodnota drsnosti povrchu (10% A2, 90% A1).

Výronky, ktoré boli prítomné v dutinách skúšobných odliatkov, sa vyskytovali vo veľmi malom množstve (do 1% povrchu). Bolo potvrdené, že skúšobné odliatky exp. 6a a exp. 6b, ktorých jadrá boli vyrobené z jadrovej zmesi bez prídavku aditíva mali vo svojich dutinách veľké výronky. Rovnako aj dutiny skúšobných odliatkov, do ktorých jadier bol pridávaný popolček, mali výronky. Skúšobné odliatky exp. 5a, 5b, 7a a 7b napriek tomu, že do ich jadier boli pridané aditíva mali v dutinách veľké výronky. Skúšobné odliatky, do ktorých jadier bolo pridané aditívum s názvom Anti-Finn exp.3a a 3b mali výsledné dutiny bez výskytu výronkov. Zároveň u skúšobných normalizových hranolčekov vyrobených z tejto jadrovej zmesi boli namerané najnižšie hodnoty pevnosti v ohybe (187,5 N/cm<sup>2</sup>). Pridanie tohto typu aditíva do jadrovej zmesi spôsobuje, že piesok sa stáva mäkším a flexibilnejším a následne je schopný absorbovať vyššie napätie, tak, že eliminuje napätie vznikajúce medzi zrnami piesku.

# ZÁVER

Pri výrobe jadier metódou cold-box-amín je veľmi dôležité definovať možnosti prevencie vzniku chýb na odliatkoch, produkovať silné a stabilné jadrá, a tak znížiť výskyt chýb na čo najnižšiu možnú úroveň. V zlievarňach sa preto musí neustále experimentovať a musia sa hľadať najefektívnejšie prísady pre konkrétny typ odliatku. Dokonca aj použitie tých najlepších prísad nemusí zabezpečiť sto - percentné odstránenie povrchových chýb, čo bolo potvrdené aj v rámci tohto výskumu. Z tohto dôvodu je potrebné brať do úvahy všetky faktory, ktoré sú príčinou týchto chýb odliatkov. Jednou z možností je okrem zmeny zloženia jadrovej zmesi aj pridávanie aditív. Z výsledkov experimentov výskumu vyplýva, že v prípade problematických miest v odliatkoch, to znamená miest vysoko tepelne namáhaných a ťažko dostupných, ako boli práve dutiny na odliatych skúšobných odliatkoch, je najvhodnejšia aplikácia aditíva s názvom Anti-Finn do jadrovej zmesi pri výrobe jadier určených pre výrobu problematických malých dutín na odliatkoch.

## LITERATÚRA

- Kroker J., Wang X. Advancements in Cold Box Gassing Processes. 7ST BILBAO 2014, Advanced Suistainable Foundry, 19-21 May 2014
- [2] Bolibruchová D. Zlievarenská technológia, 2010, s. 115-118
- [3] Hrubovčáková M., Vasková, I. Possibilities of burrs elimination from cores produced with cold-boxamine technology, Archives of foundry engineering, 2015, Vol.15 Special Issue 1/2015, p. 115 – 120
- [4] Stotzel R., Yilmaz I., Šmard Z. Nové koncepty slévárenských přísad (aditiv) pro výrobu kvalitních odlitků a rovněž možnost lití bez nátěru, Slévarenství I.XIV červenec srpen 2016. 7-8, 42-43/130
- [5] Jelínek P., Mikšovský, F. Mechanismus vzniku výronku. Medzinárodni konference 2004

#### MECHANOCHEMICKÁ SYNTÉZA A CHARAKTERIZÁCIA Cu2Se

GÁBOROVÁ KATARÍNA, ACHIMOVIČOVÁ MARCELA Ústav geotechniky, SAV, Košice Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, TUKE

#### ABSTRAKT

Cieľom príspevku je poukázať na možnosti jednoduchej, jednostupňovej, ekonomicky a časovo výhodnej mechanochemickej syntézy práškového selenidu meďnatého s chemickým zložením Cu<sub>2</sub>Se. V tejto štúdii bol pripravený produkt Cu<sub>2</sub>Se s nanoštruktúrou vo vysoko-energetickom planetárnom guľovom mlyne, Pulverisette (Fritsch, Nemecko) v inertnej (Ar) atmosfére, pričom bola skúmaná kinetika mechanochemickej syntézy, kryštálová štruktúra, a fyzikálno-chemické vlastnosti produktu. Priebeh syntézy Cu<sub>2</sub>Se bol sledovaný *in-situ*, systémom na meranie tlaku plynu a teploty (EASY – GTM). Produkty mletia boli charakterizované pomocou röntgenovej práškovej difrakčnej analýzy (RTG), meraním špecifického povrchu (BET), distribúciou veľkosti častíc a röntgenovou fotoelektrónovou spektroskopiou (XPS). RTG analýza potvrdila prítomnosť ortorombickej kryštálovej štruktúry Cu<sub>2</sub>Se (JCPDS PDF 047-1448). Takisto, v pripravenom produkte, hodnoty väzbovej energie signálov Cu 2p a Se 3p z XPS spektra korešpondujú s oxidačnými stavmi Cu<sup>1+</sup> a Se<sup>2-</sup>.

#### ÚVOD

Selenidy medi priťahujú pozornosť a úsilie vedcov z celého sveta kvôli veľkému potenciálu v rôznych vedeckých odboroch, ako sú fotovoltaika, termoelektrika alebo optoelektronika, vďaka svojim mimoriadnym elektrickým a tepelným vlastnostiam [1-3]. Najväčší potenciál predstavujú syntetické selenidy medi, ktoré sa môžu vyskytovať ako stechiometrické (CuSe, Cu<sub>2</sub>Se, CuSe<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>, Cu<sub>7</sub>Se<sub>4</sub>) a nestechiometrické (Cu<sub>2-x</sub>Se) [4]. Syntetické zlúčeniny odvodené od prírodne sa vyskytujúceho kubického minerálu berzelianitu (Cu<sub>2-x</sub>Se, x ~ 0,12, Fm-3m, a = 5,879 Å), ktorý je polovodičom typu p, boli podrobne študované a mnoho rôznych metód ako hydrotermálna metóda [5, 6], metóda zahrievania [7], solvotermálna metóda [8] a jednoduchá chemická syntéza [9] sa využili na ich syntézu. Zvyčajne sa uvádzalo, že zlúčeniny s chemickým zložením Cu<sub>2-x</sub>Se existujú v monoklinickej nízkoteplotnej (LT) β-Cu<sub>2-x</sub>Se fáze alebo kubickej vysokoteplotnej (HT) α-Cu<sub>2-x</sub>Se s fázovým prechodom okolo 400 K [2, 10]. Poslednou štúdiou o kryštalickej štruktúre LT fázy však bolo odhalené, že štruktúra je skôr hexagonálna (*R*-3*m*, a = 4,123 Å, c = 20,449 Å) [10]. Okrem toho, prostredníctvom sonochemickej [11], elektrochemickej syntézy [12], metódy vstrekovania za horúca [13], chemickým redukčným procesom [14], syntézou výmeny katiónov [15] a oblúkovým tavením [1] boli pripravené rôzne kryštálové štruktúry Cu<sub>2</sub>Se (ortorombická, hexagonálna, kombinácia monoklinickej a kubickej štruktúry) s rozmanitou morfológiou (nanočastice, nanotrubice, nanovlákna, nanopásky a nanoplatničky). Na syntézu Cu<sub>2</sub>Se boli v mnohých prípadoch využívané aj toxické chemikálie (napr. hydrazín), ktoré sú zdraviu škodlivé a poškodzujú životné prostredie, čím sa v tomto prípade do popredia dostáva mechanochémia, ktorá redukuje, či úplne eliminuje využitie škodlivých rozpúšťadiel. Mechanochemická syntéza predstavuje jednoduchú, jednostupňovú, bezrozpúšťadlovú a ekonomický výhodnú metódu, ktorej výsledky nedávno uverejnilo niekoľko výskumníkov. Bulat a Ivanov [16, 17] získali produkt obsahujúci čistú fázu α-Cu<sub>2</sub>Se po 2 hodinách vysoko-energetického mletia v guľovom mlyne. Li a kol. [18] syntetizovali po 20 minútach vysoko-energetického mletia vo vibračnom mlyne takmer čistú fázu β-Cu<sub>2-x</sub>Se.

Cieľom nášho výskumu bolo pripraviť selenid meďnatý  $Cu_2Se_x$  s nanoštruktúrou za čo najkratší čas, jednostupňovou mechanochemickou syntézou vo vysoko-energetickom planetárnom guľovom mlyne a následne skúmať priebeh mechanochemickej syntézy, kryštálovú štruktúru a fyzikálno-chemické vlastnosti pripraveného produktu.

#### PODMIENKY EXPERIMENTU

Pri experimentálnom štúdiu boli použité komerčné chemikálie, konkrétne meď, Cu (>99,7 %, 54,02 μm, Pometon GmbH, Nemecko) a selén, Se (99,5 %, 74 μm, Aldrich, Nemecko). Mechanochemická syntéza

 $Cu_2Se$  bola realizovaná mletím stechiometrickej zmesi 2 Cu (s) + Se (s) v laboratórnom planetárnom mlyne Pulverisette 6 (Fritsch, Nemecko).

Vypočítané množstvo vstupných reaktantov 3,08 g Cu a 1,92 g Se s celkovou navážkou 5 g bolo zhomogenizované v achátovej miske. Následne bola táto zmes opatrne presypaná do mlecej komory s objemom 250 ml, v ktorej sa nachádzali guľôčky s priemerom 10 mm v počte 50 ks. Vzhľadom na tvrdosť použitých reaktantov bola použitá mlecia komora, ktorej vnútorný povrch tvorí karbid volfrámu (WC). Z rovnakého materiálu boli použité aj mlecie guľôčky. Následne bola mlecia komora uzavretá a naplnená inertnou atmosférou, argónom. Zvolené otáčky každého mletia boli 550 rpm a celkový mlecí proces trval 0,5 – 7 min. Pomer hmotnosti mlecích telies k navážke reaktantov – BPR bol 73:1.

Priebeh mechanochemickej syntézy bol tiež sledovaný v planetárnom mlyne Pulverisette 7 premium line (Fritsch, Nemecko) v špeciálnej WC mlecej komore s objemom 80 ml vybavenej senzorom na sledovanie zmien tlaku plynu a teploty počas mletia – systém EASY – GTM (Fritsch, Nemecko) a naplnenej WC guľôčkami s priemerom 10 mm v počte 15 ks. Do takto pripravenej mlecej komory bolo pridané vypočítané množstvo vstupných reaktantov 0,9856 g Cu a 0,6144 g Se. Mlecia komora bola uzavretá a 5 min mletie bolo uskutočnené pri otáčkach 550 rpm. BPR – 73:1 bol zachovaný. Mlecia komora bola po každom mletí prečistená odporúčaným spôsobom.

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

Hodnoty špecifického povrchu boli namerané pri nízkej teplote adsorpcie dusíka s využitím prístroja Gemini 2360 (Micromimentics, USA).

Analýza veľkostnej distribúcie častíc sa uskutočňovala laserovým difrakčným systémom zariadenia Mastersizer 2000E (Malvern, Pananalytical, UK) so suchým podávačom Sirocco 2000M.

Na meranie XPS vybraných vzoriek bol použitý prístroj XPS SPECS vybavený hemisférickým analyzátorom elektrónov PHOIBOS 100 SCD a nemonochromatickým zdrojom RTG žiarenia. Spektrá boli snímané pri izbovej teplote a transmisnej energii elektrónov 20 eV. Merania boli uskutočnené pri základnom tlaku residuálnych plynov 1,10<sup>-8</sup> mbar, s excitáciou elektrónov žiarením AlK<sub> $\alpha$ </sub> pri napätí 10 kV (200W).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na Obr. 1 sú znázornené RTG difrakčné záznamy stechiometrickej zmesi 2 Cu(s) + Se(s) s časom mletia t<sub>M</sub> = 0,5 – 7 min. V RTG zázname s t<sub>M</sub> = 0,5 min je možné vidieť časť nezreagovaných fáz vstupných reaktantov Cu (JCPDS PDF 4-0836) a Se (JCPDS PDF 1-0853). Napriek extrémne krátkemu času mletia, sú na zázname viditeľné reakčné zmeny, čo potvrdzuje aj vznik Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> (JCPDS PDF 37-1187) fázy. Podľa Hsianga [7], môžu vedľa seba koexistovať 2 fázy Cu<sub>2</sub>Se a Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>. Postupným zvyšovaním času mletia, však dochádza k úplnému zníženiu integrálnej intenzity difrakčných pásov Cu, Se a Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> a naopak zvýšeniu integrálnej intenzity difrakčných pásov Cu, Se a Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> a naopak zvýšeniu integrálnej intenzity difrakčných pásov Cu<sub>2</sub>Se. Z RTG záznamov je zrejmé, že difrakčné pásy stechiometrických zmesí s t<sub>M</sub> = 1,5 – 7 min odpovedajú fáze Cu<sub>2</sub>Se<sub>x</sub> (JCPDS PDF 47-1448). Vo vzorkách sa neobjavujú žiadne ďalšie redundantné fázy, čo potvrdzuje syntézu Cu<sub>2</sub>Se fázy s ortorombickou štruktúrou. Za najoptimálnejší čas mletia je považovaný t<sub>M</sub> = 5 min.

Na monitorovanie mechanochemickej syntézy Cu<sub>2</sub>Se *in situ* bol použitý systém EASY – GTM. Na Obr. 2(a) je vidieť priebeh reakcie v závislosti od teploty a tlaku plynu počas 5 min mletia stechiometrickej zmesi 2 Cu (s) + Se (s). Teplota sa po 30 s reakcie zvýšila o 0,1 °C, zatiaľ čo tlak plynu sa menil priamo úmerne s narastajúcim časom mletia. Po určitej fáze, odpovedajúcej času mletia ~110 s je zmena tlaku plynu konštantná, čo pravdepodobne súvisí s tvorbou produktu už počas t<sub>M</sub> = 1,5 min. Počas experimentu nedochádza k žiadnemu prudkému zvýšeniu, či zníženiu teploty a tlaku plynu. Takýto graduálny priebeh mechanochemickej reakcie pozoroval aj Baláž a kol. pri syntéze CuS [19]. Napriek žiadnym výrazným zmenám, dochádza k tvorbe Cu<sub>2</sub>Se<sub>x</sub> fázy (JCPDS PDF 47-1448), čo potvrdzuje RTG záznam na Obr. 2(b), ktorý zodpovedá záznamu na Obr. 1. Na RTG zázname bol identifikovaný aj WC (JCPDS PDF 03-1096) ako dôsledok oteru komory a mlecieho materiálu.



**Obr. 1** Röntgenové difrakčné záznamy stechiometrickej zmesi 2 Cu (s) + Se s  $t_M$  = 0,5; 1,5; 3;5 a 7 min a priradenými zodpovedajúcimi fázami Cu<sub>2</sub>Se<sub>x</sub>, Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>, Cu a Se



**Obr. 2** (a) Závislosť zmeny tlaku plynu a teploty počas mletia stechiometrickej zmesi 2 Cu (s) + Se po dobu 5 min systémom EASY – GTM a (b) röntgenový difrakčný záznam produktu

Závislosť špecifického povrchu mletej stechiometrickej zmesi 2 Cu (s) + Se (s) od času mletia je znázornená na Obr. 3 a má odlišnú – hyperbolickú krivku oproti krivkám špecifického povrchu mechanochemicky syntetizovaných materiálov, ktoré uvádza literatúra [20, 21]. Špecifický povrch stechiometrickej zmesi 2 Cu (s) + Se (s) klesá priamo úmerne s časom mechanochemickej syntézy a sú dosiahnuté minimálne hodnoty 0,23 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pri vzorke s t<sub>M</sub> = 5 min a pri vzorke s t<sub>M</sub> = 7 min 0,14 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Tento výsledok potvrdili aj krivky distribúcie veľkosti častíc na Obr. 4. Priemerná veľkosť častíc vypočítaná z analýzy distribúcie veľkosti častíc d<sub>50</sub> = 42,67 µm pre Cu<sub>2</sub>Se s t<sub>M</sub> = 5 min a d<sub>50</sub> = 70,69 µm pre Cu<sub>2</sub>Se s časom mletia t<sub>M</sub> = 7 min odhalila, že sú tiež ovplyvnené časom mletia. S narastajúcim časom mletia sa veľkosť častíc produktov zväčšuje a ich špecifický povrch sa zmenšuje.



**Obr. 3** Špecifický povrch, SA mletej stechiometrickej zmesi 2 Cu (s) + Se (s) v závislosti od  $t_M$  mechanochemickej syntézy



**Obr. 4** Krivky distribúcie veľkosti častíc stechiometrickej zmesi 2 Cu (s) + Se (s) s  $t_M = 5$  a 7 min

XPS analýza, použitá na štúdium chemickej štruktúry povrchových vrstiev materiálu, preukázala v mechanochemicky syntetizovanom Cu<sub>2</sub>Se s t<sub>M</sub> = 5 min evidentné zmeny valenčných stavov medi a selénu. Vybrané spektrálne čiary Cu 2p a Se 3p sú znázornené na Obr. 5. Hodnoty väzbovej energie (BE) 932,62 eV a 952,40 eV na Obr. 5(a), korešpondujú s Cu  $2p_{3/2}$  a Cu  $2p_{1/2}$  spektrálnymi čiarami Cu<sup>1+</sup> [1, 22]. Slabý satelitný pík s hodnotou BE 942,97 eV pravdepodobne korešponduje s oxidačným stavom Cu<sup>2+</sup> u CuO alebo Cu<sub>2-x</sub>Se zlúčenín [1, 6] a potvrdzuje, že v produkte je prítomné len malé množstvo Cu<sup>2+</sup>. Podľa referencie [23] Cu<sup>+</sup> v Cu<sub>2</sub>Se oxiduje na vzduchu na Cu<sup>2+</sup> a proces môže byť urýchlený ak produkt obsahuje nanočastice s vysokou hustotou povrchových miest. V našom prípade bol produkt pred oxidáciou chránený inertnou (Ar) atmosférou. Na Obr. 5(b), píky s hodnotami BE 160,43 eV pre Se  $3p_{3/2}$  a 166 eV pre Se  $3p_{1/2}$  odpovedajú Cu<sub>2</sub>Se a oxidačnému stavu Se<sup>2-</sup> [24].



**Obr. 5** XPS spektrá mechanochemicky syntetizovaného  $Cu_2Se \ s \ t_M = 5 \ min: a) \ Cu \ 2p \ a \ b) \ Se \ 3p$ 

## ZÁVER

Vo vysoko-energetickom guľovom planetárnom mlyne bola uskutočnená jednoduchá, rýchla, jednostupňová mechanochemická syntéza, ktorá viedla k tvorbe nanoštruktúrneho selenidu meďnatého Cu<sub>2</sub>Se. RTG difrakčná analýza potvrdila, že už po 5 min mletia bol získaný ortorombický Cu<sub>2</sub>Se s priemernou veľkosťou častíc 42,67 µm. Mechanochemická syntéza Cu<sub>2</sub>Se, ako vhodného kandidáta s aplikáciou na výrobu termoelektrických materiálov alebo solárnych článkov, bez použitia rozpúšťadiel predstavuje nový, ekologický a výhodný technologický proces na komerčné získavanie a spracovanie materiálu.

## POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja (projekt č. APVV-18-0357) a Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaŠ SR a SAV (projekt č. 2/0103/20).

## LITERATÚRA

- [1] Butt S. et al. One-step rapid synthesis of Cu<sub>2</sub>Se with enhanced thermoelectric properties. Journal of Alloys and Compounds, 2019, Vol. 786, p. 557–564
- [2] Gulay L. et al. Crystal structure of Cu<sub>2</sub>Se. Chemistry of Metals and Alloys, 2011, Vol. 4, p. 200–205
- [3] Byeon D. et al. Discovery of colossal Seebeck effect in metallic Cu<sub>2</sub>Se. Nature Communications, 2019, Vol. 10, p. 1–7
- [4] Heyding R. D. et al. The crystal structures of  $Cu_{1,8}Se$ ,  $Cu_3Se_2$ ,  $\alpha$  and  $\gamma CuSe$ ,  $CuSe_2$ , and  $CuSe_2II$ . Canadian Journal of Chemistry, 1976, Vol. 54, No. 6 p. 841–848
- [5] Liu K. et al. Synthesis and characterization of Cu<sub>2</sub>Se prepared by hydrothermal co-reduction. Journal of Alloys and Compounds, 2009, Vol. 484, No. 1, p. 674–676
- [6] Han X. et al. CTAB-assisted hydrothermal synthesis of Cu<sub>2</sub>Se films composed of nanowire networks. Materials Letters, 2018, Vol. 210, p. 62–65
- [7] Hsiang H-I. et al. Cuprous selenide nano-crystal synthesis and characterization. Materials Research Bulletin, 2013, Vol. 48, No. 2, p. 715–720
- [8] Jia F. et al. Sb-Triggered  $\beta$ -to- $\alpha$  Transition: Solvothermal Synthesis of Metastable  $\alpha$ -Cu<sub>2</sub>Se. Chemistry A European Journal, 2014, Vol. 20, p. 15941–15946
- [9] Zhao Y. et al. Microphone shaped Cu<sub>2</sub>Se micro/nano architecture: Preparation, formation mechanism and optical property. Materials Letters, 2015, Vol. 147, p. 82–84
- [10] Eikeland E. et al. Crystal structure across the  $\beta$  to  $\alpha$  phase transition in thermoelectric Cu<sub>2-x</sub>Se. International Union of Crystallography Journal, 2017, Vol. 4, No. 4, p. 476–485
- [11] Xu S. et al. Sonochemical synthesis of copper selenides nanocrystals with different phases. Journal of Crystal Growth, 2002, Vol. 234, No. 1, p. 263–266
- [12] Kaur H. et al. Electrochemical synthesis and characterization of Cu<sub>2</sub>Se nanowires. Superlattices and Microstructures, 2013, Vol. 64, p. 294–302
- [13] Yang Ch-T. et al. Copper selenide crystallites synthesized using the hot-injection process. Advanced Powder Technology, Vol. 27, p. 959–963
- [14] Yang Ch-T. et al. Rapid synthesis and characterization of nearly dispersed marcasite CuSe<sub>2</sub> and berzelianite Cu<sub>2</sub>Se crystallites using the chemical reduction process. Materials Research Bulletin, 2018, Vol. 97, p. 30–36
- [15] Su Y. et al. Cation-exchange synthesis of Cu<sub>2</sub>Se nanobelts and thermal conversion to porous CuO nanobelts with highly selective sensing toward H<sub>2</sub>S. Journal of the American Chemical Society, 2018, Vol. 1, p. 245–253
- [16] Bulat L. P. et al. Experimental and Theoretical Study of the Thermoelectric Properties of Copper Selenide. Semiconductors, 2017, Vol. 51, No. 7, p. 854–857
- [17] Ivanov A. A. et al. Structure of the Cu<sub>2</sub>Se Compound Produced by Different Methods. Semiconductors, 2017, Vol. 51, No. 7, p. 866–869
- [18] Li J. et al. Reaction mechanism in mechanochemical synthesis of Cu<sub>2-x</sub>Se. Ceramics International, 2018, Vol. 44, No. 18, p. 22172–22175
- [19] Baláž M. et al. Ultrafast mechanochemical synthesis of copper sulfides. Royal Society of Chemistry Advances, 2016, Vol. 6, No. 91, p. 87836–87842
- [20] Baláž P. Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engeneering. Berlin: Springer, 2008. Vyd. 1. ISBN 978-3-540-74854-0
- [21] Achimovičová M. et al. Combined mechanochemical/thermal annealing approach for the synthesis of Co<sub>9</sub>Se<sub>8</sub> with potential optical properties. Applied Physics A, 2019, Vol. 125, No. 1, p. 1–7
- [22] Zhu L. et al. Novel ultralong hollow hyperbranched Cu<sub>2-x</sub>Se with nanosheets hierarchical structure: Preparation, formation mechanism and properties. Journal of Alloys and Compounds, 2019, Vol. 802, p. 430–436
- [23] Riha S. C. et al. Cu<sub>2</sub>Se Nanoparticles with Tunable Electronic Properties Due to a Controlled Solid-State Phase Transition Driven by Copper Oxidation and Cationic Conduction. Journal of the American Chemical Society, 2011, Vol. 133, No. 5, p. 1383–1390
- [24] Ueno T. X-Ray Photoelectron and Anger Electron Spectroscopic Studies of Chemical Shifts in Amorphous Ge-Se System. Japanese Journal of Applied Physics, 1983, Vol. 22, No. 9, p. 1349– 1352

## POUŽITIE MAGNETICKÝCH MIKRODRÔTOV V BIOLOGICKÝCH APLIKÁCIÁCH

GAMCOVÁ JANA<sup>\*,\*\*</sup>, HVIZDOŠ PAVOL<sup>\*</sup> <sup>\*</sup> Ústav materiálového výskumu, SAV, Košice <sup>\*\*</sup> Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, TUKE

#### ABSTRAKT

V predloženom príspevku autori popisujú testovanie mikrodrôtov na použitie v biologických aplikáciách, ako senzorov polohy a teploty. Experimenty sa realizovali vložením senzora do tela potkana. Na monitorovanie senzora sa použila jednoduchá bezkontaktná metóda na báze snímania magnetického signálu. Na overenie biokompatibility mikrodrôtov sa vykonali histologické testy z tkanív z okolia mikrodrôtu, ktoré potvrdili ich bezproblémovú znášanlivosť v tele potkanov.

## ÚVOD

Neustále monitorovanie polohy a teploty tela je v súčasnosti veľmi invazívne a vyžaduje si implantáciu katétra na zavedenie vhodného senzora do miesta, kde je monitorovanie potrebné. Pacient je teda pripútaný po celú dobu liečby na lôžko. V mnohých prípadoch je takáto liečba sprevádzaná ďalšími komplikáciami, napríklad infekciou v mieste zavedenia katétra. Existujú však diagnózy, ako napríklad rakovina, kde je potrebné celoživotné monitorovanie postihnutého miesta. Pacient má teda možnosť buď stráviť zvyšok svojho života na posteli alebo riskovať "odpojenie sa od prístrojov". V tomto prípade je pre pacienta ideálne podstúpiť implantáciu bezkontaktného snímača teploty a tlaku do tela s možnosťou ľahkej autokontroly. Liečenie rôznych zdravotných problémov a včasné stanovenie správnej diagnózy si vyžaduje spoľahlivé, presné a jednoduché meranie teploty a tlaku.

Z vyššie uvedených dôvodov narastá záujem o využitie malých a bezkontaktných aplikácií na lekárske účely, ktoré vo veľmi ranom štádiu vzniku choroby zlepšia kvalitu zdravotnej starostlivosti [1]. Sledovanie teploty a tlaku pomocou amorfných magnetických mikrodrôtov ako bezkontaktných snímačov sa javí ako jedinečné riešenie.

Mikrodrôty potiahnuté sklom sa vyrábajú modifikovaným Taylor-Ulitovským procesom - ťahanie a kalenie roztavenej predzliatiny spolu so sklom. Týmto postupom sa dá vyrobiť kompozitný materiál s hrúbkou rádovo v mikrometroch a voliteľnou dĺžkou od mikrometrov do kilometrov. Jednou z výhod týchto materiálov je nepochybne ich cena a ľahká príprava (z jedného 2,5 gramového prekurzora je možné pripraviť až 10 km drôtu). Mikrodrôty sú elektrický izolátor a vyznačujú sa symetrickým tvarom a chemickou stabilitou (zabránenie oxidácii pri izbovej a vyššej teplote), vysokou rýchlosťou doménovej steny (čo úzko súvisí s rýchlosťou reakcie na zmenu signálu - v našom prípade zmenu teploty). Určite najväčšou výhodou mikrodrôtov je možnosť ich bezkontaktného snímania, aj v rozmeroch menších ako 1 cm.

#### PODMIENKY EXPERIMENTU

#### 1. Mikrodrôty

Amorfné, magnetické sklom potiahnuté mikrodrôty použité ako senzory v popisovanom experimente majú chemické zloženie FeSiBP a pozostávajú z kovového jadra a skleneného obalu, *Obr. 1.* Dĺžka použitého mikrodrôtu bola 1 cm, s priemerom kovového jadra cca 30 µm a celkovým priemerom cca 130 µm.



Obr. 1 SEM obrázok sklom potiahnutého amorfného mikrodrôtu

Doménová štruktúra mikrodrôtov, zobrazená na *Obr. 2* sa skladá z jednej axiálnej monodomény uprostred drôtu obklopenej mnohými doménami s radiálnou magnetizáciou a malou uzatváracou doménou, ktorá sa objavuje na konci mikrodrôtu. V dôsledku opísaného usporiadania domény môže magnetizácia v axiálnej monodoméne získať iba dva stabilné stavy  $\pm MS$  a zmena jedného stavu na druhý je vyvolaná vonkajším magnetickým poľom a to tak, že uzatváracia doména sa zväčší a šíri po celej dĺžke mikrodrôtu. Vonkajšie pole, pri ktorom sa tak udeje, sa nazýva kritické pole HSW [2, 3]. *Obr*.



Obr. 2 Doménová štruktúra bistabilného sklom potiahnutého amorfného mikrodrôtu

#### 2. Snímací systém

Primárna (budiaca) cievka generuje sínusový alebo trojuholníkový signál. Keď budiace pole presiahne hodnotu kritického poľa, uzatváracia doménová stena sa zväčší a začne sa šíriť po celej dĺžke drôtu. V snímacej cievke sa v tom momente naindukuje maximum, ktoré zaznamenávame, *Obr. 3.* Na monitorovanie polohy a teploty potkana bol navrhnutý špeciálny "pick-up" systém, ktorý sa skladá z primárnej cievky s vnútorným priemerom 6 cm a dĺžkou 40 cm. Pár snímacích cievok má 1 cm a sú navinuté na primárnej cievke a pripojených antiparalelne,

V našom výskume využívame fakt, že premagnetovanie mikrodrôtu, čiže zmena magnetizácie je závislá od vonkajších parametrov, ako je napríklad teplota. A teda pri rôznych teplotách je kritické pole *Hsw* odčítané na osciloskope iné.



**Obr. 3** Schematický nákres aparatúry použitej na meranie kritického poľa Hsw mikrodrôtu implantovaného do tela laboratórneho potkana

## 3. Experimentálne zvieratá

V pokusoch boli použité dospelé samice krýs Wistar. Všetky použité postupy boli v súlade s protokolmi schválenými Štátnou veterinárnou a potravinovou správou v Bratislave (rozhodnutie č. 4434 / 16–221 / 3), ako aj Výborom pre používanie zvierat v neurobiologickom ústave Slovenskej akadémie vied. A v súlade so smernicou Rady ES (2010/63 / EÚ) o používaní zvierat vo výskume. Bolo vynaložené všetko úsilie na minimalizáciu počtu potkanov a ich utrpenia.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Po implantácii mikrodrôtu sa experimentálne zviera umiestnilo niekoľkokrát počas jedného roka do snímacieho zariadenia. Amplitúda excitačného sínusového magnetického poľa bola 1000 A/m jeho frekvencia bola 100 Hz. Po vložení potkana do snímacej aparatúry sa na snímacej cievke objavilo ostré maximum, *Obr. 3.* Toto maximum korešpondovalo s Barkhausenovým skokom steny uzatváracej domény v magnetickom mikrodrôte. Amplitúda maxima bez akejkoľvek amplifikácie bola dobre odlíšená od pozadia. V bistabilných mikrodrôtoch závisí pomer signálu k šumu hlavne od objemu magnetického jadra drôtu. Čím je objemnejší drôt, tým lepší je pomer k pozadiu. Z hľadiska merania je amplitúda piku závislá na polohe potkana, ktorá je najvyššia, keď je mikrodrôt dokonale vycentrovaný vzhľadom na stred snímacej cievky.

Počas merania teploty bola do snímacieho zariadenia vložená výhrevná podložka, ktorou sa zvyšovala teplota potkana. Teplota meraného potkana bola kontrolovaná digitálnym rektálnym teplomerom. S použitím vyhrievacej podložky sa teplota potkana pomaly zvýšila z 36 na 40,5 ° C. Rektálny teplomer nám umožnil konfrontovať teplotu indikovanú mikrodrôtom. Ak sa teplota potkana zvýšila hodnoty kritického poľa sa zmenili. Je veľmi dôležité si uvedomiť, že teplota nameraná pomocou mikrodrôtu odráža zmenu teploty potkana okamžite, bez časového oneskorenia. Je tiež dôležité poznamenať, že experiment sa opakoval niekoľkokrát s rovnakými výsledkami.



## duration of experiment (seconds)

**Obr. 4** Čierna krivka - záznam z mikrodrôtu umiestneného v tele potkana, pomocou ktorého sa mera-la jeho teplota. Červené body - rektálny teplomer

Veľkosť drôtu bola taká malá, že na RTG snímke experimentálneho zvieraťa nebola viditeľná [4]. Všetky orgány potkana však môžu byť dokonale rozpoznané.

Po 9 mesiacoch prežitia s implantovanými mikrodrôtmi sa potkanovi odobralo tkanivo z okolia mikrodrôtu a študoval sa jeho vplyv na poškodenie tkaniva. Ukázalo sa, že voperovanie mikrodrôtov nespôsobuje žiadne histologické zmeny ani tkanivové reakcie. To poukazuje na vysokú biologickú kompatibilitu mikrodrôtov.

## ZÁVER

V predloženom článku sa zaoberáme možnosťou biologickej aplikácie sklenených bistabilných mikrodrôtov potiahnutých sklom. FeSiBP mikrodrôty boli použité na bezkontaktné monitorovanie polohy potkana a tiež jeho teplotu vo vnútri snímacieho systému. Aj napriek svojim malým rozmerom môžu byť mikrodrôty implantované do tela bez ovplyvnenia klasickej diagnostickej metódy. Z histologických záverov vidíme, že mikrodrôty sú biologicky kompatibilné materiály - v tkanive, ktoré obklopuje mikrodrôty sa nevyskytujú žiadne histologické zmeny. Použitím rôznych mikrodrôtov (s rôznymi kritickými poľami) je možné jednak rozoznať konkrétneho potkana zo skupiny a zároveň určiť jeho teplotu. Použitím iného chemického zloženia jadra mikrodrôtu je možné získať silnú závislosť kritického poľa *Hsw* od aplikovaného napätia (tlaku) [5].

## POĎAKOVANIE

Autori d'akujú nasledujúcim projektom: Vega č. 2/0098/20, VEGA 1/0096/18, APVV-18-0438 REDHYBEAR. Experimentálna časť tejto práce sa uskutočnila na Neurobiologickom Ústave SAV v Košiciach pod vedením Dr. Jána Gálika, CSc a Dr. Márie Bačovej. Vzorky boli pripravené v RVmagnetics, a.s. pod vedením prof. RNDr. Rastislava Vargu, DrSc.

## LITERATÚRA

- [1] Zhukov A. et al. Glass-coated magnetic microwires for technical applications, J. Magn. Magn. Mater. 242-245 (2002), 216
- [2] Vazquez M. Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials (Wiley, Chichester, U. K., 2007), p. 2193
- [3] Varga R.et al. Magnetization processes in glass-coated microwires with positive magnetostriction, Acta Phys. Slovaca. 65 (2012), 411
- [4] Sulla, I. et al. Utilizing magnetic microwires for sensing in biological applications. Journal of Electrical engineering 66, (2015), p. 161-163
- [5] Praslička et al. Possibilities of Measuring Stress and Health Monitoring in Materials Using Contactless Sensor Based on Magnetic Microwires, IEEE Trans Magn. 49 (2013), 128

## SPRACOVANIE ENVIRONMENTÁLNYCH MATRÍC S VYSOKOU KONCENTRÁCIOU ŤAŽKÝCH KOVOV A ORGANICKÝCH POLUTANTOV URČENÝCH NA METAGENOMICKÉ ŠTÚDIUM MIKROBIÁLNYCH SPOLOČENSTIEV

HAGAROVÁ LENKA, KUPKA DANIEL Ústav geotechniky SAV, Košice

#### ABSTRAKT

Pre štúdium bakteriálnych spoločenstiev v environmentálnych vzorkách je nevyhnutná izolácia vysokokvalitnej a vysokočistej DNA. Cieľom tohto príspevku je porovnanie komerčných kitov na extrakciu DNA a aplikácia mechanickej predprípravy spojenej s využitím reagenčných roztokov pre izoláciu DNA a následnú amplifikáciu génu 16S rRNA resp. regiónu V4 génu 16S rRNA pomocou polymerázovej reťazovej reakcie (PCR). Kvalita a dĺžka fragmentov DNA bola hodnotená pomocou fluorimetra Qubit 4 a separačnými metódami: horizotálna a kapilárna elektroforéza.

#### ÚVOD

Mikrobiálne spoločenstvá zohrávajú významnú úlohu pri transformácii minerálnych štruktúr v Zemskej kôre. V horninovom prostredí ovplyvnenom banskou a hutníckou činnosťou dochádza k akcelerácii biogeochemických procesov, čo má za následok mobilizáciu kovových prvkov a ďalších kontaminantov. Štúdium mikrobiálnych spoločenstiev v environmentálnych matriciach z lokalít ovplyvnených banskou a hutníckou činnosťou umožňuje lepšie pochopenie geochemických procesov a poskytuje možnosť objavenia nových bakteriálnych druhov s potenciálnym využitím v biohydrometalurgii. Kvantita a diverzita MO zároveň slúžia ako biologické indikátory vodného znečistenia [1]. Moderné metódy molekulovej biológie umožňujú charakterizáciu biodiverzity mikroorganizmov na základe štúdia štruktúry a funkčnosti nukleotidových sekvencií izolovaných priamo z environmentálnych vzoriek. Kľúčovým krokom pri metagenomickej analýze je izolácia totálnej mikrobiálnej DNA. Získanie dostatočného množstva vysokokvalitnej a vysokočistej DNA z environmentálnych vzoriek (sedimenty, pôda, voda a i.) je esenciálne pre následné postupy ako napr. polymerázová reťazová reakcia (PCR), denaturačná gradientová gélová elektroforéza (DGGE) či metód sekvenácie [2]. Najväčšie problémy pri extrakcii DNA sú primárne spôsobené dvomi typmi inhibítorov: 1) interferenčné látky (napr. ťažké kovy, hydrofilné a/alebo hydrofóbne organické látky), ktoré negatívne ovplyvňujú efektivitu reagentov počas extrakcie DNA; a 2) organické nečistoty ako napr. humus, fulvové kyseliny, ktoré sú fyzikálne a chemicky podobné DNA [3]. V súčasnosti poznáme najmenej štyri metódy, ktoré eliminujú alebo odstraňujú DNA inhibítory. Prvou možnosťou je odstránenie inhibítorov ešte pred lýzou buniek prostredníctvom premývania s reagenčnými roztokmi obsahujúcimi fosfátový pufer (PBS, phosphate buffered saline), kyselinu etyléndiamíntetraoctovú (EDTA), detergent Tween 20 alebo flokuláciou kontaminantov s CaCO<sub>3</sub> [3]. Druhou metódou je pridanie cetyltrimetylamónium bromidu (CTAB), Tritonu X-100, polyvinylpolypyrrolidonu (PVPP) do extrakčného pufru počas lýzy buniek [4,5]. Tretia metóda predstavuje odstránenie inhibítorov zo zmesi makromolekúl ultracentrifugáciou za pomoci chloridu cézneho, gélovej elektroforézy, alebo chromatografie (Sephadex G-200 column chromatography) [6]. Poslednou metódou je zníženie inhibície kontaminantov riedením vzoriek DNA alebo pridaním hovädzieho sérového albumínu [7].

#### PODMIENKY EXPERIMENT

Environmentálne vzorky (okrové zrazeniny, banská drenážna voda) boli odobraté pri výtoku zo šachty PECH v oblasti Smolníckej Huty. Pre porovnanie sme ako kontrolu využili bakteriálny kmeň Acidithiobacillus ferrivorans SS3 (DSM No.: 17398) kultivovaný v kyslom médiu s nasledujúcim zložením na 11 média FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (33,4 g), MgSO4·7H<sub>2</sub>O (0,33g), NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (0,70 g). Izolácia DNA prebehla s použitím komerčných kitov (PowerSoil® DNA Isolation Kit, QIAamp® BiOstic® Bacteremia DNA Kit) a metód slúžiacich ako predúprava/predpríprava vzoriek: sonikácia, filtrácia vodných vzoriek (Bottle top vacuum filtration systems, polyethersulfone membrane), vortexovanie (2500 rpm, 5 min), centrifugácia

(13 000 rpm, 5 min), reagenčné roztoky TE pufer (0,058g EDTA, 0,024g Tris 10mM, 200µl Tween 20) s pH 8, MBL roztok (súčasť QIAamp® BiOstic® Bacteremia DNA Kit). Po vyizolovaní DNA z každej bakteriálnej vzorky nasledovala PCR s využitím PCR Master mixu Go Tag G2 Green a primerov 8F (AGAGTTTGATCCTGGCTCAG, 5'→3') 1492R (GGTTACCTTGTTACGACTT, а 5'→3'). ktoré zabezpečujú amplifikáciu génu 16S rRNA (~1500 bp). Kvalita PCR produktov sa hodnotila pomocou horizontálnej elektroforézy s využitím 1kb štandardy (ladder). DNA vzorky, ktorých PCR produkty boli v predchádzajúcom kroku hodnotené ako kvalitné, boli využité pre ďalšie spracovanie. Z kvalitných DNA vzoriek boli amplifikované variabilné regióny V4 (~400 bp) génu 16S rRNA s využitím primerov BN711, BS517 a PCR Master mixu Platinum II Hot-Start. PCR produkty boli následne purifikované pomocou kitu KAPA Pure Beads Kit. Výsledná koncentrácia DNA bola kontrolovaná a meraná pomocou fluorimetra Qubit 4. Kvalita DNA bola taktiež kontrolovaná pomocou tzv. kapilárnej elektroforézy (Fragment Analyzer System) a kitu (High Sensitivity NGS Fragment Analysis kit).

#### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Kvalita PCR produktov (16S rRNA gén) hodnotená na základe elektroforézy je zobrazená na obr. 1. Vzorky 1a – 2b, ktoré boli spracované mechanicky (vortexovanie, filtrácia) s použitím TE pufru a komerčného kitu (PowerSoil® DNA Isolation Kit) sú po elektroforéze vizuálne hodnotené ako málo kvalitné, predovšetkým vzorky 2a a 2b, pri ktorým môžeme dokonca hovoriť o neúspešnej amplifikácii 16S rRNA génu. Koncentrácia DNA vzorky 1a (tab.1) bola po amplifikácii regiónu V4 génu 16S rRNA 3,66 ng/µl (Qubit 4), pri použití kapilárnej elektroforézy (Fragment Analyzer) až 4,8 ng/µl. Vzorky 3a – 4b boli izolované pomocou kitu (QIAamp® BiOstic® Bacteremia DNA Kit) a biologický materiál z vodných vzoriek 5a – 6b bol pred použitím daného kitu navyše zakoncentrovaný pomocou membránovej filtrácie. Po filtrácii sa membrány z filtrov vortexovali s roztokom MBL (5a, 5b) a pufrom TE (6a, 6b). Amplifikácia 16S rRNA génu 16S rRNA bola pre vzorky 3a, 4b a 6b v rozmedzí od 16,4 – 17,9 ng/µl (Qubit 4), pri kontrole DNA koncentrácií kapilárnou elektorforézou (Fragment Analyzer) od 14,7 – 20,3 ng/µl.



**Obr. 1** Horizontálna elektroforéza, 1%-tný gél (1kb ladder (L) a vzorky: 1a, 1b – schwertmannitová zrazenina (PECH), 2a, 2b, 3a, 3b - Acidithiobacillus ferrivorans SS3, 4a, 4b – environmentálna vzorka (voda, PECH) v médiu 9K, 5a, 5b, 6a, 6b - voda (PECH)

Čísla vzarlyv	Koncentrácia DNA [ng/µl]						
CISIO VZOľKY	Qubit 4	Fragment Analyzer					
1a	3,66	4,8					
3a	16,4	14,7					
4b	17.9	18,7					
6b	16,4	20,3					

Tab.1 Koncentrácia DNA jednotlivých vzoriek

Na obr. 2 a 3 je zobrazený čiastočný elektroforetický záznam (Fragment Analyzer) predstavujúci cca 400 bp sekvencie regiónu V4 génu 16 S rRNA. Fluorescenčne značené fragmenty DNA boli detekované pomocou

zariadenia CCD (z angl. charged coupled device). Maximálne hodnoty RFU (z angl. relative fluorescence unit) sa v tomto prípade priamo viažu s DNA fragmentmi s dĺžkou ~ 400 bp.



Obr. 2 Čiastočný elektroforetický záznam (Fragment Analyzer): vzorka 1a vľavo ,vzorka 3a vpravo



Obr. 3 Čiastočný elektroforetický záznam (Fragment Analyzer): vzorka 4b vľavo, vzorka 6b vpravo

Vyššie uvedené výsledky reprezentujú dôležitosť predprípravy environmentálnych vzoriek pred samotným použitím komerčných kitov, ktoré obsahujú špecializované roztoky s patentovanou tzv. technológiou odstraňujúcou DNA inhibítory (z angl. DNA Inhibitor Removal Technology). EDTA použitá v TE pufry predstavuje chelatačné činidlo viažuce ióny kovov (napr. Ca<sup>2+</sup>) a toxické materiály, ktoré vedú k inaktivácii lyzozýmov a proteinázy K a zvyšuje rozpustnosť materiálov viažucich kovové ióny. Funkcia EDTA bola potvrdená druhou sériou vzoriek, kde elektroforetický záznam bol významne kvalitnejší ako pri prvej sérii vzoriek bez použitia TE pufru s obsahom EDTA.

## ZÁVER

Použitie komerčných kitov na izoláciu DNA z environmentálnych vzoriek (napr. PowerSoil® DNA Isolation Kit) je časovo efektívne. Avšak zisk vysoko-kvalitnej a vysoko-čistej DNA nie je garantovaný, čo má negatívny efekt na ďalšie spracovanie DNA, ktoré má viesť k zachyteniu celých bakteriálnych spoločenstiev nachádzajúcich sa v environmentálnom prostredí s vysokou koncentráciou ťažkých kovov (napr. Fe, Al, Mg, Mn, Cu a i.) a organických polutantov. Mechanická predpríprava takýchto vzoriek v kombinácii s roztokmi obsahujúcimi EDTA a Tris predstavuje lacnú, jednoduchú, ale predovšetkým efektívnu metódu pre izoláciu bakteriálnej DNA.

## POĎAKOVANIE

Tento príspevok vznikol vďaka finančnej podpore projektu VEGA 2/0142/19.

#### LITERATÚRA

[1] Santhiya G. et al. Microbiological analysis of seawater and sediments in urban shorelines: occurrance of heavy metals resistance bacteria on Chennai beaches, Bay of Bengal. Microchemical journal, 2011, Vol. 99, p. 197-202

- [2] Chen Y. et al. Long-term and high-concentration heavy-metal contamination strongly influences the microbiome and functional genes in Yellow River sediments. Science of the Total Environment. 2018, Vol. 637-638, p. 1400-1412
- [3] Fitzpatrick K. et al. Practical Method for Extraction of PCR-Quality DNA from Environmental Soil Samples. Appl Environ Microbiol., 2010, Vol. 76, p. 4571–4573
- [4] Leuko S. et al. Lysis efficiency of standard DNA extraction methods for Halococcus spp. in an organic rich environment. Extremophiles. 2008, Vol. 12, p. 301-8
- [5] Braid M. et al. Removal of PCR inhibitors from soil DNA by chemical flocculation. J Microbiol Methods. 2003, Vol. 52, p. 389-93
- [6] Miller D. et al. Evaluation and optimization of DNA extraction and purification procedures for soil and sediment samples. Appl Environ Microbiol. 1999, Vol. 65, p. 4715-24
- [7] Rojas-Herrera R. et al. A simple silica-based method for metagenomic DNA extraction from soil and sediments. Mol Biotechnol. 2008, Vol. 40, p. 13-7

## TVRDOSŤ A OPOTREBENIE LUMINISCENČNÝCH, KOMPOZITNÝCH, KERAMICKÝCH MATERIÁLOV NA BÁZE ZRB2

IVOR MICHAL\*, \*\*, DUSZA JÁN\* \*Ústav materiálového výskumu, Slovenská akadémia vied Košic \*\*Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, TUKE

#### ABSTRAKT

Tvrdosť a charakter opotrebenia keramických kompozitných materiálov na báze  $ZrB_2 + Al_2O_3:Cr^{3+},Nd^{3+}(Al_2O_3 bolo dopované iónmi Cr^{3+} a Nd^{3+})$  boli skúmané prostredníctvom skúšok tvrdosti použitím Vickersovho indentora a použitím tribologických testov. Tribologické testy prebiehali v suchých podmienkach pri izbovej teplote na vzduchu. Ako tribologický partner bola použitá gulička na báze SiC pri aplikovanom zaťažení 5 a 50N. Tvorba tribo-vrstvy spojenej s pôvodnými časticami, oxidácia a tribo-chemické reakcie boli charakteristické pre obidva kompozitné materiály s podobnou chemickou kompozíciou ale s rozdielnou veľkosťou a hrúbkou vrstvy.

## ÚVOD

Diborid zirkónu je borid prechodného kovu charakterizovaný unikátnou kombináciou mechanických a fyzikálnych vlastností, vrátane vysokej teploty tavenia(>3000°C), vysokej tepelnej a elektrickej vodivosti, chemickej odolnosti voči roztaveným kovom a skvelej odolnosti voči termálnym šokom. Zhutňovanie ZrB<sub>2</sub> bez spekacích prísad je veľmi náročné kvôli nízkej vnútornej spekateľnosti, spôsobenej silnou kovalentnou väzbou ZrB<sub>2</sub> a nízkou objemovou difúziou a difúziou na hraniciach zŕn. Toto je jeden z dôvodov, prečo sa posledné desaťročia vyrábajú kompozitné keramické materiály na báze ZrB<sub>2</sub> s prídavkom SiC, B<sub>4</sub>C, MoSi<sub>2</sub> atď., so zvýšenou schopnosťou spekania, s dobrými mechanickými vlastnosťami a odolnosťou voči oxidácií[1][2].

Nedávno Naughton-Duszova a kol. zistili, že pridanie oxidu hlinitého  $Al_2O_3$ :  $Cr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  výrazne zlepšilo spekateľnosť keramických kompozitov  $ZrB_2 + Al_2O_3$ :  $Cr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  a malo tiež pozitívny vplyv na mechanické vlastnosti kompozitu. Pomocou komponentov pripravených na základe takéhoto luminiscenčného keramického systému s funkciou sledovania samočinnej teploty bude možné v reálnom čase rozpoznať miesta distribúcie tepla a prehriatia s cieľom šetriť životnosť komponentov[3][3].

Kompozity na báze ZrB<sub>2</sub> sú vyrábané rôznymi spekacími metódami vrátane lisovania za tepla (HP), spekania iskrovou plazmou (SPS), reaktívneho lisovania za tepla (RHP) a beztlakového spekania (PS).

#### PODMIENKY EXPERIMENTU

Experimentálne materiály, kompozity  $ZrB_2 + 8 \text{ hmot}\% Al_2O_3$ :  $Cr^{3+}$ ,  $Nd^{3+} + 8 \text{ hmot}\%$ (vzorka A) a  $ZrB_2 + 32 \text{ hmot}\% Al_2O_3$ :  $Cr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  (vzorka B), ktoré boli spracované prostredníctvom SPS metódy v argóne pri teplotách 1550-1600 ° C a tlaku 50 MPa s rýchlosťou ohrevu a ochladzovania 200 ° C / min a dobou výdrže 10 min.

Mikroštruktúra, deformácia a poškodenie opotrebením bolo študované pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie (ZEISS AURIGA) a konfokálnej elektrónovej mikroskopie. Fokusované iónové lúče (FIB, ZEISS AURIGA) boli použité na prípravu rezov a skúmanie štruktúry kompozitov pod opotrebovaným povrchom. Chemická analýza mikroštruktúry a poškodeného povrchu bola skúmaná prostredníctvom systému EDAX.

Na skúšku tvrdosti bola použitá Vickersova metóda, kedy bol do telesa vtláčaný diamantový ihlan s vrcholovým uhlom 136°, HV je určená vzťahom :

$$HV = 0.189 \frac{F}{d^2} \left[ \frac{N}{m^2} \right] \tag{1}$$

Tribologické merania sa uskutočnovali na zariadení UMT 3 (Bruker) pomocou techniky ball-on-flat. Opotrebenie experimentálnych materiálov bolo študované v suchých podmienkach na vzduchu. Tribologickým partnerom bola vysoko leštená SiC gulička s priemerom 6,35mm. Aplikované napätie bolo 5 a 50N, rýchlosť posuvu bola 0.1 m/s a vzdialenosť bola 500m. Experimenty boli realizované pri izbovej teplote a relatívnej vlhkosti 40  $\pm$  5%. Materiálové straty (objem odobratého materiálu) v dôsledku opotrebenia boli merané konfokálnym mikroskopom PLu neox 3D s vysokou presnosťou od spoločnosti SENSOFAR a následne bola vypočítaná miera opotrebenia (W) ako strata objemu (V) na vzdialenosť (L) a aplikované zaťaženie (F) podľa rovnice:

$$W = \frac{V}{F \cdot L} \left[ \frac{mm^3}{N \cdot m} \right] \tag{2}$$

#### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Tvrdosť rozdeľujeme podľa zaťažujúcej sily do niekoľkých kategórií. V našom prípade sa jednao o mikrotvrdosť HV1, keďže na meranie bola použitá zaťažujúca sila 1N. Výsledky mikrotvrdosti pre jednotlivé vzorky a ich odchýlky sú nasledovné : vzorka A=  $14.4 \pm 0.5$  GPa, vzorka B=  $16.2 \pm 0.3$  GPa

Priemerná hodnota koeficientu trenia je relatívne stabilná pre vzorku A a dosahuje hodnotu približne 0,5 pri zaťažení 5 N. Koeficient trenia nameraný pre vzorku B je menej stabilný a mení sa medzi hodnotami od 0,52 do 0,61. Počas skúšok pri 50 N sú hodnoty koeficientov trenia konštantné približne po 500 s a podobné pre oba systémy s hodnotou približne 0,53. Miera opotrebenia skúmaných systémov je znázornená na Obr. 1 pri rôznych aplikovaných zaťaženiach. Priemerné miery opotrebenia vzoriek A a B pre zaťaženie 5 a 50 N sú zobrazené na obr.1. Pri aplikovanom zaťažení 5 N sa hodnoty líšia a dosahujú hodnoty od  $6.1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / \text{Nm}$  do  $5.4 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 / \text{Nm}$ , zatiaľ čo pri zvýšenom zaťažení 50 N sa miera opotrebenia zvyšuje pre oba systémy a vykazuje podobné hodnoty, približne 1,0 x  $10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ .



Obr. 1 Opotrebenie skúmaných systémov na báze ZrB2

Charakteristické profily opotrebenia systémov pri zaťažení 5 N a 50 N sú znázornené na obr. 2. V prípade zaťaženia 5 N je maximálna hĺbka profilu veľmi odlišná pre jednotlivé systémy, pre vzorku A dosahuje hodnotu iba 1,5 µm a približne 6 µm pre vzorku B. Po skúške opotrebenia pri zaťažení 50 N je šírka stopy približne 2,5 mm a maximálna hĺbka stopy opotrebovania je približne 43 µm pre oba systémy.



Obr. 2 Profily stôp opotrebenia jednotlivých systémov pri aplikovanom zaťažení 5 a 50N

Charakteristické stopy opotrebenia skúmaných systémov so zodpovedajúcimi analýzami SEM + EDX sú znázornené na obr. 3-6. Na obr. 3 je znázornená stopa opotrebenia vzorky A po skúške opotrebenia pri zaťažení 5 N a ukazuje, že opotrebenie je väčšinou spojené s deformáciou zŕn matrice  $ZrB_2$  a zŕn  $Al_2O_3$  bez vytrhávania alebo poškodenia zrna. Zistil sa iba obmedzený počet trhlín s veľkosťou od 1 µm do 2 µm, hlavne intragranulárne na hraniciach  $ZrB_2 / Al_2O_3$ . Mikro- oblasti v stopách opotrebenia sú pokryté tenkou vrstvou tribo-filmu s veľkosťou od 20 do 200 µm a sú orientované v pozdĺžnom smere opotrebenia. Tieto tribo-vrstvy sa vyznačujú trhlinami, ktoré sú bez preferovaného smeru v porovnaní so smerom opotrebenia. Chemické analýzy odhalili, že ich kompozícia je podobná a vrstvy obsahujú vysoké množstvo kyslíka, uhlíka a zirkónu. Zrná, ktoré sa nachádzajú vo väčšej vzdialenosti od  $Al_2O_3$  sa vyznačujú väčším množstvom uhlíka a kyslíka ako zrná, ktoré sú v tesnej blízkosti  $Al_2O_3$ .

Na obr.4 sú znázornené stopy opotrebenia vzorky B po tribologickej skúške s aplikovaným zaťažením 5N. Stopa opotrebenia je v tomto prípade podobná ako pri vzorke A ale vyznačuje sa menším opotrebením a menšou hrúbkou tribo-vrstvy, ktorá dosahuje hrúbku od 5 do 100 µm. Chemické zloženie je podobné ako v prvom prípade, avšak obsah zŕn ZrB<sub>2</sub> nezávisle od ich umiestnenia v matrici vykazuje menší obsah uhlíka a kyslíka. Zrná ZrB<sub>2</sub> v blízkosti zrna oxidu hlinitého nevykazujú žiadny obsah uhlíka, takže dochádza k minimálnemu kontaktu s tribologickým partnerom, v našom prípade je to SiC gulička.



Obr. 3 Stopa opotrebenia vzorky A po tribologickom teste s aplikovaným zaťažením 5N a EDAX analýzou

#### **METALURGIA JUNIOR 2020**



Obr. 4 Stopa opotrebenia vzorky B po tribologickom teste s aplikovaným zaťažením 5N a EDAX analýzou

Stopa opotrebenia materiálov po tribologickom testovaní so zaťažením 50N vyzerá odlišne, hlavne čo sa týka oblastí pokrytých tribo-vrstvou. V prípade vzorky A bol smer trhliniek v tribo-vrstve kolmý na smer opotrebenia ich veľkosť sa pohybovala od 5,5 do 10 μm. Chemické zloženie v porovnaní s rovnakým systémom pri zaťažení 5N je sa líši výrazne vyšším obsahom zirkónu a nižším obsahom kyslíka. V prípade vzory B je plocha tribo-vrstvy v opotrebovanej stope rovnako veľká, avšak nie je tak kompaktná a hrubá, obsahuje viditeľné zrná Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a mikrotrhliny, ktoré sú orientované rôznymi smermi. Obr. 6. V porovnaní s tribo-vrstvou vzorky A vznikajúcou počas testu pri 50 N, má nižší obsah zirkónu a vyšší obsah kyslíka.



Obr. 5 Stopa opotrebenia vzorky A po tribologickom teste s aplikovaným zaťažením 50N a EDAX analýzou



Obr. 6 Stopa opotrebenia vzorky A po tribologickom teste s aplikovaným zaťažením 50N a EDAX analýzou

Na Obr. 7 je prostredníctvom FIB mikroskopu znázornený priečny rez tribo stopy s chemickými analýzami na povrchu a v objeme vzorky po tribolo-gickom teste. Z toho je zrejmé, že hrúbka tribo vrstvy pokrývajúcej zrná ZrB<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dosahujú hrúbku až 1,0 µm a obsahujú hlavne zirkón a kyslík. Nezistili sme žiadne poškodenie pod opotrebovaným po-vrchom vo forme mikrotrhlín.



*Obr.* 7 *EDX* mapa priečneho rezu tribo stopy vytvorenej pomocou FIB mikroskopu na vzorke A s 5N zaťažením

Tvrdosť kompozitných systémov sa zvýšením množstva pridávaného Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>,Nd<sup>3+</sup> zvyšuje, to znamená, že vzorka B s prídavkom 32% vykazovala vyššiu tvrdosť ako vzorka, ktorá mala nižší prídavok Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Namerané hodnoty koeficientov trenia pre skúmané vzorka A a B pri zaťažení 5 N a 50 N v intervale 0,5 až

0,61 sú nižšie ako hodnoty 0,63 až 0,72 pre keramické materiály na báze  $ZrB_2+(B4C, ZrC, SiC)$ , ktoré skúmali Medveď a kol [5].

Najvyššiu mieru opotrebenia vykazujú vzorky A a B pri zaťažení 50 N s hodnotami  $1,03 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$  a  $0,98 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$  je veľmi podobná ako miera opotrebenia pre kompozitný materiál ZrB<sub>2</sub> + B<sub>4</sub>C, ktorá bola  $1,42 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$  pri 50 N a  $1,095 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$  pri 5 N zaťažení.

Nízka miera vzorky B testovaná pri aplikovanom zaťažení 5 N s hodnotami 5,4 x  $10^{-7}$  mm<sup>3</sup> / (N · m) je nižšia ako miera opotrebenia kompozitov ZrB<sub>2</sub> + SiC a ZrB<sub>2</sub> + ZrC, ktoré skúmali Medveď a kol., s mierami opotrebenia pri zaťažení 5 N s hodnotou 6,15 x  $10^{-6}$  mm<sup>3</sup> / (N · m) [5].

Je zrejmé, že v priebehu testov opotrebenia týchto kompozitov, dochádza k tvorbe tribo-oxidačnej vrstvy, ktorá zachádza do trhliniek a priamo ovplyvňuje klzné vlastnosti materiálu, čo vplýva na výsledky tribologických testov. Relatívne nízka miera koeficeintov trenia a miera opotrebenia môže byť ovplyvnená práve touto vstvičkou a jej klznými vlastnosťami. Teplo vznikajúce pri trení medzi materiálom tribologickým partnerom bolo zrejme dostatočné na reakciu ZrB<sub>2</sub> s kyslíkom za vzniku tuhého ZrO<sub>2</sub> a B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ktoré spolu vytvárajú vrstvu podľa rovnice (3) [3][6]:

$$ZrB_2(cr) + 5/2 O_2 \rightarrow ZrO_2(cr) + B_2O_3$$
 (3)

Vzniknuté B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> môže vytvárať mazivo, ktoré počas tribologických testov mení koeficient trenia kompozitov na báze ZrB<sub>2</sub>. Prítomnosť SiC tribologického partnera môže zlepšovať oxidačnú odolnosť kompozitov prostredníctvom reakcie:

SiC (cr) + 
$$3/2O_2 \rightarrow SiO_2$$
 (amph) + CO (g) (4)

Prostredníctvom zvýšenej teploty v mieste styku SiC a materiálu vzniká ochranná amorfná vrstva na báze SiO<sub>2</sub> a borosilikátového skla s B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ktorá vyplní póry a chráni materiál pred oxidáciou.

## ZÁVER

Cieľom tohto príspevku bolo určiť vplyv pridávaného  $Al_2O_3:Cr^{3+},Nd^{3+}$  v rôznych hmotnostných percentách na opotrebenie systému  $ZrB_2 + Al_2O_3:Cr^{3+},Nd^{3+}$ . Zvýšením množstva  $Al_2O_3:Cr^{3+},Nd^{3+}$  došlo k zvýšeniu tvrdosti a k zníženiu miery opotrebenia, ktorá sa výraznejšie prejavila najmä pri nižších zaťaženiach. V porovnaní s inými kompozitnými materiálmi na báze  $ZrB_2$  vykazoval systém  $ZrB_2 + Al_2O_3:Cr^{3+},Nd^{3+}$ najlepšie tribologické vlastnosti.

## POĎAKOVANIE

Poďakovanie za finančnú podporu patrí projektom : APVV-150469, APVV-14-0385, MNT-ERA Nicre, VEGA 2/0130/17. Táto práca bola realizovaná v rámci projektu "Výskumné centrum progresívnych materiálov a technológií pre najnovšie a budúce aplikácie, PROMATECH ", ITMS 26220220186, podporené operačným programom, Výskum a vývoj "financovaným z Európskeho fondu regionálneho rozvoja. Autori oceňujú podporu projektu FNP - č. POWROTY / 2016. Projekt POWROTY / 2016-1 / 3 sa realizuje v rámci programu Powroty / Reintegration nadácie pre poľskú vedu spolufinancovaného Európskou úniou v rámci Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

## LITERATÚRA

- [1] Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environments, Scripta Mater. 2017, 129, 94–99
- [2] Neuman E.W. et al. Ultra-high temperature mechanical properties of a zirconium diboride-zirconium carbide ceramic, J. Am. Ceram. Soc. 2016, 99, 597–603
- [3] Naughton-Duszova L. et al. Luminescent nanocomposite ceramics. In Extended Abstracts of the 11th International Conference on the Science of Hard Materials, Khao Lak, Thailand, 25–29 March 2019
- [4] Naughton-Duszova1, L. et al. ZrB2 matrix composites with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> luminescent nanoparticles for noncontact temperature sensing, will be published
- [5] Medved' D.et al. Wear resistance of ZrB2 based ceramic composites, Int. J. Refract. Metals Hard. Mater. 2019, 81, 214-224
- [6] Bodišová K. et al. Luminescent rare-earth-doped transparent alumina ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 2016, 36, 2975–2980

# EXPERIMENTAL STUDY OF THE RELATIONSHIP BETWEEN HARDNESS AND PHASE VOLUME FRACTION IN FE-W-B ALLOYS

KIRKOVSKA IVANA, HOMOLOVÁ VIERA, ČIRIPOVÁ LUCIA Institute of Materials Research, Slovak Academy of Sciences, Košice

#### ABSTRACT

This study evaluates the effect of phase volume fraction and indentation load on the hardness in Fe-B-W alloys. Subject of the research were three different alloys from FeB + Fe<sub>2</sub>B + W<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> phase region. The quantitative chemical analysis was done using Scanning Electron Microscopy equipped with Energy Dispersive X-ray analyser. Image analysis was used to derive the phase volume fraction in the alloys, based on the assumption of homogenous and isotropic materials. The hardness was measured by microindentation tests using Vickers method under test force of 0.4903 N, 0.9807 N and 1.961 N. The hardness profiles indicate the presence of indentation size effect (ISE). Maximum microindentation hardness value of  $2087 \pm 251.44$  HV<sub>0.05</sub> was measured for the investigated alloys in this study.

#### INTRODUCTION

It is now well established that transition metal borides significantly contribute to improved material properties such as high hardness, wear resistance, chemical inertness, etc [1]. While, iron borides Fe<sub>2</sub>B and FeB are traditionally investigated in boronizing processes, recent studies identify Fe<sub>2</sub>B phase as prominent hard reinforcing phase in boron alloyed materials [2,3]. Furthermore, tungsten (W) additions are an attractive option due to its high affinity to produce hard binary and ternary borides, e.g. W<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> [4]. For instance, the hardness measured on surface layers on AISI 1020 steel, which mainly include Fe<sub>2</sub>B, FeB and W<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> phases is determined to be  $2095 \pm 215$  HV<sub>0.01</sub> [4]. Due to W high melting point (3422°C), tungsten borides find applications where thermal stability is required e.g. high temperature structural applications, high-speed machining or cutting tools, etc [4,5]. Other, possible industrial applications of metal borides include exceptionally corrosive and abrasive environments, for instance, tubing system components used in oil and gas industry [6].

Alloys' mechanical properties are influenced by many variables. Principally, a desired shift in the alloys mechanical properties can be obtain by tailoring the microstructure through fluctuation of the chemical composition, different heat treatment conditions, etc. For example, the resulting alloys' hardness values are an interplay of a number of intrinsic and extrinsic hardening effects/ factors, e.g. atomic size, valence electron density, grain size, phase volume fraction, phase distribution, etc [7]. Knowledge of the microstructure-property relationships is thus very important in order to obtain materials well suited for specific application.

In the present study, equilibrated alloys are used to experimentally study the effects of phase volume fraction on the measured microhardness of Fe-W-B type alloys.

#### MATERIALS AND METHODS

The alloys investigated in this study were produced from high purity powders (Fe - 99.9 %, W - 99.9, B - 99.9 %). The powders were pressed into cylindric pallets, arc-melted and subsequently annealed at temperature of 1323 K for 2000 h. Following annealing the alloys were quenched in water. The chemical composition of the investigated alloys is given in Table 1.

The annealed alloys were metallographically prepared i.e. grinded and polished flat for the purpose of analysis. Quantitative chemical analysis was done using JEOL JSM-7000F Scanning Electron Microscope.

The hardness of the alloys was determined using WILSON-WOLPERT Tukon 1102 micro-hardness tester in conjunction with optical microscope. Under 3 different preselected test forces/indentation loads (0.4903 N, 0.9807 N, 1.961 N), 10 indentations were performed using Vickers method. The full test force was applied for 10 to 15 seconds during the indentation tests.

Phase quantification was done using open source scientific image processing program ImageJ/Fiji [8]. The volume fraction is derived from the measured area fraction, based on the assumption that in homogenous and isotropic materials, the area fraction can be considered as equivalent to the volume fraction.

Alloy	Chemical composition [at %]						
	В	Fe	W				
1	42.79	48.32	8.89				
2	43.94	49.86	6.21				
3	47.14	44.29	8.61				

Tab. 1 Alloys Composition

## **RESULTS AND DISCUSSION**

The experimental techniques used in this study, supported by previous findings, see [9-12], identify threephase microstructure in these alloys consisting of two iron borides FeB and Fe<sub>2</sub>B and one ternary boride  $W_2$ FeB<sub>2</sub>. More precisely, EDX - analysis of the alloys' chemical composition and the chemical composition of individual phases, in combination with previous studies of Fe-W-B phase diagram suggest the existence of the above-mentioned phases. The microstructure of alloys in given in Figure 1.



*Fig. 1 Microstructure of the investigated* Fe - W - B *alloys after annealing at 1323K for 2000 h: (a) Alloy 1(b) Alloy 2 (c) Alloy 3* 

All of the alloys are characterized with homogeneous microstructure consisting of three phases, where, FeB phase is coloured dark gray, and  $Fe_2B$  is the medium gray-coloured region and the ternary  $W_2FeB_2$  boride is the light gray coloured region. Crystallographic information for the phases observed in these alloys is given in Table 2.

Phase	Pearson symbol	Proto-type	Space group	Reference
FeB	oP8	FeB	Pnma	[13]
Fe <sub>2</sub> B	<i>tI</i> 12	CuAl <sub>2</sub>	I4/mcm	[13]
$W_2FeB_2$	<i>oI</i> 10	W <sub>2</sub> CoB <sub>2</sub>	Immm	[13]

Tab. 2 Crystallographic data for the observed phases

The average volume fraction of the individual phases calculated using image analysis is given Table 3. The highest volume fraction of phases FeB and  $W_2FeB_2$  is found in alloy 3, while the highest volume fraction of Fe<sub>2</sub>B phase was determined in alloy 2. The calculated values of phase volume fraction corresponded to chemical composition alloys, see Figure 2.

#### **METALURGIA JUNIOR 2020**

Allow	Phase volume fraction [vol %]							
Апоу	FeB	Fe <sub>2</sub> B	W <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>					
1	43.6	19.5	27.9					
2	46.2	29.9	23.9					
3	47.5	17.4	35.1					

Tab.3 Volume fraction of individual phases



Fig.2 FeB-Fe2B-W2FeB2 equilibrium phase region with investigated alloys

In Figure 3, segmented micrograph of alloy 2 is shown. The different coloured segments represent the different phases as follows: the red coloured region represents phase  $W_2FeB_2$ , the green region represent phase Fe<sub>2</sub>B and FeB phase region is coloured violet.



Fig. 3 Segmented image from alloy 2: green region - Fe2B, red region - W2FeB2, violet region - FeB

The average hardness values determined using three different test forces are presented in Table 4. The lowest hardness was measured in alloy 2 under the highest applied force of 1.961 N and is  $1870 \pm 69.12$  HV<sub>0.2</sub>. The highest measured hardness is determined in alloy 3 under the lowest indentation load used i.e. 0.4903 N and is  $2087 \pm 251.44$  HV<sub>0.05</sub>.

Load	Alloy 1	Alloy 2	Alloy 3
HV <sub>0.05</sub>	$2006 \pm 177.21$	$2086 \pm 281.83$	$2087 \pm 251.44$
HV <sub>0.1</sub>	$2027 \pm 273.29$	$1925 \pm 153.57$	$2078 \pm 159.71$
HV <sub>0.2</sub>	$1951 \pm 180.46$	$1870 \pm 69.12$	$1875 \pm 138.90$

Tab.4 Alloys' microhardness measured under different test forces

The hardness as a function of test force for the investigated alloys in given is Figure 4. Decrease in hardness is observed with increase in test force in alloy 2 and 3. In alloy 1, slight increase in hardness is observed as the test force increase from 0.4903 N to 0.9807 N, followed by hardness decrease when going from 0.9807 N to 1.961 N indentation load. It is noteworthy that for all the investigated alloys in this study the measured hardness values decrease when the test force increases from 0.9807 N to 1.961 N.



Fig. 4 Alloys' hardness as a function of test force of 0.4903 N, 0.9807 N and 1.961 N

In Figure 5 a)-c) the relationship between phase fraction and hardness measured under test force of 0.4903 N, 0.9807 N, 1.961 N is graphically depicted. Analysis of phase fraction and hardness relationship under the different test forces applied in this study, does not reveal any strong correlation. However, continually during testing of these alloys at different indentation loads, the lowest measured hardness is determined at peak volume percent of Fe<sub>2</sub>B phase, whilst at the maximum fraction of W<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> phase the highest hardness is measured, see Figure 5 a) – c).

Overall, in this study we observe test force/indentation load dependence of the Vickers microhardness. Clearly, the experimental results confirm the existence of the so called indentation size effect (ISE) for alloy 2 and 3, i.e. the hardness decreases as the indentation load increases. For alloy 1, the measured hardness values show that hardness decreases when the indentation load is increased from 0.9807 N to 1.961 N. The phenomenon of decreasing hardness as the indentation load increases is referred to as "normal" ISE. The literature identifies that the ISE origin and level are due to sample preparation, specifics characteristics of the indentation test device and test method, but also had been related to intrinsic materials properties [14]. The determined deviation in the measured hardness reveals that there exists a lower discrepancy at higher indentation loads (particularly at indentation loads higher than 0.9807 N). For all materials, the measured hardness variations are more pronounced at lower indentation loads, and in general can be influenced by number of factors such as surface preparation, mechanical vibrations, operator, etc. Many examples of ISE occurrence in brittle materials and more specifically borides have been reported in the literature, see for example Lentz et al. [3], Campos-Silva et al. [15], Rodríguez-Castro et al [16], etc. However, the exact cause of the ISE phenomenon has not been determined, and as mentioned previously have been contributed to variety of reasons. Although not directly comparable, the hardness values determined in this study are in line with values reported for similar materials, e.g. 2095± 254 HV<sub>0.1</sub> for 50 % Fe-10 % W-40 % B Alloy [1],  $2095 \pm 215$  HV<sub>0.01</sub> for Fe-W-B Base Hard-Faced Steel [4]. The iron borides FeB and Fe<sub>2</sub>B have been of interest in numerous studies, and the measured maximum hardness values are generally reported to be up to 2200 HV for the FeB phase and 2000 HV for the Fe<sub>2</sub>B phase [17]. Contrary to this, information on the mechanical properties of W<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> phase are quite limited. The W<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> phase have been part of quantum-chemical study where hardness of 18 GPa (1835 HV) have been reported [18]. Knowledge of the hardness of individual phases and their fraction in the alloy can be a good indicator of the overall alloy hardness. Since the phase fraction of FeB changes in a very narrow interval between 43.6 – 47.5 vol %, any particular effect of the FeB phase cannot be detected even if exists.



Fig. 5 Hardness as a function of phase fraction at indentation load of (a) 0.4903 N (b) 0.9807 N (c) 1.961 N (alloy 1 - green, alloy 2 - red, alloy 3 - blue)

Close inspection of the hardness v.s. phase fraction plots at different indentation loads do not show adherence to any particular trend. Nonetheless, the lower measured hardness values in alloy 2 for all indentation loads used in this study, can be indicative of alloy's hardness decrease with increase in Fe<sub>2</sub>B phase fraction. Similarly, the higher measured hardness values for alloy 3 can indicate that an increase in the phase fraction of the  $W_2FeB_2$  phase can lead to possible increase of the alloy's hardness. Principally, from the phase fraction profiles determined in this study and the experimentally determined hardness, strong dependence of phase fraction and hardness cannot be inferred for these alloys.

#### SUMMARY

In this study, the influence of phase volume fraction and indentation load on the alloys' hardness was assessed on Fe-W-B equilibrated alloys in FeB +  $Fe_2B + W_2FeB_2$  phase region. The results of this study can be outlined as follows:

- The equilibrium volume fraction of the phases in the individual alloys was determined by image analysis. The results show that the highest volume fraction of phases FeB and W<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> is found in alloy 3, and the highest volume fraction of Fe<sub>2</sub>B phase in alloy 2. The determined volume fractions of individual phases corresponds to alloys' composition.
- For these alloys we observe the load dependence of the Vickers microhardness i.e. the hardness measurement using increasing indentation loads, confirm the existence of the so called "normal" indentation size effect (ISE).
- The hardness versus phase fraction plots for the investigated alloys do not show adherence to any trend in particular. The hardness determined for alloy 2 and 3 in general, can indicate that the increase

in phase fraction of the  $Fe_2B$  phase decreases the alloy hardness, and that the increase in the phase fraction of the  $W_2FeB_2$  alloy can increase alloy hardness.

Form the results determined in this study strong dependence of phase fraction and hardness cannot be inferred for these alloys.

#### ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by Slovak Grant Agency VEGA under the project No. 2/0073/18.

#### REFERENCES

- [1] Abakay E. et al. Wear Properties of TIG Surface Alloyed Steel with 50%Fe-10%W-40%B Alloy. Acta Physica Polonica A, 2015, Vol. 127, No. 4, p. 957-960
- [2] Kulka M, et al. Nanomechanical characterization and fracture toughness of FeB and Fe<sub>2</sub>B iron borides produced by gas boriding of Armco iron. Surface and Coatings Technology, 2017, Vol.325, p.515-532
- [3] Lentz J. et al. Hardness and Modulus of Fe<sub>2</sub>B, Fe<sub>3</sub>(C,B), and Fe<sub>23</sub>(C,B)<sub>6</sub> Borides and Carboborides in the Fe-C-B System. Materials Characterization, 2018, Vol. 135, p. 192-202
- [4] Abakay E. et al. Microstructural Examinations of Fe-W-B Base Hard-Faced Steel. Springer Proceedings in Physics, 2014, Vol. 154, p. 143-149
- [5] Mohammadi R. et al. Tungsten Tetraboride, an Inexpensive Superhard Material. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2011, Vol. 108, No. 27, p. 10958-10962
- [6] Medvedovski E. et al. Thermal Diffusion Coatings for Wear-Resistant Components for Oil and Gas Industry. Ceramic Transactions Series, 2014, Vol. 243, p. 13-29
- [7] Akopov G. et al. Perspective: Superhard Metal Borides: A Look Forward. APL Materials, 2018, Vol. 6, p. 070901
- [8] Schindelin J. et al. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. Nature methods, 2012, Vol. 9, No. 7, p. 676-682
- [9] Haschke H. et al. Untersuchungen in den Dreistoffen: {Mo, W}-{Fe, Co, Ni}-B. Monatshefte für Chemie und Verwandte Teile Anderer Wissenschaften, 1966, Vol. 97, p. 1459-1468
- [10] Leithe-Jasper A. et al. Reinvestigation of Isothermal Sections in M(M=Mo, W)-Fe-B Ternary Systems at 1323 K. Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, 2000, Vol. 64, No.2, p. 154 -162
- [11] OuYang X. et al. Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the B-Fe-W Ternary System. Calphad, 2018, Vol. 63, p. 212-219
- [12] Kirkovska I. et al. Experimental investigation of phase equilibria in Fe-W-B alloys. Metalurgia Junior 2019: Book of contributions, 11. 12. 06. 2019, Herl'any. ISBN: 978-80-553-3315-1
- [13] Villars P. Pearson's Handbook: Desk Edition:Crystallographic Data for Intermetallic Phases. ASM International 1997. 2nd ed. ISBN: 9780871706034
- [14] Petrík J. On the Load Dependence of Micro-Hardness Measurements: Analysis of Data by Different Models and Evaluation of Measurement Errors. Archives Of Metallurgy And Materials, 2016, Vol. 61, p. 1819-1824
- [15] Campos-Silva I. et al. Indentation size effect on the Fe<sub>2</sub>B/substrate interface. Surface and Coatings Technology, 2011, Vol. 206, p.1816-1823.
- [16] Rodríguez-Castro G. et al. Mechanical properties of FeB and Fe<sub>2</sub>B layers estimated by Berkovich nanoindentation on tool borided steel. Surface and Coatings Technology, 2013, Vol.215, p. 291-299
- [17] Krukovich M.G. et al. The Components and Phases of Systems 'Boron-Iron' and 'Boron-Carbon-Iron'. In: Plasticity of Boronized Layers. Springer Series in Materials Science, 2016, Vol. 237, p. 13-21
- [18] Touzani R. S. Quantenchemische Untersuchung der Elastischen und Magnetischen Eigenschaften Einiger Übergangsmetallboride. Ph.D. RWTH Aachen University, 2016.

## MOŽNOSTI SPRACOVANIA TROSIEK Z VÝROBY MEDI

KLEIN DUŠAN, ORÁČ DUŠAN Ústav recyklačných technológií , Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, TUKE

#### ABSTRAKT

Cieľom príspevku je popísať súčasný stav možností spracovania trosiek z pyrometalurgickej výroby medi. Tieto trosky sú zdrojom úžitkových kovov napr. meď, zinok a olovo, pričom ich obsah je mnohonásobne vyšší ako v primárnych surovinách. Hydrometalurgickým spracovaním t. j. lúhovaním v kyselinách, napr. v kyseline sírovej alebo kyseline chlorovodíkovej, je možné z týchto odpadov získať 80 až 100 % cieľových úžitkových kovov. Následnými extrakčnými metódami ako je cementácia, elektrolýza a pod. za určitých podmienok je možne z roztokov získať finálne predajné produkty.

## ÚVOD

Odpady z výroby medi sú možnými druhotnými surovinami, ktoré v sebe ukrývajú ekonomický potenciál. V súčasnosti je využívanie medi v priemysle veľmi rozšírené a spomedzi kovov sú využívanejšie už len hliník a oceľ. Vo svete existuje niekoľko spôsobov výroby medi, pričom podľa technológie ich možno rozdeliť na pyrometalurgický, hydrometalurgický a kombinovaný. Pri pyrometalurgickej výrobe vznikajú dva základne typy tuhých odpadov a to sú trosky a úlety. Kým trosky sa v roztavenej forme zhromažďujú na hladine roztaveného kovu, úlety sú v prachovej forme zachytávané na filtroch. Oba tieto typy odpadov obsahujú okrem medi aj zinok, olovo, železo a v menšom množstve aj ďalšie úžitkové kovy. Úlety z výroby medi sú v Katalógu odpadov zatriedené ako nebezpečný odpad pod číslom 10 06 03 tzv. prach z dymových plynov. Trosky z výroby medi sú klasifikované ako ostatný odpad po číslom 10 06 01 – trosky z prvého a druhého tavenia. Obsah medi v troskách môže byť až do 50 %, čo je mnohonásobne viac ako v primárnych surovinách (do 1 %), vďaka čomu sú ideálne na spracovanie a získavanie medi, ale aj ďalších kovov [1, 2].

#### Výroba medi a jej environmentálny vplyv

V súčasnosti najrozšírenejším spôsobom výroby medi je pyrometalurgický spôsob, ktorý sa využíva ako pri jeho primárnej, tak aj pri sekundárnej výrobe. Obe výroby medi, či už je to výroba z primárnych surovín alebo výroba druhotných surovín sú si technologicky podobné. Avšak líšia sa tým, že pri výrobe z druhotných surovín sa do zariadení pridáva odpad s vhodným obsahom medi. Proces prebieha v štyroch zariadeniach: šachtová pec, konvertor, anódová pec a elektrolyzér. Finálnym produktom celého procesu je meď s čistotou 99,99 % [3].

Výroba medi z druhotných surovín je environmentálne prijateľnejšia a to nie len z dôvodu šetrenia primárnych zdrojov ale aj z iných významných dôvodov ako sú: nižšia spotreba elektrickej energie a nižšia produkcia emisii znečisťujúcich látok. Hlavnými znečisťujúcimi operáciami pri primárnej výrobe medi sú ťažba rudy a tavenie. Pri sekundárnej výrobe to sú operácie pyrometalurgickej a elektrolytickej rafinácie. Typickými látkami znečisťujúcimi ovzdušie pri primárnej výrobe medi sú tuhé častice, oxid siričitý, kyslé výpary a spaliny obsahujúce ťažké kovy. Možnými látkami znečisťujúcimi ovzdušie pri výrobe sekundárnej medi sú perzistentné organické znečisťujúce látky. Ich vypúšťaniu do ovzdušia je možné zamedziť dostatočne vysokou teplotou a efektívnou filtračnou sústavou. Pri oboch spôsoboch výroby medi sú hlavnými kvapalnými odpadmi použité kyseliny a odpadové vody s obsahom ťažkých kovov. Pri výrobe medi z primárnych surovín vznikajú odpady ako sú: hlušina z ťažby, troska z tavenia, dym a úlety. Pri výrobe medi zo sekundárnych surovín to sú troska a úlety obe obsahujúce ťažké kovy [4].

#### Chemické a mineralogické zloženie trosiek

Zloženie trosiek sa môže líšiť vzhľadom na krok, v ktorom vznikli, ale aj vzhľadom na použitú technológiu. Medzi kovy, ktoré sa nachádzajú v troskách je možné zaradiť meď, železo, olovo, zinok a menšom množstve tiež napr. hliník, cín alebo horčík. Kým pri medi a železe môže ich obsah v troske dosahovať

niekoľko desiatok percent, pri ostatných kovov sa ich obsah pohybuje zväčša v rozpätí jedného až troch percent. Konkrétne kovy, a ich obsahy, sú uvedené v Tab. 1.

Najčastejšie sa kovy v troskách vyskytujú vo forme oxidov. V menšej miere to môžu byť tiež hydroxidy a sulfidy. Mineralogické zloženie trosiek je uvedené v Tab. 2.

Autor	Odpad	Obsah prvku [%]									
		Cu	Zn	Pb	Fe	Al	Sn	Ca	Na	Κ	Mg
Z. Yang a kol. (2010)	troska										
[5]	z koncentračného	1,35	1,7	1,16	28,4	3,2	0,1	5,1	0,3	0,8	2,2
	tavenia medi										
M. K. Khalid a kol.	medená	50	0.6	0.6	20	0.2	N/	0.1	N7	N/	22
(2019) [6]	konvertorová troska	50	0,0	0,0	20	0,5	λ	0,1	X	X	2,3
K. Gargul a kol.	trosky z tavenia vo	12	1.2	2	v	26	N/	11 1	0.5	1	2
(2017) [7, 8]	vznose	12	1,2	3	Х	2,0	Х	11,1	0,5	1	З
M. Dimitrijević	modoná trocka	0.07	v	v	20.1	v	v	13	v	v	1
a kol. (2017) [9]	incuciia u Oska	0,97	Х	Х	39,1	λ	λ	4,3	Х	Х	1

Tab. 1 Chemické zloženie trosiek z primárnej výroby medi

Tab. 2 Mineralogické zloženie trosiek z primárnej výroby medi

Autor	Odpad	Mineralogické zloženie
Z. Yang a kol. (2010) [5]	troska z koncentračného tavenia medi	PbSO <sub>4</sub> , PbFe <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>12</sub> , NaFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> , CaSO <sub>4</sub> $\cdot$ 2H <sub>2</sub> O
M. K. Khalid a kol. (2019) [6]	medená konvertorová troska	Cu <sub>2</sub> O, CuFeO <sub>2</sub> , Cu, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
K. Gargul a kol. (2017) [7, 8]	trosky z tavenia vo vznose	Cu <sub>2</sub> O, CuFeO <sub>2</sub> , PbO, MgO, Ca <sub>2</sub> ZnSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
M. Dimitrijević a kol. (2017) [9]	medená troska	Cu <sub>2</sub> O, CuSO <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> , CaO, MgO
G. Shi a kol. (2020) [10]	medená troska	FeO, MgO, CaO, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuS

## Laboratórny výskum

Trosky z výroby medi sú síce klasifikované ako ostatný odpad, no pre ich zloženie s vysokým obsahom záujmových kovov sú vhodným predmetom laboratórneho výskumu s cieľom získať dané kovy. Nižšie je uvedený súčasný stav v oblasti výskumu spracovania trosiek z výroby medi.

Autori Z. Yang a kol. [5] spracovávali trosku z koncentračného tavenia medi s cieľom získať kovy ako meď, zinok a kobalt. Obsah medi v troske bol 1,35 %, obsah zinku bo 1,7 % a obsah kobaltu bol 4,09 %. Pred experimentom bola troska pomletá na veľkosť 80  $\mu$ m. Pri všetkých experimentoch sa použila navážka vzorky 20 g a experimenty sa uskutočnili v 500 ml reaktoroch. Stechiometricky vypočítané množstvo kyseliny sírovej bolo 15,2 g na 20 g trosky. Experimenty ale ukázali, že je vhodné použiť nadstechiometrické množstvo kyseliny a to 17,6 g. Overil sa aj v vplyv teploty od 65 °C do 100 °C, kde sa ako optimálna vybrala teplota 95 °C. Ako oxidačné činidlo sa použil chlorečnan sodný, ktorého prídavkom do 2,5 g na 20 g trosky sa zvyšovala výťažnosť záujmových kovov. Doba lúhovania ovplyvňovala výťažnosť v prvých troch hodinách, ďalej sa už výťažnosť nemenila. Počas procesu sa do roztoku postupne pridalo 4,3 g Ca(OH)<sub>2</sub> aby sa udržalo pH = 2 a zabránilo sa lúhovaniu železa a kremíka. Týmto spôsobom sa podarilo z trosky získať 97 % Zn, 89 % Cu a 98 % Co.

M. K. Khalid a kol. [6] skúmali hydrometalurgické možnosti spracovania medenej konvertorovej trosky s cieľom získať meď. Meď bola prítomna ako Cu<sub>2</sub>O, CuFeO<sub>2</sub>, ale aj ako kovová meď, pričom tvorila asi 50 % trosky. Pred experimentami bola troska pomletá a priemerná veľkosť častíc bola 118 µm. Ako lúhovacie činidlo bola použitá kyselina sírová, pričom sa menila jej koncentrácia (0,1, 0,2, 0,4, 0,8, 1, 2, 3M) a teplota (25, 40, 50, 60 °C). Nemennými parametrami boli doba lúhovania (2 hod), objem lúhovacieho činidla (1 l), množstvo navážky (100 g) a prietok oxidačného činidla – kyslíka (2000 ml.min<sup>-1</sup>). Experimentmi sa ako optimálne podmienky určili: koncentrácia kyseliny 2M, teplota 40 °C. Zvyšovanie týchto hodnôt nebolo potrebné, nakoľko už pri týchto podmienkach sa dosiahla výťažnosť 100 %.

Autori K. Gargul a kol. [7] sa zaoberali spracovaním blistra – trosky z tavenia vo vznose. Cieľom tohto spracovania bolo maximalizovať výťažnosť olova do roztoku. Obsah olova v troske bol približne 1,5 % a olovo bolo vo forme oxidu olovnatého. Troska obsahovala tiež 11 % medi vo forme Cu<sub>2</sub>O a CuFeO<sub>2</sub>. Ako lúhovacie činidlo sa použila kyselina octová a to samostatne, alebo s prídavkom močoviny. Pri použití samotnej kyseliny octovej sa skúmala doba lúhovania (30, 60, 90 minút), koncentrácia kyseliny (1, 2, 3, 5M), teplota lúhovania (50, 70, 90 °C) a pomer K:P (5, 10, 20). Za optimálne podmienky boli určené: teplota 20 °C, doba lúhovania 30 minút, koncentrácia kyseliny 5M a pomer K:P 20. Pri týchto podmienkach sa do roztoku získalo 61,08 % Pb a 29,9 % Cu. Experimenty s prídavkom 150 g.l<sup>-1</sup> močoviny sledovali vplyv teploty (50, 70, 90 °C) pri koncentrácii kyseliny octovej 5M, pomeru K:P = 20, dobe lúhovania 30 minút. Najvyššia výťažnosť olova, 64,02 %, sa dosiahla pri teplote 70 °C. Overila sa aj možnosť zvýšenia množstva močoviny na 250, resp. 350 g.l<sup>-1</sup>. V oboch prípadoch však výťažnosť olova klesla.

Gargul K. a kol. [8] vyvinuli aj iný spôsob spracovania trosky z tavenia vo vznose s cieľom minimalizovať prechod medi do roztoku. Troska použitá na experimenty obsahovala 3,05 % Pb a 12,44 % Cu. Prvým sledovaným faktorom bola teplota, kedy sa z pomedzi teplôt 25, 50 a 70 °C vybrala ako optimálna teplota 70 °C. Druhým sledovaným faktorom bola koncentrácia kyseliny citrónovej, ktorá bolo použitá ako lúhovacie činidlo. Optimálna koncentrácia bola stanovená na 1M. Vplyv doby lúhovania v rozmedzí od 15 do 45 minút ukázal, že s rastúcou dobou lúhovania výťažnosť olova klesá a výťažnosť medi naopak stúpa. Ako optimálna doba lúhovania preto bola stanovená na 30 minút. Posledným sledovaným faktorom bol pomer K:P v hodnotách 5 a 10, pričom pri teplote 70 °C sa ako vhodnejšia ukázala hodnota 10. Po optimalizácii parametrov sa dosiahla výťažnosť olova 85 %, a výťažnosť medi 25 %, čo bola vyhovujúca hodnota vzhľadom na snahu minimalizovať prechod medi do roztoku.

M. Dimitrijević a kol. [9] overili možnosti lúhovania medi z medenej trosky v chloridovom médiu. Troska obsahovala 0,97 % Cu a 39,09 % Fe. Pred experimentmi sa troska pomlela a na lúhovanie sa použilo 5 g trosky s veľkosťou zrna do 75  $\mu$ m. Ako lúhovacie činidlo sa použila kyselina chlorovodíková s koncentráciou 0,5, 1, 1,5 a 2M. Na zvýšenie výťažnosti medi sa do roztoku pridalo oxidačné činidlo – peroxid vodíka. Vplyv oxidačného činidla sa overil na koncentrácii 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 a 3M. Maximálna výťažnosť medi, 73 %, sa dosiahla pri použití 1M HCl v kombinácii s 3M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pri teplote okolia a pri dobe lúhovania 120 minút. Pri týchto podmienkach prešlo do roztoku aj 55 % Fe. Je možné predpokladať, že s predĺžením doby lúhovania by sa zvýšila výťažnosť medi a k úplnému rozpusteniu medi by došlo po 4 hodinách s priebežným pridávaním oxidačného činidla.

G. Shi a kol. [10] použili na získavanie medi z medenej trosky metódu tlakového oxidačného lúhovania. Lúhovanie prebiehalo titánovom autokláve s objemom 2 l. Ako lúhovacie činidlo bola použitá kyselina sírová. Obsah medi v troske bol 0,64 %. Overil sa vplyv otáčok miešania (400, 500, 600 a 700 ot.min<sup>-1</sup>), teploty (140, 155, 170, 185 a 200 °C), koncentrácie kyseliny (0,1, 0,2, 0,3, 0,4 a 0,5 mol.l<sup>-1</sup>), veľkosti častíc (- 0,45, - 0,75 + 0,45, - 150 + 0,75, - 230 + 150  $\mu$ m) a parciálneho tlaku kyslíka (400, 500, 600 a 700 kPa). Dĺžka experimentov bola vo všetkých prípadoch 60 minút. Ako optimálne podmienky boli stanovené: miešanie rýchlosťou 600 ot.min<sup>-1</sup> (zvýšením otáčok na 700 už nedošlo k zvýšeniu výťažnosti medi), teplota 200 °C (pri tejto teplote sa zároveň znížilo množstvo železa prechádzajúceho do roztoku), koncentrácia kyseliny 0,4 mol.l<sup>-1</sup> (zvýšením koncentrácie na 0,5 mol.l<sup>-1</sup> nedošlo k ďalšiemu zvýšeniu výťažnosti medi),

veľkosť častíc od 45 do 75 µm a parciálny tlak kyslíka 600 kPa (zvýšením tlaku na 700 kPa sa výťažnosť medi nezvýšila). Pri týchto podmienkach lúhovania zostalo v tuhom zvyšku len 0,031 % medi.

Ahmed a kol. [11] skúmali možnosti získania zinku a medi z mosadznej trosky pomocou kyseliny sírovej. V prvom kroku skúmali vplyv miešania na lúhovanie. Experiment prebiehal 10 minút pri teplote 35 °C. Ako lúhovacie činidlo sa použila 30 %-ná kyselina sírová. Skúmal sa rozsah otáčok od 50 ot.min<sup>-1</sup> do 400 ot.min<sup>-1</sup>. Pri 50 ot.min<sup>-1</sup> bola výťažnosť zinku 60 %, pri otáčkach 150 až 400 ot.min<sup>-1</sup> výťažnosť zinku stúpla na 93 %. Vplyv doby lúhovania sa skúmal pri 150 ot.min<sup>-1</sup> a teplote 35 °C. Výťažnosť zinku sa zvyšovala do 10-tej minúty, následne s časom výťažnosť klesala. Výťažnosť medi stúpala do 30-tej minúty kedy dosiahla 95 %. Následne jemne klesla. Vplyv koncentrácie kyseliny sírovej sa skúmal v rozsahu 10 – 50 %. Výťažnosť zinku rástla so zvyšovaním koncentrácie kyseliny do 30 %. S ďalším zvýšením koncentrácie sa výťažnosť znížila, čo bolo zapríčinené vylúhovaním medi a následným poklesom koncentrácie kyseliny. Vplyv pomeru K:P sa overil v rozmedzí od 3:1 do 8:1. Maximálna výťažnosť sa dosiahla pri pomere K:P = 5:1. V rozsahu od 10 °C do 70 °C sa overil vplyv teploty. Pri zinku so stúpajúcou teplotou stúpala výťažnosť po hranicu 70 °C, pri medi to bolo po hranicu 35 °C. Pri teplote nad 70 °C výťažnosť zinku výrazne klesá z dôvodu možnej polymerizácie a hydrolýzy.

Na základe literárneho prehľadu možno konštatovať, že hydorometalurgickým spracovaním trosiek je možné získať kovy do roztoku. Lúhovaním v kyselinách možno získať Cu, Zn, Co a Pb. Vo väčšine prípadov sa však jedná o neselektívne lúhovanie a je potrebné ďalšie spracovanie roztoku za účelom získania finálneho produktu.

## ZÁVER

Odpady vznikajúce pri výrobe medi, úlety a trosky sú významným zdrojom druhotných surovín a to ich robí zaujímavým objektom vedeckého výskumu. Pri snahe spracovať trosky a získať z nich úžitkové kovy ako je meď, zinok alebo olovo sa ako perspektívny javí hydrometalurgický spôsob spracovania. Zinok je možné získavať kyselinou sírovou. Na získavanie medi je vhodná ako kyselina sírová, tak aj kyselina chlorovodíková. Olovo je možné získavať kyselinou octovou a citrónovou. Pri kyseline citrónovej sa jedná o selektívne získavanie kedy to roztoku prechádza len malé množstvo medi. Spomínané kovy sa v úletoch vyskytujú prevažne v oxidickej forme, v menšej miere aj vo forme hydroxidov a síranov.

Z literárneho prehľadu vyplýva, že po optimalizovaní podmienok ako koncentrácia lúhovacieho činidla, teplota a doba lúhovanie je možne získať do roztoku 80 až 100 % požadovaného kovu. Z dôvodu neselektívneho lúhovania je pre získanie finálneho produktu potrebné ďalšie spracovanie roztoku.

## POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0556/20 a za jeho finančnej podpory. Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-14-0591.

## LITERATÚRA

- [1] Štofko M., Štofková M. Neželezné kovy. Prvé. Košice: Emilena, 2000, 304s, ISBN: 80-7008-527-0 (1)
- [2] Vyhláška č. 365/2015 Zb. Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky z 13. novembra 2015, ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov (3)
- [3] Trpčevská J., Laubertová M. Kovový odpad a jeho spracovanie. Prvé. Košice: Technická univerzita v Košiciach, 2015, 130s, ISBN: 978-80-553-2365-7 (4)
- [4] Jingjing Ch. et. al. Environmental benefits of secondary copper from primary copper based on life cycle assessment in China, Resources, Conservation & Recycling, 2019, Vol. 146, p. 35–44 (5)
- [5] Yang Z. et. al. Selective leaching of base metals from copper smelter slag, Hydrometallurgy, 2010, Vol. 103, p. 25–29 (29)
- [6] Khalid M. K. et. al. Sulfuric acid leaching for capturing value from copper rich converter slag, Journal of Cleaner Production, 2019, Vol. 215, p. 1005 1013 (30)

- [7] Gargul K. et. al. Hydrometallurgical recovery of lead from direct-to-blister copper flash smelting slag, Archives of civil and mechanical engineering, 2017, Vol. 17, p. 905 911 (31)
- [8] Gargul K. et. al. Leaching of lead and copper from flash smelting slag by citric acid, Archives of civil and mechanical engineering, 2019, Vol. 19, p. 648 656 (32)
- [9] Dimitrijević M. et. al. Dissolution of copper from smelting slag by leaching in chloride media, Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, 2017, Vol. 53, p. 407 412 (33)
- [10] Shi G. et. al. Kinetics of copper extraction from copper smelting slag by pressure oxidative leaching with sulfuric acid, Separation and Purification Technology, 2020, Vol. 241, (xx)
- [11] Ahmed I.M Leaching and recovery of zinc and copper from brass slag by sulfuric acid, Journal of Saudi Chemical Society, 2016, Vol. 20, p. 280 285 (35)

## KINETICKÉ ŠTÚDIUM LÚHOVANIA TROSKY PO SPRACOVANÍ AKUMULÁTOROV

#### *KLIMKO JAKUB, ORÁČ DUŠAN* Ústav recyklačných technológií, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, TUKE

#### ABSTRAKT

Cieľom príspevku je analyzovať trosky vznikajúce v procese pyrometalurgického spracovania lítiových akumulátorov a navrhnúť metódu hydrometalurgického spracovania zameranú na materiálové zhodnotenie lítia. Po analyzovaní chemického a fázového zloženia trosky sa vykonalo štúdium lúhovania trosky v kyseline sírovej. Sledovaný bol vplyv koncentrácie a teploty kyseliny na výslednú účinnosť lúhovania lítia, hliníka a kremíka v čase. Lúhovaním trosky v 0,5M a 1M sa ukázalo, že 100% výťažnosť lítia je možné dosiahnuť pri všetkých sledovaných teplotách lúhovania (20 až 80°C), pričom sa so znižujúcou teplotou zvyšuje potrebná doba lúhovania trosky. Ako optimálne sa javí byť lúhovanie pri 20°C v 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> po dobu 30 minút. Okrem lítia sa do roztoku vylúhovalo aj 92%% prítomného hliníka. Účinnosť lúhovania kremíka nestúpla nad 55%. Zvyšných 45% kremíka sa nachádza vo fáze SiO<sub>2(am)</sub>, ktorá sa v kyseline sírovej nelúhuje. Po uskutočnení experimentov sa výsledky spracovali za účelom určenia mechanizmu lúhovania a stanovenia zdanlivej aktivačnej energie lúhovania lítia. Z výpočtov vyplýva, že troska sa lúhuje podľa kinetického modelu trojrozmernej difúzie (Jander, Kroger, Ziegler) a zdanlivá aktivačná energia procesu je 22,48kJ/mol pri použití 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 23,86kJ/mol pri použití 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, z čoho vyplýva, že najpomalším krokom reakcie lúhovania je difúzia.

#### ÚVOD

Najpoužívanejším nabíjateľným zdrojom elektrickej energie v prenosných zariadeniach súčasnosti sú lítiové akumulátory. Používajú sa v smartfónoch, notebookoch, prenosných pracovných nástrojoch, hračkách a v súčasnosti aj v elektrických dopravných prostriedkoch ako sú elektrické vozidlá, e-bicykle, e-kolobežky a podobne [1]. Ich použitie sa v posledných rokoch zvýšilo natoľko, že ich výroba sa postupne presúva z krajín Ázie na územie EÚ, čím sa výrazne zvyšuje dopyt po materiáloch potrebných pre ich výrobu [2].

V lítiových akumulátoroch sa nachádza medená anóda s vrstvou vločkovitého grafitu, hliníková katóda s vrstvou aktívnej hmoty pozostávajúcej zo zmesi oxidov lítia, kobaltu, niklu, mangánu a iných, pričom zloženie sa môže meniť. Medzi elektródami sa nachádza PVC separátor a elektrolyt tvorený fluoridmi lítia. Konštrukcia je uložená v kovovom alebo plastovom obale v závislosti od typu akumulátora [3].

Keďže sa v členských štátoch EÚ nenachádzajú potrebné náleziska nerastných surovín pokrývajúcich spotrebu pre výrobu akumulátorov, krajiny sú odkázané na dovoz z územia mimo EÚ. V prípade niektorých materiálov prítomných v akumulátoroch to predstavuje vysoké riziko ich nedostatku. Zníženie tohto rizika je možné dosiahnuť zvýšením miery zhodnocovania použitých lítiových akumulátorov – teda ich recykláciou [4]. Recyklačné technológie je možné rozdeliť na pyrometalurgické, ktoré v súčasnosti prevládajú vzhľadom na kapacitu zariadení, a hydrometalurgické, ktorých výhodami sú vyššia selektivita procesov a možnosť zhodnocovania väčšieho množstva prítomných materiálov[5].

Pyrometalurgickým spracovaním lítiových akumulátorov je možné získať zliatinu kobaltu, medi niklu a železa a trosku obsahujúce lítium a hliník, ktorá sa ďalej nezhodnocuje. Táto práca je zameraná na analýzu vznikajúcich trosiek a identifikáciu možnosti ich potencionálneho zhodnocovania tak, aby aj po pyrometalurgickom pracovaní bolo možné zhodnotiť väčšie množstvo materiálov.

#### PODMIENKY EXPERIMENTU

#### Analytické metódy

Chemické zloženie vstupných vzoriek, medziproduktov a produktov bolo určené metódou AAS na zariadení Varian Spectrometer AA20+. Fázové RTG difrakčné analýzy sa vykonali na difraktometri Panalytical X-Pert Pro. Optické pozorovania vzoriek boli vykonané na mikroskope Dino-Lite MZK 1701.

#### Vstupný materiál

Trosky použité v experimentoch vznikli pyrometalurgickým spracovaním peliet z mechanického spracovania lítiových akumulátorov. Chemické zloženie peliet (obr. 1) je uvedené v Tab. 1. Tavenie prebiehalo v elektrickej oblúkovej peci, do ktorej sa vsadzovali pelety, SiO<sub>2</sub> a CuO v pomere 5:1:4. Po tavení vznikla zliatina kovov, v ktorej sa koncentroval Co, Cu, Ni a Fe a troska, v ktorej sa okrem Si koncentrovalo Li a Al. Získaná troska (obr. 2) sa drvila v čeľusťovom drviči a mlela v trecom mlyne. Následne prebiehala magnetická separácia pre oddelenie kovových častí (obr. 3), ktoré sa do trosky dostali z taveniny počas tuhnutia. Chemické zloženie spracovanej trosky (obr. 4) je uvedené v Tab. 2, z ktorej vyplýva, že uvedeným spôsobom je možné znížiť obsah Co, Ni pod 0,01%, Cu pod 0,1% a Fe pod 0,2%. Uvedeným spôsobom sa získala troska s 7,88% Li, 16,4% Al a 51,1% Si. RTG záznam vzorky (obr. 5) potvrdzuje prítomnosť uvedených prvkov vo fázach LiAlSiO<sub>4</sub> a Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.



Obr. 1 Pelety použité v EOP



Obr. 2 Vzniknutá troska po tavení

	Tab. 1	Chemické	zloženie	peliet zo	spracovania	lítiových	akumulátoro
--	--------	----------	----------	-----------	-------------	-----------	-------------

Durok		Obsah [%]								
Prvok	Li	Со	Cu	Al	Fe	Si	Ca	Ni	Mn	
Pelety	2.38	16.10	4.20	3.54	7.48	0.16	0.20	2.58	0.79	



Obr. 3 Magnetická frakcia



Obr. 4 Nemagnetická frakcia

		Obsah prvkov [%]								
	Li	Со	Cu	Al	Fe	Si	Ca	Ni	Mn	
Troska	7.8	1.17	1.53	16.52	0.51	48.62	1.16	0.15	0.65	
Troska po preúprave	7.88	0	0.11	16.40	0.20	51.1	1.26	0.01	0.88	

 Tab. 2 Chemické zloženie trosky po pyrometalurgickom spracovaní peliet



Obr. 5 RTG záznam trosky po predúprave

#### Metodika lúhovania

Lúhovania trosiek sa realizovalo vo vodnom kúpeli s termostatom kontrolovanou teplotou (obr. 6), pričom sa sledoval vplyv koncentrácie  $H_2SO_4$  (0,5M a 1M), teploty (20, 40, 60, 80°C), a doby lúhovania na výťažnosť Li, Al a Si do roztoku. Doba trvania experimentov bola 30 minút a interval odoberania vzoriek bol v 2., 5., 10., 15. a 30. minúte. Účinnosti lúhovania sa vypočítali ako pomer absolútneho množstva kovu v roztoku a absolútneho množstva prvku vo vstupnej vzorke.



*Obr.* 6 Schéma aparatúry použitej na lúhovanie trosiek[5]: 1 – pohon miešadla, 2 – miešadlo, 3 – rmut, 4 – odber kvapalnej vzorky, 5 – teplomer, 6 – otvor na vsypanie vzorky, 7 – termostat, 8 – vzorka

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

## Lúhovanie trosiek v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Pozitívny vplyv zvyšovania teploty na účinnosť a rýchlosť lúhovania lítia je zobrazený na obr. 7, a hliníka na obr. 8. V prípade kremíka je možné pozorovať maximálne možné účinnosti lúhovania na úrovni od 45 do 55%, čo odpovedá lúhovaniu kremíka z prítomných fáz LiAlSiO<sub>4</sub> a Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Okrem uvedených fáz sa vo vzorke predpokladá prítomnosť nezreagovaného SiO<sub>2</sub> amorfného charakteru, ktoré nie je detekovateľné za pomoci RTG fázovej analýzy. K vylúhovaniu kremíka prítomného vo fáze

 $SiO_2$  nedochádza. Ako optimálne podmienky lúhovania sa zvolilo lúhovanie v 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> po dobu 15. minút

pri teplote 80°C, kedy sa do roztoku previedlo viac ako 95% prítomného lítia a hliníka. Pri uvedených podmienkach dosahuje účinnosť lúhovania kremíka 50%. Lúhovanie kremíka je nežiadúce a môže spôsobovať vznik gélov, ktoré znehodnocujú roztok a komplikujú získavanie lítia z roztokov.



Obr. 7 Účinnosť lúhovania lítia: a) 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a b) 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



**Obr. 8** Účinnosť lúhovania hliníka: a) 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a b) 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



**Obr. 9** Účinnosť lúhovania kremíka: a) 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a b) 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### Výpočet zdanlivej aktivačnej energie a určenie mechanizmu lúhovania

Popis mechanizmu lúhovania a výpočet zdanlivej aktivačnej energie ( $E_a$ ) lúhovania sa určil z dosiahnutých výsledkov experimentálneho štúdia lúhovania. Pre určenie zdanlivej aktivačnej energie sa použila Arrheniová rovnica [6]:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \tag{1}$$

Kde k je rýchlostná konštanta, A je frekvenčný faktor, R je univerzálna plynová konštanta. Určenie rýchlostných konštánt sa vykonalo aplikovaním jednotlivých kinetických modelov, uvedených v Tab. 3, na krivky účinnosti vylúhovania lítia v čase.

Tab.	3 Základne	kinetické r	nodelv n	oužívané i	pre linear	izáciu nel	lineárnvch	kriviek l	úhovania	[6]
I wo.	5 Daniaanie	initiation i	noncry p				incon nyon	101 1 1 1 0 10 1		

Kinetic	ké m	odely	Vy koefic	ypočítan ientu det	é hodno terminá	ty cie R <sup>2</sup>
1. Lir	leárn	a závislosť bez zmeny rýchlosti reakcie v čase	20°C	40°C	60°C	80°C
L1	Bez	nutnosti aplikovania modelu: $f(\alpha) = \alpha = \frac{\% Me}{100}$	0.80	0.59	0.45	0.37
2. Zn	ižujú	ca sa rýchlosť reakcie v čase				
	Na z	základe geometrického tvaru lúhovaných častíc				
2.1	R2	Zmenšujúca sa plocha (cylindrická symetria): $f(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}$	0.90	0.77	0.63	0.47
	R3	Zmenšujúci sa objem (guľová symetria): $f(\alpha) = 1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}}$	0.93	0.83	0.72	0.53
	Na z	základe difúzneho mechanizmu				
	D1	1-rozmerná difúzia: $f(\alpha) = \alpha^2$	0.93	0.78	0.56	0.40
2.2	D2	2-rozmerná difúzia: $f(\alpha) = (1 - \alpha) \cdot \ln(1 - \alpha) + \alpha$	0.97	0.89	0.69	0.46
	D3	3-rozmerná difúzia (Jander, Kroger, Ziegler) : $f(\alpha) = \left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{8}}\right]^2$	1.00	0.99	0.92	0.64
	D4	Ginstling-Rounstein (Ginstling-Brounhstein): $f(\alpha) = \left(1 - \frac{2\alpha}{3}\right) - \left(1 - \alpha\right)^{\frac{2}{3}}$	0.98	0.94	0.78	0.53
	Na z	základe poriadku reakcie				
2.2	F1	Chem. r. 1. poriadku: $f(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$	0.98	0.93	0.89	0.59
2.3	F2	Chem. r. 2. poriadku: $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{-1}$	0.99	0.95	0.90	0.17
	F3	Chem. r. 3. poriadku: $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{-2}$	0.86	0.80	0.73	0.11
3. Zv	yšujú	ca sa rýchlosť reakcie v čase				
PI 0.25	$f(\alpha)$	$= \alpha^{-\frac{1}{n}} (n = 0.25)$	0.98	0.95	0.73	0.45
PI 0.5	$f(\alpha)$	$= \alpha^{-\frac{1}{n}} (n = 0.5)$	0.93	0.78	0.56	0.40
PI 1	$f(\alpha)$	$= \alpha^{-\frac{1}{n}} (n=1)$	0.80	0.59	0.45	0.37
PI 2	$f(\alpha)$	$= \alpha^{-\frac{1}{n}} (n=2)$	0.62	0.47	0.40	0.36
EI	Exp	onenciálny tvar: $f(\alpha) = \ln \alpha$	0.13	0.12	0.15	0.14
4. Sig	moid	álne krivky závislosti rýchlosti lúhovania od času				
A2		Avrami-Erofeeev <sup>a</sup> nukleácia a rast (n = 2): $f(\alpha) = [-ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{2}}$	0.83	0.73	0.68	0.54
A3		Avrami-Erofeeev <sup>a</sup> nukleácia a rast (n = 3): $f(\alpha) = [-ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{2}}$	0.71	0.61	0.58	0.49
A4		Avrami-Erofeeev <sup>a</sup> nukleácia a rast (n = 4): $f(\alpha) = [-ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{4}}$	0.63	0.55	0.52	0.46
B1		Prout-Tompkins: $f(\alpha) = ln\left[\frac{R}{1-\alpha}\right]$	0.97	0.95	0.90	0.17

\*Kde: α = účinnosť lúhovania kovu/100

Po linearizácií kriviek za pomoci modelov sa vyhodnotili stupne determinácie  $R^2$ . Z vypočítaných hodnôt vyplýva, že krivky lúhovania pri 80°C nie je možné zlinearizovať žiadnym z uvedených modelov (nízke hodnoty  $R^2$ ). To je spôsobené dosiahnutím vysokej účinnosti lúhovania už v prvých minútach experimentu. Najvyššie stupne determinácie  $R^2$  (1, 0.99 a 0.92) boli dosiahnuté aplikovaním modelu *D3* (obr. 10), ktorý odpovedá mechanizmu lúhovania podľa modelu trojrozmernej difúzie (Jander, Kroger, Ziegler).

Pre zvolený model D3 sa určili hodnoty *k* a zostrojila sa závislosť prirodzeného logaritmu rýchlostnej konštanty (*ln k*) od prevrátenej hodnoty teploty ( $1/T [K^{-1}]$ ). Uvedená závislosť je zobrazená na obr. 11. Aktivačná energia sa určuje graficky zo sklonu kriviek upravenej formy Arrheniovej rovnice:

$$ln \ \frac{k_2}{k_1} = \frac{-E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$
(2)

Z výpočtov vyplýva, že zdanlivá aktivačná energia pre lúhovanie lítia z fáz LiAlSiO<sub>4</sub> resp. Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> je 22,48kJ/mol pri použití 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 23,85kJ/mol pri použití 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Rýchlosť určujúci krok lúhovania je difúzia podľa modelu trojrozmernej difúzie (Jander, Kroger, Ziegler)[5,6].



**Obr. 10** Linearizované krivky lúhovania po aplikovaní modelu D3



## ZÁVER

Spracovanie vedľajších produktov recyklácie lítiových akumulátorov, ku ktorým patria aj trosky, je dôležité vzhľadom na vysoké kapacity týchto pyrometalurgických zariadení, čo vedie k vysokej produkcií trosiek. Ďalším z dôvodov dôležitosti zhodnocovania trosiek je nízka miera recyklácie lítia, vysoký obsah lítia v troske a zvyšujúci sa dopyt po lítiu. V uvedenej práci sa skúma prvý krok hydrometalurgického spracovania, ktorým je lúhovanie. Experimenty potvrdili možnosť 100% účinnosť vylúhovania lítia a hliníka do roztoku. Kremík sa lúhuje len z fáz s obsahom lítia. Nezreagovaná časť kremíka prítomná v troske (SiO<sub>2(am)</sub>) s H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nereaguje. Kinetických štúdiom sa zistilo, že lúhovanie uvedených fáz prebieha podľa modelu trojrozmernej difúzie (Jander, Kroger, Ziegler) a zdanlivá aktivačná energia je na úrovni 22,48kJ/mol a 23,86kJ/mol pre 0,5 a 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> z čoho vyplýva, že najpomalším krokom lúhovania je difúzia. Optimálne podmienky lúhovania trosky sa určili ako: 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 80°C pri nemenných podmienkach K:P=50. rýchlosť miešania 400 ot.min<sup>-1</sup>.

#### POĎAKOVANIE

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

#### LITERATÚRA

- [1] Pillot C. Current Status and Future trends of global Li-ion battery market. AVICENNE ENERGY. 2017.
- [2] CLIMATE HOME NEWS: Europe's coming gigafactory boom, mapped.[online]. 2018. [cit.: 1.5.2020]. dostupné online: https://www.climatechangenews.com/2018/03/28/europes-gigafactory-boom-mapped/
- [3] VISUAL CAPITALIST: *THE BATTERY SERIES: The Evolution of Battery Technology*.2016.[cit. 1.5.2020]. dostupné na internete: <u>http://www.visualcapitalist.com/critical-ingredients-fuel-battery-boom/</u>
- [4] EC.: *Report on critical raw materials 2017*.[online].[cit. 1.5.2020]. Dostupné na internete:<<u>http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical\_en</u>>
- [5] Havlík T. Hydrometalurgia, Podstata a princípy, 1. vydanie, Košice: Emilena, 2005, ISBN 80-8073-337-6
- [6] Shanker R. Kinetics of Metallurgical Processes, Springer, 2018, ISBN 978-981-13-0686-0

## BIO-MECHANOCHEMICKÁ SYNTÉZA STRIEBORNÝCH NANOČASTÍC

KOVÁČOVÁ MÁRIA, BALÁŽ MATEJ Ústav geotechniky Slovenskej akadémie vied, Košice Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, TUKE

#### ABSTRAKT

Cieľom príspevku je predstaviť nový inovatívny spôsob syntézy strieborných nanočastíc (Ag NPs), pri ktorom sa využila kombinácia mechanochémie a biologickej syntézy, tzv. bio-mechanochemický prístup. Na prípravu Ag NPs sa použili tri bežne sa vyskytujúce rastliny vo forme prášku a to konkrétne: dúška tymianová (*Thymus vulgaris* L., TYM), dúška materina (*Thymus serpyllum* L., SER) a baza čierna (*Sambucus nigra* L., SAM) a kryštalický dusičnan strieborný ako redukčné činidlo. Experimenty sa vykonávali v planetárnom mlyne pri štyroch rôznych hmotnostných pomeroch AgNO<sub>3</sub>:rastlina (1:1, 1:10, 1:50 a 1:100). Úspešná tvorba Ag NPs bola dokázaná práškovou röntgenovou difrakčnou analýzou. Zistilo sa, že veľkosť pripravených kryštálov bola závislá od použitého pomeru (napr. pri zmesiach AgNO<sub>3</sub>:SER 1: 1 a 1:10 to bolo okolo 57 nm a 18 nm). Takto pripravené prášky sme následne premyli a na základe výsledkov atómovej absorpčnej spektrometrie sa zistilo, že stabilita vzniknutých Ag NPs sa zvýšila pri použití väčšieho množstva rastlinného materiálu.

#### ÚVOD

Nanočastice striebra patria v súčasnosti medzi jedny z najštudovanejších kovových nanočastíc, čo dokazuje aj množstvo prehľadových prác na túto tému [1-3]. Strieborné nanočastice majú jedinečné biologické vlastnosti, ktoré umožňujú ich využitie v rôznych odvetviach. Biomedicína je len jedným z nich a medzi ďalšie patria potravinársky, textilný, farmaceutický priemysel a tiež ochrana životného prostredia [4].

Spôsoby prípravy nanočastíc striebra možno všeobecne rozdeliť na fyzikálne, chemické a biologické. Obzvlášť zaujímavé sú biologické (tzv. zelené) metódy, pretože často škodlivé syntetické redukčné činidlá sú nahradené netoxickými molekulami (proteíny, cukry, antioxidanty, a i.), ktoré sú produkované baktériami, kvasinkami, hubami a tiež rastlinami [5]. Na zelenú syntézu nanočastíc striebra už bolo použité veľké množstvo rastlín [1], medzi nimi aj dúška tymianová [6, 7], dúška materina [8] a baza čierna [9, 10]. Strieborné nanočastice pripravené biologickou syntézou však nie sú príliš stabilné a pre priebeh reakcie sú často potrebné vyššie teploty. Mechanochemický prístup využívajúci guľové mletie nám poskytuje možnosť pripraviť stabilné nanočastice vo forme prášku bez externého zahrievania. V literatúre je len málo prác popisujúcich prípravu nanočastíc striebra pomocou mletia prekurzora striebra a rastlinného materiálu [11-13].

#### PODMIENKY EXPERIMENTU

Dusičnan strieborný (AgNO<sub>3</sub>, 99,9%, Mikrochem, Slovensko) bol použitý bez ďalšieho čistenia. Rastliny dúška tymianová (*Thymus vulgaris* L.), dúška materina (*Thymus serpyllum* L.) a baza čierna (*Sambucus nigra* L.) boli nazbierané v lete v areáli Univerzity veterinárskeho lekárstva a farmácie v Košiciach a usušené do konštantnej hmotnosti v tme pri izbovej teplote.

Pri mechanochemickej syntéze bola celková hmotnosť tuhej vzorky 3 g v štyroch rôznych hmotnostných pomeroch AgNO<sub>3</sub>:rastlina (1:1, 1:10, 1:50 a 1:100) rozomletá v planetárnom mlyne Pulverisette 7 Premium line (Fritsch, Nemecko) za nasledujúcich podmienok: atmosféra vzduch, 15 kusov mlecích guľôčok z karbidu volfrámu s priemerom 10 mm, hmotnostný pomer guľôčok voči prášku 37, rýchlosť mletia 500 otáčok/min, čas mletia 2 hodiny. Po mletí bol 1 g získaného prášku premytý 100 ml destilovanej vody, aby sa odstránil zvyškový AgNO<sub>3</sub>. Pre zjednodušenie popisu sa v ďalšom texte zmesi AgNO<sub>3</sub>:rastlina označujú ako Ag:rastlina (Ag:TYM/SAM/SER).

Výsledky röntgenovej difrakčnej analýzy boli získané použitím difraktometra D8 Advance (Bruker, Nemecko) so žiarením CuKα (40 kV, 40 mA). Všetky vzorky obsahujúce Ag NPs boli skenované

od 15° do 70° a čisté rastliny boli merané medzi 15° a 50°. Softvér DiffracPlusTOPAS využívajúci Rietveldovu analýzu sa použil na výpočet príspevku individuálnych fáz, veľkosti kryštálov a napätia. Obsah striebra v tuhých vzorkách bol analyzovaný pomocou atómového absorpčného spektrometra SPECTRAA L40/FS (Varian, Austrália).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Prášková röntgenová difrakčná analýza bola použitá na sledovanie priebehu syntézy Ag NPs pre rôzne hmotnostné pomery AgNO<sub>3</sub>:rastlina. Získané RTG záznamy reakčných zmesí spolu s tými pre čisté rastliny sú zobrazené na Obr. 1a-c.

Na Obr. 1a sú RTG záznamy pre vzorky Ag:TYM. V prípade vzorky Ag:TYM 1:1 sú viditeľné píky pre AgNO<sub>3</sub> aj pre elementárne striebro. Zo všetkých analyzovaných vzoriek Ag:rastlina sú píky zodpovedajúce AgNO<sub>3</sub> najpočetnejšie a najintenzívnejšie práve v tejto vzorke. Z toho vyplýva, že reakcia nie je úplne ukončená ani po dvoch hodinách mletia. V prípade vzorky Ag:TYM 1:10 sme už nezaznamenali píky pre AgNO<sub>3</sub> a píky striebra sú viditeľnejšie. Väčšina pozorovaných píkov patrí kubickému striebru. V tejto vzorke sme však zistili aj prítomnosť fázy karbidu volfrámu pochádzajúcej z opotrebenia mlecej komory. Vo vzorkách Ag:TYM 1:50 a Ag:TYM 1:100 je hmotnosť dúšky tymianovej príliš vysoká na to, aby bolo možné identifikovať píky elementárneho striebra pretože sú prekryté amorfným signálom rastliny. V prípade vzorky Ag:TYM 1:50 bol zaznamenaný len malý pík asi pri 38°. Okrem píkov zodpovedajúcich AgNO<sub>3</sub> a striebru sme vo všetkých vzorkách Ag:TYM pozorovali aj pík pri 26,6°, ktorého intenzita sa zvyšovala so zvyšujúcim sa množstvom rastliny vo vzorkách. Nakoľko tento pík je najintenzívnejší aj v RTG zázname čistej dúšky tymianovej, ide o kryštalickú zložku prítomnú v samotnej rastline.

Obrázok 1b zachytáva RTG záznamy vzoriek Ag:SAM. Vo vzorke Ag:SAM 1:1 sú prítomné píky pre AgNO<sub>3</sub>, ale ich intenzita je podstatne nižšia ako vo vzorke Ag:TYM 1:1 popísanej vyššie. Vo vzorke Ag:SAM 1:10 sa okrem píkov pre striebro vyskytli aj ďalšie pri 31,4°, 35,5° a 48,1°, ktoré prislúchajú karbidu volfrámu a sú výsledkom opotrebenia mlecej komory. Vo vzorkách Ag:SAM 1:50 a Ag:SAM 1:100 sme nepozorovali žiadne relevantné píky. V RTG zázname bazy čiernej (SAM) nebol prítomný pík pri 26,6°.

Obrázok 1c zobrazuje RTG záznamy vzoriek Ag:SER. Vo vzorke Ag:SER 1:1 sú píky AgNO<sub>3</sub> ťažko detekovateľné a píky striebra sú najintenzívnejšie spomedzi všetkých študovaných systémov, čo znamená, že reakcia bola v tomto prípade najúčinnejšia. Podobne ako vo všetkých ostatných vzorkách Ag:rastlina 1:10 aj pre vzorku Ag:SER 1:10 sme nepozorovali žiadne píky AgNO<sub>3</sub>. Pík pri 26,6° je prítomný, ale je menej intenzívny ako pri dúške tymianovej (TYM).

Na základe vyššie uvedených výsledkov je možné tvrdiť, že pomer AgNO<sub>3</sub>: rastlina hrá veľmi dôležitú úlohu, pretože reakcia prebieha rýchlejšie, keď je vo vzorkách prítomné väčšie množstvo redukčného činidla (v našom prípade rastliny). Z hľadiska priebehu syntézy môžeme za najlepšie považovať vzorky Ag:rastlina 1:10, kde sme nezistili žiadny zvyškový AgNO<sub>3</sub> a píky striebra tu boli najvýznamnejšie.

Výsledky získané Rietveldovou analýzou RTG záznamov mletých vzoriek Ag:rastlina 1:1 a 1:10 pred premytím sú zhrnuté v Tab. 1 a Tab. 2. Výsledky fázovej analýzy (Tab. 1) potvrdili pozorovania získané z RTG záznamov (Obr. 1) poukazujúce na najnižší obsah AgNO<sub>3</sub> v systéme Ag:SER 1:1.

Veľkosť kryštálov vo vzorkách Ag:rastlina 1:1 je výrazne väčšia ako u vzoriek 1:10 (viď Tab. 2). Vo vzorkách Ag:rastlina 1:10 je prítomné vyššie množstvo redukčného činidla, čo vedie k lepšej stabilizácii menších kryštálov. Tieto zistenia sú v súlade s prácou Shaika a kol. [14], kde autori uvádzajú, že so zvyšujúcim sa množstvom rastlinného extraktu, v ich prípade pamajoránu obyčajného- *Origanum vulgare* L., došlo k zmenšeniu veľkosti Ag NPs. Veľkosť kryštálov sa zdá byť najväčšia pre vzorku Ag:SER 1:1. Hodnoty napätia viac-menej korelovali s postupom syntézy a boli celkovo vyššie pre vzorky Ag:rastlina 1:10, čo značí, že vytvorená mriežka  $Ag^0$  je viac deformovaná, keď je v systéme menej strieborného prekurzora AgNO<sub>3</sub>.



*Obr. 1* RTG záznamy pripravených Ag NPs uložených v matrici rastliny a čistých rastlín a) Ag:TYM, b) Ag:SAM, c) Ag:SER. Stĺpce v spodnej časti prislúchajú difrakciám podľa databázy JCPDS: AgNO3 (čierne, 074-2076), Ag (červené, 65-2871) a WC (zelené, 51-0939).

Vzorka	1:1	1:1		
	Ag	AgNO <sub>3</sub>		
Ag:TYM	22.8	77.2		
Ag:SAM	- <sup>a</sup>	_ <sup>a</sup>		
Ag:SER	81.0	19.0		

Tab. 1 Fázová analýza vzoriek Ag:rastlina 1:1

<sup>a</sup>- fázovú analýzu nebolo možné vykonať, pretože bolo prítomných veľa kryštalických fáz

Vzorka	1:1		1:10	
	Veľkosť kryštálov	Napätie	Veľkosť kryštálov	Napätie
Ag:TYM	$35,6 \pm 9,2 \text{ nm}$	0,3381 ± 0,1748	$16,1 \pm 2,6 \text{ nm}$	0,5186 ± 0,2100
Ag:SAM	$56,6 \pm 23,5 \text{ nm}$	0,4803 ± 0,1747	$12,7 \pm 1,3 \text{ nm}$	_ <sup>a</sup>
Ag:SER	$57,2 \pm 9,6 \text{ nm}$	0,4686 ± 0,0720	$18,0 \pm 4,1 \text{ nm}$	0,5928 ± 0,2478

<sup>a</sup>- v tomto prípade na základe výpočtov napätie neprispieva k Braggovmu píku striebra
Veľkosť kryštálov vo vzorke Ag:TYM 1:1 je porovnateľná s prácami [6] a [7], kde sa na syntézu Ag NPs použil rastlinný extrakt dúšky tymiánovej a získané nanočastice mali veľkosť 30 nm a 50 nm. Veľkosť kryštálov nášho produktu Ag:SAM 1:1 je v súlade s výsledkami štúdií [9] a [10], v ktorých boli Ag NPs pripravené zmiešaním vodného roztoku AgNO<sub>3</sub> s vodným extraktom plodov bazy čiernej a výsledná veľkosť častíc bola v rozmedzí 20-80 nm. Syntézou s dúškou materinou pri laboratórnej teplote sa zaoberala práca [8]. Reakcia trvala 12 hodín, čo je oveľa dlhšie ako 2 hodiny v našom prípade. Napriek tomu, že sme použili odlišný spôsob prípravy (biomechanochemická vs. biologická syntéza), veľkosť nanočastíc pre vzorku Ag:SER 1:10 je viac-menej porovnateľná s veľkosťou uvedenou v článku (25,2 nm). Veľkosť kryštálov pre vzorku Ag:SER 1:1 bola v našom prípade väčšia.

Obsah striebra v tuhých vzorkách bol analyzovaný pred premytím (t. j. ihneď po mletí) a po premytí atómovou absorpčnou spektrometriou (AAS) a získané výsledky sú uvedené v Tab. 3. Druhý stĺpec tabuľky zachytáva teoreticky vypočítaný percentuálny obsah striebra v tuhej fáze pred mletím. V treťom stĺpci je uvedený obsah Ag v práškoch po mletí (t. j. pred premývaním). Vo všetkých vzorkách došlo počas mletia k zníženiu obsahu Ag (výnimkou sú vzorky Ag:SAM/SER 1:1, kde mohli byť ale rozdiely v rozmedzí chyby merania). Pre vzorky Ag:rastlina 1:50 a 1:100 sú hodnoty po mletí podstatne nižšie ako pred mletím, čo je ale spôsobené nízkym počiatočným množstvom Ag, ktoré vstupuje do reakcie (v porovnaní s množstvom Ag vo vzorkách Ag:rastlina 1:1 a 1:10). Vo všeobecnosti je ale rozdiel medzi obsahom Ag v tuhej fáze pred a po mletí približne 0,5 % pre všetky vzorky, čo zodpovedá 5 mg striebra v 1 g analyzovanej vzorky. Z toho vyplýva, že keďže celková hmotnosť mletej zmesi bola 3 g, celková strata striebra počas mletia bola pre všetky vzorky zhruba 15 mg. Najväčší pokles v obsahu striebra sme zaznamenali pre vzorky Ag:SER, čo môže súvisieť s najlepším priebehom reakcie v tomto systéme. Zaujímavé je, že napriek odlišnému množstvu použitého rastlinného materiálu, strata Ag počas procesu mletia zostala rovnaká. Je možné, že malé (konštantné) množstvo AgNO<sub>3</sub> počas mletia pokryje mlecie guľôčky a steny mlecej komory. Percento Ag v tuhej fáze po premytí zachytáva štvrtý stĺpec v Tab. 3. Tieto hodnoty sú vydelené hodnotami z predchádzajúceho stĺpca a výsledok je pomer R uvedený v poslednom stĺpci. Pomer predstavuje numerické vyjadrenie stability pripravených Ag NPs (vyššie hodnoty poukazujú na lepšiu stabilitu). Vo vzorkách Ag:rastlina 1:1 je percento Ag v tuhej fáze po premytí nižšie ako pred premytím (R <1). S rastúcim množstvom rastlinného materiálu vstupujúceho do reakcie sa zvyšuje aj obsah Ag po premytí (R> 1) a pomer postupne stúpa. Pri porovnaní vzoriek s rovnakými pomermi AgNO<sub>3</sub>:rastlina je pomer R stále najvyšší pre systém Ag:SER (výnimkou je pomer Ag:rastlina 1:100), čo poukazuje na najúčinnejšiu stabilizáciu v tomto systéme.

Vzorka	% Ag v tuhej fáze pred mletím	% Ag v tuhej fáze po mletí /pred premytím	% Ag v tuhej fáze po premytí	pomer R: Ag (po premytí) / Ag (pred premytím)
Ag:TYM 1:1	31,75	31,20	18,34	0,59
Ag:SAM 1:1	31,75	32,50	23,31	0,72
Ag:SER 1:1	31,75	32,10	26,06	0,81
Ag:TYM 1:10	5,77	5,64	10,95	1,94
Ag:SAM 1:10	5,77	5,40	11,33	2,10
Ag:SER 1:10	5,77	4,95	12,28	2,48
Ag:TYM 1:50	1,24	0,60	2,19	3,65
Ag:SAM 1:50	1,24	0,75	2,28	3,04
Ag:SER 1:50	1,24	0,22	1,83	8,32
Ag:TYM 1:100	0,63	0,13	0,80	6,15
Ag:SAM 1:100	0,63	0,16	0,97	6,06
Ag:SER 1:100	0,63	0,15	0,63	4,20

Tab. 3 Analýza obsahu striebra vo vzorkách po mletí a po premývaní pomocou AAS

Na základe týchto výsledkov je možné rozlíšiť dva rozdielne javy (prvý pre vzorky Ag:rastlina 1:1 a druhý pre Ag:rastlina 1:10-1:100), ktoré sú schematicky znázornené na Obr. 2. Získané výsledky poukazujú na skutočnosť, že pripravené elementárne striebro Ag<sup>0</sup> je prítomné buď ako stabilizované (zabudované do rastlinnej matrice) alebo nestabilizované (vo forme nanočastíc dostupných pre ďalšie reakcie).



Obr. 2 Schéma premývania pre vzorky a) Ag:raslina 1:1, b) Ag:rastlina 1:10-1:100

Obr. 2a zachytáva situáciu vo vzorkách Ag:rastlina 1:1, kde je prítomné stabilizované aj nestabilizované  $Ag^0$  spolu so zvyškovými iónmi  $Ag^+$ . Počas premývania sa nestabilizované  $Ag^0$ ,  $Ag^+$  ióny a vo vode rozpustné rastlinné zlúčeniny vymývajú a v systéme zostáva len stabilizované  $Ag^0$  a vo vode nerozpustné rastlinné zložky. V týchto vzorkách je obsah nestabilizovaného  $Ag^0$  a  $Ag^+$  vysoký a teda sa rozpúšťajú lepšie ako vo vode rozpustné rastlinné zložky, čo dokumentuje pokles obsahu Ag po premývaní.

Situácia sa zmení pri vyšších pomeroch Ag:rastlina (Obr. 2b), kde je podstatne vyšší obsah rastlinného materiálu a vo vzorkách je prítomné iba stabilizované  $Ag^0$ . Pri premývaní sa teda vymývajú iba vo vode rozpustné rastlinné zlúčeniny a v systéme ostáva stabilizované  $Ag^0$  a vo vode nerozpustné rastlinné zložky, takže to vyzerá akoby sa obsah Ag relatívne obohatil.

# ZÁVER

V práci sme chceli poukázať na možnosť prípravy strieborných nanočastíc mechanochemickým prístupom s využitím troch dobre dostupných rastlín, ktoré plnili funkciu redukčných/stabilizačných činidiel. Počas dvoch hodín mletia reakcia prebiehala rôznou rýchlosťou a najvyššia boli pri použití dúšky materinej (*Thymus serpyllum* L.), ktorá sa teda javí ako najlepšie redukčné/stabilizačné činidlo. Použitie väčšieho množstva rastlinného materiálu viedlo k lepšej stabilizácii pripravených nanočastíc. Veľkosť kryštálov vo vzorkách Ag:rastlina 1:1 bola väčšia ako u vzoriek 1:10. Premývanie destilovanou vodou sa ukázalo ako účinný nástroj na odstránenie nezreagovaného AgNO<sub>3</sub>, nestabilizovaného Ag<sup>0</sup>, iónov Ag<sup>+</sup> a vo vode rozpustných rastlinných zložiek. Navrhovaný spôsob syntézy poskytuje možnosť na prekonanie problémov so stabilitou, ktoré majú nanosuspenzie striebra pripravené klasickými metódami zelenej syntézy a zdôrazňuje udržateľný a ekologický charakter mechanochemickej syntézy.

## POĎAKOVANIE

Práca vznikla na základe finančnej podpory Agentúry na podporu výskumu a vývoja (projekt č. APVV-18-0357) a Slovenskej grantovej agentúry VEGA (projekt č. 2/0044/18).

## LITERATÚRA

- [1] Ahmed S. et al. A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise. Journal of Advanced Research, 2016, Vol. 7, No. 1, p. 17-28
- [2] Rao B. et al. Green synthesis of silver nanoparticles with antibacterial activities using aqueous Eriobotrya japonica leaf extract. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2017, Vol. 8
- [3] Ronavari A. et al. Biological activity of green-synthesized silver nanoparticles depends on the applied natural extracts: a comprehensive study. International Journal of Nanomedicine, 2017, Vol. 12, p. 871-883
- [4] Verma P. et al. Applications of Silver nanoparticles in diverse sectors. International Journal of Nano Dimension, 2019, Vol. 10, No. 1, p. 18-36
- [5] Wei L.Y. et al. Silver nanoparticles: synthesis, properties, and therapeutic applications. Drug Discovery Today, 2015, Vol. 20, No. 5, p. 595-601
- [6] Heidari Z. et al. Anti-cancer and anti-oxidant properties of ethanolic leaf extract of Thymus vulgaris and its bio-functionalized silver nanoparticles. 3 Biotech, 2018, Vol. 8
- [7] Jafari A. et al. Biological synthesis of silver nanoparticles and evaluation of antibacterial and antifungal properties of silver and copper nanoparticles. Turkish Journal of Biology, 2015, Vol. 39, No. 4, p. 556-561
- [8] Erci F. et al. Antimicrobial and antibiofilm activity of green synthesized silver nanoparticles by using aqueous leaf extract of Thymus serpyllum. Sakarya University Journal of Science, 2019, Vol. 23, No. 3, p. 333-339
- [9] David L. et al. Green synthesis, characterization and anti-inflammatory activity of silver nanoparticles using European black elderberry fruits extract. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2014, Vol. 122, p. 767-777
- [10] Moldovan B. et al. A green approach to phytomediated synthesis of silver nanoparticles using Sambucus nigra L. fruits extract and their antioxidant activity. Journal of Molecular Liquids, 2016, Vol. 221, p. 271-278
- [11] Baláž P. et al. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. Chemical Society Reviews, 2013, Vol. 42, No. 18, p. 7571-7637
- [12] Baláž M. et al. Bio-mechanochemical synthesis of silver nanoparticles with antibacterial activity. Advanced Powder Technology, 2017, Vol. 28, No. 12, p. 3307-3312
- [13] Kwiczak-Yigitbasi J. et al. A sustainable preparation of catalytically active and antibacterial cellulose metal nanocomposites via ball milling of cellulose. Green Chemistry, 2020, Vol. 22, No. 2, p. 455-464
- [14] Shaik M.R. et al. Plant-Extract-Assisted Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Origanum vulgare L. Extract and Their Microbicidal Activities. Sustainability, 2018, Vol. 10, No. 4

# PRÍPRAVA NANOKOMPOZITNÉHO MATERIÁLU NA BÁZE MEDI ZO SPEVNUJÚCOU FÁZOU Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> A VPLYV PROCESU PRÍPRAVY NA VLASTNOSTI KOMPOZITU

KROMKA FRANTIŠEK<sup>\*,\*\*</sup>, MILKOVIČ ONDREJ<sup>\*</sup> \*Ústav materiálového výskumu, SAV, Košice \*\*Ústav materiálov a inžinierstva kvality, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, TUKE

## ABSTRAKT

V tomto príspevku je zhrnutý postup prípravy kompozitu na báze medi s disperzne spevňujúcou zložkou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ďalej sú priblížené niektoré faktory pôsobiace na spôsob prípravy spomínaného kompozitu.

## ÚVOD

Kompozity sú v dnešnej dobe bežne používanými materiálmi v technickej praxi najmä vďaka ich unikátnym vlastnostiam, ktoré vyplývajú z kombinácie komponentov skladajúcich kompozit. Predmetom tejto štúdie sú kompozity z kovovou matricou metal matrix composites MMC (z angl. Metal Matrix Composites) spevnené disperznou fázou konkrétne nanonryštalický kompozit na báze medi, ktorý má oveľa lepšie mechanické vlastnosti (tvrdosť a pevnosť) oproti čistej medi, ktoré vyplývajú z ich nanokryštalickej štruktúry [1]. Navyše nanokryštalické kompozity si pri oveľa vyšších mechanických vlastnostiach zachovávajú veľmi dobrú elektrickú vodivosť ako aj tvrdosť pri vysokej teplote, čo tejto skupine materiálov dáva ďalšiu výhodu, ktorú štandardné materiály na báze medi (precipitačne vytvrdené zliatiny) neposkytujú.

## Možnosti výroby Cu nanokompozitov zo spevňujúcou fázou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Spomínané kompozity na báze medi je možné vytvoriť rôznymi spôsobmi. Jeden zo spôsobov popisujú Zhoua et. al. [1]. Ide o mechanické legovanie elektrolytickej práškovej medi s γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopráškom. Mechanické mletie prebiehalo v oceľovom planetárnom mlyne, argónovej atmosfére a ako mlecie teleso boli využité oceľové guličky. Následne vytvorený prášok bol zkompaktizovaný pri izbovej teplote a následne tepelne spracovaný SPS (z angl. Spark Plasma Sintering) procesom. Boli vytvorené tri vzorky 0 min SPS, 10 min SPS a 20 min SPS, kde autori sledovali vplyv SPS procesu na výsledné vlastnosti kompaktu. Následne boli všetky vzorky podrobené procesu prietlačného lisovania za tepla za rovnakých podmienok. Vytvorené vzorky boli podrobené svetelnej ako aj elektrónovej mikroskopii, EBSD (z angl. Electron BackScattered Diffraction) mapovaniu a ťahovým skúškam. Svetelná mikroskopia odhalila prítomnosť oblastí zo zvýšeným obsahom Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ktoré boli väčšie ako 100 nm. Veľkosť týchto oblastí klesala v prípade využitia SPS procesu ako aj pri zvyšovaní času SPS procesu. Elektrónová mikroskopia a EBSD analýzy umožnili sledovať zrná kompozitu ako aj častice menšie ako 100 nm. Autori zistili, že z aplikáciou SPS procesu a zvyšovaním času SPS procesu sa častice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zväčšovali a vznikali oblasti, ktoré neobsahovali častice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Rovnako ako častice, tak aj priemerná veľkosť zrna vzrastala s prítomnosťou a zvyšujúcim sa časom SPS procesu. Výsledky mechanických skúšok je možné vidieť na Obr. 1. Preukázali že s aplikáciou procesu SPS a zvyšujúcim sa časom SPS procesu došlo k poklesu medze klzu, medze pevnosti a zvýšeniu ťažnosti. Meranie elektrického odporu vzoriek ukázalo zvýšenie elektrickej vodivosti so zvyšujúcim sa časom SPS. Zvýšenie plasticity, pokles teploty ako aj zlepšenie elektrickej vodivosti má za následok podľa autorov prítomnosť zón respektíve pásov, ktoré neobsahovali Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### METALURGIA JUNIOR 2020



**Obr. 1** Graf ťahovej skúšky (vľavo) a hodnoty mechanických skúšok a skúšky elektrickej vodivosti (vpravo) pre vrzorky pripravené SPS metódou autormi Zhoua et. al. [1]

Ďalšou možnosťou prípravy disperzne spevneného kompozitu na báze medi je proces internej oxidácie (IO) a in-situ reakčnou syntézou (IRS), pomocou ktorých Zhang et. al. [2] pripravili kompaktné vzorky. Prekurzorom pre tento proces nie je prášok tvorený čistou meďou, ale prášok zliatiny Cu a Al, kde množstvo Al determinuje množstvo vytvorenej Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fázy. Tento prášok je následne oxidovaný za prídavku CuO alebo v dusíkovej atmosfére s kontrolovaným prídavkom kyslíka a za zvýšenej teploty. Pri IRS metóde oxidácia prebieha v argónovej atmosfére s malým množstvom kyslíka pri izbovej teplote. Prášky boli následne tepelne spracované vo vodíkovej atmosfére. Tepelne spracované predpripravené prášky boli kompaktizované lisovaním za studena a spekané pri teplote 920 °C po dobu 60 min. V oboch prípadoch obsahovali oba kompaktizované vzorky obsah 1,12 hm. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Po vytvorení vzoriek autori sledovali kompakty pomocou transmisnej elektrónovej mikroskopie (TEM) a boli merané ich mechanické vlastnosti. TEM pozorovanie extrahovaných Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> častíc preukázalo, že v prípade vzorky vytvorenej IO vznikli častice a zhluky Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o veľkosti 50-600 nm. V prípade IRS boli tieto častice o veľkostiach niekoľko jednotiek nm. Taktiež autori pozorovali veľkosť zrna Cu matrice, ktorá sa pohybovala v rozmedzí 150 – 300 nm. Porovnanie mechanických vlastností oboch kompozitov je uvedené v Tab. 1., z ktorej vyplýva že spôsob IRS je oproti spôsobu IO vo všetkých aspektoch výsledných vlastností lepší.

Proces	Medza pevnosti [MPa]	Tvrdosť podľa	Elektrická vodivosť
		Rockwella [HRB]	[IACS%]
IRS	570	86	85
ΙΟ	551	80	78

 Tab. 1 Porovnanie mechanických vlastností a elektrickej vodivosti vzoriek pripravených cestou internej oxidácie a in-situ rekčnou syntézou [2]

Ďurišin et al. [3] pripravili nanokompozit mechano-chemickou cestou. Tento proces pozostával z použitia CuO prášku ako prekurzoru pre prípravu kompozitu, ktorý bol mletý za účelom dosiahnutia čo najmenšej veľkosti častíc CuO. Tento prášok bol následne zmiešaný s vodným roztokom Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O a za prídavku amoniaku. V tomto prípade precipitoval amorfný hlinitý hydroxidový gél v roztoku Al(OH)<sub>3</sub>, ktorý pokryl častice CuO prášku a penetroval do prasklín na povrchu krehkého CuO. Následne bola zmes sušená a zbavená vody, kde z gélu vznikala  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fáza, ktorá predstavovala 5 obj.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v prepočte na Cu. Vysušená zmes bola žíhaná na pri teplote 400 °C po dobu 1 h na odstránenie viazanej vody a zvyškov nitrátov ktoré boli naviazané na  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fázu. V ďalšom kroku prípravy bol prášok obsahujúci CuO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mletý za sucha v attritore. Autori sledovali pomocou röntgenovej difrakcie (XRD) zmenšenie kryštalitu CuO (Obr. 2). Po mletí bol aplikovaný proces chemickej redukcie vo vodíku pri teplote 150 °C kedy dochádzalo k zmene CuO na Cu.



Obr. 2 Graf XRD práškov CuO po mletí a po žíhaní (vľavo), tabuľka veľkostí kryštalitu pre oba prášky[3]

Autori po aplikácii procesu sledovali zmenu veľkosti kryštalitu po ďalšom mletí tento krát za mokra prášku v attritore. Pred mletím a po mletí boli odobraté vzorky a podrobené meraniu XRD. Je zrejmé, že počas mletia došlo k ďalšiemu zmenšeniu kryštalitu, čo je viditeľné na Obr 3. a Ďurišin et al. [3] vo svojom článku opisujú presné mechanizmy ktoré vplývali na zmenu veľkosti kryštalitu vo svojej práci.



**Obr. 3** Graf XRD práškov Cu po redukcii a po mletí (vľavo), tabuľka veľkostí kryštalinitu pre oba prášky [3]

Jedným z veľkých problémov, na ktoré Ďurišin et al. [3]narazili počas prípravy kompozitu, bola kompaktizácia kompozitu keďže ultra-jemné prášky sú náchylné k rýchlej oxidácii. Z tohto dôvodu boli prášky lisované za studena vo vodíkovej atmosfére, keďže difúzne procesy prebiehajú oveľa rýchlejšie v prípade nanopráškov a hrozila kontaminácia kovovej medi vzdušným kyslíkom. Následne bola vzorka lisovaná, redukovaná pri teplote 200 °C a následne bola spekaná pri 800 °C a prietlačne lisovaná za tepla. Takto vytvorené vzorky boli porovnávané zo vzorkami pripravenými z čistej medi pripravenej rovnakým spôsobom ako kompozit. Výsledky meraní je možné vidieť v Tab. 2. Navyše autori vystavili vzorku kompozitu teplote 800 °C po dobu 1 h vo vodíkovej atmosfére. Po vychladení vzorky a mechanických skúškach zistili že vlastnosti vzorky ostali prakticky nezmenené.

	Medza klzu [MPa]	Medza pevnosti [MPa]	Ťažnosť [%]	Tvrdosť pod. Brinella [HB]	El. vodivosť [% IACS]
Cu - 5 hm.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	517	574	3,5	158	52
Cu	100	135	22	62	100

Tab. 2 Mechanické a fyzikálne vlastnosti nanokryštalického Cu kompozituv porovnaní z čistou Cu vzorkou [3]

#### Výroba a výrobné procesy vplývajúce na kompozit Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

V kapitole, ktorá popisovala rôzne spôsoby prípravy nanokompozitov na báze medi so spevňujúcou fázou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, boli uvedené rôzne možnosti vytvorenia tohto nanokompozitu. V tomto článku bol zvolený postup na výrobu materiálu spôsob mechano-chemickou cestou prípravy nanokompozitu, spôsob veľmi podobný príprave materiálu ako popísal Ďurišin et al. [3]. Túto metódu tiež využíval aj Szabó [4] pri výrobe nanokompozitných systémov Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO upravená pre vytvorenie Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitu.

Metóda prípravy spočíva v použití CuO prášku, ktorý bol pripravený oxidáciou na vzduchu z elektrolytickej práškovej medi. Dôvod využitia CuO je jeho krehkosť, ktorá umožňuje zmenšenie kryštalitu prášku na nanorozmery, ktoré uvádza Ďurišin et al. [3]. Vytvorený prášok CuO je následne zmiešaný s vodným roztokom Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O bez prítomnosti amoniaku a následnom odparení vody za konštantného miešania zmesi, z dôvodu homogénneho pokrytia práškových zŕn CuO vrstvou Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Vysušený prášok je následne mletý za mokra v etylalkohole pomocou attritoru v oceľovej nádobe z oceľovými guľkami o priemere 5 mm s hmotnostným pomerom 1:1 guľky : prášok pri 60 Hz po dobu 30 min. Po odparení etylalkoholu je zmes ešte raz mletá z dôvodu dosiahnutia lepšej homogenity prášku a zmenšenia práškových častíc opäť pri frekvencii mletia 60 Hz po dobu 10 min. Následne je prášok žíhaný na pri teplote 500 °C po dobu 1 h za účelom odstránenie chemicky viazanej vody a dusičnanov. Pri tomto procese sa Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mení na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disociáciou dusičnanov, čo je možné vidieť na parametrickom nákrese Obr. 4. Ide čiastočne o metódu, ktorú vo svojej práci používal aj Szabó [4].



**Obr. 4** Stavy práškov počas procesu prípravy materiálu a) elektrolytická prášková meď b)CuO po oxidácii c) CuO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> po žíhaní d) Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> po redukcii vo vodíku e) kompozit po spečení v SPS

Takto pripravená zmes CuO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je podrobená intenzívnemu mletiu vo vibračnom mlyne. Ako mlecie médium boli použité oceľové guľky s priemerom 5 mm v hmotnostnom pomere 1 : 1 prášok : guľky a mlecie parametre boli 20 Hz po dobu 60 min. Po aplikácii vibračného mletia bol prášok podrobený chemickej redukcii pri teplote 150 °C. Vo vodíkovej atmosfére došlo k premene CuO na Cu za vytvorenia H<sub>2</sub>O. Čas chemickej redukcie nebol stanovený dopredu, keďže redukcia trvala až do doby kým kondenzovaná voda na stenách pece sa vyparila. Vyredukovaný prášok Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bol následne opätovne mletý vo vibračnom mlyne po dobu 30 min s frekvenciou 20 Hz z dôvodu ďalšieho zmenšenia kryštalitu a homogenizácie častíc Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v prášku. Po finálnom mletí bol prášok skompaktizovaný v oceľovej zápustke kruhového prierezu 10 mm pri statickej záťaži ktorá, vytvorila tlak 125 MPa do formy krehkého výlisku. Vytvorený výlisok bol opätovne redukovaný vo vodíkovej atmosfére pri teplote 800 °C a čase 30 min. Po finálnej redukcii bol výlisok vložený do grafitovej zápustky s priemerom 10 mm a okamžite podrobený SPS procesu z dôvodu čo najmenšieho vystavenia kyslíka prítomného v okolitej atmosfére. SPS proces prebiehal po dobu 40 min vo vákuu pri maximálnej teplote 800 °C a aplikácii sily 5 kN. Po ukončení bol hotový kompozit očistený a vybrúsený do roviny za účelom merania tvrdosti kompozitu.

## VÝSLEDKY MERANÍ VZORIEK

Boli uskutočnené zatiaľ dve hlavné merania a to meranie pomocou XRD za účelom zistenia efektivity vibračného mletia z hľadiska aplikovaného času a skúšky tvrdosti na hotovom kompakte ktorý bol vystavený tepelným záťažiam.

Pred aplikáciou vibračného mletia bol vytvorený set vzoriek z rozdielnymi časmi mletia. Tieto časy predstavovali 30 min, 40 min, 50 min a 60 min celkového mlecieho času. Vzorky boli merané pomocou XRD a následne vyhodnotené za účelom zistenia zmeny veľkosti kryštalitu. Veľkosť kryštalitu klesala po aplikácii vibračného mletia z hodnoty 54,8 nm na hodnotu 33,6 nm už po 30 min mletia. Zo stúpajúcim časom mletia ďalej klesala veľkosť kryštalitu, čo je viditeľné na Obr. 5, na ktorom sú znázornené hodnoty veľkosti kryštalitu vyhodnotené pomocou programu MAUD [5]. Taktiež je vidieť rozšírenie difrakčných maxím, v prípade prášku mletého 60 min. Pri porovnávaní zmenšenia kryštalitu je možné vidieť na Obr. 5, že v prípade 60 min mletia vzorky sa znižovanie veľkosti kryštalitu začalo spomaľovať s dobou mletia. Z tohto dôvodu bola hranica 60 min zvolená za najvhodnejší čas vibračného mletia prášku pre prípravu kompozitu.



**Obr. 5** Graf zobrazujúci pokles veľkosti kryštalitu so stúpajúcim časom vibračného mletia (vľavo), porovnanie XRD záznamov nemletej vzorky a vzorky mletej po dobu 60 min

Tvrdosť kompozitu bola meraná HRB metódou 62,5/2,5/15 a to pred a po teplotných expozíciách, ktoré prebiehali vo vodíkovej atmosfére pri teplotách 600 °C, 750 °C a 900 °C. Vo všetkých prípadoch trval proces teplotnej expozície 1 h a vzorka bola exponovaná všetkým teplotám. Výsledky merania tvrdosti sú zhrnuté v Tab. 3.

Tvrdosť kompozitu 2 obj% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> HRB (62,5/2,5/15)				
Teplota expozície vzorky	Tvrdosť HRB			
Izbová teplota	125			
600 °C	128			
750 °C	127			
900 °C	125			

Po procesoch teplotnej expozície bolo potvrdené, že materiál mal tepelnú stabilitu vhodnú pre vysokoteplotné aplikácie, kde aj po expozícii materiálu na 900 °C (blízkej teplote tavenia matrice) si materiál zachoval takmer nezmenenú tvrdosť a malé zmeny hodnôt tvrdosti je možné prisúdiť chybe merania.

# ZÁVER

Táto práca zhrnula niekoľko možných spôsobov prípravy disperzne spevnených kovových kompozitov na báze medi zo spevňujúcou fázou  $Al_2O_3$ . Boli zhrnuté a popísané niektoré faktory ktoré pôsobia na vlastnosti finálneho kompozitu. Experimentálne bola stanovená ideálna doba mletia a po zhodnotení teoretických znalostí a aplikácii všetkých faktorov na proces prípravy experimentálneho kompozitu  $Cu - Al_2O_3$  2 Obj. % bola vytvorená kompozitná vzorka. Táto vzorka bola podrobená tepelným záťažiam a výsledky meraní tvrdosti dokazujú že proces je vhodný pre vytvorenie vysokoteplotne stabilného kompozitu na báze medi.

Úloha ďalšieho výskumu:

- Meranie ďalších vlastností ako je elektrická vodivosť a ďalších mechanických vlastností.
- Vytvorenie viacerých vzoriek z rozdielnym obsahom spevňujúcej fázy.
- Sledovanie vplyvu rôznych obsahov spevňujúcej fázy na vlastnosti kompozitu.
- Využitie ďalších aditív pridaných k spevňujúcej fáze a upravenie výrobného procesu z tohoto dôvodu.

#### LITERATÚRA

- [1] Zhoua D., Wanga X. Muránsky O., Wanga X., Xied Y., Yange C., Zhanga D. Heterogeneous microstructure of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersion strengthened Cu by spark plasma sintering and extrusion and its effect on tensile properties and electrical conductivity. Materials Science & Engineering, 2018, Vol.A 730, p 328–335
- [2] Zhang X., Li X. Characteristics of alumina particles in dispersion-strengthened copper alloys. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2014, Vol. 21, No.11, p 1115
- [3] Ďurišin J., Orolínová M., Ďurišinová K. Nanocrystalline Cu 5 vol.% γ-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> material, Powder Metallurgy Progress, 2005, , No 1
- [4] Szabó J., Teplotná stabilita štruktúry práškových kompozitov na báze medi, 2017, dizertačná práca, Hutnícka fakulta TUKE, Ústav materiálového výskumu SAV
- [5] Lutterotti, L., Bortolotti, M., Ischia G.; Lonardelli I.; Wenk H.R. Rietveld texture analysis from diffraction images. Z. Kristallogr. Suppl. 2007, 26, 125–130

## PREPARATION, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF SiO<sub>2</sub>/PLGA HYBRID COMPOSITES

## KYSHKAROVA VIKTORIIA, MELNYK INNA Institute of Geotechnics SAS, Košice

#### ABSTRACT

The objective of this study was to develop and investigate the properties of hybrid materials containing the inorganic part (silica particles) and organic one (PLGA/poly (lactic-co-glycolic acid)). The materials were produced in powder form by a one-step sol-gel technique. Three samples were obtained using different catalysts and without/with cross-linking agent: the first was prepared using catalyst NaF, the second – using NH<sub>4</sub>OH, and the third – with crosslinking agent ethylene glycol with NaOH catalyst. Tetraethyl orthosilicate was used as silica source and it was prehydrolyzed with HCl. The composition and structure of the hybrid composites were determined by CNHS analysis, acid-base titration, zeta potential measuring, IR spectroscopy, TGA, low-temperature nitrogen physisorption isotherms and SEM. Obtained composites are particles with irregularly shape, sometimes spherical ones, which are stable in water solutions, with an acid functional groups up to 5.6 mmol/g. The study of adsorption properties showed that these composites can selectively adsorb Fe(III) ions from mixture, with potential application as sorbents for removing heavy metals from industrial wastewaters.

#### INTRODUCTION

An important place in modern polymeric materials science is occupied by hybrid composites, which are promising for multipurpose uses [1]. Recently, there has been a marked increase in researchers' attention to the development and study of hybrid composites obtained by sol-gel technology [2]. One of the important advantages of sol-gel synthesis is the ability to vary the fragments of organic and inorganic components at the molecular level, carrying out the directed synthesis of hybrid materials.

Hybrid composites, which are formed from mixtures of liquid reactive organic and inorganic components in the process of their joint polymerization, are a system with a special structure including the phases of organic and inorganic polymer and the phase, which is the product of the interaction between them. The most commonly used inorganic precursor is tetraethyl orthosilicate (TEOS). The structure of such system is a matrix of silica dioxide with the inclusion of the organic phase. Such structure results in special thermochemical, chemical properties, and high sorption capacity of hybrid composites. These characteristics provide a promising outlook for material applications in the technical field.

Combining the advantages of the sol-gel synthesis, mixing uniformly dispersed initial components with the addition of various catalysts [3,4] can provide an easy way to obtain well-dispersed hybrid polymer composite SiO<sub>2</sub>/PLGA with the target properties. Therefore, the aim of this work is to investigate the features of this synthesis and study the structure and morphology of the obtained materials.

## MATERIALS AND METHODS

The following compounds were used for the syntheses: tetraethyl orthosilicate (TEOS,  $C_8H_{20}O_4Si$ , 98%, Aldrich), poly D, L-lactic-co-glycolic acid (PLGA 50:50,  $(C_3H_4O_2)_x(C_2H_2O_2)_y$ , Alchimica); acetone (p.a. 99%, Honeywell<sup>TM</sup>), Ethylene glycol (p.a., microCHEM), as well as catalysts: HCl (35%, microCHEM); NaOH (p.a., Centralchem), NaF (p.a., 99%, ITES), NH4OH (25%, Lach-Ner). Model solutions containing metals mixture were prepared using the following reagents (p.a. ITES<sup>s.r.o.</sup>): Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ·  $3H_2O$ ; Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ·  $4H_2O$ ; Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ·  $6H_2O$ ; Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ·  $9H_2O$ .

All chemicals used in this work were used as received. Distilled water was used throughout the work to dilute and rinse.

Synthesis. Sample TP1 (TEOS/PLGA/NaF). Hybrid polymers were synthesized using sol-gel method.

 $2 \text{ cm}^3$  of TEOS was dissolved in  $2 \text{ cm}^3$  of acetone with 1 drop of HCl as catalyst. The mixture was stirred for 25 min at 80°C in Simax laboratory bottle. The reaction mixture was cooled at room temperature. Acetone solution of PLGA was slowly added to the mixture (0.065 g of PLGA in  $2 \text{ cm}^3$  of acetone). Obtained a homogeneous system was stirred for another 1 hour at a room temperature. Then, 1 drop of 1%NaF was added for the condensation reaction. After 8 days a gel was formed, material was crushed and dried for 4 hours at 50° C in an oven. Formed yellow precipitate was washed (with  $20 \text{ cm}^3$  of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 50 cm<sup>3</sup> of acetone, and 50 cm<sup>3</sup> of water) to remove unreacted polymer and further dried at 100 °C for 24 hours, obtaining 0.5 g of product.

*Sample TP2 (TEOS/PLGA/NH4OH).* For synthesis of *TP2* the same method as above was used, except as a catalyst NH4OH, and the gel was formed after 3 days, obtaining 0.1 g of material.

*Sample TPE3 (TEOS/PLGA/Ethylene glycol/NaOH).* The difference of this synthesis from *TP1* is 2 cm<sup>3</sup> of ethylene glycol was added to TEOS solution; as a catalyst 1 drop of 1M NaOH was used, and the gel was formed after 12 days, obtaining 0.1 g of product.

*Methods.* C, H, N mass.% determination in the synthesized samples was performed by elementary analyzer Vario MACRO cube (Elementar Analysen systeme GmbH, Germany); the surface morphology of particles were measured by field emission scanning electron microscopy MIRA 3 FE-SEM microscope (TESCAN, Czech Republic); particles'size-distributions were plotted on the basis of photon cross-correlation spectroscopy (PCCS) analysis using a Nanophox particle size analyzer (Sympatec, Germany); IR spectra were recorded for the samples ground with solid KBr on a FTIR Spectrometer Tensor 27 (Bruker OptikGmbH, Germany) in the 400–4000 cm<sup>-1</sup> range, with a resolution of 2 cm<sup>-1</sup>; the low temperature nitrogen adsorption-desorption isotherms were recorded with a NOVA 1200e Surface Area & Pore Size Analyzer (Quantachrome Instruments, USA) at –196°C;. thermal analysis for the all samples was conducted STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Germany) in the temperature interval 30-800°C with temperature rising speed of 7°C/min; the zeta potential was measured using a Zetasizer Nano ZS (Malvern, Great Britain) with 2 g/dm<sup>3</sup> sample concentration and 1 mmol/dm<sup>3</sup> NaNO<sub>3</sub>; the concentration of metal ions in the solution before and after sorption was determined by Atomic absorption spectrometer Varian AA 240 FS.

## **RESULTS AND DISCUSSION**

## I. Morphology and composition of hybrid materials.

The morphological characteristics of the obtained hybrid composites were determined using SEM and photonic cross-correlation spectroscopy. According to PCCS the samples consist of the particles with 250-300 nm in size forming agglomerates with 500 nm and more. SEM images (Fig.1) show that the samples **TP1**, **TP2**, and **TPE3** have typical morphology as silica gels with irregularly shaped particles sometimes spherical ones.

Figure 2 shows the FTIR spectra in transmission mode of the TEOS/PLGA composites. The observed bands can be interpreted, according to literature data, as follows: the most intensive absorption band in the region 1000-1200 cm<sup>-1</sup> is corresponded to stretching and bending vibrations of  $\equiv$ Si-O-Si $\equiv$  network including the shoulder in the 1167-1212 cm<sup>-1</sup> region which is referred to  $\equiv$ SiO-R and could be proving of co-condensation between the two components (organic and inorganic) in such hybrid composites; three absorption bands in the 2823-2989cm<sup>-1</sup> region can be attributed to C-H stretching vibrations in PLGA; all samples include water because of the presence the band at 1633-1647 cm<sup>-1</sup> (bending vibrations for H<sub>2</sub>O) and the broadband in the 3300-3470 cm<sup>-1</sup> region which is associated with stretching vibration of physical adsorbed water; the adsorption band at 1800 cm<sup>-1</sup> is attributed to vibrations of v<sub>as</sub>(–C=O) groups is presented only for two samples, the *TP1* sample doesn't have this absorption band; also there are group of low-intensive absorption bands in the 1300-1500 cm<sup>-1</sup> region corresponding to CH<sub>2</sub>, C-O-H groups in polymer [5]. So, according IR spectra we can conclude that the samples include polysiloxane matrix and polymer parts.



Fig. 1. SEM microphotographs of hybrid composites



Fig. 2. IR spectra of SiO2/PLGA composites: TP2(1), TPE3(2), and TP1 (3)

Table 1 shows some data obtained using the physical-chemical methods to investigate structure of these new materials. So, the samples are characterized by negative zeta potential values in the range of tested pH values due to the presence of acid groups. Isoelectric point was found at 0 mV and it was in acid region of pH. To estimate a number of acid functional groups acid-base titration was conducted and it was demonstrated that these samples have high concentration of acid functional groups up to 5.6 mmol/g. TGA analysis indicates the thermal stability of the synthesized samples. The mass loss below 150°C for these samples is related to water evaporation, decomposition of the organic component started at 300°C. Hybrid composites have low values of specific surface area same as silica gels, but introducing of cross-linking agent (sample *TPE3*) increases it and promote to create the porous material.

Samples	TP1	TP2	TPE3
Characteristic			
pI	2.23	3.5	2.08
Cacid groups (acid-base titration), mmol/g	5.6	4.6	5.4
Δ m (TGA), %	27	16	24
Specific surface area( $S_{sp}$ ), m <sup>2</sup> /g	15	22	294

Tab. 1. Some characteristics of the obtained samples

# II. Sorption properties of hybrid composites.

To investigate the sorption properties of these samples, at first the stability of composites was tested. The weight composites (0.05 g) withstood in water at room temperature for 18 hours. After that the samples were dried and weight again. The results showed 100% stability of the composites in water, indicating that the presence of siloxane bonds in the formation of a structure with a denser packing of macromolecules. The samples were examined for adsorption of metal ions from their mixtures. For this purpose, we used a model solution with Cu (II), Mn (II), Ni (II), Fe (III) ions at pH 3 with the initial concentration ~ 20 mg/l. As seen from Fig. 3, hybrid composite samples could selectively adsorb Fe(III) ions with efficiency up to ~57.4%. These results demonstrated the one of perspective application of the obtained hybrids.



Fig. 3. Data of adsorption efficiency of metal ions from the mixture for TP1, TP2 and TPE3 samples

#### CONCLUSIONS

Hybrid materials were synthesized by the sol-gel method using various catalysts at the same condition and component ratio. IR spectroscopy confirms the formation of  $\equiv$ Si-O-Si $\equiv$ bonds, the presence of PLGA in matrix as well as the interaction between organic and inorganic components. It was shown that the synthesized materials have acid groups on the surface in the 4.6-5.6 mmol/g. Using TEOS and PLGA lead to form non-porous xerogels, but introducing cross-linking agent (ethylene glycol) could change the porosity of the obtained materials. These hybrids could be used as adsorbents for selective removal of Fe(III) ions from metal ions mixture.

#### **ACKNOWLEDGEMENTS**

This work has been supported by the project VEGA 2/0156/19 as well as by H2020-MSCA-RISE-2016-NANOMED project No 734641.

#### REFERENCES

- [1] Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Froba M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2006. V. 45. No 20. p. 3216-3251
- [2] Shabanova H.A., Sarkisov P.D. Fundamentals of sol-gel technology of nanosized silica. Akadembook. 2004. p. 208
- [3] Xue J.M., Shi M. PLGA/mesoporous silica hybrid structure for controlled drug release. Journal of Controlled Release. 2002. 98. p. 209-217
- [4] Spek S., Haeuser M., Schaefer M., and Langer K. "Characterisation of PEGylated PLGA Nanoparticles Comparing the Nanoparticle Bulk to the Particle Surface using UV/vis Spectroscopy, SEC, 1H NMR Spectroscopy, and X-ray Photoelectron Spectroscopy," Appl. Surf. Sci., 2015, 347, 378-85
- [5] Jianan Zhang\*, Nannan Liu, Mingyuan Wu, Yinfei Wang, Zhilai Jin, Qingyun Wu and Jianjun Yang. SiO<sub>2</sub>/Polymer Hybrid Hollow Microspheres via Double in Situ Miniemulsion Polymerization. Macromol. Mater. Eng. 2003, p. 288-380

# THE EFFECT OF ULTRASOUND ON THE KINETICS OF MAGNESITE LEACHING IN NITRIC ACID

## KYSLYTSYNA MARYNA, SUČIK GABRIEL Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, TUKE

#### ABSTRAKT

Daný príspevok je venovaný lúhovaniu surového magnezitu v kyseline dusičnej v neprítomnosti a prítomnosti ultrazvuku. Sledoval sa vplyv teploty, koncentrácie a veľkosti častíc na kinetiku procesu. Pre výpočet aktivačnej energie bol použitý matematický model nepórovitej zmenšujúcej sa častice. Hodnoty aktivačnej energie v prítomnosti a neprítomnosti ultrazvuku boli 59 a 52 kJ/mol. Proces prebiehal v kinetickej oblasti, kde rýchlosť určujúcim procesom je chemická reakcia. Použitie ultrazvuku mierne urýchlilo proces lúhovania.

## INTRODUCTION

Magnesium and its compounds play an important role in daily life and the production of magnesium salts has been opening large fields for future applications. For the production of magnesium compounds such as magnesium carbonate, oxide, hydroxide, citrate, magnesite ore is generally utilized as the raw material. To produce pure magnesium compounds from low-quality raw magnesite hydrometallurgical methods are used, where leaching is one of the key steps. Good comprehending of the mechanisms encountered is important not only for an efficient operation of leaching reactors but also for their design. Different works are carried out on leaching of magnesite/magnesia with varied reagents for determining the optimum conditions [1]. One way to increase efficiency and speed up the process could be to use ultrasound energy. The aim of this study was to determine the effect of ultrasound on the kinetics of the raw magnesite leaching in nitric acid.

#### THEORETICAL

Acid leaching of magnesite is a complex process that requires a thorough approach to the study of internal reaction mechanisms. For the process studied, the overall chemical reaction can be written in form of equation (1):

$$MgCO_3(s) + 2 HNO_3(aq.) \rightarrow Mg(NO_3)_2(aq.) + CO_2(g) + H_2O(l)$$
 (1)

To date, many works have been published on the leaching of both natural and heat-treated magnesite [2-8]. Organic and inorganic acids were used as leaching agents. Based on the results of these works, we can conclude that:

- the reaction rate depends on the temperature, particle size and acid concentration, but does not depend on the speed of mixing the suspension;
- the temperature dependence of the kinetics of the process was studied in detail, but no attention has been paid to the concentration dependence of the intrinsic kinetics;
- chemical reaction controls the speed of the magnesite leaching process.

In some studies, the authors noted the ambiguous effect of acid concentration on the leaching rate. With increasing concentration, the leaching rate initially increased, but then remained constant or decreased. This manifestation is explained in two ways:

- exceeding a certain value of the acid concentration causes a reduction in the number of hydrogen ions in the solution due to a reduction in the water content;
- at high acid concentrations, the rate of product formation increases, which can lead to saturation of the solution and the formation of a sparingly soluble film around the solid particle. This slows down the transfer of reactants and products in the film at the phase interface and consequently reduces the dissolution rate [2,4].

Akselrud and Molchanov in their studies [9, 10] give an analogy of the process of dissolving minerals with the release of a gaseous product to a boiling process, when the releasing gas covers part of the surface, thereby can slow down the reaction. However, this theory was applied to the reactions where the dissolution rate was controlled by diffusion.

In study [11] the authors have investigated the dissolution kinetics of magnesia in aqueous carbon dioxide in both the presence and absence of ultrasound. Activation energy was found to be 17.5 kJ/ mol in both cases. Authors concluded that the ultrasound did not influence the activation energy of the reaction; its effect was solely focused on the pre-exponential factor. Usage of ultrasound energy increased the conversion.

#### MATERIAL AND METHODS

Magnesite from Jelšava, Slovakia was used in all experiments. The material was dry-screened, washed and dried. The fractions used in the present study had a particle size of 80-125 µm and 125-200 µm. The chemical composition of magnesite was determined by ICP method and is shown in **Chyba! Nenašiel sa žiaden zdroj odkazov.** 

Al wt%	Si wt%	Ca wt%	Mg wt%	Fe wt%	Mn wt%	L.O.I. wt%
0.042	0.24	2.57	32.35	2.86	0.16	35.3

Tab. 1 Chemical composition of magnesite

Nitric acid was used as leaching agent. Acid concentration varied from 1M to 3M. The leaching temperature also varied in different experiments from 70°C to  $85^{\circ}$ C. Two fractions of magnesite were used in experiments –  $80-125\mu$ m and  $125-200\mu$ m. The effect of varying acid concentration, temperature and particle size on leaching rate was investigated with and without use of ultrasound. The experiments were carried out in a jacketed glass reactor. The volume of the acid was always 500 mL. In all experiments the acid was used in high excess. The slurry was agitated with a magnetic stirrer, a minimum stirring speed was applied in order to prevent the particles from settling due to ultrasound energy. At defined reaction times, samples of 20 ml were withdrawn from the reaction suspension. The concentrations of metals dissolved were determined by the EDTA method. Experimental scheme is depicted in Fig. 1.



*Fig.* 1*The experimental scheme:* 1 – *thermometer,* 2 – *ultrasound,* 3 - *sampling nozzle,* 4 - *thermostatic bath,* 5 – *reactor,* 6 - *magnetic stirrer* 

#### **RESULTS AND DISCUSSION**

The influence of temperature, nitric acid concentration and magnesite particle size on the leaching kinetics was observed in this study in the presence and absence of ultrasound. The ultrasound power of the steady

#### METALURGIA JUNIOR 2020

amplitude rate of 50% was used in the experiments at the presence of ultrasound energy. Figure 2 shows the time dependence of the Mg conversion on temperature for the results of experiments with and without ultrasound, the concentration of nitric acid was 1 M, the magnesite fraction with particle size of 80-125  $\mu$ m was used. Based on the data in the figure 2, we can conclude that with increasing temperature the process speed increased, and after two hours of the experiment, the conversion of Mg at 85°C exceeded the conversion of Mg at 70°C almost twice. Acceleration of the process using ultrasound seems to be stronger at 70°C than at 85°C. After two hours of experiment, the conversion of Mg at 70°C in the presence of ultrasound was 10% higher than in its absence, but at 85°C there was no difference in Mg conversion.



Fig. 2 The time dependence of the degree of Mg conversion on temperature for the results of experiments with and without the use of ultrasound (1M, 80-125 µm)

The time dependence of the Mg conversion on the concentration of nitric acid at 70°C in the presence and absence of ultrasound energy is shown in Figure 3. The rate of magnesite leaching in 1M acid was lower than in 3M acid. The presence of ultrasound has accelerated the process, and the difference in the amount of dissolved Mg between experiments with and without ultrasound was 11% and 6% in 1M and 3M acid, respectively.



*Fig. 3* The time dependence of the Mg conversion on the concentration of nitric acid for the results of experiments with and without the use of ultrasound (70°C, 80-125 μm)

The results of the leaching experiments of two fractions of magnesite (80-125  $\mu$ m, 125-200  $\mu$ m) are shown in Figure 4, the experiments were carried out at a constant temperature and acid concentration of 70°C and 1M. With increasing particle size, the dissolution rate of magnesite decreased, and the effect of using ultrasound on the process speed was approximately the same in both cases — an increase in the amount of dissolved Mg was approximately 10% for both fractions after 2 hours of the experiments.



Fig. 4 The time dependence of the Mg conversion on the particle size of magnesite for the results of experiments with and without the use of ultrasound (70°C, 1 M)

To calculate the activation energy, we used the NSPM mathematical model (non-porous shrinking particle model) in the form [12]:

$$1 - (1 - x_B)^{\frac{1}{8}} = \frac{t}{t_R} \tag{2}$$

The activation energy of the process, calculated the experimental data without using ultrasound, was 59 kJ/mol, and that with ultrasound was 52 kJ/mol (to calculate the activation energy of the process without ultrasound, the results of a larger number of experiments at 3 different temperatures were used, while the experiments using ultrasound were carried out only at 2 different temperatures). Considering the permissible error, we can conclude that the energy of ultrasound had no effect on the activation energy of the process, i.e., ultrasound had no effect on the nature of the rate-determining step of the leaching process.

## SUMMARY

Magnesite leaching experiments in nitric acid were carried out to investigate the effects of temperature, acid concentration, particle size and ultrasound energy on the kinetics of the process. According to the results of the study, we can conclude that:

- The dissolution rate of magnesite increased with increasing temperature and acid concentration, but decreased with increasing particle size of magnesite (in given ranges of the studied parameters).
- The use of ultrasound slightly accelerated the process. The maximum difference in Mg conversions was 10% after 2 hours of experiment. It can also be concluded that with increasing temperature, the influence of ultrasound energy on the leaching rate decreased.

The activation energy of the process was 52 and 59 kJ/mol in the presence and absence of ultrasound, respectively. However, such a small difference in values cannot ascertain the influence of the ultrasound energy on the activation energy of the process. The value of the activation energy of the process indicates that the chemical reaction was a rate controlling step.

#### ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency of the Ministry of Education of the Slovak Republic (grant APVV-0351-12).

## REFERENCES

- [1] Demir F., Dönmez B. The determination of the optimum conditions upon the leaching performance of calcined magnesite. Heliyon, 2019, Vol. 5, e02830
- [2] Laçin O., Dönmez B., Demir F. Dissolution kinetics of natural magnesite in acetic acid solutions. Int. J. Miner. Process, 2005, Vol. 75, p. 91–99
- [3] Köse T. E. Dissolution of magnesium from natural magnesite ore by nitric acid leaching. Journal of Engineering and Architecture Faculty of Eskişehir Osmangazi University, 2012, Vol. XXV, No: 2
- [4] Bayrak B., Laçin O., Bakan F., Saraç H. Investigation of dissolution kinetics of natural magnesite in gluconic acid solutions. Chemical Engineering Journal, 2006, Vol. 117, p. 109-115
- [5] Bakan F., Laçin O., Bayrak B., Saraç H. Dissolution kinetics of natural magnesite in lactic acid solutions. Int. J. Miner. Process., 2006, Vol. 80, p. 27–34
- [6] Özdemir M., Çakir D., Kipçak İ. Magnesium recovery from magnesite tailings by acid leaching and production of magnesium chloride hexahydrate from leaching solution by evaporation. Int. J. Miner. Process., 2009, Vol. 93, p. 209–212
- [7] Hoşgün H. L., Kurama H. Dissolution Kinetics of Magnesite Waste in HCl Solution. Ind. Eng. Chem. Res. 2012, Vol. 51, p. 1087–1092
- [8] Özbek H., Abali Y., Çolak S., Ceyhun I., Karagölge Z. Dissolution kinetics of magnesite mineral in water saturated by chlorine gas. Hydrometallurgy, 1999, Vol. 51, p. 173–185
- [9] Aksel'rud G.A. Massoobmen v sisteme tvjordoje telo-židkosť. Lv. Univ., 1970. p. 186
- [10] Aksel'rud G.A., Molčanov A.D. Rasstvorenije tverdych veščestv. Chimija, Moskva, 1977
- [11] Mesci A. K., Sevim F. Dissolution of magnesia in aqueous carbon dioxide by ultrasound. Int. J. Miner. Process., 2006, Vol. 79, p. 83–88
- [12] Raschman P., Popovič Ľ., Fedoročková A., Kyslytsyna M., Sučik G. Non-porous shrinking particle model of leaching at low liquid-to-solid ratio. Hydrometallurgy, 2019, Vol., 105151

# EXPERIMENTOVANIE S MATERIÁLMI PRE 3D TLAČ OCHRANNÝCH ŠTÍTOV PRE ZDRAVOTNÍCTVO: PRÍPADOVÁ ŠTÚDIA

## LENGYELOVÁ KRISTÍNA, MIHALIKOVÁ MÁRIA Ústav materiálov a inžinierstva kvality, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, TUKE

## ABSTRAKT

Východiskom výskumu bola urgentná spoločenská požiadavka súvisiaca s 3D tlačou ochranných štítov pre zdravotníctvo v boji proti koronavírusu COVID 19. Podstata výskumu je v overení použitia technológie Fused Deposition Modeling (FDM) a troch rôznych materiálov filamentov: polylactic acid (PLA), polyetyléntereftalát (PETG) a polyhydroxyalkanát (PHA) na tlač ochranných štítov. Z literárneho prieskumu a z výskumu realizovaného v Laboratóriu inžinierstva kvality FMMR TUKE a Mondragon University Lab Španielsko vieme, že objekty vyrobené aditívnymi technológiami nie vždy majú konzistentnú kvalitu vhodnú na daný účel použitia. Súhrnným cieľom výskumu bolo naplánovať experimenty pre optimalizáciu nastavenia novej 3D tlačiarne a výber vhodného materiálu pre tlač rámov ochranných štítov z hľadiska pružnosti troch materiálov Prusament PLA Galaxy Silver; Prusament PETG Orange pre PPE; a PHA BioWOOD Rosa3D s použitím technológie Fused Deposition Modeling (FDM) na 3D tlačiarňach, ktoré sa v čase výskumu používajú na tlač ochranných štítov pre zdravotníctvo v boji proti koronavírusu COVID 19 na oboch univerzitách.

# ÚVOD

Prípadová štúdia prezentuje čiastkové výsledky získané z meraní realizovaných v Laboratóriu inžinierstva kvality (LIK), Ústavu materiálov a inžinierstva kvality (UMIK), Fakulty materiálov, metalurgie a recyklácie (FMMR) Technickej univerzity v Košiciach (TUKE) a Aditive Manufacturing Laboratory (AM lab) Mondragon University. Merania sa uskutočnili v čase prerušenej prezenčnej výučby počas práce z domu v oboch krajinách. Komunikácia prebiehala cez vzdialený prístup k laboratórnemu experimentovaniu podľa [1,2] a priebežne organizovanými webinármi do ktorých boli zapojení aj experti z Katedry elektrotechniky a mechatroniky (KEM) Fakulty elektrotechniky a informatiky (FEI) TUKE a Ústavu metalurgie (UMET) FMMR TUKE.

Účelom výskumu v tejto etape bolo porovnať moduly pružnosti troch materiálov Prusament PLA<sup>1</sup> Galaxy Silver, Prusament PETG<sup>2</sup> Orange pre PPE a PHA<sup>3</sup> BioWOOD Rosa3D s použitím technológie Fused Deposition Modeling (FDM) na 3D tlačiarni Prusa i3 MK3S, ktorá sa v čase výskumu používala na tlač ochranných štítov pre zdravotníctvo v boji proti COVID 19 a pomocou regresnej analýzy predikovať správanie sa Young modulu pružnosti pri rôznych nastaveniach tlačiarne.

# PROCES VÝSKUMU

Výskum prebiehal počas troch mesiacov v ôsmich časovo nadväzujúcich krokoch. Najprv sa v rámci pracoviska ÚMIK nadviazala spolupráca s AM Lab a pracoviskami KEM a ÚMET prostredníctvom e-mailu a telefonického rozhovoru a dohodol sa postup riešenia v nasledujúcich krokoch:

- Meet 1: Prípravné virtuálne stretnutie a prezentácia možností spoločne riešenej úlohy ktorá bola iniciovaná ako Six Sigma projekt. Komunikácia prebiehala prostredníctvom služby Google Meet.
- Meet 2: Navrhnutie čiastkových cieľov, míľnikov projektu a komunikačných nástrojov.
- Meet 3: Návrh metodického postupu v rámci DMAIC cyklu Six Sigma projektu.
- Realizácia 3D tlače vzoriek a meraní v laboratóriách oboch univerzít.
- Meet 4: Prezentácia čiastkových výsledkov.
- Analýza výsledkov s využitím Quantum XL ver. 2016 pre TUKE FMMR.
- Meet 4: Prezentácia výsledkov analýzy.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> PLA – Polylactic Acid

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> PETG – Polyetylene terephthalate

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> PHA – Polyhydroxyalkanoates

- Meet 5: Návrh predikčného modelu správania sa Young modulu pružnosti pri rôznych nastaveniach tlačiarne pre filamenty z materiálov PLA, PETG a PEH.
- Meet 6: Zhrnutie poznatkov a návrh budúcej spolupráce.

# FDM TECHNOLÓGIA 3D TLAČE

Technológia Fused Deposition Modeling (FDM) bola vynájdená S. Scott Crumpom na konci 80. rokov a patentovaná a komercializovaná spoločnosťou Stratasys Ltd. [3,4]. FDM technológia pracuje na aditívnom princípe tak, že ukladá materiál na seba vo viacerých vrstvách. Pri tomto procese sa plastové vlákno – filament pretlačí cez vyhrievanú extrúznu dýzu, ktorá sa môže pohybovať v 3 rozmernom priestore v osiach X, Y a Z. Poloha a pohyb dýzy je riadený presným servomotorom pričom riadiaci program sa zavádza do tlačiarne pomocou SD pamäťového média. Riadiaci program je špecifický pre každú tlačiareň a vytvára sa v programe PrusaSlicer. Po zahriatí dýzy na definovanú teplotu sa plast roztaví a vytláča sa na podložku tiež s presne definovanou teplotou. Roztavený materiál sa používa na vytváranie vrstiev, ktoré potom vytvárajú finálny produkt alebo jeho časti. Hlavnými aplikáciami FDM bolo zo začiatku iba prototypovanie, ale veľmi rýchlo sa táto technológia rozšírila do opakovanej kusovej, malosériovej a v súčasnosti aj sériovej výroby najmä v oblasti medicíny, napr. na výrobu protetických a zubných foriem a v dnešných dňoch súvisiacich s COVID 19 hlavne na zdravotnícke pomôcky.

## POUŽITÉ MATERIÁLY

V rámci výskumu boli použité tri druhy plastových filamenov PLA Prusament, PETG Prusament a PHA BioWOOD Rosa 3D. Vo všeobecnosti plasty sú syntetické alebo semisyntetické polymérne organické materiály, ktorých hlavnou spoločnou vlastnosťou je trvalá alebo dočasná formovateľnosť, tvarovateľnosť [5]. Výroba plastov od ich objavenia pred vyše 100 rokmi, nadobudla obrovské rozmery a spája sa s ňou hlavne otázka zneškodniteľnosti po použití. Bioplasty patria medzi (a) biologicky odbúrateľné plasty, ale z hľadiska ich kompostovateľnosti platí [6], (b) plasty na biologickej báze vyrábané z obnoviteľných zdrojov. Materiály na báze polylaktickej kyseliny (PLA) a polyméry na báze škrobu, dosiahli podľa [7] v roku 2018 trhový podiel 56% z celkového trhu s bioplastami a predpokladá sa ich ďalší nárast o 7,1% ročne až do roku 2026. Očakáva sa, že rast výroby plastov ako je polyetylén alebo polyamid, ktoré nie sú biologicky odbúrateľné, bude klesať o 5,1% ročne.

**PLA** je termoplastický polyester, ktorý sa stal obľúbeným materiálom pre 3D tlač, pretože sa hospodárne vyrába z obnoviteľných zdrojov [7] a za určitých špecifických podmienok je biologicky rozložiteľný nakoľko má prirodzený pôvod (napr. kukurica, cukrová trstina alebo zemiaky). Pridaním iných materiálov k PLA ako napr. čiastočky dreva, sadra, bronz, oceľ sa dajú získať zmiešané filamenty. Vyrábajú sa aj vodivé PLA, ktoré sú dimenzované pre malé napätia a prúdy. Sú pružnejšie ako klasické PLA, avšak za cenu menšej adhézie medzi vrstvami. Zvláštnou vlastnosťou PLA je, že keď teplota tlače je nižšia ako 225°C, výsledný povrch je lesklý, ale keď je teplota vyššia ako 225-230 °C povrch je matný [8]. **Prusament PLA Galaxy Silver** je vlastným produktom Prusa Research a má garantovanú výrobnú odchýlku  $\pm 0,02mm$  a vysokú stálosť farby [9].

**PETG** je upravená verzia PET, pričom "G" znamená "modifikovaný glykol", ktorý sa pridáva k materiálovej kompozícii počas polymerizácie. Výsledkom je vlákno, ktoré je jasnejšie a menej krehké. PETG filament kombinuje vlastnosti akrylonitrilbutadiénstyrén (ABS) materiálu. Tento termoplastický filament je silnejší a odolnejší voči vyšším teplotám. Adhézia medzi vrstvami je zvyčajne veľmi dobrá, riziko skrútenia alebo výrazného zmrštenia je malé a výhodou podľa [8] je jeho recyklovateľnosť. Mnohí výrobcovia a užívatelia sa zhodujú na tom, že nejde o najjednoduchší materiál pre tlač preto si vyžaduje experimentovanie s parametrami nastavenia procesu 3D tlače. Obyčajne sa vyžaduje nájsť správne nastavenie tlačiarne. *Prusament PETG Orange PPE* je primárne určený pre tlač ochranných pomôcok. Vyrába sa s presnosťou  $\pm 0.03$ mm a jeho navinutie nie ja tak precízne ako u štandardných Prusamentov [9]. Tento filament sa začal vyrábať v reakcii na akútny nedostatok ochranných pomôcok. Je kvalitný dostupný a podľa výrobcu ideálny pre tlač ochranných štítov.

**PHA** sú tiež termoplastické materiály, môžu sa spracovávať na konvenčnom spracovateľskom zariadení a sú, v závislosti od ich zloženia, tvárne a viac alebo menej elastické. Líšia sa svojimi vlastnosťami podľa

chemického zloženia. Základné vlastnosti má rovnaké ako PLA, ale väčšinou sú lepšie biologicky rozložiteľné, jednoducho tlačiteľné a veľmi pevné. Je to skvelá voľba pre veľké, alebo detailné modely, ktorú nebudú vystavené vysokým teplotám nad 60°C. *PHA BioWOOD Rosa 3D* sa vyrába z biopolyméru pozostávajúceho zo 100% prírodných a 100% obnoviteľných zdrojov [10]. Rozkladá sa v prírodnom prostredí bez kyslíka (kompost – do 5 týždňov) a vo vode (na rozdiel od PLA, ktorá sa rozkladá iba za prísne špecifikovaných podmienok. PHA BioWOOD Rosa 3D má potravinársky certifikát a vonia ako prírodné drevo. Do testovania bol zaradený najmä z dôvodu jeho rýchlej biodegradovateľnosti a priamej súvislosti s pokračujúcim výskumom v rámci dizertačnej práce.

# METÓDA VÝSKUMU

S rôznymi technológiami, ktoré poháňajú vývoj aditívnej výroby sa rozširujú aj možnosti aplikácie existujúcich nástrojov a metód zabezpečovania kvality, ale aj vývoj nových metodík a nástrojov Lean Six Sigma, ktoré používajú profesionáli kvality. Medzi často používané metodiky pri navrhovaní a dosahovaní stability procesu aditívnej výroby sa rovnako ako pri subtraktívnych výrobných technológiách používajú kroky Lean Six Sigma Define-Measure-Analyze-Control (DMAIC) alebo Design for Six Sigma (DFSS) [11].

V rámci nášho výskumu bola použitá časť (D-M-A) metodiky DMAIC doplnená o etapu Plánovania (P) a Realizácia experimentu (R) podľa [13], na základe ktorej v AM lab Mondragon najprv použili plnofaktoriálový fraktálový plánovaný experiment 2<sup>6-1</sup> a polynomický predikčný model druhého rádu, čím zadefinovali budúce správanie 3D tlačených objektov [14]. Kritériom optimalizácie bola kvalita výsledku 3D tlačeného objektu, ktorá bola sledovaná cez viaceré kľúčové ukazovatele výkonnosti – Key Performence Improvement (KPI): (1) mechanické vlastnosti: modul pružnosti Young, pevnosť v ťahu a deformácia vzorky (2) geometrické a povrchové vlastnosti: odchýlka rozmeru, drsnosť a (3) hmotnosť.

*Fáza 1 Definovanie:* V tejto fáze bol definovaný pracovný tím, postup práce, súvisiace informácie a cieľ experimentovania. Členovia tímu boli oboznámení s definovaným problémom, zariadeniami použitými pre 3D tlač, metódou 3D tlače, meradlami a procesom merania, procesom analýzy a boli schopní identifikovať faktory, ktoré môžu ovplyvniť reakciu.

- Problém: Nedostatočná pružnosť, t.j. prispôsobivosť rámu ochranného štítu čelu
- Výrobné zariadenie: Nová 3D tlačiareň Prusa I3 MK3S
- Technológia: Fused Deposition Modeling
- Materiál: Filamenty Prusament PLA Galaxy Silver; Prusament PETG Orange PPE; PHA BioWOOD
- Zariadenia použité na skúšanie: AM Lab Instron Zwick/Roell; LIK FMMR Tinius Olsen Universal Tester
- Meradlá: Digitálne posuvné meradlo Kinex Absolute Zero 200mm/50, 0,01mm; Digitálna váha (obe meradlá majú platný kalibračný list)
- Cieľ experimentovania: Porovnať PLA, PETG a PEH vzorky na základe zvoleného KPI pre pružnosť materiálu.

(1)

• Ukazovateľ pružnosti: Young modul E podľa [15] vzorca (1):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

kde = l/l,  $\sigma$  je napätie v ťahu;  $\varepsilon$  – pomerné predĺženie pod napätím;  $\Delta l$  – zmena dĺžky pri zaťažení; l – dĺžka pred zaťažením.

Čím je Young modul vyšší, tým treba väčšie napätie (pri rovnakom priereze väčšiu silu) na dosiahnutie rovnakej deformácie (predĺženia). Niektoré materiály, najčastejšie kompozitné ale aj iné, majú vnútornú štruktúru, ktorá ovplyvňuje ich mechanické vlastnosti podľa toho v ktorom smere sa vzhľadom na orientáciu vzorky zisťujú. Takéto materiály sa nazývajú anizotropné a majú rozdielny aj Youngov modul v rôznych smeroch.

Aby sme pochopili výkon a správanie sa procesu FDM, je podľa [16] potrebné podrobnejšie študovať vplyv parametrov procesu na kvalitu výsledných komponentov.

V oboch laboratóriách sa štandardizovaným postupom podľa [17] vytvorili vlastné vzorky a uskutočnili

ťahové skúšky. V AM Lab sa testoval PLA filament a v laboratóriu LIK FMMR sa testovali filamenty z PLA, PETG a PHA materiálov. Na overenie mechanických vlastností testovaných materiálov bol vytvorený 3D model viacúčelovej vzorky (Obr. 1).



**Obr. 1** Viacúčelová vzorka podľa [16] kde  $L_3 = 150 \text{ mm}; L_2 = 104 \text{ mm}; L_1 = 80\pm 2 \text{ mm}; b_2 = 20\pm 0,2 \text{ mm}; b_1 = 10\pm 0,2 \text{ mm};$  $r = 20 \text{ mm}; h = 4\pm 0,2 \text{ mm}$ 

Zhromažďovanie informácií prebiehalo v oboch laboratóriách počas normálnej činnosti procesu 3D tlače s obsluhou.

*Fáza 2 Meranie:* V tejto fáze sa v AM Lab Mondragon University identifikovali a klasifikovali procesné faktory, ktoré ovplyvňujú výstup, aby sa získali maximálne informácie, ktoré umožňujú vynaložiť minimálne úsilie pri experimentovaní. Tieto faktory boli klasifikované v dvoch skupinách ako riaditeľné a neriaditeľné faktory. Medzi riaditeľné faktory patria tie, ktoré môže experimentátor vedome modifikovať, pokiaľ ide o úroveň nastavenia každého experimentu. Pre faktory identifikované ako neriaditeľné bolo potrebné definovať stratégiu, ktorá zníži ich vplyv a pokúsi sa udržať ich konštantné. Prvotne bolo v AM Lab Mondragon University na základe odporúčaní výrobcu tlačiarne, dodávateľa filamentu, literárneho prieskumu a predchádzajúcich skúseností tímu vytypovaných 15 faktorov, ktoré vplývajú na výsledné charakteristiky 3D produktu [14]. Do výskumu bolo zahrnutých šesť rozhodujúcich, riaditeľných faktorov: (A) teplota, (B) rýchlosť ťahania vlákna, (C) hrúbka vlákna, (D) hrúbka vytláčaného vlákna, (E) pozícia vzorky, (F) poloha (vnútorný uhol výplne) ktoré boli následne zahrnuté do plánovaného experimentu DOE.

*Fáza 3-4 Plánovanie a realizácia experimentu:* Pri výbere vhodného experimentálneho návrhu v LIK FMMR bolo potrebné vziať do úvahy charakteristiky a obmedzenia procesu a skúsenosti z AM Lab Mondragon University:

- celkový počet experimentov, ktoré je možné vykonať vzhľadom na obmedzenia procesu;
- počet faktorov, riaditeľných a neriaditeľných;
- experimentálny rozsah a úrovne experimentálnych faktorov.

V LIK FMMR boli podľa odporúčaní výrobcu tlačiarne Prusa i3 MK3S a dodávateľa filamentov redukované faktory podľa skúseností AM Lab a do experimentu zahrnuté: (A) hrúbka extrúzie (vytláčania materiálu), (B) hrúbka vrstvy, (C) počet perimetrov (obvodových vrstiev).

V tejto fáze sa vytlačili vzorky (obr. 1) pre experimenty na tlačiarni Prusa i3 MK3S podľa metodického postupu pre ťahové skúšky a následne sa testovali na univerzálnom zariadení Tinius Olsen H50KT.

Podľa skúseností a odporúčaní AM Lab sa v LIK FMMR zaznamenávali mechanické vlastnosti výsledku 3D tlače vzoriek: modul pružnosti Young, pevnosť v ťahu a deformácia vzorky podľa [15] a merali sa vybrané

geometrické, povrchové a hmotnostné charakteristiky na 27 vzorkách pre každý materiál zvlášť. Ako prvé bolo preskúmané nastavenie tlačiarne pre typ výplne gyroid a parametre ktoré sa počas experimentu nemenili (Tab. 1).

Materiál	PLA Prusament		PETG Prusament		PEH BioWood	
filamentu						
Nastavenie	odporúčané	Skutočné	odporúčané	skutočné	odporúčané	skutočné
Teplota trysky [°C]	215	215	240-260	235	190-210	215*
Teplota podložky	50-60	60	70-90	80	50	60*
[°C]						
Hrúbka vrstvy	0,1-0,3	0,2	0,1-0,3	0,3	0,1-0,3	0,2
[mm]						

Tab. 1 Nastavenie tlačiarne pre parametre, ktoré sa v experimente nemenili

Poznámka: \*Pri nižšej teplote sa prvá vrstva lepila na podložku.

V závislosti od charakteristík procesu a sledovaného cieľa sa vybral vhodný experimentálny návrh pre tri riaditeľné faktorov na troch úrovniach. Výsledky experimentovania v LIK FMMR sú v Tab. 2.

Tab. 2 Vstupné parametre a merané výstupné charakteristiky filamentov zahrnutých do experiment

Vstupné premenné			Merané výstupné charakteritiky			
č	Hustota	Hrúbka		Young modul p	ružnosti [MPa]	
C.m.	výplne	extrúzie	Pocet	PLA	PETG	PHA BioWood
	[%]	[mm]	perimetrov	Prusament	Prusament	
1	15	0,4	1	3,61	1,36	1,51
2	15	0,6	1	4,00	1,58	1,50
3	15	0,8	1	5,06	1,63	1,91
4	15	0,4	2	3,55	1,63	1,46
5	15	0,6	2	5,34	1,54	1,50
6	15	0,8	2	4.99	1,80	1,89
7	15	0,4	4	4,97	1,75	1,55
8	15	0,6	4	3,55	2,50	1,85
9	15	0,8	4	6,22	3,08	1,92
10	30	0,4	1	3,73	1,13	1,48
11	30	0,6	1	3,86	1,61	1,48
12	30	0,8	1	4,50	2,11	1,69
13	30	0,4	2	4,55	1,20	1,55
14	30	0,6	2	4,55	2,04	1,70
15	30	0,8	2	4,91	1,82	1,73
16	30	0,4	4	4,30	1,83	1,67
17	30	0,6	4	5,23	2,64	1,89
18	30	0,8	4	6,31	3,16	1,72
19	45	0,4	1	3,76	1,76	1,80
20	45	0,6	1	5,13	1,56	1,60
21	45	0,8	1	5,01	1,59	1,65
22	45	0,4	2	5,32	1,83	2,04
23	45	0,6	2	4,81	1,85	1,69
24	45	0,8	2	6,23	2,26	1,92
25	45	0,4	4	5,39	0,17	1,79
26	45	0,6	4	4,43	2,82	1,61
27	45	0,8	4	6,48	2,93	1,77

*Fáza 5 – Analyzovanie výsledkov experimentu:* Pre podrobnejšiu analýzu výsledku 3D tlače bol v tejto fáze výskumu analyzovaný iba modul pružnosti Young.

Najprv bola urobená regresná analýza a potom sa zisťovala korelačná závislosť Young modulu pružnosti vzorky pri troch vstupných premenných: hustota výplne [%]; hrúbka extrúzie [mm]; počet perimetrov, ktoré sa menili na troch úrovniach podľa odporúčania výrobcu filamentov resp. skúseností získaných počas tlačenia prvých vzoriek (pozri poznámka k Tab. 1).

**Regresná analýza:** Účelom regresnej analýzy bolo vyhodnotiť účinky vstupných nezávislých premenných na výslednú závislú premennú, ktorou je v našom prípade Young modul pružnosti. Na predpovedanie výsledku na základe každého zo vstupných premenných bol použitý polynomický model druhého rádu vzorec (2) [14]:

$$y = b0 + b1A + b2B + b3C + b4AB + b5AC + b6BC + b7A * A + b8B * B + b9C * C$$
(2)

kde A – hustota výplne, B – hrúbka extrúzie, C – počet perimetrov

Koeficient determinácie  $R^2$  je definovaný ako podiel rozptylu závislej premennej, ktorý je predvídateľný z nezávislej premennej (premenných). Tento koeficient môže nadobúdať hodnoty maximálne 1 (alebo vyjadrené v percentách 100%), čo znamená dokonalú predikciu hodnôt závisle premennej. Naopak hodnota 0 (resp. 0%) znamená, že model neprináša pre poznanie závisle premennej žiadnu informáciu, je úplne neužitočný. V (Tab.3) sú uvedené koeficienty determinácie pre všetky tri skúmané materiály.

Filament	PLA	PETG	РЕН
R <sup>2</sup>	0,669	0,761	0,664
% variácie	66,9	76,1	66,4

Tab. 3 Koeficient determinácie pre testované filamenty

Polynomický model vzorec (2) z troch skúmaných materiálov najlepšie vystihuje správanie sa filamentu PETG nakoľko v našom prípade 76,1% variácie Young modulu pružnosti sa dá vysvetliť nezávislými premennými hustota výplne; hrúbka extrúzie a počet perimetrov.

Ďalšia analýza výsledkov experimentu bola založená na výpočte účinkov každého faktora na jednu meranú reakciu procesu. Účinok faktora na reakciu procesu je definovaný ako zmena v odpovedi na zmenou úrovne faktora, preto použitím tohto postupu bolo možné definovať koeficienty polynomického modelu druhého rádu podľa vzorca (2) obr. 2(a)(b)(c) pre budúcu optimalizáciu nastavenia vstupných premenných.

Na realizovanie tejto fázy bolo uskutočnené testovanie hypotézy na overenie korelovanosti vstupných premenných a sledovanej výslednej charakteristiky. Počet replík (rozsah vzorky) bol vzhľadom na sťažené podmienky výskumu počas prerušenej prezenčnej výučbe a výskumu zatiaľ iba 1, ale prebieha tlač druhej repliky. Dve repliky sú podľa [14] bežné v priemyselných procesoch pre očakávaný účinok 20% a hladine významnosti  $\alpha = 5\%$ .

*Korelačná závislosť*: Na porozumenie vzťahov medzi skúmanými množinami čísel sa pomocou štatistiky v Excel add-in analyzoval rozptyl a lineárne vzťahy. Nulová hypotéza H0 bola, že medzi skúmanými množinami neexistuje korelácia. Hodnoty p (Tab. 4) pre každú nezávislú premennú sú väčšie ako 1, preto nulovú hypotézu môžeme zamietnuť a dá sa povedať, že pre všetky tri filamenty vstupné premenné ovplyvňujú s výsledok t.j., že existuje korelačná závislosť.



*Obr.* 2 Namerané moduly pružnosti a predpovedané moduly pružnosti pre (a) PLA filament; (b) PETG filament; (c) PHA filament

<b>1ab.</b> 4 Pearsonov koeficient korelacie pre jednotlive vstupne premenne jakto
--

Faktor		Hustota výplne	Hrúbka extrúzie	Počet perimetrov
	PLA	0,281	0,563	0,415
Koeficient korelácie p	PETG	-0,006	0,547	0,481
	PHA	0,220	0,372	0,295

Najväčšia závislosť u všetkých troch filamentov obr. 3 (a) PLA filament; (b) PETG filament a (c) PEH filament sa preukázala na zmene hrúbky extrúzie.

#### **METALURGIA JUNIOR 2020**



**Obr. 3** Závislosť Young modulu pružnosti na úrovni jednotlivých faktorov (a) PLA filament; (b) PETG filament; (c) PHA filament

Najnižší modul pružnosti má PHA filament, pričom priemerná hodnota z 27 meraní je *1,7 GPa*. Ďalšie údaje z experimentálnych meraní a ich vyhodnotenie bude dostupné v rámci pokračujúceho výskumu k dizertačnej práci.

# ZÁVER

Počas spoločného riešenia projektu s AM Lab Mondragon bol komunikovaný metodický postup výberu vhodných parametrov experimentovania pre optimalizáciu nastavenia vstupných parametrov novej 3D tlačiarne Prusa i3 MK3S v závislosti od použitého materiálu filamentu a budúceho účelu použitia vytlačeného objektu vzhľadom na jeden z jeho výsledných charakteristík mechanických vlastností, t.j. v našom prípade rám ochranného štítu a jeho modul pružnosti Young. Preukázalo sa, že materiál PETG

je z hľadiska pružnosti testovaných vzoriek najvhodnejší na daný účel použitia. Zmontované ochranné štíty z PETG materiálu pomáhajú slovenskému a španielskemu zdravotníctvu pri zvládaní koronakrízy.

Podľa regresnej analýzy sa dá predikovať správanie sa Young modulu pružnosti pri rôznych nastaveniach tlačiarne pre všetky tri skúmané materiály. V pokračujúcom výskume budú skúmané:

- budú skúmané príčiny pomerne nízkeho koeficientu determinácie R2 pri materiáloch PLA a PEH;
- bude uskutočnená optimalizácia nastavenia tlačiarne pomocou vhodného plánu experimentov.

Konečné nastavenie tlačiarne závisí od účelu použitia finálneho produktu, to znamená, že aká je požiadavka zákazníka napr. na rozmerovú presnosť; hmotnosť; povrchové vlastnosti a chemické zloženie a mechanické vlastnosti materiálu.

# POĎAKOVANIE

Článok vznikol s podporou projektu Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky č. 043TUKE-4/2019 "Zatraktívnenie študijných programov materiálového inžinierstva a integrovaných systémov riadenia pre Priemysel 4.0" (50%) a VEGA 1/0633/20"Výskum variability vlastností produktov vyrábaných z kompozitných materiálov aditívnymi technológiami" (50%).

# LITERATÚRA

- Zgodavova K., Zolotova I., Roznik J. Creative laboratory engineering education at technical faculties (The pilot project). 14th International Conference on Interactive Collaborative Learning. 2011, 21-23, p. 632-636
- [2] Zgodavova K., Lengyel L., Golemanov L.A. Contribution to the Research and Education of Innovation Engineering and New Product Development at the University. [ed.] M. Iskander. Bridgeport, CT: Univ Bridgeport, 2008. International Conference on Engineering Education, Instructional Technology, Assessment, and E-learning. p. 261-267
- [3] Perez B. 3D Printing Pioneer Scott Crump's Kitchen Experiment. South China Morning Post. 2013.
- [4] Strataysys. FDM Technology, about Fused Deposition Modeling. [Online] 2013. https://www.stratasys.com/fdm-technology
- [5] Americanchemistry. Life cycle of a plastic product. [Online] 2010. https://web.archive.org/web/20100317004747/http://www.americanchemistry.com/s\_plastics/doc.asp? CID=1571&DID=5972
- [6] Zákon č. 79/2015 Z. z. Zákon o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov: Národná rada Slovenskej republiky, 2015
- [7] Ceresana. Bioplastics Market Report. [Online] 2020. https://www.ceresana.com/en/marketstudies/plastics/bioplastics/
- [8] Jones M. Waste Less Want Less. PETG/PLA Recycling: How to Recycle 3D Printer Waste. All3DP. [Online] 2019. https://all3dp.com/2/3d-printer-recycled-plastic-tips-for-your-waste-plastic/
- [9] Prusa Research. Filamenty. [Online] 2020. https://shop.prusa3d.com/cs/16-filamenty
- [10] Rosa3d. BioWOOD. [Online] 2020. https://rosa3d.pl/en/portfolio-items/biowood3/
- [11] Gygi C., DeCarlo N., Williams B. Six Sigma for Dummies. Wiley Publishing Inc.: Indianapolis, 2005.
- [12] Tucker K. et al. Network Based Technology Roadmapping for Future Markets: Case of 3D Printing. Technology and Investment, 2014, 5, p. 137-156
- [13] Unzueta G. et al. Metodología del diseño de experimentos. Estudio de caso, lanzador., 2019, 94, p. 16-21
- [14] Eguren J.A., Esnaola A., Unzueta, G. Modelling of an additive 3D printing process based on the DOE methodology. Proceedings from the 22. Q-MOD'2019. 2019
- [15] STN ISO 527-1. Plasty. Stanovenie ťahových vlastností. Časť 1 Všeobecné zásady. Bratislava: SUTN, 2012
- [16] Venkatasubbareddy O.Y., Siddikali P., Saleem S.M. Improving the Dimensional Accuracy And Surface Roughness of FDM Parts Using Optimization Techniques. 053, 2016, IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering. 16, p. 18-22

[17] STN ISO 527-2. Plasty. Stanovenie ťahových vlastností. Časť 2: Skúšobné podmienky pre lisované a vytláčané plasty. Bratislava: SUTN, 2012

# VPLYV RÝCHLOSTI PIESTU NA VNÚTORNÚ HOMOGENITU ODLIATKOV ZO SILUMÍNU ODLIEVANÝCH TECHNOLÓGIOU HPDC

PAVUČKO ŠTEFAN, PRIBULOVÁ ALENA Ústav metalurgie, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, TUKE

## ABSTRAKT

Cieľom príspevku je štúdium vplyvu rýchlosti piestu v 2. fáze odlievania na vnútornú homogenitu odliatkov zo silumínu odlievaných technológiou tlakového odlievania. Táto fáza je významná tým, že počas nej je roztavený kov vstrieknutý vysokou rýchlosťou do dutiny formy, kde sa vytvorí základný tvar budúceho odliatku. Rýchlosť piestu a nástup druhej fázy odlievania výrazne vplýva na vznik pórovitosti, čo vedie k netesnosti a k zníženiu mechanických vlastnosti odliatkov. V príspevku bolo analyzovaných 15 vzoriek, na ktorých bol sledovaný vplyv rýchlosti v 2. fáze na vnútornú pórovitosť odliatkov.

# ÚVOD

Technológiou tlakového odlievania je vyrábaných viac ako 70 % hliníkových odliatkov. Vysoká produkcia presných odliatkov s minimálnym obrábaním, dovoľuje vyrábať masívne odliatky s hmotnosťou viac ako 15 kg. Sortiment týchto odliatkov predstavujú: prevodové skrine, bloky motorov, kryty batérií, štrukturálne komponenty a ďalšie druhy odliatkov, ktoré majú využitie v automobilovom priemysle alebo v iných odvetviach. Táto technológia umožňuje ekonomicky a masovo vyrábať tvarovo zložité odliatky s vysokou presnosťou a nízkou povrchovou drsnosťou [1][4]. Z ekonomického hľadiska sú výrobné náklady nižšie o 15 až 30 %, ako pri technológií gravitačného liatia do piesku alebo do kokil. Úspora materiálu na výrobu jedného odliatku činí 10 až 20 %. Pri výrobe odliatkov technológiou tlakového odlievania je roztavený kov vstrieknutý do dutiny formy pod vysokým tlakom a vysokou rýchlosťou. Technológia tlakového odlievania pozostáva z jednotlivých procesných parametrov, ktoré výrazne vplývajú na výslednú kvalitu odliatkov. K týmto parametrom patria: teplota odlievania, čas tuhnutia, rýchlosť 1. fázy, rýchlosť 2. fázy, dotlak a pod. [2]. Pred priamym vstreknutím kovu do dutiny formy sa piest pohybuje rýchlosťou medzi 0,1 - 0,4 m.s<sup>-1</sup>, kým sa kov nedostane do zárezov. Tento pohyb piestu má zabrániť absorbovaniu vzduchu, ktorý sa nachádza v komore. Táto etapa plnenia komory sa označuje ako prvá fáza. V druhej fáze piest akceleruje a tekutý kov prechádza cez zárezy do dutiny formy. Táto fáza lisovania trvá až do zastavenia piestu. Po zaplnení dutiny formy nastane posledný nárast tlaku, tzv. dotlak a trvá kým nestuhne kov v zárezoch. Správne nastavenie nástupu druhej fázy je rozhodujúce pre výslednú vnútornú homogenitu odliatku [3][5].

## PODMIENKY EXPERIMENTU

Cieľom experimentu bolo zistiť vplyv rýchlosti piestu v druhej fáze odlievania na vnútornú pórovitosť odliatku v stanovenom mieste. Táto rýchlosť v značnej miere vplýva na výslednú kvalitu odliatku. Experiment bol uskutočnený v podmienkach zlievarne, ktorá využíva technológiu tlakového odlievania so studenou horizontálnou komorou. Pre experiment bola použitá zliatina AlSi9Cu3(Fe), z ktorej zlievareň vyrába komponenty pre automobilový priemysel. Jej chemické zloženie upravuje norma EN AC 46000, Tab. 1.

Zliatina		Chemické zloženie [%]										
		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti
EN AC	min.	8	0,6	2	-	0,15	-	-	-	-	-	-
46000	max.	11	1,1	4	0,55	0,55	0,15	0,55	1,2	0,35	0,15	0,2

 Tab. 1 Chemické zloženie zliatiny AlSi9Cu3(Fe)

Skúšaný odliatok bol doskovitého tvaru s rozmermi 400 x 240 x 58 mm a s čistou hmotnosťou 1680 g (Obr.1).



**Obr. 1** Skúšaný odliatok

Pri odlievaní bola nastavená rýchlosť piestu v druhej fáze na 4,9 m.s<sup>-1</sup> a nástup druhej fázy začínal keď piest dosiahol vzdialenosť 310 mm od svojho počiatočného stavu. Rýchlosť piestu bola postupne znižovaná o 0,5 m.s<sup>-1</sup> a experimenty boli realizované pri: 4,9 m.s<sup>-1</sup>; 4,4 m.s<sup>-1</sup>; 3,9 m.s<sup>-1</sup>; 2,9 m.s<sup>-1</sup>. Pri každej rýchlosti piestu v 2. fáze boli odliate 3 odliatky. Celkovo bolo odliatych 15 odliatkov. Z odliatkov boli odobraté vzorky z časti, ktorá sa nachádza na protiľahlej strane vtoku. V tejto časti sa nachádza predlievaná dutina o priemere Ø 8 mm. Do danej dutiny sa víta otvor s priemerom Ø 10 mm a následne do pripraveného otvoru sa víta závit M12 x 1,5. Podľa požiadaviek zákazníka, mieste kde je závit, sa nesmú nachádzať póry väčšie ako 1 mm. Ak veľkosť pórov presiahla rozmer väčší ako 1 mm, považoval sa tento odliatok za zmätok. Odobratá časť z odliatku bola priečne rozrezaná a pripravila sa z nej vzorka, ktorá bola zaliata do dentacrylu. Táto časť je zobrazená na Obr. 2.



Obr.2 Odobratá časť z odliatku

Pre vybrúsenie vzorky boli použité brúsne papiere so zrnitosťou 120, 240, 480, 600, 1000, 1200 a následne vyleštená s prípravkom OP-S Suspension. Na vyleštenej vzorke vo vzdialenosti 1 mm od hrany predlievaného otvoru boli vyznačené 4 zóny (a, b, c, d). Cieľom bolo zistiť počet pórov v jednotlivých zónach, ktoré boli pozorované a snímané mikroskopom OLYMPUS Vanox – TAH – 2 pri 50-násobnom zväčšení. Pozorovaná oblasť vzorky je zobrazená na Obr. 3.



Obr. 3 Oblasť pozorovanej časti na vzorke

Celkovo bolo zachytených 60 snímok na ktorých sa zisťovala pórovitosť a vyhodnocovaná bola pomocou programu Quick PHOTO MICRO 3.2, ktorý pracuje na princípe rozdielneho odtieňa farieb na snímkach. Obr. 4 – 8 ukazujú pórovitosť.



Obr. 4 Pórovitosť vzorky pri rýchlosti 4,9 m.s<sup>-1</sup>



**Obr. 6** Pórovitosť vzorky pri rýchlosti 3,9 m.s<sup>-1</sup>



Obr. 5 Pórovitosť vzorky pri rýchlosti 4,4 m.s<sup>-1</sup>



Obr. 7 Pórovitosť vzorky a pri rýchlosti 3,4 m.s<sup>-1</sup>



Obr. 8 Pórovitosť vzorky pri rýchlosti 2,9 m.s<sup>-1</sup>

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Odliatky pri rýchlosti 4,9 m.s<sup>-1</sup> boli označené písmenom A. Z týchto odliatkov boli odobraté vzorky na ktorých boli vyznačené zóny a, b, c, d, ktoré boli pozorované a snímané pomocou mikroskopu. Následne tieto hodnoty z týchto zón boli zpriemerované. Získané priemerné hodnoty jednotlivých zón boli tiež zpriemerované a bola získaná jedná hodnota pre danú rýchlosť. Podobne boli vyhodnotené odliatky aj pri ďalších rýchlostiach. Rovnako boli označené odliatky aj pri ďalších rýchlostiach odlievania, až po písmeno E. V tab. 2 je zobrazené označenie vzoriek pre jednotlivé rýchlosti pohybu piestu v 2. fáze odlievania na pórovitosť odliatkov.

	Dyrahlast?	Pozorov	vaná obla	ısť	Driamar	Driamar			
Odliatok	Rychlost	a	b	с	d	Filemei	Filemen		
	piestu	[%]							
		1	0,88	1,84	0,56	1,07	0,61		
А	4,9 m.s <sup>-1</sup>	0,21	0,33	0,32	0,59	0,36			
		0,31	0,67	0,38	0,48	0,46			
D	4,4 m.s <sup>-1</sup>	0,39	0.63	0,4	0,82	0,56	0,49		
D		0,61	0,36	0,46	1,05	0,62			
		0,19	0,33	0,14	0,54	0,3			
C	3,9 m.s <sup>-1</sup>	0,92	0,54	0,98	2,51	1,23			
C		0,41	0,54	1,26	2,06	1,06	1,11		
		1,23	0,91	0,63	1,43	1,05			
D	3,4 m.s <sup>-1</sup>	1,19	0,94	1,3	0,71	1,03	1,65		
D		1,19	1,34	1,5	1,31	1,33			
		1,06	2,19	1,85	5,37	2,61			
	2,9 m.s <sup>-1</sup>	2,41	1,69	2,65	1,62	2,09	2,11		
E		1,12	1,3	3,44	3,64	2,37			
		1,36	4,94	0,51	0,64	1,87			

Tab.2 Pórovitosť odliatkov

Z nameraných a vyhodnotených údajov z jednotlivých experimentov bola zostavená závislosť vplyvu rýchlosti piestu na pórovitosť odliatkov v skúmanej oblasti, kde sa vŕta závit. Obr. 9 ukazuje vplyv rýchlosti odlievania piestu v 2. fáze na pórovitosť. Z grafu vyplýva, že so zvýšením rýchlosti piestu dochádza k zníženiu pórovitosti z 2,1 % na 0,6 %, čo predstavuje pokles pórovitosti o 80 %, ale pri rýchlosti 4,9 m.s<sup>-1</sup> došlo k nepatrnému zvýšeniu pórovitosti. Pokles pórovitosti má takmer lineárny charakter.



**Obr.9** Vplyv rýchlosti piestu na pórovitosť

# ZÁVER

Technológia vysokotlakového odlievania je najrozšírenejšou metódou výroby odliatkov z neželezných kovov. Táto technológia je vhodná pre masovú produkciu odliatkov, avšak optimalizácia procesu je veľmi zložitá, kde jednotlivé parametre liaceho stroja výrazne vplývajú na kvalitu odliatku. Jedným z procesných parametrov je aj rýchlosť piestu. Pri experimente bol sledovaný vplyv rýchlosti piestu na kvalitu odliatku. Z uvedených dát vyplýva, že so vzrastajúcou rýchlosťou piestu klesá pórovitosť. Pri rýchlosti 4,9 m.s<sup>-1</sup> pórovitosť predstavovala 0.61 %, v porovnaní pri znížení rýchlosti na 2,9 m.s<sup>-1</sup>, kde pórovitosť bola 2, 11 %. Je veľmi dôležité správne korigovať rýchlosť piestu a nájsť kompromis s dráhou piestu, pretože pri vysokých rýchlostiach je namáhanie a opotrebovanie stroja vyššie.

# LITERATÚRA

- [1] Peter I., Rosso M. Focus on development of quality high pressure die casting, Arch. Metall. Mater. 64 (2019), 1, 125-128
- [2] Ragan, E. Liatie kovov pod tlakom, Prešov 2007, ISBN 978-808-0739-799
- [3] Andreoni, Luigi, Case Mario, Pomesano Giorgio. The pressure die casting process, First edition, Brescia (Italu): EDIMET, 1996, 116 s. ISBN 88-86259-13-1
- [4] Malik, J, Paško J; Futáš P; Gašpár Š.: Špeciálne technológie v zlievarenstve, Košice 2010, ISBN 9788055303970
- [5] Malik J.: Technológia tlakového liatia zliatin hliníka, Habilitačná práca, Košice 2018

#### SOLID-STATE SYNTHESIS OF LITHIUM IRON METHAGERMANATE

SKURIKHINA OLHA, TÓTHOVÁ ERIKA Ústav geotechniky, SAV, Košice

#### ABSTRACT

The main goal of this work was to establish mechanism of solid-state synthesis of  $\text{LiFeG}_{e2}\text{O}_6$ , which is a representative of interesting class of complex oxides - pyroxenes. Preparation of lithium iron methagermanate (LiFeG<sub>e2</sub>O<sub>6</sub>) was performed by combination of two processes: mechanical activation and sintering. Different sources of Fe(III) were used, the influence of Fe<sup>+3</sup> source on the reaction process was studied by Differential Thermal Analysis (DTA). Structure of final products was investigated by X-ray diffractometer (XRD) and magnetic behaviour was examined by SQUID magnetometer.

#### **INTORDUCTION**

Pyroxene with general formula  $M2M1T_2O_6$ , where T is Ge, Si, M1 is di or trivalent ions of transition or post transitional metals, M2 is ions of alkali or alkaline earth metals [1] have drawn scientists attention because of their multiferroic, electrochemical and magnetic properties, ability to phase-transitions [2, 3]. Preparation of these materials is laborious and time-consuming [4, 5]; we proposed an alternative for conventional methods of preparation. Lithium iron methagermanate was prepared by combination mechanical activation process and subsequent heating. Mechanochemical approach allowed decreasing the heating time and by using different sources of Fe<sup>+3</sup> ions we could investigate the influence of chemical structure, hardness and crystallinity of the precursor on the final product formation.

#### EXPERIMENTAL PART

The very first step of preparation process of lithium iron methagermanate was mechanical activation of mixtures of precursors composed of Li<sub>2</sub>O, GeO<sub>2</sub> and FeO(OH)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Stoichiometric mixtures were prepared according to chemical reactions 1 and 2, respectively. The milling process was done in the Pulverisette 7 premium line, Fritsch, Germany (planetary ball mill). Activation process was done at 600 rpm with no applied atmosphere and milling time – 60 minutes. The milling medium (balls with 10 mm diameter, 18 pcs and chamber with volume 80 cm<sup>3</sup>) was made out of tungsten carbide and the ball to powder ratio (BPR) was 33:1. The subsequent sintering of stoichiometric mixtures was done in a muffle furnace at 1273 K for one hour and heating rate 10K/min.

$$Li_{2}O+Fe_{2}O_{3}+4GeO_{2}=2LiFeGe_{2}O_{6}$$
(1)  
$$Li_{2}O+2FeO(OH)+4GeO_{2}=2LiFeGe_{2}O_{6}+H_{2}O$$
(2)

#### **RESULTS AND DISCUSSION**

On Fig.1 depicted XRD profiles of mechano/thermally synthesized samples with different iron (III) sources in precursor mixtures, that correspond to the pattern of LiFeGe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (JCPDS PDF 26-1440). There are no distinct peaks corresponding to possible impurities such as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or GeO<sub>2</sub>. By the absence of any additional peaks in products we can make a conclusion about phase purity of mechano/thermally synthesized pyroxenes. Despite that, there is a distinct colour difference between samples (see fig. 1).

Temperature dependence of static magnetic susceptibility was measured using Quantum Design SQUID magnetometer in the temperature range from 2 K to 300 K at 1 T. By SQUID measurements not only magnetic behaviour was studied but small amounts of impurities were detected, as well. The transition from antiferromagnetic to paramagnetic (Neel temperature) was determined from curves of temperature dependence of magnetic susceptibility for both samples and data were in good accordance with the ones mentioned in the literature [3]. The presence of impurities was identified by calculating the meaning of *g*-factor (dimensionless magnetic moment), the bigger difference from 2 (for pure material) means the bigger amount of present contamination. For the sample prepared with hematite as  $Fe^{+3}$  source

the difference from 2 was bigger comparing to the one with goethite, which means that with use of  $Fe_2O_3$  the bigger amount of undesirable impurities is present.



*Fig. 1* XRD patterns of LiFeGe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> JCPDS PDF 26-1440 (black), synthesized with α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(purple, sample A) and α-FeO(OH)(green, sample B)



Fig. 2 TG/DTA profiles of both 60 min mechanically activated mixtures

On Fig. 2 thermal profiles of mixtures activated for 60 min are depicted. The greater mass loss in the mixture with FeO(OH) as source of  $Fe^{+3}$ ion is related to cleavage of water from goethite during heating. The main peak on DTA curve is seen at 560 °C, but in case of hematite overall exothermic effect (44.85 J/g) is much less comparing to the mixture with goethite (64.22 J/g). Chemical reactivity, particle size, crystallinity and hardness of material, these are the factors that can facilitate or hinder the reaction process. Despite the fact that goethite has much bigger particle size 11 µm comparing to the particle size of hematite 0.55 µm, goethite has amorphous structure and the Mohs hardness of goethite 5-5.5 comparing to the 6-7.5 of hematite. Softer material (goethite) coat the harder ones during milling creating more intimate contact between precursors and higher surface area [6], favouring higher completeness of reaction process. Taking into account all above and the that during milling the fact partial transformation goethite to hematite takes place, which creates fresh and reactive centres on the particles surface [7], goethite seems to be more preferable choice for solid-state reactions.
#### CONCLUSIONS

The combination of mechanochemical approach with subsequent thermal treatment was successful for synthesis of LiFeGe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> with different iron precursors, which was proved by XRD. The difference in *g*-factor between two samples is due to the presence of small amount of impurities, the nature of which is still a matter to find out. As it was concluded from thermal profiles use of goethite as source of Fe<sup>+3</sup> is more favourable to the reaction process comparing to hematite. The X-ray photoelectron spectroscopy measurements will be done for further understanding of presented differences in the colour of samples.

#### **ACKNOWLEDGMENTS**

This work was realized within the frame of the project "Research Centre of Advanced Materials and Technologies for Recent and Future Applications "PROMATECH", ITMS 26220220186, supported by the Operational Program "Research and Development" financed through European Regional Development Fund, by the projects of Slovak Grant Agency VEGA 2/0103/20.

#### LITERATURE

- [1] Cameron M. and J.J. Papike, Structural and Chemical Variations in Pyroxenes. American Mineralogist, 1981. 66(1-2): p. 1-50
- [2] Jodlauk S. et al., Pyroxenes: a new class of multiferroics. Journal of Physics-Condensed Matter, 2007. 19(43)
- [3] Redhammer G.J., et al. The magnetic structure of clinopyroxene-type LiFeGe2O6 and revised data on multiferroic LiFeSi2O6. Journal of Solid State Chemistry, 2009. 182(9): p. 2374-2384
- [4] Drokina T.V., et al. Properties of clinopyroxene LiFeGe2O6. Physics of the Solid State, 2010. 52(11): p. 2405-2408
- [5] Welch M.D. and A.R. Pawley. Structural systematics of Ge substitution in primitive pyroxenes. Physics and Chemistry of Minerals, 2016. 43(3): p. 161-169
- [6] Balaz P. et al. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. Chemical Society Reviews, 2013. 42(18): p. 7571-7637
- [7] Gonzalez G. A. Sagarzazu and R. Villalba. Study of the mechano-chemical transformation of goethite to hematite by TEM and XRD. Materials Research Bulletin, 2000. 35(14-15): p. 2295-2308

## EURÓPSKE ŠTATISTIKY ODPADU ELEKTRICKÝCH A ELEKTRONICKÝCH ZARIADENÍ

SLEZÁKOVÁ RÓBERTA, RUŽIČKOVÁ SILVIA Ústav recyklačných technológií, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, TUKE

#### ABSTRAKT

Cieľom príspevku je poskytnúť prehľad o vývoji v oblasti odpadu z elektrických a elektronických zariadení (OEEZ) v krajinách Európskej únie (EÚ), pričom vychádza z údajov zhromaždených v rámci smernice 2012/19/EÚ o odpade z elektrických a elektronických zariadení. Cieľom smernice je podporovať opätovné použitie, zber, recykláciu a iné formy zhodnocovania OEEZ, aby sa znížilo množstvo odpadu, ktoré sa má zneškodniť. V roku 2017 bola miera zberu OEEZ v Európskej únii 46 % (hodnotená bola priemernému EEZ uvedených objem zozbieraného OEEZ vo vzťahu k množstvu ako na trh v predchádzajúcich troch rokoch, t. j. 2014 – 2016).

## ÚVOD

OEEZ je komplexná zmes materiálov a komponentov, ktoré - vzhľadom na ich nebezpečný obsah - môžu spôsobovať vážne environmentálne a zdravotné problémy, ak nie sú správne spravované. Navyše výroba moderných elektrických a elektronických zariadení vyžaduje použitie vzácnych a drahých zdrojov. Na zlepšenie environmentálneho riadenia OEEZ, prispievanie k obehovej ekonomike a zvýšenie efektívnosti využívania zdrojov je nevyhnutný pokrok v oblasti zberu, spracovania a recyklácie elektroniky na konci jej životnosti. Koncept obehovej ekonomiky bol prvýkrát navrhnutý spoločnosťou Pearce a Turner v roku 1989. Pri pozorovaní živých systémov navrhli podobný prístup k priemyselným procesom. Cieľom je prejsť od klasickej lineárnej ekonomiky na nový obehový model, v ktorom sa odpad znovu vracia ako surový materiál v uzavretej slučke. Pri pohľade na súčasnú produkciu odpadu je práve OEEZ najrýchlejšie rastúcim prúdom odpadu. Slovenská legislatíva pojednávajúca o OEEZ vyplýva z právnych predpisov Európskej únie. Legislatíva EÚ obsahuje dve smernice riadenia OEEZ. Cieľom smernice Európskeho parlamentu a Rady 2012/19/EÚ je ochrana životného prostredia a ľudského zdravia prostredníctvom podpory udržateľnej výroby a spotreby. Tento cieľ je možné dosahovať predchádzaním vzniku OEEZ, podporou opätovného použitia, recyklácie a ďalších spôsobov jeho zhodnocovania a podporou efektívneho využívania zdrojov a zhodnocovania cenných druhotných surovín. Smernica Európskeho parlamentu a Rady 2011/65/EÚ sa týka obmedzení používania určitých nebezpečných látok v elektrických a elektronických zariadeniach. Právne predpisy Európskej únie týkajúce sa riadenia OEEZ boli implementované do legislatívy Slovenskej republiky (SR). Elektrické a elektronické zariadenia sú definované v druhom oddiele zákona č. 79/2015 Z. z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov. OEEZ je podľa Vyhlášky Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 365/2015 Z. z., ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov, zaradený v skupine 16 (odpady inak nešpecifikované) a 20 (komunálne odpady) [1-4].

### ŠTATISTIKA OEEZ V KRAJINÁCH EÚ

Údaje o OEEZ oznamujú členské štáty EÚ v súlade s rozhodnutím 2005/396 / ES, ktorým sa ustanovujú pravidlá monitorovania súladu členských štátov EÚ a stanovenia formátov údajov na účely smernice Európskeho parlamentu a Rady 2012/19 / EÚ o odpade z elektrických a elektronických zariadení. Členské štáty sú povinné informovať Komisiu do 18 mesiacov od konca referenčného roka o dosiahnutí cieľov v oblasti zberu, opätovného použitia, recyklácie a/alebo zhodnotenia OEEZ na základe rozhodnutia 2005/369 / ES. Nahlasované údaje sa sprístupnia v databázach približne tri mesiace po termíne na predkladanie správ. Údaje sú k dispozícii od referenčného roku 2005. Obr. 1 zobrazuje trendy v množstve OEEZ uvedených na trh a zozbieraných a spracovaných v EÚ v rokoch 2010 až 2017. Informácie o časovom odstupe medzi rokom, v ktorom sa EEZ uvádza na trh, a rokom, v ktorom sa stane odpadom, v súčasnosti nie sú k dispozícii v údajoch zozbieraných v rámci monitorovania cieľa zberu OEEZ. Tento cieľ zberu sa zmenil v súvislosti s revidovaným monitorovaním zavedeným od referenčného roku 2016. Množstvo OEEZ uvedené na trh v EÚ kleslo zo 7,9 milióna ton v roku 2010 na menej ako 7,3 milióna ton v roku 2013, čo zodpovedá poklesu o 8,0 % za toto obdobie. Z tohto nízkeho množstva sa však množstvá uvedené na trh

výrazne zvýšili a v roku 2017 dosiahli 8,9 milióna ton, čo predstavuje nárast o 22,3 %. Od roku 2016 do roku 2017 sa množstvo výrobkov uvedených na trh zvýšilo o 6,5 %, z 8,4 na 8,9 milióna ton [5, 6].



**Obr. 1** Štatistika EEZ uvedených na EÚ trh a OEEZ vyzbieraných, spracovaných, zhodnotených a opätovne použitých [7]

Obr. 2 zobrazuje podiely hlavných kategórií výrobkov z EEZ uvedených na trh, čo odráža model spotreby EEZ v rôznych členských štátoch EÚ a iných vykazujúcich krajinách. Veľké domáce spotrebiče (kategória 1) sú dominantnou kategóriou výrobkov vo všetkých zahrnutých krajinách. V roku 2017 sa ich podiel na celkových EEZ uvedených na trh pohyboval od 40,9 % v Nemecku po 72,4 % v Bulharsku, na úrovni EÚ predstavovali veľké domáce spotrebiče 52,4 %. Informačné a telekomunikačné zariadenia (kategória 3) boli druhou najväčšou výrobkovou kategóriou vo väčšine krajín, s podielom medzi 5,0 % v Bulharsku a 16,2 % v Rakúsku, s podielom 11,0 % na úrovni EÚ. Na úrovni EÚ boli malé domáce spotrebiče (kategória 2) na treťom mieste s podielom 9,8 % a spotrebiteľské vybavenie (kategória 4) na štvrtom mieste s 8,0 % podielom. Zdravotnícke pomôcky (kategória 8), monitorovacie a kontrolné zariadenia (kategória 9) a automatické výdajné automaty (kategória 10), sú na Obr. 2 zoskupené a predstavujú iba malý podiel na celkovom množstve EEZ uvedených na trh. Tieto tri kategórie spolu tvoria iba 3,4 % z celkového množstva na úrovni EÚ. 17 z 27 členských štátov EÚ uviedlo v roku 2017 ešte nižšie podiely ako celková EÚ na kombinácii týchto troch kategórií [5–8].

#### **METALURGIA JUNIOR 2020**



Obr. 2 Štatistika podielov hlavných kategórií OEEZ na trhu [7]

Obr. 3 zobrazuje množstvo OEEZ zozbierané podľa krajín za roky 2008 a 2017, stanovené v kg na obyvateľa. V roku 2017 sa celkové množstvo zozbieraného OEEZ v jednotlivých členských štátoch EÚ značne líšilo, od 2,4 kg na obyvateľa v Rumunsku (údaje za rok 2016) po 14,1 kg na obyvateľa v oŠvédsku. Rozdiely v zozbieraných množstvách odrážajú rozdiely v úrovni spotreby EEZ v jednotlivých krajinách, ako aj rozdiely vo výkone ich príslušných systémov zberu odpadu [8].



**Obr. 3** Štatistika zberu OEEZ v krajinách EÚ v roku 2008 a 2017 [7]

#### METALURGIA JUNIOR 2020

Podľa zozbieraných údajov predstavovali veľké domáce spotrebiče takmer 2,0 milióna ton, čo je 52,7 % z celkového množstva OEEZ vyzbieraného v EÚ v roku 2017. Spotrebné a fotovoltické panely (14,6%) a IT a telekomunikačné zariadenia (14,1%) sú druhou a treťou najväčšou kategóriou, pričom ich zber predstavuje asi 540 tis. a 523 tis. ton. Malé domáce spotrebiče prispeli takmer 376 tisíc tonami, čo predstavuje 10,1% z celkového zberu OEEZ v EÚ v roku 2017. Zvyšných sedem kategórií spolu ("Ostatný OEEZ") predstavovalo niečo vyše 311 tisíc ton, čo je 8,4% vyzbieraného OEEZ [8, 9].

Na Obr. 4 sa OEEZ zozbieraný v roku 2017 zobrazuje ako podiel EEZ uvedený na trh. Podiel sa vypočíta ako pomer množstva zozbieraného OEEZ v roku 2017 vo vzťahu k priemernému množstvu EEZ uvedených na trh v predchádzajúcich troch rokoch, t. j. 2014 – 2016. Tieto pomery naznačujú, o koľko viac OEEZ musia členské štáty EÚ vyzbierať, aby dosiahli ciele zberu 45 % a 65 % [9].



*Obr. 4* Celková miera zberu OEEZ v roku 2017 (% priemernej hmotnosti EEZ uvedených na trh v predchádzajúcich troch rokoch (2015 – 2017)) [7]

Podľa údajov, 15 členských štátov EÚ (Estónsko, Chorvátsko, Bulharsko, Rakúsko, Maďarsko, Írsko, Portugalsko, Česko, Luxembursko, Lotyšsko, Belgicko, Španielsko, Holandsko, Poľsko a Nemecko) prekročilo v roku 2017 cieľ 45 % zberu OEEZ, zatiaľ čo Dánsko a Slovensko (44,9 %) ako aj Francúzsko a Fínsko (obidve 44,7 %) sa dostali veľmi blízko [10].

Tri členské štáty už v roku 2017 splnili nový cieľ 65% podielu zberu OEEZ, ktorý nadobudol účinnosť od referenčného roku 2019. Týmito krajinami boli Estónsko (81,9%), Chorvátsko (81,6%) a Bulharsko (79,4%). Miera zberu OEEZ v Bulharsku zostala v roku 2017 vysoká, napriek poklesu vysokej úrovne zaznamenanej v predchádzajúcich rokoch (106 % v roku 2015 a 97 % v roku 2016). Tieto vysoké sadzby boli dosiahnuté prostredníctvom zberných kampaní pre OEEZ, ktoré sa konali v roku 2015 a ako motiváciu ponúkalo Bulharsko poukážky alebo hotovostné poplatky. Rakúsko (62,4 %) a Maďarsko (60,6 %) sa priblížili k splneniu cieľa 65 % už v roku 2017 [11].

## ZÁVER

V priebehu posledných dvoch desaťročí došlo k prudkému nárastu spotreby elektrických a elektronických zariadení. Prostredníctvom nových a sofistikovaných technológiám je na spotrebiteľov vyvíjaný tlak, aby elektrické a elektronické zariadenia častejšie vymieňali. Ich častou výmenou vzniká veľké množstvo odpadu. Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky sleduje a vyhodnocuje od roku 2010 plnenie cieľov zberu OEEZ ako minimálny hmotnostný podiel zberu z priemernej hmotnosti elektrozariadení uvedených na trh v Slovenskej republike v predchádzajúcich troch rokoch. Cieľ je od roku 2010 stanovený na 4 kg/obyvateľa. Stanovenú hranicu sa Slovenskej republike doposiaľ nepodarilo naplniť.

K zvýšeniu efektívnosti využívania zdrojov je nevyhnutný pokrok v oblasti zberu, spracovania a recyklácie elektroniky na konci jej životnosti. Takýmto spôsobom je možné prispieť k obehovej ekonomike.

### LITERATÚRA

- Kumar V. 2016. E-waste generation from mobile phones and sustainability issues. In: Chakrabarti, A. (Ed.), Proceedings of the 3rd International Conference on Research into Design Engineering. Bangalore, pp. 978–981
- [2] Moraes V.T., Crocce D., Espinosa R., 2011. WEEE: obsolete mobile phones characterization aiming at recycling. In: Recycling of Electronic Waste II, Proceedings of the Second Symposium, pp. 89–94
- [3] Liu M., Zhang F., 2008. Construction of recycling network model of waste mobile phone and its application. In: Proceedings of the IEEE International Conference on Automation and Logistics, ICAL 2008. Qingdao, pp. 1027–1031
- [4] International Telecommunication Union (ITU), 2019. ICT Facts and Figures: The world in 2018. http://www.itu.int/en/ITU-D/Statistics/Pages/facts/default.aspx.
- [5] Balde C.P., Wang F., Kuehr R., Huisman J., 2015. The Global e-waste Monitor-2014. United Nations University. http://i.unu.edu/media/unu.edu/news/52624/UNU-1stGlobal-E-Waste-Monitor-2014small.pdf.
- [6] SMERNICA EURÓPSKEHO PARLAMENTU A RADY 2012/19/EÚ. [online]. [cit. 2020-5-3]. Dostupné na internete: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/SK/TXT/?uri=celex%3A32012L0019.
- [7] Ibanescu D., Cailean D., Teodisu C., Fiore S. Assessment of the waste electrical and electronic equipment management systems profile and sustainability in developed and developing European Union countries. Waste Management. 2018, 73, 39 53. [cit. 2020-5-6]. URL: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X17309674">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X17309674</a>>
- [8] Isildar A., Rene E. R., Hullebusch E. D., Lens P. N. L. Electronic waste as a secondary source of critical metals: Management and recovery technologies. Resources, Conservation & Recycling. 2018, 135, 296 – 312. [cit. 2020-5-7]. URL: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344917302100">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344917302100</a>>
- [9] Zhang L., Xu, Z. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment. Journal of Cleaner Production. 2016, 127, 19 – 36. [cit. 2020-5-8]. URL: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652616302451">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652616302451</a>>
- [10] Isildar A., Rene E. R., Hullebusch E. D., Lens P. N. L. Electronic waste as a secondary source of critical metals: Management and recovery technologies. Resources, Conservation & Recycling. 2018, 135, 296 312. [cit. 2019-5-8]. URL:
   <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344917302100">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344917302100</a>>
- [11] Global EEE market report. [online]. [cit. 2020-5-13]. Dostupné na internete: <a href="https://resources.newzoo.com/hubfs/Reports/Newzoo">https://resources.newzoo.com/hubfs/Reports/Newzoo</a> 2018 Global Report Free.pdf>

### PRÍPRAVA STABILNEJ NANOSUSPENZIE NA BÁZE CUS-ALMUBÍN

STAHORSKÝ MARTIN<sup>\*,\*\*</sup>, LUKÁČOVÁ BUJŇÁKOVÁ ZDENKA <sup>\*</sup> <sup>\*</sup>Ústav Geotechniky, SAV, Košice <sup>\*\*</sup>Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, TUKE

#### ABSTRAKT

CuS nanočastice sú predmetom širokého vedeckého záujmu kvôli ich zaujímavých vlastnostiam vhodných pre rôzne potenciálne aplikácie. V súčasnosti je kladený dôraz na ekologické cesty pri spracovaní a syntéze nanomateriálov a taktiež na štúdium interakcií týchto nanočastíc s biosystémami. V tejto práci bolo študované správanie sa CuS nanočastíc v prostredí rôznych simulovaných telových tekutín pomocou stanovenia koncentrácie rozpustenej medi v týchto tekutinách ia Zeta potenciálu. Ako predstaviteľ biosystému bola vybraná sérova bielkovina albumín (BSA). Študovala sa adsorpčná kinetika a adsorpčná kapacita CuS nanočastíc s BSA v dynamickom a statickom režime. Následne sa metódou mokrého mletia úspešne pripravila nanosuspenzia CuS-BSA. Na stanovenie počiatočnej stability tejto nanosuspenzie sa uskutočnila veľkostná distribúcia častíc. Výsledky ukazujú na docielenie unimodálnej vzorky, ktorá je potrebná pre medicínske využitie.

### ÚVOD

Sulfid meďnatý (CuS) je polovodič typu p s priamou medzerou v pásme 2,37 eV a je jedným z najdôležitejších chalkogenidov kovov [1]. V prírode sa vyskytuje ako indigovo modrý minerál - kovelit. Kovelit sa všeobecne nachádza v zónach sekundárneho obohacovania depozitov sulfidu medi a je zdrojom medi v rudách pre metalurgické operácie [2]. Metalurgická výroba CuS plynie z tlakového vylúhovania, pri ktorom hlavné sulfidy medi, ako je chalkopyrit, bornit a chalkocit, prechádzajú fázovou konverziou na najstabilnejšiu sulfidovú formu medi – kovelit [3]. Kovelit je prvým prípadom prírodného minerálu, v ktorom bol zistený supravodivý prechod [4].

V posledných desaťročiach sa stala zaujímavou oblasťou výskumu syntéza a charakterizácia nanoštruktúr CuS. Nanočastice CuS majú zaujímavé fyzikálno-chemické, štrukturálne a povrchové vlastnosti, ktoré úzko súvisia s ich morfológiou. Predovšetkým sú to vysoká hodnota špecifického povrchu, silná magnetická citlivosť, chemická stabilita a biokompatibilita [5]. Kvôli týmto vlastnostiam je CuS široko využívaný v početných fotovoltaických a fotokatalytických aplikáciách ako katalyzátor, optický filter, svoje uplatnenie našiel i v solárnych článkoch alebo iónových batériách [6-9].

Nanočastice CuS našli široké uplatnenie aj v medicíne. *In vitro* bola skúmaná ich aplikácia najmä pri detekcii biomolekúl, chemikálií a patogénov. *In vivo* využitie nanočastíc CuS sa skúmalo aj v predklinických štúdiách, vrátane molekulárneho zobrazovania rôznymi technikami, liečby rakoviny založenej na fototermálnych vlastnostiach CuS, v terapeutických aplikáciách, ako aj pri transporte liekov [10].

Na prípravu sulfidu meď natého je možné využiť viaceré výrobné metódy ako solvotermálne a hydrotermálne [11-12], sonochemické [13], mikrovlnné [14], elektrosyntézne [15],  $\gamma$ -ožarovacie metódy [16] či termolýzu [17].

Častokrát sú tieto metódy ekologicky nevýhodné. Kvôli tomuto nedostatku sa ponúka možnosť mechanochemickej cesty. Týmto inovatívnym prístupom je možné dosiahnuť zlepšenie technologických procesov. Medzi hlavné výhody, v porovnaní s tradičnými technologickými postupmi, patrí zníženie počtu technologických etáp, vylúčenie operácií, ktoré zahŕňajú použitie rozpúšťadiel a plynov, zníženie časových nárokov a nárokov na teplotu a tlak v reakčnej schéme [18].

Baláž a kol. [19] podrobne opísali mechanochemickú syntézu a morfológiu pripravených CuS nanočastíc. Výsledky vykazujú ultrarýchlu reakciu elementárnych prekurzorov v pomere 1:1 Cu:S s výbušným charakterom za použitia planetárneho guľového mlynu. Mechanochemické spracovanie prebehlo počas pár sekúnd a uprostred toho bolo pozorované výrazne ostré zvýšenie tlaku vo vnútri mlecej komory, kde teplota na kontaktných miestach mohla dosahovať hodnotu 950 °C. Tento výbušný priebeh je závislý na morfológii reagujúcej medi. V syntéze boli použité štyri rôzne typy elementárnej medi, pričom

ultrarýchla reakcia sa docielila iba použitím elektrolytickej medi s ihlovitou morfológiou s vyššou hodnotou špecifického povrchu. Morfológia síry nemala významný vplyv na rýchlosť reakcie. Pomocou XRD a Rietveldovej analýzy sa zistil hlavný produkt syntézy - hexagonálny kovelit s veľkosťou kryštalitov 15 nm.

Podmienky zelenej mechanochemickej syntézy a dôležité vlastnosti nanočastíc CuS určujú ďalší smer výskumu založeného pre potreby 21. storočia. Jednou z týchto potrieb je štúdium interakcií nanočastíc s biosystémom. V nanomedicíne a nanotoxikológii majú prvoradý význam interakcie medzi nanočasticami a proteínmi [20]. Albumín (BSA), ako jeden z najčastejšie študovaných proteínov [21], bol vybraný ako predstaviteľ biosystému. Albumín je najhojnejšie zastúpený proteín v krvnej plazme. Je to monomérna makromolekula s viacerými doménami, ktorá predstavuje hlavný determinant plazmového osmotického tlaku a hlavný modulátor distribúcie tekutín medzi telesnými zložkami. Albumín vykazuje mimoriadnu väzbovú kapacitu pre ligandy, čím pôsobí ako skladisko a nosič pre mnoho endogénnych a exogénnych zlúčenín [22].

Cieľom tejto práce je demonštrovať výhody mechanochemickej syntézy nanočastíc sulfidu meďnatého (CuS) podľa publikovaných podmienok [23] a následne opísať sorpčnú štúdiu týchto nanočastíc v interakcii s hovädzím sérovým albumínom (BSA). Za použitia cirkulačného mlynu v metóde mokrého mletia pripraviť stabilnú nanosuspenziu CuS-BSA.

### PODMIENKY EXPERIMENTU

Najprv sa mechanochemickou syntézou pripravili CuS nanočastice pomocou planetárneho guľového mlynu (Pulverisette 7, Fritsch). V syntéze bola použitá elektrolytická meď (m = 1.9939 g, čistota 99%, Merck, Nemecko) a síra (m = 1.0061 g, čistota 99%, CG-Chemikalien, GmbH, Nemecko) v stechiometrickom pomere 1:1. Suché mletie prebiehalo v 80 ml WC mlecej komore s použitím 18 WC mlecích guličiek o priemere 10 mm. Čas mletia t<sub>M</sub> bol 15 minút pri 500 otáčkach za minútu v atmosfére vzduchu [24].

Na určenie stability pripravených CuS nanočastíc sme využili testy rozpustnosti vykonané lúhovaním CuS nanočastíc pri simulovanej teplote ľudského tela (36,5 °C) počas 120 minút v rôznych simulovaných telových tekutinách: 1. H<sub>2</sub>O, 2. fyziologický roztok (0,9 % NaCl), 3. PBS (fosfátový tlmivý soľný roztok), 4. SGF (simulovaná žalúdočná tekutina), 5. SIF (simulovaná tekutina čriev), 6. Hankov soľný roztok (simulácia bunkovej kultúry), 7. SLF (simulovaná pľúcna tekutina). Po lúhovaní sa vzorky prefiltrovali a filtrát sa zhromaždil pre analytické kvantitatívne stanovenie medi.

Zeta potenciál (ZP) sa meral pomocou prístroja Zetasizer Nano ZS (Malvern, Veľká Británia). Zetasizer meria elektroforetickú mobilitu častíc, ktorá sa prevádza na ZP pomocou Smoluchowského rovnice zabudovanej do softvéru Malvern Zetasizer. ZP bol meraný pre CuS nanočastice v rôznych simulovaných telových tekutinách a tiež pre médium CuS – BSA (BSA - hovädzí sérový albumín, pre biochémiu, bez proteáz, Acros Organics) v závislosti od pH (3 - 12). Merania sa opakovali trikrát pre každú vzorku.

Študovala sa taktiež adsorpcia BSA z vodného roztoku pufra (fosfátové pufrované soľné tablety, Fisher BioReagents, pH = 7,4) na povrchu nanočastíc CuS. Kinetické štúdie sa uskutočňovali s 1%-tným roztokom BSA (10 mg/ml) v rôznych časoch adsorpcie (od 1 do 120 minút) v statickom (bez miešania) ako aj v dynamickom režime (vzorky boli trepané na laboratórnej trepačke):  $m_{CuS} = 0,2$  g,  $V_{BSA} = 10$  ml, počiatočné pH roztoku ~ 7,4, T = 25 °C. Po určení rovnovážneho času adsorpcie T = 90 minút, sa experimenty vykonávali v závislosti od rôznej koncentrácie BSA (0,1 – 1%). Po uplynutí doby adsorpcie sa vzorky prefiltrovali a filtrát sa zhromaždil na zaznamenanie UV-Vis spektier. Koncentrácia zvyškového proteínu v roztoku bola stanovená z intenzity UV-Vis absorbancie. Absorpčné spektrá sa zaznamenávali pomocou UV-Vis spektrofotometra Helios Gamma (Thermo Electron Corporation, Veľká Británia) v rozsahu 200 - 800 nm. Koncentrácia albumínu bola stanovená pri A = 278 nm v 1 cm svetlom priechodnej kremennej kyvete.

Syntéza ČuŠ-BSA nanosuspenzie sa uskutočnila metódou mokrého mletia v cirkulačnom mlyne MiniCer (Netzsch). V syntéze boli použité nami pripravené nanočastice CuS (m = 5 g), ako matrica pre interakciu s nanočasticami CuS sa použil vodný roztok BSA (1%,  $V_{BSA}$  = 300 ml). Čas mletia t<sub>M</sub> bol 45 minút pri 2500 otáčkach za minútu.

Distribúcia veľkosti častíc sa merala pomocou PCCS (Photon Cross-correlation Spectroscopy) s použitím analyzátora veľkosti častíc Nanophox (Sympatec, Nemecko). Časť nanosuspenzie sa zriedila roztokom obsahujúcim BSA, aby sa dosiahla vhodná koncentrácia na meranie. Táto analýza sa uskutočňovala s použitím indexu lomu dispergačného činidla 1,33. Merania sa opakovali trikrát pre každú vzorku.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

### Stabilita pripravených CuS nanočastíc

Kvantitatívnym stanovením medi po luhovaní CuS nanočastíc v roztokoch bola zistená nulová koncentrácia medi u väčšiny simulovaných telových tekutín, okrem SLF (0,015 %) a SGF (0,078 %). Na tieto namerané hodnoty vplývajú samotné acido-bazické vlastnosti simulovaných telových tekutín (SLF 8,7 pH, SGF 1,1 pH vs. neutrálne pH v H<sub>2</sub>O, NaCl 0,9%, PBS, SIF, Hankovom soľnom roztoku) a väčšia koncentrácia iónových látok v SLF a SGF oproti ostatným spomínaným telovým tekutinám. Výsledky preukázali nulovú resp. veľmi nízku rozpustnosť CuS nanočastíc v simulovaných podmienkach ľudského tela (Tab. 1). Ukazujúca sa stabilita nanočastíc tvorí základ pre ich potenciálne medicínske využitie.

n	simulované telové tekutiny	kvantitatívne stanovenie medi			
1	H <sub>2</sub> O	<dl*< td=""></dl*<>			
2	fyziologický roztok (0,9 % NaCl)	<dl< td=""></dl<>			
3	PBS - fosfátový tlmivý soľný roztok	<dl< td=""></dl<>			
4	SGF - simulovaná žalúdočná tekutina	0.078 %			
5	SIF - simulovaná tekutina čriev	<dl< td=""></dl<>			
6	Hankov soľný roztok - simulácia bunkovej kultúry	<dl< td=""></dl<>			
7	SLF- simulovaná pľúcna tekutina	0.015 %			
* <	* <dl (<="" 0,0094%).<="" 0,05="" <="" detekcie="" limitom="" mg="" ml="" pod="" resp.="" td=""></dl>				

Tab. 1 Stanovené hodnoty medi pri luhovaní CuS nanočastíc v simulovaných telových tekutinách

# Zeta potenciál (ZP)

ZP závisí od pH a vodivosti dispergačného média [24], preto bol meraný pre vzorky CuS nanočastíc v opisovaných simulovaných telových tekutinách v závislosti od pH (3-12). Literatúra uvádza, že počiatočný povrchový náboj môže byť kompenzovaný oveľa rýchlejšie, ak je k dispozícii viac iónov, čo vedie k menšiemu ZP. S klesajúcou koncentráciou elektrolytov hodnota ZP rastie buď v negatívnom alebo pozitívnom smere v závislosti od povahy elektrickej dvojvrstvy nanočastíc [25].

Vzorky CuS vykazovali záporné hodnoty, pričom najnegatívnejšie boli pre demineralizovanú vodu a pri zvýšení iónov v roztokoch telových tekutín sa hodnoty ZP približovali k nule. Negatívne hodnoty CuS sú charakteristické pre neoxidované sulfidy a sú v súlade s literatúrou [26].



**Obr. 1** Hodnoty závislosti Zeta potenciálu od pH prostredia pre CuS nanočastice v simulovaných telových tekutinách

#### Sorpčná kinetika a izoterma

Aby sa zistilo, či je možná adsorpcia BSA na povrchu nanočastíc CuS študovali sa adsorpčná kinetika a adsorpčná kapacita v dynamickom alebo statickom režime (Obr. 2a). Ako naznačujú adsorpčné krivky, kinetická rýchlosť bola vyššia pre dynamický režim. V dynamickom režime bol rovnovážny stav adsorpcie dosiahnutý po 90 minútach s adsorpčnou kapacitou 86 mg/g. Na druhej strane, po 2 hodinách množstvo naadsorbovaného BSA v statickom režime dosahovalo hodnotu 59 mg/g. Pre ďalšie štúdium bol vybraný dynamický režim a zostrojila sa sorpčná izoterma vyjadrujúca vzťah medzi naadsorbovaným množstvom BSA a rovnovážnymi koncentráciami (Obr. 2b).



*Obr. 2* Kinetika sorpcie pre a: dynamický a statický režim adsorpcie BSA na CuS nanočastice; b: sorpčná izoterma

#### Príprava CuS-BSA nanosuspenzie / Veľkostná distribúcia častíc

Pre transport liečiv sa používajú nanočasticové nosiče , ktoré majú typicky priemer 10 až 200 nm a predstavujú viaceré potenciálne výhody vrátane vyššej účinnosti dodávania liečiva [27], ako aj uľahčenie prenikania cez rôzne biologické bariéry, napríklad sliznice a vaskulatúry tumoru [28]. Nanosuspenzia CuS-BSA sa úspešne pripravila metódou mokrého mletia za stáleho miešania a výsledky sú zhrnuté v ilustrácii (Obr. 3). Po 30 minútach a na konci mletia (45 minút) bola pomeraná veľkostná distribúcia častíc, pričom na docielenie uniformnej vzorky bolo potrebné dodatočné odstredenie pri 2000 ot./min. Účinok BSA na veľkosť CuS produktov sa zistil ako významný pri porovnaní oboch vzoriek CuS-BSA ( $D_{50} = 75$  nm) a CuS bez BSA ( $D_{50} = 220$  nm). Podobný fenomén bol pozorovaný aj u iných systémoch napr. ZnS/BSA [29, 30].



**Obr. 3** CuS-BSA nanosuspenzia po 45 minútach mletia a centrifugácii pri 2000 ot./min. D50 - *hydrodynamický priemer* 

#### ZÁVER

Stabilita pripravených CuS nanočastíc bola študovaná na základe testov rozpúšťania nanočastíc v prostredí rôznych simulovaných telových tekutín. Kvantitatívnym stanovením medi po luhovaní CuS nanočastíc v roztokoch bola zistená nulová koncentrácia medi u väčšiny simulovaných telových tekutín, okrem SLF (0,015 %) a SGF (0,078 %). Nanočastice CuS vykazovali záporné hodnoty pri meraní Zeta potenciálu, pričom najnegatívnejšie boli pre demineralizovanú vodu. Študovala sa adsorpčná kinetika a adsorpčná kapacita CuS nanočastíc s BSA v dynamickom a statickom režime. Rovnovážny stav adsorpcie bol dosiahnutý v dynamickom režime po 90 minútach s adsorpčnou kapacitou 86 mg/g. V statickom režime bola dosiahnutá kapacita 59 mg/g po 2 hodinách. Pomocou mokrého mletia za stáleho miešania bola pripravená nanosuspenzia CuS-BSA. Vzorka CuS-BSA nanosuspenzie mala priemernú hodnotu veľkostnej distribúcie častíc 75 nm. Výsledky ukazujú na vynikajúcu stabilitu pripravenej nanosuspenzie CuS-BSA, ktorá bude následne hlbšie študovaná z hľadiska interakcie medzi CuS a albumínom na molekulárnej úrovni pomocou spektroskopických metód.

#### POĎAKOVANIE

Túto prácu podporila Slovenská agentúra pre výskum a vývoj na základe zmluvy č. APVV-18-0357.

#### LITERATÚRA

- [1] Gao J. et al. One-Pot Synthesis of Uniform Cu<sub>2</sub>O and CuS Hollow Spheres and Their Optical Limiting Properties. Chem. Mater., 2008, 20, 19
- [2] Baláž P. et al. Mechanochemical reduction of copper sulphide. Materials Science Forum 386-388, 257-262
- [3] Muszer A. et al. Covellinisation of copper sulphide minerals under pressure leaching conditions. Hydrometallurgy, 2013, 137, 1-7
- [4] Benedetto F. D. et al. First evidence of natural superconductivity: covellite. Eur. J. Mineral, 2006, 18, 283
- [5] Saranya M. et al. Synthesis and characterisation of CuS nanomaterials using hydrothermal route. J. Exp. Nanosci., 2014, 9, 329-336
- [6] Wu Y. et al. Synthesis and photovoltaic application of copper (I) sulfide nanocrystals. Nano Lett. 2008, 8, 2551
- [7] Basu M. et al. Evolution of Hierarchical Hexagonal Stacked Plates of CuS from Liquid–Liquid Interface and its Photocatalytic Application for Oxidative Degradation of Different Dyes under Indoor Lighting. Environ. Sci. Technol., 2010, 44, 6313-6318

- [8] Raevskaya A. E. et al. Catalytic activity of CuS nanoparticles in hydrosulfide ions air oxidation. J. Mol. Catal. A. Chem. 2004, 212, 259
- [9] Roy P., Srivastava S. K. Low-temperature synthesis of CuS nanorods by simple wet chemical method. Materials Letters, 2007, 61, pp. 1693–1697
- [10] Goel S. et al. Synthesis and Biomedical Applications of Copper Sulfide Nanoparticles: From Sensors to Theranostics. Small, 2013, 10, 631–645
- [11] Goswami S. K. et al. Photocurrent and photovoltaic characteristics of copper sulfide nanowires grown by a hydrothermal method. Mater. Lett., 2014, 133, 132–134
- [12] Tang K. et al. Shape-controlled synthesis of copper sulfide nanocrystals via a soft solution route. Journal of Crystal Growth, 2004, 263, 1–4, pp. 232–236
- [13] Wang H. et al. Preparation of copper monosulfide and nickel monosulfide nanoparticles by sonochemical method. Materials Letters, 2002, 55, pp. 253–258
- [14] Xin M. D. et al. Synthesis of CuS thin films by microwave assisted chemical bath deposition. Appl. Surf. Sci., 2009, 256, 1436–1442
- [15] Cordova R. et al. Electrosynthesis and electrochemical characterization of a thin phase of  $CuxS(x \rightarrow 2)$  on ITO electrode. Langmuir, 2002, 18, pp. 8647–8654
- [16] Qiao Z. P. et al. γradiation synthesis of the nanocrystalline semiconductors PbS and CuS. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 214, pp. 459–461
- [17] Chen L. et al. Synthesis of Uniform Cu<sub>2</sub>S Nanowires from Copper–Thiolate Polymer Precursors by a Solventless Thermolytic Method. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 16334–16335
- [18] Boldyrev V.V., Mechanochemistry and mechanical activation of solids. Russian Chemical Reviews 2006, 75, 177–189
- [19] Baláž M. et al. Ultrafast mechanochemical synthesis of copper sulfides. RSC Advances, 2016, 6, 87836–87842
- [20] Prasanth S. et al. Exploring the interaction of l-cysteine capped CuS nanoparticles with bovine serum albumin (BSA): a spectroscopic study. RSC Advances, 2016, 6, 58288–58295
- [21] Carter D. C., Ho J. X. Structure of serum albumin. Advances in Protein Chemistry, 1994, 45, pp. 153–203
- [22] Fanali G. et al. Human serum albumin: From bench to bedside. Molecular Aspects of Medicine, 2012, 33, 209–290
- [23] Baláž M. et al. Mechanochemistry of copper sulphides: phase interchanges during milling. Journal of Materials Science, 2017, 52, 11947–11961
- [24] Clogston J.D., Patri A.K., Zeta Potential Measurement. McNeil S. et al. Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery. Methods in Molecular Biology (Methods and Protocols), 2011, 697
- [25] Carneiro-da-Cunha M. G. et al. Influence of concentration, ionic strength and pH on zeta potential and mean hydrodynamic diameter of edible polysaccharide solutions envisaged for multinanolayered films production. Carbohydrate Polymers, 2011, 85, 522–528
- [26] Liu J. C., Huang C.P. Electrokinetic Characteristics of Some Metal Sulfide-Water Interfaces. Langmuir, 1992, 8, 1851-1856
- [27] Mitra S. et al. Tumour targeted delivery of encapsulated dextran-doxorubicin conjugate using chitosan nanoparticles as carrier. J. Control Release, 2001, 74, 317-23
- [28] Krasnici S. et al. Effect of the surface charge of liposomes on their uptake by angiogenic tumor vessels. Int. J. Cancer, 2003, 105:561-7
- [29] Huang, P. et al. Synthesis and Characterization of Bovine Serum Albumin-Conjugated Copper Sulfide Nanocomposites. Journal of Nanomaterials, 2010, 1–6
- [30] Cao Y. et al. Inhibition effects of protein-conjugated amorphous zinc sulfide nanoparticles on tumor cells growth. Journal of Nanoparticle Research, 2010, 13, 2759–2767

### ZÍSKAVANIE STRIEBRA Z TIOSÍRANOVÉHO PROSTREDIA POMOCOU ZRÁŽANIA

SZABÓ MATÚŠ, TRPČEVSKÁ JARMILA Ústav recyklačných technológií, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, TUKE

#### ABSTRAKT

Táto práca je zameraná na získavanie striebra z roztokov po lúhovaní dosiek plošných spojov. Lúhovanie dosiek plošných spojov prebiehalo v dvoch stupňoch. Vstupný materiál sa po mechanickej predúprave lúhoval v 2 M kyseline sírovej (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) s prídavkom 20 obj. % peroxidu vodíka (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Následne sa nerozpustný zvyšok lúhoval v tiosírane sodnom (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Striebro sa v roztoku po druhom stupni lúhovania vyskytovalo vo forme komplexných iónov tiosíranu strieborného Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup>. Vstupný roztok s obsahom striebra, určený pre následné získavanie z roztoku obsahoval 4,70 µg/ml Ag v 0,1 M roztoku tiosíranu sodného resp. 5,98 µg/ml Ag v 0,5 M roztoku. Pre získavanie striebra z roztoku bola zvolená metóda zrážania. Použité boli viaceré zrážacie činidlá (NaBH<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>S), pričom sledované činitele boli čas a teplota zrážania (20 °C a 60 °C). Najvhodnejšie podmienky zrážania sa dosiahli pri použití borohydrydu sodného (NaBH<sub>4</sub>) pri teplote 60 °C a chloridu sodného (NaCl) s prídavkom peroxidu vodíka pri teplote 20 °C, kde sa dosiahla 100 % výťažnosť striebra. Pri použití sulfidu sodného (Na<sub>2</sub>S) sa dosiahla 95,65 % výťažnosť.

### ÚVOD

V súčasnosti je hlavnou prioritou šetrenie primárnych surovín, čo možno dosiahnuť aj ich znovu získavaním z odpadov. Hlavným zdrojom ušľachtilých kovov (ďalej len UK), ku ktorým patrí aj striebro, je odpad z elektrických a elektronických zariadení (ďalej len OEEZ). V týchto odpadoch sa UK nachádzajú v rádovo vyšších koncentráciách než v primárných surovinách. OEEZ možno rozdeliť na "low grade" a "high grade" materiály, teda materiály s nižším a vyšším obsahom UK.

Na území Slovenskej republiky sa ročne vyzbiera približne 3 244 t "high grade" OEEZ. Priemerný obsah dosiek plošných spojov (DPS) v týchto OEEZ je 6.5 %, čo je v prepočte 210.9 t DPS. Priemerný obsah striebra v týchto DPS je 0.07845 %, čo predstavuje až 0.1654 t potenciálne získateľného striebra. V rámci EÚ sa ročne vyzbiera až 698 220 t "high grade" OEEZ, resp. 45 384 t DPS. V prevedení na cenu má Slovenská republika potenciál získať až 103 175.53 \$ a EÚ až 22 209 561.58 \$ ročne za predaj získaného striebra z "high grade" OEEZ [1,2].

Pre získavanie UK z týchto materiálov je nevyhnutné ich demontovať a následne rozdeliť na komponenty na základe obsahu UK do jednotlivých skupín. Najzaujímavejšou skupinou komponentov z OEEZ je skupina s vyšším obsahom UK, kde patria hlavne DPS, procesory, RAM-ky, atď.

Najvhodnejším spôsobom spracovania týchto odpadov sa javia hydrometalurgické postupy, pomocou ktorých možno získavať jednotlivé kovy alebo ich zlúčeniny priamo z roztoku. Pred procesom lúhovania je dôležité daný materiál (OEEZ) vhodne upraviť. Prvým krokom je jeho mechanická predúprava. Ďalším krokom je lúhovanie, za ktorým nasleduje aplikácia jednej alebo viacerých metód získavania kovov z roztokov. Dôležitá je aj forma získania daného kovu. Z tohto dôvodu je výber vhodnej metódy extrakcie kovov z roztokov rozhodujúci.

Problematike získavania striebra z roztokov sa venuje viacero autorov [6-9]. Využívajú odlišné postupy a teda aj metódy získavania kovov z roztokov (Tab.1). Dôležitá je správna voľba metódy extrakcie kovov z roztokov.

Pre získavanie kovov z roztokov možno použiť jednu resp. viacero extrakčných metód. Tieto metódy majú rôzne výhody, ale zväčša je pri výbere rozhodujúca hlavne cena samotnej extrakcie [3,4].

Zrážanie patrí k starším metódam získavania kovov. Produktom je zrazenina požadovaného kovu alebo jeho zlúčeniny. Pre uskutočnenie zrážania je nutné použiť vhodné zrážacie činidlo a zabezpečiť optimálne podmienky (teplota, pH, otáčky, prídavok oxidovadla, množstvo zrážacieho činidla). Vzniknutý produkt možno jednoducho oddeliť od kvapalnej fázy pomocou filtrovania. Vytvorená zrazenina by preto mala byť málo rozpustná, nemala by obsahovať nečistoty a jej častice by mali byť dostatočne veľké, aby mohli byť zachytené na filtri [5].

Cieľom práce bolo termodynamické a experimentálne štúdium zrážania striebra v konkrétnom roztoku tiosíranu sodného. V experimentoch bolo použitých niekoľko zrážacích činidiel, a to: NaCl, NaBH4, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a Na<sub>2</sub>S. Výber zrážacích činidiel vyplynul z predchádzajúceho literárneho prehľadu, kde vybraní autori dosiahly nasledovné výsledky uvedené v Tab.1.

Autor	Odpad	Zrážacie činidlo	Prostredie	Účinnosť zrážania
Pablo Dias a kol.	Fotovoltický panel	NaCl	HNO <sub>3</sub>	94 %, 92 %
Ali Behnamfard	DPS	NaBH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Tiomočovina	99 % +
Isauro Rivera	Fotografický odpad	$Na_2S_2O_4$	Tiosíran	99 %
Biswas K. Biplob	Plazmový TV	Na <sub>2</sub> S	Tiosíran + Tiomočovina + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50 % 99 %

Tab. 1 Literárny prehľad

## PODMIENKY EXPERIMENTU

Pred samotným získavaním kovov z roztokov je nutné ich previesť do roztoku pomocou vhodného lúhovacieho činidla. Pre OEEZ, konkrétne DPS, bola zvolená dvojstupňová metóda lúhovania. Prvý stupeň lúhovania sa vykonal v 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s prídavkom 20 % obj. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Po prefiltrovaní roztoku sa tuhý zvyšok podrobil druhému stupňu lúhovania tentokrát v tiosírane sodnom [10]. V získanom roztoku bol stanovený obsah Ag, Au a Cu pomocou metódy AAS. Výsledky analýzy sú uvedené v Tab. 2.

<b>140.2</b> <i>Tysteaky enemiekcj unaryzy Tozłoka</i>				
Vzorka	Prvok	Ag	Au	Cu
0.1 M	Obsah [µg/ml]	4.70	0	182.77
0.5 M	Obsah [µg/ml]	5.98	0	227.60

Tab. 2 Výsledky chemickej analýzy roztoku

## Termodynamické štúdium

Termodynamické štúdium sa vykonalo v programe HSC 6.1 s cieľom získania potrebných informácií o priebehu daných zrážacích reakcií uvedených v Tab. 3.

Z termodynamického štúdia sa získali informácie o zmene štandardnej Gibbsovej voľnej energii ( $\Delta G^0$ ), na základe ktorej bolo možné zistiť pravdepodobnosť priebehu daných reakcií. V Tab. 4 sa nachádzajú hodnoty  $\Delta G^0$  v kJ pri teplotách 20 °C, 40 °C, 60 °C a 80 °C. Na základe tohto štúdia bolo možné určiť, či dané reakcie majú pravdepodobnosť priebehu v smere tvorby produktov, resp. či dôjde k vyzrážaniu striebra alebo jeho zlúčenín.

Tab. 3 Reakcie zrážacích činidiel v roztoku

Zrážacie činidlo	Reakcia	Označenie reakcie
NaBH4	$8 \operatorname{Ag}(S_2O_3)_2{}^{3-} + \operatorname{BH}_4{}^{-} + 2 \operatorname{H}_2O = \operatorname{BO}_2{}^{-} + 8\operatorname{H}^+ + 16 \operatorname{S}_2O_3{}^{2-} + 8\operatorname{Ag}$	(1)
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2 \operatorname{Ag}(S_2O_3)_2^{3-} + S_2O_4^{2-} + 4 \operatorname{OH}^{-} = 2 \operatorname{Ag} + 2 \operatorname{SO}_3^{2-} + 4$ S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2 H <sub>2</sub> O	(2)
KI	$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + I^- = AgI + 2S_2O_3^{2-}$	(3)
NaCl	$2 \operatorname{Ag}(S_2O_3)_2^{3-} + 10 \operatorname{H}_2O_2 = \operatorname{Ag}_2SO_4 + 7 \operatorname{H}_2SO_4 + 3 \operatorname{H}_2$	(4)
NaCi	$Ag_2SO_4 + 2 NaCl = 2 AgCl + Na_2SO_4$	(5)
Na <sub>2</sub> S	$2 \operatorname{Ag}(S_2O_3)_2{}^{3-} + \operatorname{Na}_2S = \operatorname{Na}_2S_2O_3 + \operatorname{Ag}_2S + 3 \operatorname{S}_2O_3{}^{2-}$	(6)

$\Delta G^{0}[kJ]$				
20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	
- 431.981	- 438.044	- 442.056	- 444.576	(1)
-245.417	-249.124	-252.723	-256.287	(2)
- 28.445	-29.295	- 30.078	-30.845	(3)
-2218.41	-2249.505	-2281.289	-2313.772	(4)
-102.104	-102.064	-102.027	-101.992	(5)
-275.871	-279.703	-283.242	-286.591	(6)

	×, 1 1 ·	0.11 .	<i>v</i>
<b>1 an. 4</b> Hoanoty zmeny	standardnei	(TIPPSOVEI	volnei energie
	Sterrerer errej	01000010	, or neg enter gre

Nakoľko všetky reakcie pri teplotách v rozmedzí od 20 °C do 80 °C majú zápornú hodnotu zmeny štandardnej Gibbsovej voľnej energie je vysoká pravdepodobnosť, že dôjde k tvorbe produktov reakcií zrážania.

#### Metodika experimentovania

Experimenty boli vykonané pri dvoch rozdielnych teplotách. Zvolené boli teploty 20 °C a 60 °C. Experimenty prebiehali v 250 ml kadičkách pri konštantných otáčkách 300 ot/min. Jednotlivé vzorky odobraté z roztoku mali objem 50 ml. Prídavok zrážacích činidiel sa určil na základe stechiometrie reakcií uvedených v Tab. 3.

#### Zrážanie pomocou borohydridu sodného

Návažok zrážacích činidiel predstavoval pre 0.1 M roztok tiosíranu sodného 0.03 g NaBH<sub>4</sub> a pre 0.5 M roztok tisíranu sodného 0.04 g NaBH<sub>4</sub>. Zrážanie prebiehalo okamžite po pridaní zrážacieho činidla. V oboch roztokoch pri oboch teplotách sa pozorovala búrlivá reakcia za tvorby peny. Po upokojení reakcií sa roztok prefiltroval a odobrala sa vzorka. Za účelom zvýšenia výťažnosti striebra bol experiment zopakovaný s prídavkom nadstechiometrického množstva zrážacieho činidla. Konkrétne sa do 0.1 M roztoku pridalo 0.58 g NaBH<sub>4</sub> a do 0.5 M roztoku 0.74 g NaBH<sub>4</sub>.

### Zrážanie pomocou ditioničitanu sodného

Použilo sa stechiometrické množstvo zrážacieho činidla, konkrétne 0.02 g pre 0.1 M roztok tisíranu sodného a 0.03 g pre 0.5 M roztok tiosíranu sodného. V pilotnom experimente sa dodržali podmienky stanovené v [7], kde sa hodnota pH experimentálneho roztoku tiosíranu sodného zvýšila z pH 1.5 na pH 6. Experiment prebiehal v digestóriu. Po pridaní zrážacieho činidla sa pozorovala okamžitá reakcia. Roztok sa sfarbil do svetlo ružovej farby. Počas experimentu sa kontinuálne merala hodnota pH. Jeho hodnota s časom klesala a po ukončení zrážania klesla na hodnotu pH = 5.86.

Pri druhom experimente sa pridalo nadstechiometrické množstvo zrážacieho činidla pre zabezpečenie vyššej výťažnosti striebra. Hodnota pH sa ponechala na pôvodnej úrovni (pH 1.5), pričom sa aj naďalej jeho hodnota sledovala.

#### Zrážanie pomocou chloridu sodného

Pred týmto experimentom bolo potrebné prítomné striebro v tiosíranovej forme  $(Ag(S_2O_3)_2^{3-})$  premeniť na formu síranovú  $(Ag_2SO_4)$  pomocou prídavku peroxidu vodíka. Do oboch roztokov tiosíranu sodného (0.1 M a 0.5 M) sa pridal peroxid vodíka o objeme 2 ml, pričom sa pozorovala slabá no viditeľná reakcia. V oboch prípadoch sa pozoroval nárast pH z hodnoty 1.5 na hodnotu pH 6. Po pridaní nadstechiometrického množstva zrážacieho činidla (0.1 g) sa pri 0.1 M roztoku okamžite spozorovala tvorba zrazeniny. V prípade 0.5 M roztoku nebola pozorovaná tvorba zrazeniny a preto sa pristúpilo k opakovanému experimentu, kde sa zvýšil objem oxidačného činidla na 5 ml, resp. 10 ml.

#### Zrážanie pomocou sulfidu sodného

Zrážanie striebra pomocou sulfidu sodného z prostredia tiomočoviny, ktoré študoval *Biplob a kol* [9] bolo z časového hľadiska pomerne náročné. Experiment trval 24 hodín. V realizovanom experimente bol

sledovaný proces zrážania z iného roztoku a to z roztoku tiosíranu sodného. Sledoval sa vplyv množstva zrážacieho činidla na rýchlosť zrážania a na výťažnosť striebra. V prvom rade bolo potrebné pripraviť 20 mM roztok Na<sub>2</sub>S x 9 H<sub>2</sub>O z kryštalického sulfidu sodného. Experiment sa vykonával v Erlenmayerových bankách o objeme 100 ml. Objem zrážacieho činidla sa experimentálne stanovil na 2.5 ml, 5 ml a 10 ml (Obr. 1).



Obr. 1 Roztoky po pridaní zrážacieho činidla (vľavo 0.1 M, vpravo 0.5 M)

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### Zrážanie pomocou borohydridu sodného

Pri teplote 20 °C sa v 0.1 M roztoku tiosíranu sodného dosiahla výťažnosť striebra 95.64 %, v 0.5 M roztoku tiosíranu sodného 88.63 %. Pri teplote 60 °C sa v 0.1 M roztoku dosiahla 100 % účinnosť zrážania už v 10. minúte. Výťažnosť striebra v 0.5 M roztoku dosiahla hodnotu 93.54 % (Obr. 2). Z uvedeného vyplýva, že použitie NaBH<sub>4</sub> ako zrážacieho činidla viedlo k 100 % vyzrážaniu striebra v 0.1 M roztoku tiosíranu sodného len pri teplote 60 °C.



Obr. 2 Výsledky zrážania s NaBH<sub>4</sub> pri 60 °C

### Zrážanie pomocou ditioničitanu sodného

Zrážanie striebra z tiosíranového prostredia pomocou ditioničitanu sodného viedlo k nižšej účinnosti zrážania striebra než v predchádzajúcom experimente. Pri teplote 20 °C sa v 0.1 M roztoku dosiahla najvyššia výťažnosť 80.85 %, v 0.5 M roztoku 65.05 %. Pri teplote 60 °C sa v 0.1 M roztoku dosiahla najvyššia výťažnosť 65.74 %, v 0.5 M roztoku sa koncentrácia striebra navýšila, čo bolo spôsobené odparením časti roztoku. Výsledky chemickej analýzy sú znázornené na Obr. 3.



*Obr. 3 Výsledky zrážania pomocou Na*<sub>2</sub>*S*<sub>2</sub>*O*<sub>4</sub> *pri 60 °C* 

#### Zrážanie pomocou chloridu sodného

Chemická analýza potvrdila, že v tiosíranovom prostredí v 0.1 M roztoku prebieha zrážanie podstatne účinnejšie než v 0.5 M roztoku. V 0.1 M roztoku bolo vyzrážaných 100 % striebra a v 0.5 M roztoku rozmedzí od 25 do 28 %. Prídavok  $H_2O_2$  má jednoznačný vplyv na zrážanie striebro pomocou NaCl z tiosíranového prostredia (Tab. 5). Keďže požadované výsledky sa dosiahli už pri teplote 20 °C nebolo potrebné experiment v 0.1 M roztoku vykonávať pri teplote 60 °C. V 0.5 M roztoku sa pri teplote 60 °C dosiahla 65.74 % výťažnosť striebra. Z ekonomického hľadiska je výhodnejšie navýšiť prídavok  $H_2O_2$ , ktorý už pri prídavku 10 ml zabezpečí 96.65 % výťažnosť striebra.

Vzorka	Prídavok	Obsah Ag	Obsah Ag
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pred	po
0.5 M	[m]]	[µg/m]]	[µg/m]]
	5	5.98	5.2
0.5 M	10	5.98	0.2

*Tab. 5 Výsledky zrážania pomocou NaCl pri 20 °C* 

### Zrážanie pomocou sulfidu sodného

Prídavkom väčšieho množstva zrážacieho činidla do roztoku tiosíranu sodného sa zabezbečila vyššia výťažnosť striebra pri tej istej dobe zrážania. Pre potvrdenie tohto záveru sa experiment zopakoval s prídavkom dvojnásobného množstva zrážacieho činidla v 0.5 M roztoku. Výsledky uvedené v Tab. 7 potvrdili toto tvrdenie. Najvyššia dosiahnutá výťažnosť a to až 96.66 % striebra sa dosiahla v opakovanom experimente v 0.5 M roztoku.

Vzorko	Prídavok	Obsah Ag	Obsah Ag
V ZOIKa	Na <sub>2</sub> S [ml]	pred [µg/ml]	po [µg/ml]
0.1 M	2.5	4.70	4.40
0.1 M	5	4.70	3.53
0.1 M	10	4.70	2.73
0.5 M	2.5	5.98	3.63
0.5 M	5	5.98	2.72
0.5 M	10	5.98	0.26
0.5 M	20	5.98	0.20

Tab. 6 Výsledky zrážania pomocou Na<sub>2</sub>S pri 20 °C

# ZÁVER

V práci bolo študované získavanie striebra z roztokov z tiosíranu sodného, ktoré pochádzali z dvojstupňového lúhovania DPS. Realizované bolo termodynamické štúdium zrážania a vykonané boli jednotlivé experimenty zrážania striebra použitím štyroch zrážacích činidiel, a to: NaBH<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NaCl a Na<sub>2</sub>S.

Z termodynamického a experimentálneho štúdia zrážania striebra možno vyhodnotiť nasledovné závery:

- Termodynamické štúdium potvrdilo pravdepodobný priebeh reakcií zrážania v smere tvorby produktov.
- Najlepšie výsledky zrážania striebra sa dosiahli pri zrážaní s borohydrydom sodným (NaBH<sub>4</sub>) v 0,1 M roztoku tiosíranu sodného pri teplote 60 °C a pri zrážaní s chloridom sodným s prídavkom 2 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> v 0.1 M roztoku tiosíranu sodného pri teplote 20 °C, kde došlo k vyzrážaniu 100 % striebra. Z ekonomického hľadiska je vhodnejšie využiť na zrážanie striebra NaCl nakoľko sa zrážanie vykonáva pri nižších teplotách a taktiež je cena NaCl výrazne nižšia v porovnaní s borohydrydom sodným.
- Pri zrážaní s NaCl a prídavkom 10 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pri teplote 20 °C sa dosiahla v 0.5 M roztoku tiosíranu sodného 96.65 % výťažnosť striebra.
- Použitím sulfidu sodného (Na<sub>2</sub>S) sa v 0.5 M roztoku tiosíranu sodného dosiala 96.66 % výťažnosť. Táto metóda je z časového hľadiska náročná, nakoľko celý experiment trval 24 hodín.
- Použitím borohydrydu sodného v 0.1 M roztoku tiosíranu sodného pri teplote 20 °C sa dosiahla 95.64 % výťažnosť striebra.
- Pri použití ditioničitanu sodného bola v 0.1 M roztoku tiosíranu sodného pri teplote 20 °C dosiahnutá najvyššia výťažnosť striebra 80.85 %. Toto zrážacie činidlo má však vysokú cenu.

# POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0641/20 a VEGA MŠ SR 1/0556/20.

# LITERATÚRA

- [1] EUROSTAT (2019). Waste electrical and electronic equipment (WEEE) by waste management operations
- [2] LONDON METAL EXCHANGE (2019). LME Silver.
- [3] Oráč D. et. al. Acidic leaching of copper and tin from used consumer equipment, Journal of Mining and Metallurgy, 2015, p. 153 161
- [4] Havlík T. et. al. The effect of mechanical-physical pretreatment on hydrometallurgical extraction of copper and tin in residue from printed circuit boards from used computer equipment, Minerals Engineering, 2013, p. 163-171
- [5] Havlík T. (2005). Hydrometalurgia: podstata a princípy, ELFA, Košice, 480 s., ISBN 80-8073-337-6.
- [6] Behnamfard A. et al. (2013). Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation, Waste Management. 2013, Vol. 33
- [7] Rivera I. et al. Silver precipitation using sodium dithionite in cyanide media, Journal of the Mexican Chemical Society. 2012, Vol. 56 No. 2
- [8] Dias P. et al. Recycling WEEE: Estraction and concentration of silver from waste crystalline silicon photovoltaic modules, Waste Management. 2016, Vol. 57
- [9] Biswas K. Biplob (2010). E-waste management through silver recovery from scrap of plasma TV monitors, Department of Applied Chemistry, Saga University, Honjo 1, Saga 840-8502, Japan.
- [10] Gazdík M. (2016). Získavanie striebra z OEEZ, HF TUKE, Košice, 56 s.

#### USKLADNENIE VODÍKA V TERNÁRNEJ ZLIATINE Mg-Ni-Ce

ŠUĽOVÁ KATARÍNA<sup>\*,,\*\*,</sup> SAKSL KAREL<sup>\*\*,\*\*\*</sup> \* Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, TUKE \*\* Ústav Materiálového Výskumu , SAV, Košice \*\*\* Ústav fyzikálnych vied, UPJŠ, Košice

#### ABSTRAKT

Uskladnenie vodíka vo forme chemicky viazaných metalhydridov je jedným zo zaujímavých prístupov, ako bezpečným spôsobom uskladniť väčší objem vodíka. Energia uskladnená vo vodíku ako energetickom nosiči predstavuje 142 MJ/kg, avšak jeho nevýhodou je expanzia až 11.94 m<sup>3</sup> na kg vodíka pri izbovej teplote a atmosferickom tlaku. V tomto príspevku je popísaná príprava materiálu s chemickou kompozíciou Mg<sub>70</sub>Ni<sub>20</sub>Ce<sub>10</sub> v laboratóriách ÚMV SAV, materiálové vlastnosti ako nanotvrdosť, indentačný modul pružnosti, hustota pripraveného materiálu a kalorimetrická odozva materiálu. Uskladňovacie schopnosti vodíka materiálom a optimálne podmienky absorpcie boli testované v laboratóriách Strojníckej fakulty Technickej Univerzity v Košiciach a desorpčné krivky boli určené pomocou termogravimetrických meraní s verifikáciou desorbovaného hmotnostného podielu v teplotnom rozsahu RT-773 K. Pomocou uvedených termogravimetrických a absorpčných experimentov sa určili ako optimálne podmienky absorpcie vodíka materiálom Mg<sub>70</sub>Ni<sub>20</sub>Ce<sub>10</sub> teplota absorpcie 393 K a tlak vodíka počas absorpcie v reakčnej nádobe 5 MPa.

#### ÚVOD

Energetické hospodárstvo 21. storočia kladie veľký dôraz na prechod z doteraz využívaných zdrojov energie na čiastočné alebo úplné využívanie energie z obnoviteľných zdrojov. Zvýšenie energetických nárokov v súvislosti s celosvetovým zvyšovaním ľudskej populácie a napredujúcim technologickým vývojom smeruje aj k negatívnemu vplyvu zvyšovania CO<sub>2</sub> záťaže na životné prostredie. Obnoviteľné zdroje energie preto poskytujú nielen náhradu doteraz využívaných fosílnych palív a teda napomáhajú znižovať CO<sub>2</sub> emisnú záťaž, ale aj spôsob, akým je možné využívať dlhodobo udržateľné zdroje energie. Energia uskladnená vo vodíku má trojnásobne vyššiu energetickú kapacitu ako doteraz využívané fosílne palivá (ropa, uhlie, zemný plyn), a vďaka svojej nulovej emisnej záťaži na prostredie je zaujímavá aj z ekologického hľadiska. Konečným produktom spaľovania vodíka je vodná para a pri tomto exotermickom procese dochádza k uvoľneniu energie ~141 MJ.kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>. Nevýhodou tohto energetického nosiča je výbušnosť v zmesi s kyslíkom vo veľmi širokom rozsahu koncentrácie, a to 4-75 %, taktiež pri normálnych podmienkach (293 K, 101,325 kPa) zaberá objem až 11.94 m<sup>3</sup>.kg<sup>-1</sup> s veľmi nízkou hustotou 0,0813 g.cm<sup>-3</sup> [1], čo neumožňuje efektívne uskladnenie. Energiu vodíka je preto potrebné z pohľadu bezpečnosti ale aj efektívnosti (nízka hustota) uskladniť vhodnou formou, aby sa zjednodušilo jeho použitie konečným spotrebiteľom. Na transport a dočasné uskladnenie sa najčastejšie využíva forma kryogénne stlačeného vodíka nachádzajúceho sa v nádobách, kde objemová hustota vodíka dosahuje 70,8 kg.m<sup>-3</sup> pri podmienkach 20,28 K a atmosférickom tlaku[2]. Ďalším zo spôsobov je uskladnenie vodíka na povrchoch tuhých adsorbentov s veľkým špecifickým povrchom, ako sú aktívny uhlík, uhlíkové nanovlákna, zeolity a i., ktoré dosahujú uskladňovacie kapacity 2-8 hmotnostných % pri teplote 77 K a 0.1 MPa [3]. V oboch prípadoch je uskladnenie vodíka limitované bezpečnosťou a maximálnym uskladnením. V prípade kryogénnych nádob je definované teplotou, objemom nádoby a materiálu a v prípade adsorbentov je to špecifický povrch, ktorý je limitujúcim faktorom maximálneho uskladnenia. Uskladnenie vodíka vo forme chemicky viazaných metalhydridov je jedným zo zaujímavých prístupov, ktorý poskytuje bezpečné viazanie vodíka v štruktúre kovu a súčasne poskytuje vysoké uskladňovacie kapacity v prevádzkových podmienkach blízkych normálnym podmienkam [4]. Z rôznych typov metalhydridov je uskladnenie vodíka v Mg zliatinách jedným z najzaujímavejších, vďaka vysokej uskladňovacej kapacite (7,6 hmotnostných % v MgH<sub>2</sub>), reverzibilite absorpčno-desorpčného procesu a nízkej cene materiálu. Nevýhodou čistého Mg je nízka kinetika desorpcie vodíka a náročné podmienky desorpcie (623-673 K, 3 MPa), ktoré nie sú aplikačne výhodné. Desorpčné vlastnosti sa dajú vylepšiť substitúciou a legovaním s prvkami ako napríklad Ni, Cu, Fe, Ti, Cd, ktoré nemajú vysokú afinitu k vodíku

a tak zlepšujú termodynamické vlastnosti materiálu [5]. Ďalším zo spôsobov ako vylepšiť kinetiku absorpcie a desorpcie v materiáloch je nanoštrukturizácia alebo príprava amorfného materiálu, ktorý má lepšie uskladňovacie schopnosti, cyklickú stabilitu a rýchlejšiu kinetiku rekcie s vodíkom ako príslušné kryštalické materiály rovnakej kompozície [6][7]. Ternárny systém Mg-Ni-Ce s amorfnou štruktúrou bol súčasťou práce skupiny Lin a kol. [8], kde detailne popísali atómové usporiadanie amorfného kovového skla Mg<sub>80</sub>Ni<sub>10</sub>Ce<sub>10</sub> spolu s uskladňovacou kapacitou vodíka, ktorá dosahovala 5 hmotnostných % po absorpcii v podmienkach 393 K, 4,5 MPa H<sub>2</sub> a reakčnom čase 80 hodín. V tejto práci je popísaná príprava a uskladňovacie schopnosti ternárneho amorfného materiálu s kompozíciou Mg<sub>70</sub>Ni<sub>20</sub>Ce<sub>10</sub> at. %. Inšpiráciou k štúdiu ternárneho materiálu Mg<sub>70</sub>Ni<sub>20</sub>Ce<sub>10</sub> at. % bola práve práca Lin a kol. a taktiež vysoká hodnota uskladňovacej kapacity Mg<sub>80</sub>Ni<sub>10</sub>Ce<sub>10</sub> at. %, ktorá bola označená autormi ako najvyššia uskladňovacia kapacita pozorovanou u amorfných materiálov.

#### PODMIENKY EXPERIMENTU

Príprava materiálu Mg70Ni20Ce10 prebiehala v laboratóriu progresívnych materiálov Slovenskej Akadémie Vied. Príprava materiálu bola rozdelená do trocha častí, na prípravu predzliatiny pomocou oblúkového tavenia čistých prvkov (s čistotou Ni= 99.9%, Ce=99.99%) za vzniku predzliatín vo forme bochníkov s celkovou hmotnosťou cca 2g. Predzliatiny boli viacnásobne pretavené, aby sa dosiahla dostatočná homogenizácia premiešania prvkov. Bochníky boli mechanicky rozdrvené a zmiešané s prislúchajúcim množstvom horčíka (čistota Mg= 99.5%). Predzliatina spolu s horčíkom bola zlisovaná pomocou hydraulického pákového lisu s použitým zaťažením 3 tony. Takto pripravená vzorka bola umiestnená v kremennej trubici s vnútorným povlakovaním nitridu bóru a pomocou metódy vystrekovania taveniny na rýchlo rotujúci, chladený, medený valec, bola pripravená vzorka vo forme pásky. Hrúbka pásky bola 40,7 µm a šírka asi 0,7 mm. Hustota pripraveného materiálu bola určená pomocou Archimedovho zákona na analytických váhach Kern ATB 120-4M s príslušenstvom na určenie hustoty materiálov ABT-A01. Kalorimetrická odozva materiálu bola zaznamenaná pomocou výkonnostne kompenzačného kalorimetra Perkin Elmer DSC 8000 v teplotnom rozsahu merania od 273 K-773 K s rýchlosťou ohrevu 10 K.min<sup>-1</sup>. Amorfný charakter materiálu bol potvrdený röntgenovo-difrakčnými meraniami materiálu na zdroji synchrotronového žiarenia v Hamburgu na meracom stanovišti P21.1, PETRA III, DESY. Bola použítá geometria Debye-Scherrer, pričom vlnová dĺžka žiarenia bola  $\lambda$ =0,1227 Å a ako detektor bol využitý 2D plošný detektor Perkin Elmer XRD 1621 s veľkosťou pixelov 200x200 µm a rozlíšením 2048x2048 pixelov [9]. Nameraný 2D röntgenovo-difrakčný záznam bol zintegrovaný z 2D priestoru (Q verzus uhol) do 1D priestoru (intenzita verzus Q) pomocou programu fit2D [10] a z 1D záznamu bol pomocou konvenčných metód vypočítaný úplný štruktúrny faktor S(Q) [11][12][13][14]. Indentačný modul pružnosti a nanotvrdosť boli stanovené pomocou experimentu s využitím nanoindentora TTX-NHT pracujúceho v móde CSM. Použitý hrot bol typ Berkovich (trojboký ihlan) a výsledky boli vyhodnotené metódou Oliver-Pharr. Vzorka po štruktúrnej analýze, určení hustoty a mechanických vlastností, bola pripravená vo forme prášku pomocou vysokoenergetického mletia v planetárnom mlyne Pulverissete 7 Premium Line s dĺžkou mletia

pomocou vysokoenergetického mletia v planetárnom mlyne Pulverissete 7 Premium Line s dĺžkou mletia 60 min. a použitými prestávkami v priebehu mletia v 15 min. intervaloch, na zabezpečenie stabilnej teploty bez možného prehriatia vzorky nad teplotu kryštalizácie. V procese mletia bola použitá wolfrám karbidová nádoba s objemom 45 ml a mlecie guľôčky z rovnakého materiálu s priemerom 10 mm. Materiál bol pred mletím podrvený v mažiari a následne bol premiestnený do mlecej nádoby s využitím atmosféry Ar. Po mletí bol amorfný charakter opätovne overený pomocou röntgenovej difrakcie a taktiež bolo uskutočnené meranie veľkostnej distribúcie častíc zariadením Cilas 1046. Uskladňovacia kapacita vodíka v materiáli a jej podmienky boli vyšpecifikované a overené v laboratóriu Strojníckej fakulty Technickej univerzity, kde v rôznych absorpčných podmienkach bol materiál Mg<sub>70</sub>Ni<sub>20</sub>Ce<sub>10</sub> umiestnený do 14 mL reakčnej nádobky a vystavený 5MPa H<sub>2</sub>. Uskladňovacia kapacita vodíka bola určená nepriamo pomocou termogravimetrického merania zmeny hmotnosti vzorky v teplotnom intervale 303-773 K s rýchlosťou ohrevu 10 K.m<sup>-1</sup> prístrojom DTA-DSC-TG Jupiter STA449-F1.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Príprava materiálu, mechanické vlastnosti a hustota

Materiál pripravený vo forme bochníkov a vo forme rýchlo chladenej pásky je zobrazený na Obr.1.



**Obr. 1** a) predzliatina materiálu  $Mg_{70}Ni_{20}Ce_{10}$  vo forme bochníkov, b) materiál vo forme pásky

Mechanické vlastnosti materiálu  $Mg_{70}Ni_{20}Ce_{10}$  a jeho hustota, sú zobrazené v Tab. 1 Hodnota hustoty je v porovnaní s čistým Mg vyššia.

Tab. 1 Mechanické vlastnosti materiálu Mg70Ni20Ce10 spolu s hustotou materiálu

Materiál	$\rho_v[g.cm^{-3}]$	EIT [GPa]	H <sub>IT</sub> [GPa]
$Mg_{70}Ni_{20}Ce_{10}$	3,41±0,01	47±2	3,7±0,3

Distribúcia častíc materiálu zobrazená na Obr. 2 bola nameraná po procese mletia, pričom priemerná veľkostná distribúcia je v 90% objemu vzorky 323,5µm a na ďalšie experimenty absorpcie vodíka bola vyseparovaná frakcia pod 100 µm.



Obr. 2 Veľkostná distribúcia častíc vzorky Mg70Ni20Ce10 at.% po mletí

### Kalorimetrické vlastnosti materiálu

Na základe kalorimetrických meraní (Obr.3) bola určená teplota kryštalizácie materiálu, ktorá bola dôležitou limitujúcou teplotou pri špecifikácií podmienok absorpcie vodíka. Nakoľko bolo cieľom študovať uskladňovaciu kapacitu práve v amorfnej štruktúre materiálu Mg<sub>70</sub>Ni<sub>20</sub>Ce<sub>10</sub>, teplota absorpcie nesmie

presiahnuť kryštalizačnú teplotu. Na zobrazenej krivke teplotnej odozvy materiálu je pozorované prvé exotermické maximum charakteristické pre kryštalizáciu pri teplote 466 K so začiatkom kryštalizácie pri teplote 462,3 K. Entalpia kryštalizácie bola vypočítaná ako -69,8 J.g<sup>-1</sup>. Z nameraných záznamov je potvrdené, že počas procesu mletia nedošlo k výraznej zmene kalorimetrických vlastností materiálu, vrcholy kryštalizácie materiálov ležia na rovnakej teplote a to 466 K a líšia sa iba šírkou signálu.



**Obr. 3** DSC záznam vzorky Mg<sub>70</sub>Ni<sub>20</sub>Ce<sub>10</sub> at.% vo forme pásky a po mletí vo forme prášku

#### Štruktúrny popis materiálu

Amorfný charakter materiálu po mletí bol študovaný pomocou röntgenovo-difrakčného merania, ktorého úplný štruktúrny faktor je zobrazený na Obr. 4.

Analýza dát v obrátenom priestore potvrdila amorfný charakter vzorky. Menej intenzívny signál v rozsahu 1,3-1,6 Å<sup>-1</sup> pochádza zo stredného usporiadania atómov v amorfnom materiáli, za ktorým nasleduje intenzívny signál v rozsahu 2-4 Å<sup>-1</sup>, typický pre amorfné materiály, s nasledovnými utlmujúcimi signálmi do približne 10 Å<sup>-1</sup>.



Obr. 4 Úplný štruktúrny faktor materiálu Mg70Ni20Ce10 vo forme prášku

#### METALURGIA JUNIOR 2020

#### Absorpcia vodíka a určenie uskladňovacej kapacity pomocou termogravimetrických meraní

Absorpcia vodíka prebiehala v laboratóriu SjF TUKE vybaveným aparatúrou na volumetrické meranie absorpcie plynov v materiáloch. Nakoľko bola hmotnosť vzorky nízka, pre presnosť merania bola uskladňovacia kapacita vodíka určená pomocou termogravimetrických meraní. Počas absorpcie materiálov boli jednotne zvolené hodnoty tlaku vodíka, a to 5 MPa, a dĺžka absorpčného cyklu na 24 h. Z nameraných dát zobrazených na Obr. 5 môžeme určiť, že vo vyššie uvedených podmienkach a teplote 418 K pozorujeme najnižšiu reverzibilnú uskladňovaciu kapacitu vodíka 1,29 hmotnostného %. Začiatočná teplota desorpcie v tomto prípade je najvyššia z uvedených vzoriek a k úbytku hmotnosti dochádza pri počiatočnej teplote 599 K. Najvhodnejšie podmienky absorpcie sú 393 K, 5MPa H<sub>2</sub> počas reakčného času 24 h. Okrem maximálnej hodnoty úbytku hmotnosti pri týchto podmienkach-2,91 hmotnostného %, je výhodou aj nízka počiatočná teplota desorpcie 512 K.



**Obr. 5** Krivky úbytku hmotnosti materiálu Mg<sub>70</sub>Ni<sub>20</sub>Ce<sub>10</sub> at.% po absorpcii vodíka v rôznych reakčných podmienkach

## ZÁVER

V tejto práci bola popísaná príprava materiálu  $Mg_{70}Ni_{20}Ce_{10}$  at. % vo forme pásky a prášku spolu s popisom ich mechanických a štruktúrnych vlastností. Na základe experimentálnych meraní absorpcie vodíka boli vyšpecifikované podmienky absorpcie materiálu  $Mg_{70}Ni_{20}Ce_{10}$  at.%. Z vyššie uvedených výsledkov môžeme konštatovať:

- bolo uskutočnené meranie hustoty pripraveného materiálu, stanoveného na hodnotu 3,41±0,01 g.cm<sup>-3</sup>,
- nanotvrdosť materiálu je 3,7±0,3 GPa a indentačný modul pružnosti je 47±2 GPa,
- priemerná veľkosť častíc prášku po mletí je 323,5μm,
- teplota kryštalizácie materiálov vo forme pásky a prášku je zhodná a to 466 K. Entalpia kryštalizácie je -69,8 J.g<sup>-1</sup>,
- pomocou röntgenovo-difrakčných meraní bol potvrdený amorfný charakter materiálu,
- uskladňovacia kapacita vodíka materiálom bola najvyššia pri podmienkach 5MPa H<sub>2</sub>, 24 h. reakčný čas a teplota 393 K. Pri týchto podmienkach súčasne pozorujeme najnižšiu teplotu desorpcie, čo je aplikačne výhodný parameter.

### 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 rozvo-ja, projektov APVV-15- 0202, VEGA č. 2/0021/16. Merania absorpcie vodíka boli realizované na SjF TUKE. Naše poďakovanie patrí Doc. Ing. Tomašovi Brestovičovi, PhD, Doc. Ing. Natálií Jasminskej, PhD. a Doc. Ing. Marianovi Lazarovi, PhD.

#### LITERATÚRA

- Møller K. T., Jensen T. R., Akiba E., and wen Li H.. Hydrogen A sustainable energy carrier. Prog. Nat. Sci. Mater. Int., 2017, vol. 27, no. 1, pp. 34–40
- [2] Nikolaidis P. and Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes. Renew. Sustain. Energy Rev., 2017, vol. 67, pp. 597–611
- [3] Schlapbach L. and Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. Nature, 2001, vol. 414, no. 6861. pp. 353–358
- [4] Jain I. P., Lal C., and Jain A. Hydrogen storage in Mg: A most promising material. Int. J. Hydrogen Energy, 2010, vol. 35, no. 10, pp. 5133–5144
- [5] Zhu M., Lu Y., Ouyang L., and Wang H. Thermodynamic tuning of mg-based hydrogen storage alloys: A review. Materials (Basel)., 2013, vol. 6, no. 10, pp. 4654–4674
- [6] Wang W. H. Bulk metallic glasses with functional physical properties. Advanced Materials, 2009, vol. 21, no. 45. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 4524–4544
- [7] Greer A. L. Metallic glasses. Science (80-. )., 1995, vol. 267, no. 5206, pp. 1947–1953
- [8] Lin H. J. et al. Towards easily tunable hydrogen storage via a hydrogen-induced glass-to-glass transition in Mg-based metallic glasses. Acta Mater., 2016, vol. 120, pp. 68–74
- [9] Skinner L. B., Benmore C. J., and Parise J. B. Area detector corrections for high quality synchrotron X-ray structure factor measurements. 2011
- [10] Hammersley A. P., Svensson S. O., Hanfland M., Fitch A. N., and Häusermann D. Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. High Press. Res., 1996, vol. 14, no. 4–5, pp. 235–248
- [11] Waseda Y. The Structure of Non-Crystalline Materials- Liquids and Amorphous Solids. New York: McGraw- Hill, 1980
- [12] Thijsse B. J. The Accuracy of Experimental Radial Distribution Functions for Metallic Glasses. J. Appl. Crystallogr., 1984, vol. 17, pp. 61–76
- [13] Warren B. E., X-Ray Diffraction. New York: Dover Publications, 1990
- [14] Takeshi E. and Billinge S. J. L. Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials, 2012, vol. 16. 2012

### VYSOKO-ENTROPICKÉ ZLATINY NA USKLADNENIE VODÍKA

VARCHOLOVÁ DAGMARA \*,\*\* SAKSL KAREL \*,\*\*\* \* Institute of Materials Research, SAS, Košice \*\*Faculty of Materials, Metallurgy and Recycling, The Technical University of Košice, Košice \*\*\* Faculty of Science, Institute of Physics, Pavol Jozef Šafárik University in Košice, Košice

#### ABSTRACT

High-entropy alloys (HEAs), as a new class of metallic materials, have received more and more attention due to its excellent machanical properties. In this study, the hydrogen absorption, mechanical properties of a newly designed  $Al_xTi_xCr_xAg_xV_x$  HEA were investigated. Hydrogen has a strong potential for use as an alternative fuel provided that it can be stored in a safe and efficient way. One possibility is to store hydrogen as a solid hydride using suitable metals or alloys. Metal hydrides, because of phase transition, can absorb large amounts of hydrogen at a constant pressure and the characteristics of hydrogen absorption and desorption can be tailored by partial substitution of the constituent elements in the host lattice. It is well-known that metals and alloys with a BCC-type structure have a large capacity to store hydrogen. It is also known that the presence of lattice train in the lattice or at interfaces in some metals can be favourable for hydride formation. These two factors suggest that high entropy alloys (HEA) can have excellent hydrogen storage potential due to their important lattice strain.

#### ÚVOD

Vysoko entropické zliatiny (High-entropy alloys, HEA) sú charakterizované ako tuhé roztoky, pozostávajúce z minimálne štyroch prvkov, z ktorých každý má podiel v zliatine od 5 do 35 at.%. Ich charakteristikou je taktiež to, že kryštalizujú vo forme jednoduchých najčastejšie kubických fáz. Vďaka vysokému počtu prvkov obsadzujúcich jednu fázu majú HEA unikátne, niekedy až prekvapujúce mechanické vlastnosti (napr. BCC zliatina CoCrMnFeNi je húževnatejšia pri kryogénnych podmienkach (77K) ako pri izbovej teplote [5]. V súčasnosti je preto venovaná veľká pozornosť ich výskumu a vývoju, čo dokumentuje aj počet publikácií registrovaných v databáze SCOPUS, ktorý každým rokom rastie (v roku 2019 bol ich počet 1127, pričom v roku 2009 iba 112). Z hľadiska využitia je veľmi zaujímavá ich schopnosť absorbovať a bezpečne uskladňovať vodík. V roku 2016 bola publikovaná prielomová vedecká práca pod názvom " Superior hydrogen storage in high entropy alloys", [6] v ktorej autori preukázali že v BCC mriežke zliatiny TiVZrNbHf je možné uskladniť rekordný pomer atómov vodíka ku kovovým H/M=2.5. Samotný efekt je pripisovaný lokálnej distorzii mriežky, v ktorej sú obsadzované nie len oktaedrické ale aj tetraedrické medziatómové priestory. Na Obr. 1, ktorý bol prevzatý z [7] doplnený o výsledky TiVZrNbHf je zobrazená absorbčná schopnosť tejto HEA fázy, ktorá prekonáva všetky doteraz používané metalhydridy.



Obr. 1 Objemová a gravimetrická hustota vodíka niektorých vybraných hydridov kovov. [7]

V tejto práci sme pripravili nové HEA zliatiny, ktoré sme podrobili štruktúrnej analýze a testom absorbcie deutéria (izotopu vodíka, z dôvodu plánovaných experimentov neutrónovej difrakcie).

### EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

#### Predikcia HEA fáz

Vedecká skupina Zhang a kol. formulovali základné parametre na stanovenie kolektívneho správania sa prvkov vo viaczložkovej zlúčenine a to parameter rozdielu atómových veľkostí ( $\delta$ ) a zmiešavacej entalpie ( $\Delta H_{mix}$ ). [4] Porovnaním týchto parametrov u viac ako 100 zliatin (Obr. 2), identifikovali oblasť stability multikomponentných tuhých roztokov - HEA fáz, ktorá je na obrázku modro šrafovaná oblasť.

$$\delta = 100 \sum_{i=1}^{n} c_i (1 - r_i / \bar{r})$$

$$\Delta Hmix = \sum_{i=1, i \neq j}^{n} \Omega_{ij} c_i c_j$$

$$\Omega = 4 \Delta_{mix}^{AB}$$
(3).[4]

kde *c* je mólová koncentrácia a *r* polomer konkrétneho prvku  $\bar{r}$  je priemerná hodnota polomerov a  $\Delta_{mix}^{AB}$  je zmiešavacia entalpia medzi prvkami A a B.

V našej práci sme pripravili tri nové zliatiny  $Al_{20-x}Ti_{20-x}Cr_{20}Ag_{20}V_{x+20}$ , x=0,5 a 10, ktoré sme podrobili štruktúrnej analýze, ako aj testom schopnosti uskladniť deutérium. Ich parametre rozdielov atómových veľkostí a zmiešavacích entalpií sú uvedená v Tab. 1. Do predikčného Obr. 2 prevzatého zo [4] sme doplnili ich pozíciu.

	δ	$\Delta H_{MIX}$	Ω
Al10Ti10Cr20Ag20V40	5,82	3,20	6,97
Al15Ti15Cr20Ag20V30	6,02	-0,78	29,4
Al20AL20Cr20Ag20V20	6,05	-4,64	4,84

Tab.1 Pripravené zliatiny a parametrické vstupy predikcie HEA fáz jednotlivých zliatin.



Obr. 2 Predikčné parametre HEA fáz, prevzaté z [4] doplnené o naše pripravené zliatiny

### Príprava materiálu

Zliatiny (Al<sub>20</sub>Ti <sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>Ag<sub>20</sub>V<sub>20</sub>, Al<sub>15</sub>Ti<sub>15</sub>Cr<sub>20</sub>Ag<sub>20</sub>V<sub>30</sub>, Al<sub>10</sub>Ti<sub>10</sub>Cr<sub>20</sub>Ag<sub>20</sub>V<sub>40</sub>) boli vyrobené z čistých prvkov (≥ 99.9 (at)%) procesom oblúkového tavenia v peci Mini Arc Melting System MAM- 1 v atmosfére ochranného plynu (99.999 Ar). Atmosféra komory pece bola pred samotným tavením zliatin ešte dodatočne čistená metódou gatrovania roztavením malej vsádzky titánu. Bochníky zliatin boli v oblúkovej peci z dôvodu zabezpečenia homogenity pretavené päťkrát. Následne boli všetky bochníky mleté vo vibračnom mlyne do práškového stavu a podrobené veľkostnému triedeniu metódou sitovania. Na testy absorbcie deutéria bola použitá frakcia práškov s veľkosťou pod 45µm. Z každého druhu zliatin bol ponechaný jeden bochník, na ktorom bola určená hustota (merná hmotnosť) Archimedovým spôsobom. Následne bol každý bochník zaliaty v elektrovodivej zalievacej hmote. Metalografické výbrusy zo zliatin boli pripravené postupmi brúsenia a leštenia na automatickej metalografickej brúske Buehler Sample preparation system. Na tvrdomeri Wilson- Wolper Tukon 1102 s Wickersovým indentorom sme merali mikrotvrdosť vzoriek s použitím záťaže 0,3 kg- HV0.3. Mikroštruktúry a chemické zloženia zliatin boli dokumentované na rastrovacom elektrónovom mikroskope Jeol JMS 7000F. Fázová analýza bola vykonaná pomocou röntgenovej difrakcie na difraktometry Philips X Pert Pro. Zliatiny v práškovej forme boli podrobené analýze absorpcie deutéria, ktoré bolo realizované v spolupráci so Strojníckou fakultou TUKE. Samotné nasycovanie zliatin deutériom sa vykonalo v malých (14cm<sup>3</sup>) reakčných nádobách pri teplote 200°C a tlaku deutéria 5 MPa. Po procese nasycovania boli vzorky vážené a následne žíhané v diferenčne skenovacom kalorimetri Perkin-Elmer 8500 do teploty 650°C, po ktorom sa vážením stanovil hmotnostný úbytok odpovedajúci množstvu desorbovaného deutéria.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na nami navrhnutých zliatinách boli vykonané merania merných hmotností (hustôt), stanovili sa teploty začiatkov desorpcie deutéria, ako aj celkovej absorbcie., viď Tab. 2. Najnižšiu hustotu zo všetkých vyrobených má zliatina  $Al_{20}Ti_{20}Cr_{20}Ag_{20}V_{20}$  a to 5,56 g/ cm<sup>3</sup>, ktorá má zároveň aj najnižšiu teplotu desorpcie deutéria 183,94°C. Oba tieto parametre sú dôležité pokiaľ uvažujeme o aplikáciách v doprave. Začiatok desorbcie deutéria zo zliatiny odhadujeme pri tej teplote, pri ktorej sa mení tvar DSC kriviek,

viď Obr. 5. Verifikácia tohto predpokladu bude predmetom nášho už schváleného "in-situ" difrakčného experimentu v DESY Hamburg, ktorý budeme realizovať ešte toho roku. Najvyšší hmotnostný úbytok bol zaznamenaný pri zliatine Al<sub>10</sub>Ti<sub>10</sub>Cr<sub>20</sub>Ag<sub>20</sub>V<sub>40</sub>, avšak aj ekvimolárna zliatina vykazuje relatívne vysoký podiel desorbovaného plynu. Priebeh teplotných zmien pri desorpcii deutéria všetkých zliatin je zobrazený na Obr. 3.

*Tab.2 Porovnanie výsledkov mernej hmotnosti, teploty desorpcie a hmotnostného úbytku. T<sub>D</sub> je teplota desorpcie.* 

	Tvrdosť HV 0.3	Hustota [g/ cm <sup>3</sup> ]	Тр [°С]	Hmotnostný úbytok [hm. %]
Al10Ti10Cr20Ag20V40	468,0	6,67	145,02	1,84
Al15Ti15Cr20Ag20V30	462,4	6,43	183,94	0,43
Al20Ti20Cr20Ag20V20	520,7	5,56	118,64	1,6



Obr. 3 Priebeh desorpcie deutéria vodíka na vzorkách



**Obr.4** Mikroštruktúra a)  $Al_{15}Ti_{15}Cr_{20}Ag_{20}V_{30}$  b)  $Al_{10}Ti_{10}Cr_{20}Ag_{20}V_{40}$  c)  $Al_{20}Ti_{20}Cr_{20}Ag_{20}V_{20}$ 

Na Obr. 4 sú znázornené mikroštruktúry jednotlivých zliatin, ktorá naznačuje viacfázové zloženie, čo následne potvrdila aj röntgenová difrakčná analýza. Veľkosť zrna u všetkých zliatin je približne 20µm. Na Obr. 5-7 sú zobrazené difrakčné záznamy jednotlivých vzoriek, čiernou sú základné, červenou deuterované zliatiny a zelenou farbou sú zobrazené stavy zliatin po žíhaní. Analýzou difrakčných záznamov boli vo všetkých nedeuterovaných zliatinách identifikované dve fázy a to: kubická priestorovo centrovaná (BCC) a kubická plošne centrovaná (FCC). Nasýtenie zliatin deutériom spôsobilo viditeľný posun

#### **METALURGIA JUNIOR 2020**

difrakčného maxima (110) BCC mriežky k menším uhlom, čo je dôsledkom zväčšenia základnej bunky tejto vysokoentropickej fázy. U FCC fázy takýto posun nebol pozorovaný. Na základe mikroskopických a rtg. difrakčných meraní predpokladáme, že pôvod FCC fázy je segregované striebro, ktoré sa nerozpustilo v matrici a nepodieľa sa na absorbcii deutéria takou mierou ako BCC HEA. U záznamov deuterovaných vzoriek možno pozorovať aj iné maximá, ktoré pochádzajú od metalhydridových fáz. Záznamy difrakčných dát po žíhaní preukazujú zmenšenie základnej bunky HEA a disociácii metalhydridových fáz.



**Obr. 5** Difraktrogram Al<sub>20</sub>Ti<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>Ag<sub>20</sub>V<sub>20</sub>



Obr.6 Difraktorgram Al<sub>15</sub>Ti<sub>15</sub>Cr<sub>20</sub>Ag<sub>20</sub>V<sub>30</sub>



Obr. 7 Difraktogram Al10Ti10Cr20Ag20V40

## ZÁVER

Z výsledkov, ktoré boli zistené pri analýze nami vyrobených vzoriek je možné vyvodiť tieto závery:

- boli vyrobené tri nové zliatiny Al<sub>20-x</sub>Ti<sub>20-x</sub>Cr<sub>20</sub>Ag<sub>20</sub>V<sub>x+20</sub>, x=0,5 a 10,
- tvrdosť zliatin sa pohybuje v rozmedzí od 462,4 do 520,7 pri HV 0.3,
- najnižšia hustota (5,56 g/cm<sup>3</sup>) bola zaznamenaná pri zliatine Ti<sub>20</sub>Al<sub>20</sub>Ag<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>V<sub>20</sub>, ktorá má zároveň aj najnižšiu teplotu desorpcie deutéria 183,94°C,

- najvyššia uskladňovacia kapacita deutéria bola vo vzorke Al<sub>10</sub>Ti<sub>10</sub>Cr<sub>20</sub>Ag<sub>20</sub>V<sub>40</sub>,
- pri všetkých zliatinách boli identifikované dve fázy a to BCC a FCC,
- boli pozorované aj iné difrakčné maximá patriace metalhydridovým fázam,
- po žíhaní došlo k zmenšeniu základnej bunky a disociácii metalgydridových fáz.

Samotná predikcia, výroba a následná charakterizácia iných zliatin bude predmetom nášho ďalšieho štúdia.

## POĎAKOVANIE

Uvedená publikácia bola vytvorená realizáciou projektu "Výskumné centrum progresívnych materiálov a technológií pre súčasné a budúce aplikácie "PROMATECH", ITMS 26220220186, na základe podpory Operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja, projektov APVV-17- 0008, VEGA č. 2/0013/19. Merania absorpcie vodíka boli realizované na SjF TUKE. naše poďakovanie patrí Doc. Ing. Tomašovi Brestovičovi, PhD, Doc. Ing. Natálií Jasminskej, PhD. a Doc. Ing. Marianovi Lazarovi, PhD.

### LITERATÚRA

- [1] Yang X., Zhang Y., Liaw P.K. Microstructure and Compresive Preperties of NbTiVTaAl<sub>x</sub> High Entropy alloys. Procedia Engineering 2012, 36, 292-298
- [2] Zeng Ch., Song A., Yuan Y., Wu Y., Zhang P., Lu Z., Song X. International Journal of Hydrogen Energy 2020, 45, 5367- 5374
- [3] Guo S., Liu C.T. Progress in Natural Science: Material International 2011, 21, 433-446
- [4] Tsai M. H., Yeh J. W. Hihg- Entropy Alloys: A Critical Review. Material Research Letters, 1072954, 37-41
- [5] Gludovatz B. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. Science 2014, 345, 1153
- [6] Sahlberg M. et al. Superior hydrogen storage in high entropy alloys. Sci. Rep. 2016, 6, 36770
- [7] Züttel A. Materials for hydrogen storage. Materialstoday, 2003, 24-33

## SYNTÉZA NANOČASTÍC STRIEBRA POMOCOU RÔZNYCH RASTLINNÝCH EXTRAKTOV

VESELOVSKÝ LUKÁŠ, VELGOSOVÁ OKSANA Ústav materiálov a inžinierstva kvality, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, TUKE

#### ABSTRAKT

V tomto príspevku boli na syntézu nanočastíc striebra použité rôzne druhy rastlinných extraktov (*R.officinalis, V. vitis-idaea, Levandula anustifolia*). Z použitých extraktov boli najlepšie výsledky dosiahnuté pomocou extraktu *L.angustifolia*. Vytvorené nanočastice Ag sa vytvorili takmer okamžite a boli stabilné počas celej doby trvania experimentu, čo potvrdili analýzy UV-VIS spektroskopie. Nanočastice syntetizované pomocou extraktu z *R. officinalis* sa síce vytvorili okamžite, ale už na prvý deň experimentu UV-VIS meranie preukázalo zmenu vlastnosti a tvaru syntetizovaných nanočastíc. Dokonca bola pozorovaná aj mierna sedimentácia na dne Erlenmayerovej banky. Extrakt z *V. vitis-idaea* preukázal, že je vhodný na syntézu nanočastíc striebra. Periodické merania dokázali že nanočastice boli stabilné a zachovávali si rovnaké vlastnosti počas celej dĺžky trvania experimentu.

### ÚVOD

V súčasnosti technológia nanočastíc striebra sa používa na povrchovú úpravu elektroniky, textilu, dreva, skla, kovov, keramiky, papiera a taktiež sa primiešava do plastových živíc Z viac ako 800 spotrebiteľských výrobkov, ktoré obsahujú nanomateriály, viac ako 30% obsahuje častice striebra. Tieto nanočastice majú jedinečné optické, elektrické ,tepelné, magnetické chemické a antimikrobiálne vlastnosti [1-2]. Tieto vlastnosti napomáhajú nie len pri výskume a vývoji nových materiálov ale sú aj nenahraditeľnou súčasťou materiálov používaných v bežnej praxi. Napríklad ako obalové materiály potravín a potravinové doplnky, domáce spotrebiče, kozmetika, elektronika, patria sem aj vodivé farby, pasty a plnivá ktoré používajú nanočastice striebra pre svoju vysokú elektrickú vodivosť, stabilitu. Stále častejšie sa používajú ako antimikrobiálne povlaky pre textílie, klávesnice, obväzy a iné biomedicínske zariadenia, ktoré obsahujú nanočastice a nepretržite uvoľňujú nízku hladinu iónov striebra aby tak poskytovali ochranu pred baktériami.

Kovové nanočastice striebra je možné vyrobiť rôznymi metódami napr. rôzne fyzikálne alebo chemické metódy. Výroba nanočastíc striebra sa zvyčajne uskutočňuje redukciou solí s obsahom striebra za pomoci redukčných činidiel, ktoré môžu byť chemické alebo biologické [3]. Nakoľko používanie chemických redukčných činidiel je síce účinné, ale na druhej strane sú toxické a nákladné. Preto sa vedci rozhodli využívať biologickú syntézu nanočastíc striebra nakoľko je účinná, málo nákladná, kompatibilná s ľudským telom a taktiež vykazuje nižší stupeň toxicity pre životné prostredie na rozdiel od chemického spôsobu syntézy nanočastíc striebra. Syntetizované nanočastice môžu mať rôzny tvar ako napríklad ( gule, tyčinky, kocky, kvety, trojuholníky) ich veľkosť sa pohybuje v rozmedzí od 1-100 nm [4]. Okrem toho môžu byť vyrábané ako rúrky, drôty alebo ako veľmi tenké filmy ktoré sa môžu nanášať na rôzne druhy materiálov. Výsledné vlastnosti nanočastíc striebra sú hlavne závislé na parametroch procesu výroby ktorými sú koncentrácia redukčného činidla, povaha rastlinného extraktu, relatívna koncentrácia reakčného extraktu solí kovu, pH, teplota a čas reakcie ako aj rýchlosť premiešavania extraktu. Najdôležitejšou požadovanou vlastnosťou vyrobených nanočastíc je ich stabilita. Tá sa môže meniť už po niekoľkých dňoch alebo nanočastice ostanú stabilné po dlhú dobu. Stabilitu vieme vylepšiť resp. ovplyvniť použitým vhodných stabilizačných činidiel ktoré môžu byť chemickej alebo biologickej povahy (PVA, alginát sodný).

### PODMIENKY EXPERIMENTU

Na prípravu extraktov boli použité listy z *Rosmarinus officinalis (R.officinalis)*, plody brusnice *Vaccinium vittis-idaea (V.vittis-idaea)* a listy z *Levandula (Lavandula)*. Pri syntéze nanočastíc Ag bol použitý iónový roztok dusičnanu strieborného s koncentráciou 0,29mM, pH roztoku bolo 5,8. Príprava extraktov z rastlín prebiehala nasledovne.

- Extrakt z listov *R.officinalis* listy boli premyté destilovanou vodou, následne sa rozomleli, zmiešali sa s destilovanou vodou, zahriali sa na teplotu 70°C, prefiltrovali a následne sa odstreďovali pri 6000 ot/min. Vychladený extrakt sa následne použil na syntézu Ag nanočastíc.
- Extrakt z plodov *V. vittis-idaea* plody sa rozomleli, zmiešali s destilovanou vodou, vo vodnom kúpeli sa zahriali na teplotu 70°C, prefiltrovali a následne odstreďovali pri 9000 ot/min. Nakoniec sa použil roztok KOH na zmenu pH roztoku. Táto zmena pH je nutná kvôli tomu aby syntetizované nanočastice zostali stabilné a veľmi rýchlo neaglomerovali.
- Extrakt z listov levandule angustifolia bol pripravený rovnakým spôsobom ako z rozmarínu.

Na syntézu nanočastíc Ag boli pripravené 3 Erlenmayerové banky s 50 ml roztoku AgNO<sub>3</sub>. Do každej banky sa pridalo 10 ml z jedného extraktu. Erlenmayerove banky sa následne umiestnili pod svetelnú rampu a do chladničky s časovým intervalom tma:svetlo 12:12 hod.

Nanočastice sa analyzovali pomocou UV-VIS spekltrofotometra Genesys 180.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### Nanočastice striebra syntetizované pomocou extraktu z listov R. officinalis

Grafický záznam z UV- vis meraní nám podáva informácie o prítomnosti nanočastíc striebra v koloidnom roztoku, taktiež nám dáva informácie o ich veľkosti, tvare a o prípadnej aglomerácii. Touto metódou vieme monitorovať vznik a zmeny vlastností nanočastíc v určitom časovom období. Na (obr. 1) sú uvedené periodické UV- VIS merania nanočastíc striebra ktoré boli syntetizované pomocou extraktu z listov *R.officinalis*. Ihneď po pridaní extraktu do roztoku, bol zaznamenaný typický pík pri 420 nm, ktorý je charakteristický pre nanočastice Ag. Taktiež dôkazom prítomnosti nanočastíc Ag bola aj výrazná zmena farby roztoku, ktorý sa zafarbil do hneda (Obr. 2). Z výsledkov meraní je možné, preukázať, že v tomto prípade došlo k veľmi rýchlej tvorbe nanočastíc Ag, a že extrakt z *R.officinalis* je účinným redukčným činidlom. Taktiež je možné konštatovať z priebehu kriviek, ktoré sa menili len veľmi málo počas celej dĺžky trvania experimentu, že syntetizované nanočastice si zachovávali rovnaké vlastnosti a boli stabilné. To dokazuje že extrakt z listov *R. officinalis* je vynikajúcim zdrojom jednak stabilizačných ale aj redukčných činidiel.

*R.officinalis* podľa rôznych štúdií obsahuje veľké množstvo hydroxylových skupín a fenolových zlúčenín, ktoré sú hlavnými redukčnými činidlami [5]. Na druhej strane zas zložky ako esenciálne oleje, ktoré obsahujú dané rastliny sú zodpovedné za lepšiu stabilitu.



*Obr. 1* UV-VIS absorpčné spektrá namerané pre nanočastice Ag syntetizované pomocou extraktu *Rosmarinus officinalis* 

#### **METALURGIA JUNIOR 2020**



Obr. 2 Zafarbenie roztoku ihneď po pridaní extraktu

#### Nanočastice striebra syntetizované pomocou extraktu V. vitis-idaea

V tomto prípade prvý pokus syntézy nanočastíc striebra pomocou extraktu z *V.vitis-idaea* bol neúspešný. Nakoľko UV-VIS merania nevykázali žiaden absorpčný pík (Obr. 3) ani po 10 dňoch experimentu. Po pridaní extraktu do koloidneho roztoku AgNO<sub>3</sub> klesla hodnota pH na 3,52 a bola pozorovaná tvorba sedimentu a po 24 hodinách už bola pozorovaná výrazná miera sedimentu na dne Erlenmeyerovej banky (Obr. 3). V tomto prípade sa jednalo o veľmi nestabilné nanočastice ktoré aglomerovali takmer okamžite po syntéze.



*Obr.* 3 UV-VIS absorpčné spektrá namerané pre nanočastice Ag syntetizované pomocou extraktu V. vittis-idaea pred úpravou pH, sediment vytvorený na 1 deň experimentu

Khodadadi a kol. [6] podobnou metódou pripravovali nanočastice Ag pomocou extraktu z plodov brusníc a úspešne vytvorili nanočastice z veľkosťou 15-30 nm. Síce Khodadadi a kol. použili iný druh brusnice *V. macrocarpon* ale zloženie, stav plodov (čas zberu, čerstvosť) alebo lokalita rastu nemusí byť tak významným faktorom ktorý by mohol ovplyvniť syntézu nanočastíc. Nízka hodnota pH by však mohla byť rozhodujúcim faktorom, ktorý by ovplyvnil syntézu nanočastíc Ag. Táto nízka hodnota pH by mohla mať vplyv na syntézu nanočastíc Ag a môže taktiež spôsobiť veľmi rýchlu aglomeráciu nanočastíc.

Pre druhý pokus bol použitý rovnaký postup pri syntéze nanočastíc Ag avšak s tým rozdielom, že došlo k úprave hodnoty pH. Táto úprava sa vykonala pomocou prídavku roztoku KOH do už pripraveného roztoku z nanočasticami Ag. Ktoré boli syntetizované pomocou extraktu z *V. vitis-idaea*. Tu sa upravila hodnota pH z 3,47 (po syntéze) na stabilnú hodnotu pH 5,51. Táto hodnota pH sa menila len veľmi mierne a to počas celej dĺžky trvania experimentu. Zmena pH mala taktiež dopad aj na výsledky meraní UV- VIS (Obr. 4). To je možné konštatovať z priebehu kriviek, ktoré sa tu menili len veľmi málo. To dokazuje, že syntetizované nanočastice boli stabilné a zachovávali si rovnaké vlastnosti počas trvania experimentu.

#### METALURGIA JUNIOR 2020



*Obr. 4* UV-VIS absorpčné spektrá namerané pre nanočastice Ag syntetizované pomocou extraktu V. vittis-idaea po úprave pH

#### Nanočastice striebra syntetizované pomocou extraktu z listov Lavandula angustifolia

Levandula angustifolia je dobre známa hlavne pre svoje dve zložky ktoré obsahuje: Rastlinné a éterické oleje. Vďaka týmto vlastnostiam sa už používa mnohé roky a to hlavne na lekárske účely, do rôznych vôní a na farmaceutické účely [7-10]. Za toto využitie vďačí hlavne svojim vlastnostiam ako sú (antikonvulzívne, protizápalové, antidepresívne, antivírusové, antibakteriálne, antiseptické). Avšak najdôležitejšou zložkou extraktu z levandule je antioxidačná aktivita resp. sú to antioxidačné vlastnosti. Tieto antioxidačné vlastnosti zvyšujú redukčnú ale aj stabilizačnú schopnosť daného extraktu. Syntetizovaný roztok z nanočasticami syntetizovanými pomocou L. angustifolia zhnedol a UV-VIS merania preukázali intenzívny pík pri 430 nm. Tento pík sa výraznejšie nemenil po celú dobu trvania experimentu , nanočastice boli stabilné a zachovávali si rovnaké vlastnosti.



*Obr. 5* UV-VIS absorpčné spektrá namerané pre nanočastice Ag syntetizované pomocou extraktu Levandula angustifolia

### ZÁVER

Cieľom práce bolo porovnanie vplyvu 3 druhov rastlinných extraktov na syntézu nanočastíc striebra (plody brusnice *V.vittis-idaea*, listy *R.officinalis*, listy *Levandule*) na veľkosť, rýchlosť syntézy a stabilitu nanočastíc Ag.

Prídavkom rastlinného extraktu z listov *R.officinalis* nanočastice vznikli skoro okamžite. Avšak ich vlastnosti a stabilita nezostali rovnaké počas celej doby trvania experimentu aj keď rozmarín je známy svojimi výborný mi stabilizačnými a redukčnými schopnosťami. Túto zmenu je možno pozorovať aj na zmene tvaru krivky kedy sa jej chvost dvíha smerom do hora. Čo môže hovoriť o zmene tvaru syntetizovaných nanočastíc ale aj o ich aglomerácii táto skutočnosť bolo pozorovaná už na 1. deň experimentu.

Prídavok extraktu z plodov brusníc bez úpravy pH spôsobil okamžitú aglomeráciu syntetizovaných nanočastíc, čo potvrdil aj vzniknutý sediment na dne Erlenmayerovej banky. Tento výrazný pokles ovplyvnil stabilitu vznikajúcich nanočastíc a zároveň ich aglomeráciu. Avšak prídavkom KOH do už syntetizovaných nanočastíc došlo k nárastu pH a to z 3,41 na hodnotu 5,51. Čoho výsledkom je, že nanočastice boli stabilné a taktiež si zachovávali rovnaké vlastnosti to počas celej dĺžky trvania experimentu. Vysoký a štíhly pík od začiatku experimentu nám napovedá že rýchlosť vzniku nanočastíc bola vysoká. Vzniklo veľa nanočastíc za krátky čas t.j. ihneď po pridaní extraktu do roztoku AgNO<sub>3</sub>. Taktiež stabilita syntetizovaných nanočastíc bola vynikajúca čo je dôsledkom jednak chemického zloženia daných brusníc ale aj toho že došlo k úprave pH. Nakoľko pred úpravou pH došlo k okamžitej aglomerácii vyrobených nanočastíc.

V prípade prídavku extraktu z listov *Levandula angustifolia*, periodické UV-VIS merania preukázali typické štíhle píky pre nanočastice striebra. Píky s časom nemenia svoj tvar, ale iba mierne narastajú. Čo napovedá tomu že neustále vznikajú nové nanočastice. Taktiež je to aj dôkazom toho že už syntetizované nanočastice si zachovávajú svoju veľkosť, a sú stabilné. To že sa koniec ramena píku nedvíha smerom do hora napovedá tomu že nedochádza k aglomerácii syntetizovaných nanočastíc. Výsledky meraní sú odrazom toho že levanduľa obsahuje rôzne antioxidanty ktoré sú vynikajúcim redukčným činidlom ale taktiež aj vynikajúcim stabilizačným činidlom.

Spomedzi vybraných rastlín najvhodnejším kandidátom na výrobu nanočastíc striebra je levanduľa, ktorej chemické zloženie zabezpečuje potrebnú redukčnú a stabilizačnú schopnosť. A taktiež výsledky preukázali že nanočastice syntetizované pomocou tohto extraktu si zachovávajú rovnaké vlastnosti aj veľkosť počas celej doby trvania experimentu.

# POĎAKOVANIE

Tento článok bol vytvorený za podpory Slovenskej grantovej agentúry (VEGA 1/0134/19)

# LITERATÚRA

- [1] Gguliants V. V. et al. Recent developments in catalysis using nanostructured materials, Appl. Catal A Gen, 2009, p. 1-17
- [2] Surendra G. et al. Recent advances in nanoparticles-based strategies for cancer therapeutics and antibacterial applications, 2019, Vol. 46, p. 255-293
- [3] Parveen S. et al. Nanomed-Nanotechnol. 2012, Vol. 8, No. 2, p. 147-166
- [4] Maedeh S. M. et al. Green synthesis of Ag nanoparticles from opomegranate seed extract and synthesis of Ag-Starch nanocomposite and characterization of mechanical properties of the films. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 2020, 25, p. 101569
- [5] Wollinger A. et al. Antioxidant activity of hydro distillation water residues from Rosmarinus officinalis L. leaves determined by DPPH assays, Comptes Rendus Chimie, 2016, 19 (6), p. 754-765
- [6] Atarod M. et al. Euphorbia heterophylla leaf extract mediated green synthesis of Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposite and investigation of its excellent catalytic activity for reduction of variety of dyes in water, J. Colloid Interface, 2016, p. 272-279
- [7] Bunghez I. R. et al. Characterization of silver nanoparticles obtained by Lavandula angustifolia extract, Rev. Roum. Chim, 2015, Vol. 60, No.5-6, p. 515-519
- [8] Foglia S. et al. Colloids Surf. A, 2001, Vol. 177, p. 3-12
- [9] Topal U. et al. Int J food sci Nutr., 2008, Vol. 59, p. 619-634
- [10] Hui L. et al. Afr J Microbial Res., 2010, Vol. 4, p 309-313

## MORFOLOGICKÁ A ELEMENTÁRNA ANALÝZA GRANULOVANÉHO AKTÍVNEHO UHLIA POMOCOU SEM EDX A JEHO POUŽITIE NA ODSTRÁNENIE KOVOV

YANKOVYCH HALYNA, VÁCLAVÍKOVÁ MIROSLAVA Ústav geotechniky SAV, Košice

#### ABSTRAKT

Cieľom príspevku je morfologická a elementárna analýza porvchu komerčného granulovaného aktívneho uhlia (GAU) s využitím kombinácie skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM) a energetickej disperznej röntgenovej spektroskopie (EDX). Na základe uskutočnených experimentov sa stanovilo, že povrch GAU je nerovnomerný a vysoko pórovitý, čo potvrdzujú údaje Brunauer-Emmett-Teller (BET) analýzy. Chemické zloženie na povrchu GAU je nasledujúce: C 79,8%, O 13,7%, Al 2,5%, Si 2,3%, 1,4% Ca a 0,3% S. Vysoký percentuálny podiel povrchového kyslíka poukazuje na prítomnosť organických funkčných skupin, ktoré sa spolu s povrchovou sírou môžu zúčastňovať na sorpcii kovov. Vstupný adsorpčný test zmesi kovov ukázal, že ich účinnosť odstraňovania pomocou GAU je nízka. Účinnosť klesá v rade - Pb<sup>2+</sup> > Mn<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Fe<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup> s najvyššou hodnotou adsorpčnej kapacity 10,0 % pre olovo. Tieto výsledky by mohli naznačovať súvislosť so vzdialenosťou aktivných centier adsorpcie na povrchu GAU.

### ÚVOD

Granulované aktívne uhlie (GAU) je jednou s tradičných foriemm aktívneho uhlia, ktorá sa používa na čistenie vôd, hoci sa stáva, že sa granulované uhlie s väčšou veľkosťou zŕn uplatňuje tiež pri čistení vzduchu, plynov alebo ako katalyzátor reakcií [1]. Priemerné veľkosť zrŕn GAU je zvyčajne 0,6 – 7 mm a je komerčne dostupné za 2-3,5 €/kg. Granulované aktívne uhlie možno získať prakticky z každého uhoľného materiálu, ktorý v značnom percente obsahuje elementárny uhlík. Všeobecne používanými surovinami na výrobu aktívneho uhlia sú živočíšne uhlie, hnedé uhlie, kokosové šupky, antracit, drevo. GAU je mikroporézny, veľmi pórovitý (vnútorná plocha až 1500 m²/g) a inertný sorbent. Adsorpcia prebieha predovšetkým v mikropóroch a v malej časti v mezopóroch, zatiaľ čo makropóry plnia iba funkciu prietokových kanálov pre adsorbát dovnútra mezopórov a na povrch mikropórov [2]. Praktické použitie granulovaného aktívneho uhlia zahňa: čistenie pitnej vody v mestských staniciach na úpravu vody (zlepšenie farby, chuty a vône, odstraňovanie pesticídov a humínových zlúčenín); katalytické odstraňovanie zvyškového chlóru a ozónu; redukcia AOX pri čistení splaškov; odstraňovanie organických zlúčenín pri procese remediácie vôd a pôdy; odfarbenie potravinárskych výrobkov (cukor, glukóza); čistenie parafínu a farmaceutického glycerínu atd [3]. Teraz sú však k dispozícii aktívne uhlie s rôznou morfológiou, ktoré poskytujú unikatné adsorpčné a regeneračné vlastnosti.

Výkonnými doplnkovými charakterizačnými technikami, ktoré sú schopné analyzovať morfológiu, veľkosť a chemické zloženie na povrchu sú skenovacá elektrónová mikroskopia (SEM) a energetická disperzná röntgenovoá spektroskopia (EDX) a ich kombínacia. Tieto metódy spolu úzko súvisia - vo všetkých prípadoch povrch vzorky sa skenuje jemne zaostreným elektrónovým lúčom. Informácie o morfológii a tvaroe sú odvodené z detekcie sekundárnych elektrónov v SEM a analytických informácií z charakteristických röntgenových lúčov (EDX), ktoré sú emitované ako dôsledok radiačných a neradiačných rozpadov jadrových otvorov [4].

Cieľom našho výskumu bolo aplikovať SEM EDX techniku pre skúmanie morfologie a elementárnu analýzu povrchu komerčného granulovaného aktívneho uhlia a stanoviť možnosť jeho použítia na odstránenie iónov kovov.

### PODMIENKY EXPERIMENTU

Bolo študované komerčné granulované aktívne uhlie so špecifickým povrchom  $S_{BET} = 1010 \text{ m}^2/\text{g}$  (ITES Vranov s.r.o., Slovakia) [5]. Skenovaca elektrónova mikroskopia v kombínacií s energetickou disperznou röntgenovou spektroskopiou – SEM EDX – boli použíte na štúdium morfológií a stanovenie elementárneho zloženia povrchu GAU pomovou pristroja MIRA 3, TESCAN, Česká republika, vybaveným
katódou s vysokým rozlíšením (Schottkyho dióda) a dizajnom s tromi šošovkami Wide Field OpticsTM. Východiskové roztoky kovov pre adsorpčný test boli pripravené rozpustením dusičnanov kovov (ITES Vranov s.r.o., Slovakia) v 250 mL deionizovanej vody. Počiatočná koncentrácia každého kovu bola 20 mg/L.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na Obr. 1 sú uvedené SEM mikrofotografie GAU pri rôznom zväčšení. Ako je vidieť z obrázku 1A, GAU má typickú uhlíkovú štruktúru – viacero trubíc spojených dohromady, ktoré tvoria zrno nepravidelného tvaru [6]. Tieto trubice sú väčšinou prázdne (obrázok 1C). Celý povrch GAU je nerovnomerný s veľkým množstvom nerovností (obrázok 1B). Pri zväčšení je zrejmé (obrázok 1D), že jeho plocha je vysoko pórovitá, čo korešponduje aj s vysokou hodnotou špecifického povrchu (S<sub>BET</sub> 1010 m<sup>2</sup>/g).



**Obr. 1.** SEM mikrofotografie povrchu granulovaného aktívneho uhlia pri rôznom zväčšení

Pri použití GAU ako adsorbenta je veľmi dôležité poznať jeho celkové zloženie, rovnako aj prvky, ktoré sú na povrchu a môžu sa zúčastniť na adsorpcii kovov (mechanizmy iónovej výmeny alebo zrážania). Obvykle, takými prvkami sú alkalické kovy a kovy alkalických zemín: K, Na, Mg a Ca. Súčet týchto kovov určuje kapacitu iónovej výmeny (meq/g GAU). Prvky, ako sú N, S a P tiež zvyšujú afinitu adsorbenta

ku kovom (mechanizmus komplexácie) [7]. Pomocou EDX metódy bolo zistené zloženie a distribúcia prvkov na povrchu GAU (Obr. 2).



**Obr. 2.** Stanovenie elementarneho zloženia povrhu granulovaného aktívneho uhlia pomocou EDX mapovania

Ako je vidieť, povrch GAU obsahuje C 79,8%, O 13,7%, Al 2,5%, Si 2,3%, 1,4% Ca a 0,3% S. Vysoký percentuálny podiel povrchového kyslíka (13,7%) obvykle súvisí s funkčnými skupinami obsahujúcimi kyslík (-COOH, -C(O)H, -OH atd.), povrchovými oxidmi alebo soľami [7]. Distribúcia Al, Si, Ca a O prvkov je veľmi podobná (označené červeným). Možno predpokladať, že na povrchu sú minerály typu kremičitanu hlinito-vápenatého. Prítomnosť S na porvchu zvyššuje afinitu GAU k iónom ťažkých kovov [8]. Za účelom stanovenia možností aplikácie GAU ako adsorbenta kovov, bol uskutočnený adsorpcný testiónov Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> a Pb<sup>2+</sup>. Výsledky testu sú prezentované na Obr. 3.



**Obr. 3.** Výsledky vstupného adsorpčného testu (*pH=3*, počiatočná kocentrácia kovu 20 mg/L, doba kontaktu 24 hod)

Z Obr. 3 je evidentné, že účinnosť odstránenia kovov pomocou GAU je nízka. Najvyššia účinnosť má hodnotu iba 10,0 % pre Pb<sup>2+</sup>. Poradie adsorpcie Pb<sup>2+</sup> >  $Mn^{2+}$  >  $Cu^{2+}$  >  $Fe^{2+}$  >  $Ni^{2+}$  >  $Cd^{2+}$ . Tieto výsledky by mohli súvisieť so vzdialenosť ou aktivných centier adsorpcie na povrchu GAU.

## ZÁVER

Na základe morfologickej a elementárnej analýzy porvchu komerčného granulovaného aktívneho uhlia (GAU) s využitím kombinácie skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM) a energetickej disperznej röntgenovej spektroskopie (EDX) sa stanovilo, že povrch GAU je nerovnomerný a vysoko pórovitý. Mapovanie EDX ukázalo nasledujúce elementárné zloženie: C 79,8%, O 13,7%, Al 2,5%, Si 2,3%, 1,4% Ca a 0,3% S. Prítomnosť povrchového kyslíka a síry zvyššujú afinitu GAU k iónom ťažkých kovov. Adsorpčný test zmesi kovov ukázal nízku účinnosť GAU pri ich odstránení, ktorá klesá v poradí - Pb<sup>2+</sup> > Mn<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Fe<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup>. Tieto výsledky by mohli súvisieť s vzdialenosťou aktivných centier adsorpcie na povrchu GAU.

## POĎAKOVANIE

Výskum bol podporený projektom VEGA 2/0156/19 Vedeckej grantovej agentúry MŠVVaŠ SR, ako aj projektom Marie Curie H2020-MSCA-RISE-2016-NANOMED č. 734641. Autori by chceli úprimne poďakovať Ing. Alexandre Bekényiovej, PhD. za vykonanie SEM EDX analýzy.

## LITERATÚRA

- [1] Luo L., Ramirez D., Rood M. J., Grevillot G., Hay K. J., & Thurston D. L. Adsorption and electrothermal desorption of organic vapors using activated carbon adsorbents with novel morphologies. Carbon, 2006, 44(13), 2715-2723
- [2] Shmidt J. L., Pimenov A. V., Lieberman A. I., & Cheh H. Y. Kinetics of adsorption with granular, powdered, and fibrous activated carbon. Separation science and technology, 1997, 32(13), 2105-2114
- [3] Clark R. M., & Lykins B. W. (1990). Granular activated carbon: design, operation and cost.
- [4] Rades S., Hodoroaba V. D., Salge T., Wirth T., Lobera M. P., Labrador R. H., ... & Unger W. E. Highresolution imaging with SEM/T-SEM, EDX and SAM as a combined methodical approach for morphological and elemental analyses of single engineered nanoparticles. RSC advances, 2014, 4(91), 49577-49587
- [5] Yankovych H., Václavíková M. (2019) Elimination of p-halogenophenols from wastewater by granulated activated carbon. In NATO Advanced Study Institute on Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection Against CBRN Threats : Book of Abstracts, Sozopol,

Bulgaria, 12 – 20.09.2019. – Sozopol, Bulgaria : The NATO Science for Peace and Security Programme, p. 79

- [6] Saka C. BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 95, 21-24.
- [7] Li H., Dong X., da Silva E. B., de Oliveira L. M., Chen Y., & Ma L. Q. Mechanisms of metal sorption by biochars: biochar characteristics and modifications, Chemosphere, 2017, 178, 466-478
- [8] Khan M. A., Rao R. A. K., & Ajmal M. Heavy metal pollution and its control through nonconventional adsorbents (1998-2007): a review. Journal of International Environmental Application and Science, 2008, 3(2), 101-141

ISBN: 978-80-553-3560-5