Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie Technická univerzita v Košiciach

METALURGIA JUNIOR 2021

Zborník príspevkov

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

METALURGIA JUNIOR 2021

Zborník príspevkov

online konferencia (Webex Meetinngs) 10.6.2021 Košice

© COPYRIGHT 2021 Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

Príspevky neprešli jazykovou úpravou editorov. Konferenčné príspevky boli recenzované.

Názov: **METALURGIA JUNIOR 2021** Editori: Heželová Mária, Pikna Ľubomír Vydavateľ: Technická univerzita v Košiciach Rok: 2021 Vydanie: prvé Náklad: 50 Počet strán: 158 **ISBN:** 978-80-553-3926-9

OBSAH

PREDSLOV	7
FAKTORY OVPLYVŇUJÚCE TUHNUTIE ŽIAROBETÓNOV BAKAJSOVÁ RADKA, SUČIK GABRIEL	8
VPLYV CHEMICKÉHO ZLOŽENIA ZINKOVÝCH ZLIATINOVÝCH POVLAKOV NA ICH KORÓZNU ODOLNOSŤ	
BARANOVÁ GABRIELA, HAGAROVÁ MÁRIA	14
PRÍPRAVA KATALYZÁTOROV DO ELEKTROLYZÉROV PRE GENEROVANIE VODÍKA BERA CYRIL, STREČKOVÁ MAGDALÉNA	18
IDENTIFIKÁCIA RIZÍK V PROCESE STANOVENIA MIKROTVRDOSTI V SKÚŠOBNOM LABORATÓRIU RLAŠKOVÁ ANDREA	74
VYSOKOENTROPICKÉ OXIDY V LÍTIUM-IÓNOVÝCH BATÉRIÁCH CSÍK DÁVID. SAKSI, KAREL	31
HODNOTENIE VPLYVU MNOŽSTVA ŽIVICE V JADRÁCH VYTVRZDOVANÝCH METÓDOU COLD- BOX NA POVRCHOVÚ KVALITU DUTÍN ODLIATKOV DELIMANOVÁ PETRA, VASKOVÁ IVETA	36
VYUŽÍVANIE ANORGANICKÝCH SPOJÍV V ZLIEVARENSKOM PRIEMYSLE FOGARAŠ LUKÁŠ	43
LÚHOVANIE MECHANICKY AKTIVOVANÉHO NAUMANNITU GÁBOROVÁ KATARÍNA, ACHIMOVIČOVÁ MARCELA	49
POUŽITIE MAGNETICKÝCH MIKRODRÔTOV V BIOLOGICKÝCH APLIKÁCIÁCH GAMCOVÁ JANA, HVIZDOŠ PAVOL	55
METODIKA STANOVENÍ OPTIMÁLNÍ DOBY MÍSENÍ BENTONITOVÉ FORMOVACÍ SMĚSI GAWRONOVÁ MARTINA	60
ANALÝZA DEKARBONIZÁCIE A EMISNÝCH KVÓT SLOVENSKÉHO PRIEMYSLU HUBATKA SLAVOMÍR, BUĽKO BRANISLAV	66
VPLYV SPEKACÍCH ADITÍV NA TRIBOLOGICKÉ VLASTNOSTI ZRB2 KERAMICKÝCH KOMPOZITOV IVOR MICHAL, DUSZA JÁN	73
SYNTÉZA NANOŠTRUKTÚROVANÝCH OXIDOV SYNTÉZA MgAl ₂ O ₄ SPINELU KALAPOSOVÁ DOMINIKA, FEDOROČKOVÁ ALENA	80
HYDROMETALURGICKÉ SPRACOVANIE ÚLETOV Z PYROMETALURGICKEJ RAFINÁCIE MEDI KLEIN DUŠAN, ORÁČ DUŠAN	86
AL ₂ O ₃ /GRAFÉNOVÉ KOMPOZITNÉ MIKROVLÁKNA PRIPRAVENÉ POMOCOU TECHNOLÓGIE ELEKTROSTATICKÉHO ZVLÁKŇOVANIA KORIBANICH IHOR , DUSZA JÁN	92

ADSORPTION OF SELECTED HEAVY METAL IONS ON THYMUS SERPYLLUM L. PLANT KOVÁČOVÁ MÁRIA, BALÁŽ MATEJ	98
VLASTNOSTI NANOKOMPOZITU NA BÁZE MEDI SO SPEVŇUJÚCOU ZLOŽKOU AL ₂ O3 A VPLYV OBSAHU SPEVŇUJÚCEJ ZLOŽKY NA VÝSLEDNÉ VLASTNOSTI KOMPOZITU KROMKA FRANTIŠEK, MILKOVIČ ONDREJ	103
POLYMÉRNE HYBRIDNÉ KOMPOZITY PRE ODSTRAŇOVANIE IÓNOV FE (III) Z PRIEMYSELNÝCH ODPADOVÝCH VÔD KYSHKAROVA VIKTORIIA, MELNYK INNA	109
OVĚŘENÍ TERMOFYZIKÁLNÍCH PARAMETRŮ KŘEMENNÝCH OSTŘIV OBZINA TOMÁŠ	115
SYNTÉZA A CHARAKTERIZÁCIA VYSOKO ENTROPICKÝCH OXIDOV SO SPINELOVOU ŠTRUKTÚROU AB2O4 PORODKO OLENA, FABIÁN MARTIN	120
PYROXENES AS ION CONDUCTORS SKURIKHINA OLHA, ACHIMOVIČOVÁ MARCELA	125
BOVINE SERUM ALBUMIN CAPPED CUS BY WET STIRRED MEDIA MILLING: IN VITRO VERIFICATION OF THEIR POTENTIAL BIO-IMAGING APPLICATIONS STAHORSKÝ MARTIN, BALÁŽ MATEJ	129
OPTIMALIZÁCIA VTOKOVEJ SÚSTAVY PROSTREDNÍCTVOM NUMERICKÝCH SIMULÁCIÍ ŠABÍK VLADIMÍR, FUTÁŠ PETER	135
VÝSKUM A VÝVOJ NOVÝCH METAL HYDRIDOVÝCH MATERIÁLOV VARCHOLOVÁ DAGMARA, SAKSL KAREL	141
VÝROBA KOMPOZITOV S POLYMÉRNOU MATRICOU A INKORPOROVANÝMI NANOČASTIAMI STRIEBRA VESELOVSKÝ LUKÁŠ, VELGOSOVÁ OKSANA	147
PRÍPRAVA A VLASTNOSTI KOMPOZITNÉHO MATERIÁLU NA BÁZE GRANULOVANÉHO AKTÍVNEHO UHLÍA A OXIDU TITANIČITÉHO A JEHO POUŽITIE NA ODSTRÁNENIE ORGANICKÝCH HALOGENIDOV	
ΥΑΙΝΚΟΥΥ ΟΠ ΠΑΣΥΝΑ, VAULAVIKUVA ΜΙΚΟΣΣΑΥΑ	134

PREDSLOV

Vážení doktorandi!

V poradí 18. ročník konferencie METALURGIA JUNIOR 2021 sa v tomto roku uskutoční online formou. Konferencia ponúkne priestor na prezentáciu výsledkov vedeckej činnosti, ktorej realizácia sa mohla v tomto období nemálo skomplikovať. Napriek tomu veríme, že aj tento rok budú vystúpenia, vás doktorandov, na vysokej vedeckej a odbornej úrovni. Konferencia tradične pokrýva všetky študijné programy doktorandského štúdia, ktoré garantuje Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie Technickej univerzity v Košiciach. Z partnerských univerzít sa prostredníctvom svojich prednášok v tomto ročníku zapoja aj doktorandi VŠB – Technickej univerzity Ostrava.

Pripravený zborník je súborom vysokokvalitných odborných prác. Veríme, že prispeje k obohateniu vašich odborných vedomostí z oblasti vedy a výskumu, ktorej sa venujú zúčastnené vedecké inštitúcie

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

Editori zborníka

FAKTORY OVPLYVŇUJÚCE TUHNUTIE ŽIAROBETÓNOV

BAKAJSOVÁ RADKA, SUČIK GABRIEL

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

ABSTRAKT

Cieľom príspevku je nájsť vhodnú normu, pomocou ktorej by bolo možné exaktne merať vplyv mikrospísad, stekucovadiel a obsah cementu na dobu tuhnutia. Článok sa venuje meraniu pomocou vicatovej metódy na meranie kaše portlandského typu. Najjemnejšiu pevnú zložku stekutených žiarobetónov tvoria mikroprísady, ktoré rozhodujúcim spôsobom ovplyvňujú chovanie žiarobetónových zmesí. Meraním jednotlivých typov žiarobetónov, konkrétne ŽB LC 18 ŽBMSp, s obsahom SiOx stekucovadla, sme zistili, akým spôsobom ovplyvňuje vlastnosti a rýchlosť tuhnutia obsah cementu a stekucovadla v žiarobetónovej zmesi. Pomocou týchto pilotných experimentov sme dokázali, že žiarobetónové zmesi s vyšším obsahom cementu dosahovali kratšie časy tuhnutia, ako bezcementové zmesi.

ÚVOD

Žiarobetóny sú zmesi žiaruvzdorných kamenív a spojiva, môžu byť hutné (s pórovitosťou do 45%) alebo izolačné (s pórovitosťou nad 45%), môžu mať hydraulickú alebo chemickú väzbu. Žiarobetón s hydraulickou väzbou sa delí na bežný (bez stekucovadla) alebo stekutený (s obsahom mikroprísad a stekucovadiel). Stekutený žiarobetón sa ďalej rozdeľuje podľa obsahu cementu na žiarobetón so stredným obsahom cementu (nad 2,5% CaO), s nízkym obsahom cementu (1,0-2,5% CaO), s veľmi nízkym obsahom cementu (0,2-1,0% CaO) a bezcementový žiarobetón (pod 0,2% CaO) [2]. Ako stekucovadlá sa najčastejšie používajú soli karbxylových kyselín, fosforečnany a ostatné (alkalické soli, kondenzované produkty na báze melamínu) [2]. Na reológiu žiarobetónových zmesí má takisto vplyv veľkosť častíc, obsah pevných látok, distribúcia častíc, viskozita (ako miera vnútorného trenia medzi rozptýlenými časticami). Viskozita matrice riadi tokové správanie a tým aj spracovateľnosť žiaruvzdorného materiálu. Preto je dôležitá matrica s najnižšou možnou viskozitou pri vysokom obsahu pevných látok, ako majú napríklad nízkocementové a ultranízkocementové žiarobetóny [1].

Zvyšujúci sa tlak na globálne obmedzenie až zastavenie využívania energetického potenciálu všetkých uhlíkatých zdrojov energie znamená obmedzenia až zastavenie vysokoteplotných technológií výroby všetkých syntetických materiálov založených na týchto zdrojoch. Výsledkom je emigrácia týchto (prvo)výrob do krajín s benevolentnejšími, ba až absentujúcimi environmentálnymi zákonmi. Odhliadnuc od tohto stavu možno konštatovať, že racionálne šetrenie energetickými zdrojmi a ich efektívne využívanie je v každom prípade na mieste. Vo výrobe žiaruvzdorných materiálov sa bežne používa viacnásobný vysokoteplotný výpal. Zníženie počtu vysokoteplotných operácií prináša nezanedbateľné úspory, čo je dôvod, prečo sa perspektívne zaoberať vývojom nepálených žiaruvzdorných materiálov, medzi ktoré patria žiaruvzdorné hmoty a žiarobetóny.

Svetová hodnota trhu so žiaruvzdornými materiálmi v roku 2020 sa odhaduje na 23 biliónov USD, a v rozmedzí rokov 2021 až 2026 sa odhaduje, že bude rásť mierou viac ako 2,5%. V roku 2020 v dôsledku celosvetovej pandémie zažil aj tento trh stagnáciu [4].

Znalosť správania sa žiarobetónových zmesí počas ich tuhnutia je nevyhnutná, ak chceme dosiahnuť efektívne využitie ich vlastností, ktoré majú vplyv na dobu spracovateľnosti, odformovania, sušenia a samotnú aplikáciu v praxi. Táto práca je príspevkom k štúdiu vplyvu mikroprísad, stekucovadiel a regulátorov tuhnutia na žiadané vlastnosti žiarobetónových zmesí v štádiu spracovania, resp. aplikácie. Od zmesi je požadovaná nízka viskozita, jednoduchá manipulácia, dobrá zatekavosť a kontrolovateľná doba tuhnutia, čo súvisí s dobou odformovateľnosti. Na druhej strane od tuhého monolitu je požadovaná vysoká hutnosť, krátka doba sušenia a nízka citlivosť na rýchlosť sušenia. Tieto požiadavky sú zdanlivo protichodné, preto existujú postupy pre optimalizáciu výsledných úžitkových vlastností žiaromonolitu, a to v prvom rade nastavením receptúry zohľadňujúcej špecifické potreby a podmienky jeho aplikácie.

Našim cieľom bolo meraním doby počiatku tuhnutia vybraných typov žiarobetónov (ŽB) zmesí nájsť jej závislosť na obsahu CAC a mikroprísad pri obsahu zámesovej vody predpísanom výrobcom.



Obr.1 Dopyt po žiarobetónoch vo svete [3]

METODIKA EXPERIMENTU

Testovali sme komerčne vyrábané ŽB LCC, ULCC a NCC zmesi so stekucovadlom na báze amorfného SiO₂. Výber vhodnej testovacej metódy bol robený na komerčnom bázickom bezcementovom žiarobetóne (ŽBMSp) s obsahom MA-spinelu a korundovom nízkocementovom žiarobetóne (LC18). Merania boli robené na prístroji VICAT E044N, ktorý pracuje na princípe merania času počiatku tuhnutia žiarobetónovej zmesi počítaného od momentu vzniku plastickej hmoty normalizovanou penetračnou metódou. Vzhľadom na to, že metóda je určená pre cementové kaše portlandského typu, našli sme spôsob jej použitia pre testovanie ŽB využiteľný aj v praxi.

Použité testovacie zariadenie VICAT E044N:



Obr.2. VICAT E044N a vzorka pripravená na spustenie merania

Typy testovacích programov:

NORMA	N-UNI 196-3 AFTER 07-2005
CELKOVÝ POČET BODOV	26
PRIEMER PRSTENCA	70/80/40 mm
MIN. ROZOSTUP MEDZI BODMI	10 mm
NORMA	EN-UNI 196-3 AFTER 07-2005
CELKOVÝ POČET BODOV	86
PRIEMER PRSTENCA	70/80/40 mm
MIN. ROZOSTUP MEDZI BODMI	10mm
NORMA	ASTM C 191
CELKOVÝ POČET BODOV	41
PRIEMER PRSTENCA	60/70/40 mm
MIN. ROZOSTUP MEDZI BODMI	6,4 mm
NORMA	DIN 1168 GYPSUM
CELKOVÝ POČET BODOV	22
PRIEMER PRSTENCA	100g
MIN. ROZOSTUP MEDZI BODMI	0,8 mm/Lenght 50 mm
NORMA	CUSTOM PROFILE 90
CELKOVÝ POČET BODOV	90
PRIEMER PRSTENCA	80/90/40 mm
MIN. ROZOSTUP MEDZI BODMI	6mm

Príprava vzoriek

Zo žiarobetónovej zmesi v dodanom stave sme odobrali 1kg. Maximálna veľkosť zrna zmesi bola $x_0 = 6$ mm a obsah frakcie 1 – 6 mm bol 43 %. Obsah zŕn nad 1 mm spôsobuje skreslenie výsledkov merania, preto bolo potrebné túto frakciu z meranej vzorky odstrániť na site 1 mm. Frakcia pod 1mm obsahovala 33 % MgO, 6 % MA-spinelu, 17 % mikroprísad a pod 0.5 % CAC. Pridaním 5 % H₂O sme intenzívnym miešaním pripravili vlhkú zmes pripravenú na meranie. Testovanú zmes sme vložili do formy (obr.2) a testovali sme vhodnosť vytipovaných noriem s odlišnými spôsobmi meraní, ako je počet vpichov, rozostup medzi jednotlivými vpichmi a časové intervaly medzi nimi.

Výber testovacej normy

Vzorku ŽBMSp sme najprv otestovali podľa normy ASTM C 191 s 41 bodmi, ukázalo sa, že počet bodov merania bol nedostatočný. Po vyhodnotení viacerých meraní pri časových intervaloch medzi vpichmi 3, 4 a 5 min. sme zvolili program s normou EN-UNI 196-3 s 86 vpichmi (obr.3), ktorý vyhovovala pre testované typy žiarobetónov.

Okrem počtu vpichov a intervalov medzi nimi sme museli zvoliť aj najvhodnejší čas spustenia merania. Ten sa pri jednotlivých vzorkách líšil v závislosti od typu žiarobetónu, čiže napr. množstva cementu, ktorý obsahoval, množstva stekucovadla a regulátora tuhnutia. Jednotlivé vzorky sa od seba líšili nielen obsahom ale aj vizuálne, ako si môžeme všimnúť na obr. 4. Vzorka s obsahom cementu mala výraznejšie svetlejšiu farbu, a to práve vďaka spomínanému cementu, oproti vzorke na obr.2, kde je použitá zmes ŽBMSp.

Počas nášho experimentu sme sa museli zaoberať s nežiadúcim vznikom škrupiny, ktorá vznikala na povrchu vzoriek. Tento jav zdanlivého stuhnutia betónu bránil úplnému prieniku ihly meracieho prístroja, a tak skresľoval výsledok merania. Prístroj vyhodnotil vzorku ako stuhnutú, zatiaľ čo jadro bolo ešte mäkké. Tento problém sme odstránili prikrytím povrchu testovanej zmesi Al fóliou, viď obr. 5.



Obr.3. A - ŽBMSp, DT x-min, ASTM C191, bez alobalu, ZM po namiešaní vzorky 60min, IM 5min B - ŽBMSp, DT 250min. EN-UNI 196-3, bez alobalu, ZM 90min po namiešaní vzorky, IM 5min



Obr.4. A - ŽB LC 18 pred začatím merania, B - ŽB LC 18 zmes po skončení merania



Obr. 5. A - pripravená zmes pred meraním s prikrytím povrchu, B – stuhnutá žiarobetónová zmes po ukončení merania

Grafické znázornenie výsledkov DT - doba tuhnutia od zhotovenia zmesi, ZM – začiatok merania po zhotovení zmes, IM – interval medzi vpichmi:



Obr.6. ŽB LC 18, DT 100min, EN-UNI 196-3, s Al fóliou, ZM 60min od namiešania zmesi, IM 4min



Obr.8. ŽBMSp, DT x-min, ASTM C191, bez alobalu, ZM po namiešaní vzorky 60min, IM 5min



Obr.7. ŽB LC 18, DT 90 min, EN-UNI 196-3, s alobalom, ZM 90min od namiešania vzorky, IM 4min



Obr.9. ŽBMSp, DT 350min. EN-UNI 196-3, s alobalom, ZM 90min po namiešaní zmesi, IM 2min



Obr.10. ŽBMSp, DT 350min. EN-UNI 196-3, s alobalom, ZM 120min po namiešaní zmesi, IM 4min



Obr.11. ŽBMSp, DT 250min. EN-UNI 196-3, bez alobalu, ZM 90min po namiešaní vzorky, IM 5min

METALURGIA JUNIOR 2021, 10.6.2021, Košice





Obr.12. ŽBMSp, DT230 min. EN-UNI 196-3, s alobalom, nižšia hladina zmesi, ZM po 120min od namiešania zmesi, IM 5min

*Obr.13 .*ŽB LC 18, DT 300min, EN-UNI 196-3, bez alobalu, ZM 120min od namiešania zmesi, IM 3min

ZÁVER

Grafické záznamy meraní (obr. 6 až obr. 13) zobrazujú doby tuhnutia vybraných typov ŽB pri rôznych podmienkach merania. Meraniami sme zisťovali, ktorá meracia norma je pre naše zmesi najvhodnejšia, aké intervaly medzi jednotlivými vpichmi použiť a aký čas od namiešania vzorky je najvhodnejší na spustenie merania, aby sme vo výslednom grafe zaznamenali čas pred zatuhnutím zmesi, aj čas, kedy nám zmes zatuhla. V experimente sme použili dva typy žiarobetónových zmesí, (ŽBMSp a LC 18). Zistili sme, že pre obe vzorky je vhodná norma EN-UNI 196-3, líšili sa len časy začiatku merania od namiešania vzorky a intervaly medzi jednotlivými vpichmi. Tuhnutie zmesí sa líšilo vzhľadom k použitému typu žiarobetónu, obsahu cementu a mikroprísad v danej zmesi. Z nameraných údajov sme zistili, že obsah cementu a mikroprísad má, ako je všeobecne známe, zásadný vplyv na spracovateľnosť žiarobetónových zmesí. Adaptáciou vicatovej metódy merania tuhnutia cementových zmesí portlandského typu na rôzne typy žiarobetónov je k dispozícii exaktný spôsob merania času ich tuhnutia v závislosti na type žiarobetónov a podmienkach ich prípravy.

LITERATÚRA

- Dutton J., Schnabel M., Buhr A. Rheology of High Performance Alumina and Spinel Castables. Revision, Vol. 4, No. 2, p. 95 – 100
- [2] Staroň J., Tomšú F. Žiaruvzdorné materiály, výroba, vlastnosti a použitie. Alfa Bratislava 1992. ISBN 80-05-01023-0
- [3] Tamura Sh. Trends in Refractories R&D Overseas, Nippon steel technical report No.125 December 2020
- [4] Refractories market growth, trends, covid-19 impact, and forecasts (2021-2026), Dostupné na: https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/refractories-market,

VPLYV CHEMICKÉHO ZLOŽENIA ZINKOVÝCH ZLIATINOVÝCH POVLAKOV NA ICH KORÓZNU ODOLNOSŤ

BARANOVÁ GABRIELA, HAGAROVÁ MÁRIA Ústav materiálov a inžinierstva kvality, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

Príspevok sa zaoberá koróznou odolnosťou povlakov na báze zinku s rozdielnym chemickým zložením. Pozinkované oceľové vzorky boli podrobené elektrochemickým skúškam s cieľom stanoviť ich korózne charakteristiky. Hodnotené zinkové povlaky boli pripravené metódou žiarového pozinkovania. Porovnávaná bola korózna odolnosť troch typov zliatinových zinkových povlakov Zn1Al1Mg (1% Al, 1% Mg), Zn3Al1Mg (3% Al, 1% Mg), Zn6Al1Mg (6% Al, 1% Mg) s konvenčným zinkovým povlakom (povlak bez zvýšeného obsahu hliníka a horčíka) v štandardnom testovacom koróznom prostredí, 3% roztoku NaCl. Korózny potenciál E_k povlaku Zn1Al1Mg mal priemernú hodnotu -1202,6 mV, povlaku Zn3Al1Mg mal priemernú hodnotu E_k rovnú -1228,6 mV a na povlaku Zn6Al1Mg bola nameraná priemerná hodnota E_k -1243,1 mV. Bolo zistené, že so zvyšujúcim sa obsahom hliníka v povlaku sa E_k posúva k zápornejším hodnotám. V porovnaní so zliatinovými povlakmi so zvýšeným obsahom Al a Mg, mal konvenčný zliatinový povlak E_k hodnotu -1190,7 mV. Meraniami, ktoré boli realizované potenciodynamickými skúškami bolo však zistené, že najvyššiu kvalitu tvoriacej sa pasívnej vrstvy vykazuje zliatinový povlak s najvyšším obsahom Al.

ÚVOD

V automobilovom priemysle existuje snaha prejsť k alternatívnym zinkovým povlakom, ktoré poskytujú dlhodobú koróznu odolnosť, a to bez zvyšovania hrúbky povlaku, prípadne ich je možné nanášať v tenších vrstvách. Tenšie povlaky môžu zmierniť ťažkosti pri spracovaní, ako je odlupovanie povlaku počas tvárnenia či vytvorenie mosadze na elektródach pri bodovom zváraní. Povlaky so zvýšenou odolnosťou voči korózii, v porovnaní s konvenčnými zinkovými povlakmi, môžu eliminovať potrebu dodatočných ochranných opatrení v oblastiach citlivých na koróziu, ako sú strižné hrany alebo štrbiny medzi panelmi [1]. Aplikácia tenších ochranných vrstiev takisto prispieva k zníženiu celkovej hmotnosti vozidla. V neposlednom rade je ďalším vývojom zinkovým povlakov možné dosiahnuť zníženie nákladov na výrobu pozinkovanej ocele, ako aj dopadu na životné prostredie, a to nižšou spotrebou zinku.

Optimalizáciou zloženia zinkového kúpeľa legovaním sa výrazne ovplyvní štruktúra, vzhľad a vlastnosti výsledných povlakov. Ako legúry sa najčastejšie využívajú hliník, horčík, kremík, nikel, olovo či cín [2].

Hliník sa v množstve 0,2 - 0,3% nachádza v aj konvenčnom zinkovom povlaku. Práve hliník bol prvým legujúcim prvkom, ktorý sa začlenil do procesu žiarového pozinkovania aj v koncentráciách vyšších ako bolo obvykle. Následne sa zistilo sa, že pridanie už 0,1 hm % horčíka môže významne zlepšiť odolnosť zinkového povlaku voči korózii v atmosférických podmienkach, a tiež aj v elektrolytoch [3].

Vďaka vyššiemu obsahu Al a Mg sa zvýšila odolnosť voči korózii, čím sa predĺžila životnosť povlakovaných ocelí, a to aj po zmenšení hrúbky aplikovaných povlakov. Obsah hliníka sa v týchto povlakoch sa pohybuje až do 11,0 hm % a horčíka do 3,0 hm %. Najvýraznejší protikorózny účinok bol pre zliatinové povlaky zaznamenaný s obsahom Al a Mg v rozsahu 2 - 6 hm %. A v prípade použitia pri zvýšených teplotách, 35– 40 °C, sa priaznivý účinok prejavil aj pri obsahoch Al a Mg do 9 hm %. Pri vyšších obsahoch bol účinok uvedených legúr už konštantný alebo sa dokonca znižoval [4].

Predkladaný príspevok sa zaoberá koróznou odolnosťou povlakov na báze zinku s rozdielným chemickým zložením. Pozinkované oceľové vzorky boli hodnotené pomocou elektrochemických skúšok s cieľom stanoviť ich korózne charakteristiky.

PODMIENKY EXPERIMENTU Experimentálny materiál

Ako experimentálny materiál boli použité žiarové zinkové povlaky nanášané na ťažné oceľové plechy s hrúbkou 0,8 mm. Analyzované boli tri typy zliatinových zinkových povlakov, ktoré sa líšili obsahom hliníka. Na porovnanie koróznych vlastnosti bol použitý konvenčný zinkový povlak GI (z angl. galvanized). Obsah hlavných legujúcich prvkov Al a Mg pre jednotlivé hodnotené povlaky je uvedený v Tab. 1. Hrúbka testovaných povlakov bola v rozmedzí 45 - 50 g m⁻².

Typ povlaku		Al	Mg
	Zn1Al1Mg	1	1
zliatinové zinkové povlaky	Zn3Al1Mg	3	1
	Zn6Al1Mg	6	1
konvenčný zinkový povlak	GI	0,2	<0,05

Tab.	1	Hodnotené	tvnv i	pozinkova	ných	plechov s	obsahom	Al a	Mg	(v	hm	%)
Luv.	1	mound	iypy f	0021111010	nycn	picenov s	obsunom	111 U	ms.	(1	11111	/0/

Rozmery vzoriek boli 1,5x5 cm. A ich príprava na korózne testy zahŕňala odmastenie v metanole v ultrazvukovej čističke. Meraná plocha 1 cm² bola ohraničená lakovým náterom.

Metodika experimentov

Pripravené pozinkované oceľové vzorky boli podrobené elektrochemickým skúškam, ktorých výstupom boli: korózny potenciál E_k a okamžitá rýchlosť korózie definovaná prúdovou hustotou j_k hodnotené podľa Tafela a polarizačný odpor R_p stanovený podľa Sterna. Na meranie uvedených charakteristík bol použitý potenciostat Voltalab 21 PGP201 so softvérom Voltamaster 4 s trojelektródovým zapojením – referenčná kalomelová elektróda (SCE), pomocná platinová elektróda (Pt) a pracovnou elektródou bola vzorka (oceľový plech so zinkovým povlakom), Obr.1. Vzorky boli polarizované v rozsahu -1400 mV až +1000 mV vs. SCE, s rýchlosťou zmeny potenciálu 3 mV s⁻¹. Experiment bol realizovaní v štandardnom koróznom prostredí 3 % NaCl.



Obr. 1 Schéma zapojenia zariadenia na meranie lineárnej polarizácie: referenčná kalomelová elektróda (SCE), pomocná platinová elektróda (Pt), pracovná elektróda (pozinkovaná oceľová vzorka) [5]

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Polarizačné krivky pre testované povlaky boli hodnotené Tafelovou metódou a sú zaznamenané na Obr. 2. Výsledné hodnoty korózneho potenciálu E_k , prúdovej hustoty j_k a polarizačného odporu R_p podľa Sterna sú uvedené v Tab. 2.

Typ povlaku	$E_k[mV]$	$j_k [A cm^{-2}]$	$R_p[k\Omega cm]$
Zn1Al1Mg	-1202,6	18,9. 10 ⁻⁶	2,15
Zn3Al1Mg	-1228,6	2,4. 10 ⁻⁶	5,97
Zn6Al1Mg	-1243,1	8,3. 10 ⁻⁶	4,48
GI	-1190,7	59,7. 10 ⁻⁶	0,91

Tab. 2 Základné elektrochemické charakteristiky povlakov v 3 % NaCl



Obr. 2 Potenciodynamické polarizačné krivky testovaných vzoriek v 3% NaCl

Medzi jednotlivými povlakmi je však možné pozorovať rozdiely v ich elektrochemických charakteristikách. Korózne potenciály E_k jednotlivých povlakov majú vzájomne pomerne blízke hodnoty, aj keď hodnoty E_k zliatinových povlakov majú mierne zápornejší charakter v porovnaní s konvenčným zinkovým povlakom. Zatiaľ čo E_k konvenčného zinkového povlaku je -1190,7 mV, pri zliatinových povlakoch je táto hodnota v rozmedzí -1202,6 mV pre Zn1Al1Mg až -1243,1 mV pre ZnAl6Mg1. Ako je zreteľné z Tab.2, so zvyšujúcim sa podielom hliníka v povlaku sa posúva hodnotu E_k k zápornejším hodnotám.

Na druhej strane, keď sledujeme trend hodnoty R_p pre jednotlivé povlaky, tak sa potvrdzuje, že prítomnosť Al napomáha tvorbe kvalitnejšej ochrannej vrstvy na povrchu, kedy platí, že čím vyššia hodnota Rp, tým má povlak vyššiu ochrannú účinnosť. V našom prípade sme najvyššiu hodnotu R_p , 5,97 k Ω .cm, namerali na zliatinovom povlaku Zn3Al1Mg. Naopak najnižšia hodnota R_p , 0,91 k Ω .cm bola zaznamenaná na GI povlaku. Hodnoty R_p v Tab. 2 pre jednotlivé povlaky ukazujú, že zliatinové zinkové povlaky vykazujú výrazne vyššiu ochrannú účinnosť pri okamžitej prúdovej hustote v porovnaní so konvenčným zinkovým povlakom.

Na rozdiel od polarizačného odporu R_p , hodnoty okamžitej prúdovej hustoty j_k, nepodávajú informáciu o kvalite tvoriacej sa ochrannej vrstvy na povrchu povlaku. Zo stanovaných hodnôt okamžitej prúdovej hustoty j_k vyplýva intenzita korózneho procesu, konkrétne rozpúšťania povlaku. Porovnaním polarizačných kriviek, Obr. 2, je možné pozorovať lepšie korózne vlastnosti pre zliatinové zinkové povlaky v porovnaní so konvenčným zinkovým povlakom GI, pri ktorom bola prúdová hustota j_k spomedzi hodnotených povlakov najvyššia, a to 59,7. 10⁻⁶ A cm⁻². Rozdiely v hodnotách j_k možno zaznamenať aj medzi jednotlivými zliatinovými zinkovými povlakmi, pričom nižšia j_k, 2,4.10⁻⁶ A cm⁻², bola zaznamenaní pri povlaku Zn3Al1Mg, pri vyššom obsahu hliníka v povlaku sa zvýšila na 8,3. 10^{-6} A cm⁻². Pri 1% obsahu hliníka v zliatinovom povlaku mala j_k hodnotu 18,9. 10^{-6} A cm⁻², Tab. 2.

ZÁVER

Tento príspevok sa zaoberal koróznou odolnosťou povlakov na báze zinku s rozdielnym chemickým zložením. Hodnotené boli tri typy legovaných zinkových povlakov Zn1Al1Mg (1% Al, 1% Mg), Zn3Al1Mg (3% Al, 1% Mg), Zn6Al1Mg (6% Al, 1% Mg) s konvenčným zinkovým povlakom (povlak bez zvýšeného obsahu hliníka a horčíka) v štandardnom testovacom koróznom prostredí, 3% roztoku NaCl.

Korózne správanie sa kovových materiálov zahŕňa stanovanie viacerých elektrochemických charakteristík. Okrem výstupných hodnôt týchto charakteristík je dôležité pozorovať a vyhodnotiť aj trend ich zmien. V našom prípade sme sa zamerali na zmeny polarizačného odporu, a to z dôvodu, že ten najviac vystihoval stav povrchu pri meraniach okamžitej rýchlosti korózie cez j_k a E_k , ktorý vyplynul z týchto meraní. Napriek zápornejším hodnotám E_k pre zinkové zliatinové povlaky, práve polarizačný odpor potvrdil vyššiu ochrannú účinnosť týchto povlakov v porovnaní s konvenčným zinkovým povlakom, a tým aj lepšiu koróznu odolnosť. To taktiež potvrdili aj namerané hodnoty j_k , ktoré boli výrazne nižšie pri povlakoch s vyšším obsahom Al a Mg.

Merania v tomto príspevku boli realizované na testovacích vzorkách, ktoré sú vstupom pre rad ďalších meraní a analýz na zliatinových zinkových povlakoch.

LITERATÚRA

- Hosking N. C. Next generation corrosion protection for the automotive industry. PhD thesis, University of Nottingham, 2008. Dostupné na internete <u>http://eprints.nottingham.ac.uk/14514/1/585527.pdf</u>
- [2] Klimek L. et al. Effect of aluminium and magnesium on the corrosion resistance of zinc coatings. Advances in Science and Technology Research Journal, 2017, Vol. 11, No. 2, p. 28-32
- [3] Nordlien J.H. et al. Formation of a zirconiumtitanium based conversion layer on AA 6060 aluminium, Surf. Coat. Technol., 2002, Vol. 153, p.72-78
- [4] Hagler J. et al. New zinc–magnesium–alloy coatings for building and construction industry. Proceedings of the Eurosteel '08, September 3–5, Graz, Austria, 2008, p. 1–6
- [5] Xie Y. et al. Fabrication of Fe₂O₃ nanowire arrays based on oxidation-assisted stress-induced atomicdiffusion and their photovoltaic properties for solar water splitting. RSC Advances, 2017, Vol. 49, No.7, p. 30548-30553

PRÍPRAVA KATALYZÁTOROV DO ELEKTROLYZÉROV PRE GENEROVANIE VODÍKA

BERA CYRIL^{*,**}, STREČKOVÁ MAGDALÉNA* *Ústav materiálového výskumu SAV, Košice **Ústav materiálov a inžinierstva kvality, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

Do roku 2050 sa EU zaviazala k vodíkovej neutralite, čím naštartovala veľký záujem získavanie energie z obnoviteľných zdrojov. Rozvoj aktivít v oblasti vodíkových technológií je výrazne preferovaný aj na Slovensku a v súčasnosti je v Košiciach vízia založenia vodíkového centra s hlavnou koncepciou "Power to hydrogen". Voda je dôležitým zdrojom vodíka a elektrolýza vody sa javí ako najsľubnejšia technológia na výrobu vodíka. Avšak skôr než bude možné uznať vodík za ekonomicky rentabilný zdroj paliva a využívať ho prerozsiahle aplikácie s mimoriadnym energetickým potenciálom, je nevyhnutné vyvinúť jednoduché, efektívne a bezpečné metódy jeho získavania. Zatiaľ elektrochemicky najaktívnejšie katalyzátory pre vývoj vodíka (HER) s najnižším napätím sú vzácne kovy. Vysoké náklady a nedostatok vzácnych kovov motivujú vedcov k hľadaniu konkurenčných lacných alternatív. Vnútorná štruktúra fosfidov prechodných kovov ich predurčuje k využitiu ako elektrokatalyzátory, ktoré by mohli výrazne vylepšiť výkon v zostave membránových elektród pre vývoj vodíka. Vynikajúca disperzia a pórovitosť takýchto elektrokatalyzátorov umožní plné využitie aktívnych miest v elektródovej reakcii a tým zlepšenie elektrokatalytickej účinnosti. Hlavným cieľom predloženej práce je zníženie výrobných nákladov na výrobu vodíka a zároveň udržanie vysokej účinnosti elektrolýzy vody v membránových elektrolyzéroch. Podstatný cieľ práce bude venovaný zdokonaleniu elektródových materiálov elektrolýzy vody na báze modifikovaných uhlíkových vlákien, výsledkom čoho bude technológia, ktorá by mala viac priblížiť využitie vodíka ako paliva v komerčných aplikáciách.

ÚVOD

Neudržateľný rast populácie a hospodárstva vo svete je priamo úmerný zvýšeným spotrebám energie a tým využívaniu fosílnych palív, ktoré majú negatívny vplyv na životné prostredie [1]. Každý sektor života závisí od energie a približne 78% sa vyrába z fosílnych palív. Vzhľadom na povahu fosílnych palív je hlavným problémom ich vyčerpateľnosť [2]. Do roku 2050 sa EÚ zaviazala k dosiahnutiu uhlíkovej neutrality, čím otočila pohľad na získavanie energie z obnoviteľných zdrojov a tým umožnila budovanie novej infraštruktúry [3]. Len na vodíkové technológie bude uvoľnených 420 mild. Eur, čo by malo viesť k zavedeniu obnoviteľných zdrojov nie len do energetického priemyslu, ale aj do bežného ľudského života od dodávok energie, distribúcie, skladovanie a využitie prebytočnej energie bez negatívnych dopadov na ľudský život. Najväčšou výzvou získavania energie z vody, vetra, slnka alebo biomasy predstavuje rýchle zvýšenie obnoviteľných kapacít, čím sa objavuje otázka udržateľnosti a spoľahlivosti dodávok energie. Jednou z možností je uskladnenie energie do vodíka (koncepcia "Power to hydrogen"), ktorý sa považuje za udržateľné palivo z dôvodu jeho hojného množstva, vysokej energetickej hustoty a environmentálnych výhod pre emisie skleníkových plynov [4]. Avšak, než ho uznáme za ekonomicky významný zdroj pre rozsiahle aplikácie s mimoriadnym energetickým potenciálom, je potrebné vyvinúť jednoduché, efektívne a bezpečné metódy získavania vodíka. Vodík je najrozšírenejším prvkom na zemi a tvorí približne tri štvrtiny hmoty vo vesmíre. Nachádza sa vo vode, ktorá pokrýva 70% povrchu Zeme a vo všetkých organických hmotách. Je najjednoduchším prvkom, skladá sa z jedného protónu a jedného elektrónu. Zároveň je najľahším zo všetkých prvkov a plynov, je 14-krát ľahší než vzduch. Plynný vodík sa okamžite rozptýli vo vzduchu, nespôsobuje kyslé dažde, nenarúša ozónovú vrstvu a neprodukuje škodlivé emisie. Má najvyššiu spaľovaciu energiu na kilogram v porovnaní s fosílnymi palivami. Má trojnásobné vyššiu kalorickú hodnotu pri spaľovaní (142 kJ g⁻¹) ako väčšina fosílnych palív (ropa 43.1 kJ g⁻¹) [5]. Priamo sa spája s kyslíkom, v dôsledku čoho sa uvoľňuje veľké množstvo energie vo forme tepla. V súčasnosti sa 96% celosvetovej výroby vodíka produkuje parným reformovaním metánu. Avšak, pri využití fosílnych palív

METALURGIA JUNIOR 2021, 10.6.2021, Košice

vzniká vodík s nižšou čistotou a vysokou koncentráciou škodlivých skleníkových plynov. Jednou z možností získania vysoko čistého vodíka je elektrolýza vody. Aby bola výroba vodíka elektrolýzou vody ekonomicky konkurencieschopná, musí sa zvýšiť účinnosť a znížiť náklady výroby. V súčasnosti sa elektrolýzou vody získava iba 4% vodíka. Naším hlavným cieľom je vývoj a príprava elektrokatalyzátorov za účelom zvýšenia účinnosti výroby vodíka elektrolýzou vody a zníženie spotreby energie v tomto procese [6]. Elektrolýza vody pri ktorej sa využíva jednosmerný prúd z udržateľných zdrojov energie je vysoko ekologický spôsob výroby vodíka. Z hľadiska udržateľnosti a dopadu na životné prostredie sa za najsľubnejšiu techniku považuje membránová elektrolýza. Elektrolýza vody je fyzikálno-chemický dej, spôsobený prechodom elektrického prúdu cez roztok, pri ktorom dochádza na elektródach k disociácii molekuly vody na vodík (H2) a kyslík (O₂). Rozklad vody a vývoj jednotlivých plynov prebieha v elektrolyzéroch na katalyzátoroch umiestnených na protón výmennej membráne. Dnes sa za najúčinnejšie elektroktatalyzátory pre HER považuje Pt nakoľko má najnižšie nadpätie pre redukciu vodíka. Bohužiaľ vysoké náklady a nedostatok vzácnych kovov motivujú vedcov k hľadaniu konkurenčných alternatív [7]. Momentálne sa v komerčných elektrolyzéroch pre redukciu vodíka používa Pt/C (0,2mg Pt na cm²) a pre oxidáciu kyslíka IrO₂ alebo Ir/C. Aktivita jednotlivých katalyzátorov sa v bežných laboratórnych podmienkach stanovuje v troj-elektródovom zapojení, sledovním pol-reakcií pomocou voltmapóromentrických meraní. Avšak, je len málo štúdií, kde by boli elektrolatalyzátory priamo zavedené do elektrolyzérov pri vysokom pracovnom zaťažení. Práca bude venovaná príprave elektrokatalyzátorov na báze modifikovaných uhlíkových vlákien a podvojných fosfidov kovov Ni, Co, Fe vo forme vrstvy a umiestnená do PEM elektrolyzérov. Zvýšená elektrokatalytická účinnosť takýchto materiálov súvisí s inkorporovanými nanočasticami fosfidov prechodových kovov, ktoré môžu uľahčovať transport elektrónov cez vláknitú uhlíkovú matricu. Na zvýšenie pórovitosti a aktívneho povrchu pre HER sa použili dva rôzne polyméry známe ako polyakrylonitril (PAN) a polyvinylpyrolidón (PVP) s malým prídavkom dodecylsulfátu sodného (SDS). Na výrobu vlákien sa využívala metóda zvlákňovania z voľnej hladiny ako široko používaná technika na výrobu vlákien, pri ktorej sa pomocou elektrickej energie vyvíjajú polymérové vlákna s priemerom od 2 nm do niekoľkých mikrometrov. Princíp elektrostatického zvlákňovania je založený na generovaní voľných nábojov na povrchu polymérneho roztoku pomocou vysokého napätia (v desiatich KV) a po prekonaní povrchového napätia roztoku vznikajú na povrchu roztoku taylorove kužele, z ktorých sú generované vlákna. Tento proces priťahuje veľkú pozornosť z dôvodu všestrannosti a schopnosti nepretržite pripravovať vlákna, čo je inak dosť ťažké dosiahnuť inými štandardnými technológiami. Na základe doterajších štúdií je možné konštatovať, že uhlíkové nosiče s dôsledným výberom vhodného elektrokatalyzátora predstavujú najlepšiu voľbu pre PEM elektrolýzu z hľadiska elektrokatalytickej aktivity a stability.

PODMIENKY EXPERIMENTU

Materiály

Mikrovlákna boli vytvorené z polymérnych roztokov zvlákňovaním z voľnej hladiny obsahujúcich PAN (Polyakrylonitril, Mw = 150 000 g mol⁻¹, Sigma-Aldrich), PVP (Polyvinylpyrolidón, Mw = 55 000 g mol⁻¹, Sigma-Aldrich), SDS (Dodecylsulfát sodný, 90% čistoty, Merck), CoCl₂.6H₂O (Hexahydrát chloridu kobaltnatého, Sigma-Aldrich), FeCl₂.4H₂O (Tetrahydrát chloridu železnatého, Sigma-Aldrich), FeCl₃.6H₂O (Hexahydrát chloridu železitého, Sigma-Aldrich), H₃PO₄ (Kyselina fosforečná, Merck 85%) a DMF (N,N-dimetylformamid, Sigma-Aldrich, 99.8%). Pomer jednotlivých zložiek je uvedený v nasledujúcej tabuľke (Tab. 1). Chloridy kovov a H₃PO₄ boli použité ako zdroj na tvorbu nanočastíc podvojných fosfidov kovov v uhlíkových vláknach. Vytvorili sme štyri druhy uhlíkových mikrovlákien – A, B, C a D modifikovaných rôznymi nanočasticami podvojných fosfidov kovov podľa Tab.1. Vzorky boli tepelne upravované podľa Obr. 1, t.j. prvým krokom bola stabilizácia do 270 °C, ďalším spekanie v Ar atmosfére a v niektorých prípadoch sa použila redukcia v H₂ atmosfére pri 780 °C.

Označenie vzorky	CoCl ₂	FeCl ₂ .4	FeCl ₃ .4	NiCl ₂ .6	PAN	PVP	SDS	H_3PO_4	DMF	Atmosféra
	.6H ₂	H_2O	H_2O	H_2O	(g)	(g)	(g)	(µl)	(ml)	
	O (g)	(g)	(g)	(g)						
C/CoFe(II)P	1.2	1			3			600	30	Ar
C/CoFe(II)P	1.2	1			3	3.6	1	600	30	Ar
C/CoFe(II)P	1.2	1			3			600	30	Ar/H ₂
C/CoFe(II)P	1.2	1			3	3.6	1	600	30	Ar/H ₂
C/CoNiP	1.2			1.2	3			600	30	Ar
C/CoNiP	1.2			1.2	3	3.6	1	600	30	Ar
C/CoNiP	1.2			1.2	3			600	30	Ar/H ₂
C/CoNiP	1.2			1.2	3	3.6	1	600	30	Ar/H ₂
C/FeNiP			1.4	1.2	3			600	30	Ar
C/FeNiP			1.4	1.2	3	3.6	1	600	30	Ar
C/FeNiP			1.4	1.2	3			600	30	Ar/H ₂
C/FeNiP			1.4	1.2	3	3.6	1	600	30	Ar/H ₂
C/CoFe(III)P	1.2		1.4		3			600	30	Ar
C/CoFe(III)P	1.2		1.4		3	3.6	1	600	30	Ar
C/CoFe(III)P	1.2		1.4		3			600	30	Ar/H ₂
C/CoFe(III)P	1.2		1.4		3	3.6	1	600	30	Ar/H ₂
	1400	Air		Ar			H.			
	1200 -		l r	200.0			-			
-	1000									
c e							78040			
	800					1	1000			
2	600		11			1/				

Tab. 1 Tabuľka zloženia prekurzorových roztokov



Obr. 1 Graf tepelného spracovania: stabilizácia (vzduch) a spekanie v atmosférach (Ar, H₂)

Metódy experimentu

Polymérne roztoky boli zvlákňované na prístroji NanospiderTM NS Lab od spoločnosti ELMARCO. Aplikované napätie bolo nastavené na hodnotu 65 kV. Výška zbernej elektródy od polymérneho roztoku bola 125 mm. Na charakterizáciu vlákien bol použitý skenovací elektrónový mikroskop (SEM) Jeol JSM 7000F, Japonsko, prípadne SEM/FIB Zeiss Auriga compact a transmisný elektrónový mikroskop TEM Jeol, 2100F vybavený energeticky disperznou X-ray analýzou (EDX). Fázové zloženie a tepelný rozklad vzoriek boli analyzované pomocou XRD, PhilipsX' PertPro, CuKα.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Štruktúrna analýza C/CoFe(II)P, C/CoNiP, C/FeNiP a C/CoFe(III)P

Po vytvorení mikrovlákien sme ich analyzovali pomocou röntgenovej difrakčnej analýzy. Difrakčné záznamy indikujú prítomnosť konkrétnych fáz v jednotlivých setoch mikrovlákien (Obr. 2a,b,c,d). Podvojný fosfid sme zaznamenali pri vzorkách C/CoNiP. Pre vzorky C/CoFe(II)P sme zistili, že vo vláknach je prítomná Co₂P fáza (JCPDS 03-065-2381) charakteristická polohami difrakčných píkov pre 2 Theta = 40.29° , 42.69° , 51.67° . Fe₂P (JCPDS 0-033-0670) vytváralo 2 Theta = 40.36° , 44.26° . V skupine vzoriek C/CoNiP sme zistili prítomnosť podvojného fosfidu NiCoP (JCPDS 1-071-2336), jeho prítomnosť bola indikovaná difrakčnými píkmi s hodnotami 2 Theta = 40.98° , 44.89° , 47.57° . Fosfid Ni₂P (JCPDS 03-065-3544) bol charakterizovaný vo vzorkách skupiny C/CoNiP difrakčnými píkmi 2 Theta = 40.75° , 44.64° , 47.38° . Skupina mikrovlákien C/CoNiP vykazovala hodnoty fosfidov Ni₂P

(JCPDS 03-065-1989) s píkmi 2 Theta = 40.71° , 44.61° , 47.36° a Fe₂P (JCPDS 00-033-0670). Pri poslednej skupine C/CoFe(III)P bolo zistené že v týchto mikrovláknach je prítomná Co₂P fáza (JCPDS 6-153-8412) s hodnotami píkov 2 Theta = 40.57° , 43.14° , 51.91° . Posledným fosfidom v C/CoFe(III)P skupine bol Fe₂P (JCPDS 01-088-1803) s hodnotami 2 Theta = 40.29° , 44.20° , 47.28° .



Obr. 2 XRD analýzy mikrovlákien C/CoFe(II)P, C/CoNiP, C/FeNiP a C/CoFe(III)P

Morfologická analýza C/CoFe(II)P, C/CoNiP, C/FeNiP a C/CoFe(III)P

Obrázok (Obr. 3a,b,c,d) zobrazuje SEM snímky uhlíkových vlákien dopovaných nanočasticami podvojných fosfidov kovov C/CoFe(II)P, C/CoNiP, C/FeNiP a C/CoFe(III)P spekaných v kombinovanej Ar/H₂ atmosfére. Z morfologickej analýzy možno konštatovať, že vlákna dosahovali hrúbku v priemere od 1-10 µm s kontinuálnou dĺžkou bez viditeľných porúch a deformácií. Nanočastice fosfidov kovov boli homogénne rozložené ako po povrchu vlákien, tak aj vo vnútri vlákien. Každá kombinácia fosfidov kovov sa vyznačovala inou veľkosťou častíc, čo je viditeľné hlavne v prípade C/CoFe(III)P, kde sa po spekaní vytvorili častice veľké aj niekoľko mikrometrov. Prítomnosť jednotlivých chemických prvkov v uhlíkových vláknach bolo podporené EDX analýzou, ktorá potvrdila zloženie podvojných fosfidov (zoom v Obr.3 a, b, c, d).



Obr. 3 Snímky uhlíkových vlákien s C/CoFe(II)P, C/CoNiP, C/FeNiP a C/CoFe(III)P nanočasticami

Príprava elektrolatalytickej vrstvy z vlákien C/CoFe(II)P, C/CoNiP, C/FeNiP a C/CoFe(III)P do elektrokatalyzátora

Metódou elektrospiningu z voľnej hladiny (Obr.4a) sme pripravili prekurzorové polymérne vlákna vo forme polymérnej vaty, ktorá bola sfarbená do modra alebo zelena z dôvodu prídavkov chloridových solí prechodových prvkov Ni, Co alebo Fe. Polymérnu vatu sme pozbierali zo substrátu a umiestnili na voskový papier do formy vrstvy (Obr.4b). Vrstvu sme zaťažili a podrobili stabilizácii do 270 °C v teplovzdušnej sušiarni po dobu cca 1 hod. Takto pripravenú vrstvu sme odstránili z voskového papiera a umiestnili medzi dve keramické dosky. Spekanie prebiehalo v elektrickej peci s kontrolovaný ohrevom v inertných atmosférach podľa Tab.1. Výsledkom bola tenká vrstva modifikovaných uhlíkových vlákien, ktorá bude umiestnená do elektrolyzéra (Obr. 5) pre štúdium elektrochemickej redukcie vodíka ako nová katalytická vrstva.



Obr. 4 Proces vytvárania vrstvy modifikovaných vlákien do formy vrstvy



Elektródy:

- Anóda vývoj kyslíka
- Protón výmenná membrána:
- 2. Titánová mriežka vodivá vrstva
- 3. IrO₂ (Oxid Iridičitý) anodický katalyzátor
- 4. Nafion výmena H⁺ protónov
- Modifikované uhlíkové vlákna – katodický katalyzátor
- 6. Katóda vývoj vodíka

Obr. 5 Zostava elektrolyzéra pre vývoj vodíka s katalytickou vrstvou na báze modifikovaných uhlíkových vlákien

ZÁVER

Metódou zvlákňovania z voľnej hladiny sme pripravili tenkú vrstvu na báze uhlíkových vlákien modifikovaných nanočasticami fosfidov prechodových kovov. V sérii vzoriek C/CoNiP sa podarilo pomocou XRD analýz identifikovať podvojný fosfid NiCoP. V ostatných vzorkách boli zistené jednoduché fosfidy typu Co₂P, Fe₂P, Ni₂P a ich kombinácie. Morfologická analýza potvrdila rozmiestnenie jednotlivých častíc na povrchu aj vo vnútri vlákien. Pomocou EDX analýzy sme potvrdili prítomnosť jednotlivých prvkov vo vzorkách. Podobné pomery jednotlivých prechodových kovov vo vzorkách dokazujú vyvážený pomer fosfidov v uhlíkových vláknach. V ďalšom štúdiu by sme chceli umiestiť pripravenú vrstvu do navrhnutého elektrolyzéra, ako potenciálny elektrokatalyzátor pre efektívne vylučovanie vodíka.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky a SAV VEGA 2/0036/20.

LITERATÚRA

- [1] Dell R.M. et al. Hydrogen, Fuel Cells and Fuel Cell Vehicles. 2014. p. 260–295
- [2] Kakoulaki G. et al. Green hydrogen in Europe A regional assessment: Substituting existing production with electrolysis powered by renewables. Energy Conversion and Management, 2021, Vol. 228,
- [3] Patel P., Ayers K. Electrolysis for hydrogen production. MRS Bulletin, 2019, Vol. 44, No. 9, p. 684– 685
- [4] Robles J.O. et al. Hydrogen as a pillar of the energy transition. 2018, p. 3–35
- [5] Scott K. Chapter 1: Introduction to Electrol6. Katóda vývoj vodíkaysis, Electrolysers and Hydrogen Production. RSC Energy and Environment Series, 2020. Vol. 2020-January, No. 25, p. 1–27
- [6] Shiva Kumar S., Himabindu V. Hydrogen production by PEM water electrolysis A review. Materials Science for Energy Technologies [online]. 2019. Vol. 2, No. 3, p. 442–454. Dostupné na internete: https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>.
- [7] Strečková M. et al. Novel electrocatalysts for hydrogen evolution based on carbon fibers modified by cobalt phosphides. Applied Surface Science, 2020, Vol. 507, No. November 2019

IDENTIFIKÁCIA RIZÍK V PROCESE STANOVENIA MIKROTVRDOSTI V SKÚŠOBNOM LABORATÓRIU

BLAŠKOVÁ ANDREA

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

ABSTRAKT

Cieľom príspevku je identifikácia rizík v jednotlivých krokoch procesu stanovenia mikrotvrdosti v skúšobnom laboratóriu. V súčasnosti v riadení organizácií a teda aj v laboratóriách dominujú snahy o integráciu systémov riadenia založených na riadení rizík, čo umožňuje optimalizovať kľúčové procesy a informačné toky, zvýšiť spoľahlivosť údajov a tým podporiť rozhodovanie manažmentu. Tento príspevok popisuje vývoj a súčasné trendy v riadení organizácií, analyzuje zásady riadenia a prístupy k riadeniu rizík s ohľadom na požiadavky normy ISO 17025. Na základe definovaného procesu stanovenia mikrotvrdosti v akreditovanom skúšobnom laboratóriu, identifikuje riziká, upozorňuje na ohrozenia a navrhuje vhodné opatrenia na ich minimalizáciu použitím vhodných nástrojov v riadení procesov. Na záver predstavuje úvahu o vývoji komplexnej koncepcie riadenia rizík laboratória v prostredí priemyslu 4.0 pomocou tvorby databázy rizík.

ÚVOD

Identifikácia rizík je procesom určovania toho – čo, kde, prečo a ako môže dôjsť k laboratórnej chybe. Náplňou tohto procesu je určiť faktory, ktoré by mohli ohroziť alebo ovplyvniť dosiahnutie plánovaných cieľov. Pri identifikácií zaznamenávame riziká, ktoré môžu mať vplyv na celú laboratórnu činnosť. Identifikácia rizík patrí medzi jednu z najdôležitejších fáz manažérstva rizík [1]. Laboratórne testovanie (skúšanie) je zložitý proces a chyby sa môžu vyskytnúť kedykoľvek v procese testovania a to ďalej vedie k nesprávnym laboratórnym výsledkom. Laboratóriá môžu riešiť len tie riziká, ktoré včasne identifikujú [2]. To je možné vykonať mapovaním procesu skúšky od predanalytickej cez analytickú až po postanalytickú fázu testovania. Výstupom z procesu identifikácie rizík je aktualizovaný, písomný, komplexný zoznam (register, katalóg, databáza) všetkých zistených faktorov / rizík a tieto dáta sa ďalej používajú ako vstupné údaje pre analýzu a vyhodnocovanie rizík [3]. Pre identifikáciu rizík, Brainstorming a iné [4]. Všeobecne môžeme rozdeliť riziká do niekoľkých oblastí (tab. 1), v ktorých sa pomocou brainstormingu identifikujú a vytypujú riziká, ktoré môžu spôsobiť nesplnenie požiadaviek zákazníka, legislatívnych požiadaviek, alebo by mohli priniesť stratu pre laboratórium.

	Oblasť
1.	Ekonomické okolnosti v laboratóriu
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
9.	Riziká BOZP
10.	Údržba

Tab. 1 Oblasti Rizík

Rozhodovanie manažmentu na základe posúdenia rizika vychádzajúce z prístupu noriem rádu ISO 9000 dáva určitú slobodu, ale predovšetkým zvyšuje zodpovednosť za opatrenia prijaté na ich zvládnutie.

Pre efektívnu identifikáciu, analýzu, hodnotenie rizík a následne prijatie relevantných opatrení, sú nevyhnutné správne informácie. Na lokalizáciu zdrojov rizika a identifikáciu hrozieb alebo rizík, musí mať organizácia vytvorenú mapu procesov (riadiace, hlavné, pomocné), na základe ktorej zhromažďuje informácie o každom procese. Rôzne systémy riadenia majú v organizáciách rôznu históriu, ale pri ich integrácii je nevyhnutné, aby obchodné ciele boli podporované ich integráciou a udržiavané dlhodobo (kontinuita podnikania) obr. 1. [5].



Obr. 1 Integrovaný manažérsky systém založený na hodnotení rizík [5]

PODMIENKY EXPERIMENTU

Identifikácia rizík v procese stanovenia mikrotvrdosti vychádza z poznania jednotlivých krokov daného procesu. Tento proces je popísaný pomocou vývojového diagramu, ktorý je zobrazený na obrázku 2. Takýto pracovný postup, musí byť záväzný pre riaditeľa daného skúšobného laboratória alebo útvaru, kde sa skúška vykonáva a pre všetkých zamestnancov. Pre potreby akreditácie podľa STN EN ISO/IEC 17 025, musí v laboratóriu existovať dokument, napríklad príručka kvality, ktorá popisuje aktuálny systém manažérstva kvality na príslušnej úrovni riadenia s dôrazom na stanovenie zodpovednosti a právomocí pri riadení jednotlivých procesov manažérstva kvality podľa príslušných článkov tejto normy a dokumentov MSA (metodické smernice na akreditáciu). Účelom procesu pre stanovenie mikrotvrdosti podľa Vickersa na základe noriem rádu STN EN ISO 6507 a príručky kvality, je definovanie postupov pre príjem vzoriek na skúšku, prípravu vzoriek, spracovanie výsledkov skúšky, vypracovanie, schvaľovanie, vydávanie a distribúciu odborných posudkov o skúške.

Meranie tvrdosti patrí k jednoduchým spôsobom merania mechanických vlastností kovových aj nekovových materiálov. Jeho limitujúcim faktorom je, že poskytuje údaje iba o malom objeme materiálu, spravidla povrchovej vrstvy. Pri nehomogenite vlastností meraného objektu môže dôjsť k neobjektívnym záverom. Na druhej strane je to prakticky nedeštruktívna metóda s malým vplyvom na kvalitu, prípadne ďalšiu použiteľnosť analyzovaného objektu. Je preto vhodná pre finálne výrobky. Miera ovplyvnenia závisí od použitej metódy merania tvrdosti [6].

Podľa normy ISO 6507-1: 2018 [1, tabuľka 4] hodnoty zaťaženia (skúšobné sily v tabuľke) pre skúšku mikrotvrdosti sú stanovené medzi 0,009807 N (1 g) a 0,9807 N (100 g); hodnoty zaťaženia pre "nízku silu" sú stanovené medzi 1,961 N (200 g) a 29,42 N (3 000 g). Pojem "nízke zaťaženie" je nejednoznačné, pretože podľa normy ISO 14577-1: 2015 hodnoty zaťaženia pre skúšky mikrotvrdosti sú menšie ako 2 N (~ 200 g); zatiaľ čo hĺbka vtlačku h > 0,2 µm [7].

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V závislosti od prevádzkových podmienok, zložitosti organizácie, typov skúšok alebo rozsahu akreditácie, ktoré laboratórium vykonáva sa musia definovať procesy a pracovné postupy, určiť zodpovednosti. právomoci a postupy, ako sa majú určité skúšky vykonávať a súčasne to napomáha k identifikácii rizík. Jedným z príkladov definovania procesu a identifikácie rizík v akreditovanom skúšobnom laboratóriu je skúška mikrotvrdosti.

Prvým krokom v procese stanovenia mikrotvrdosti v skúšobnom laboratóriu je *príjem požiadavky* na skúšku (obr. 2). Podľa toho, či je laboratórium samostatnou jednotkou alebo internou súčasťou väčšej organizácie, musí sa rozlišovať, či ide o požiadavky aj z externého prostredia.

Je požiadavka na skúšku interná? v prípade, že laboratórium je internou súčasťou väčšej organizácie, prvé rozhodnutie pojednáva, či ide o interného zákazníka alebo o externého. V tomto kroku môžu nastať riziká ako chyba pri zadávaní objednávky do informačného systému alebo nedostatočná komunikácia so zákazníkom. Pokiaľ je to interná požiadavka na skúšku mikrotvrdosti, zadávatelia vyplnia príslušné polia elektronického formulára. V tomto kroku môžu nastať riziká ako nesprávne zvolená metóda alebo chyby pri zadávaní do informačného systému. Pokiaľ zadávateľ nemá možnosť vyplniť formulár, vykoná to *zodpovedný pracovník laboratória s príslušnou spôsobilosťou (ďalej ZP)* pri preberaní vzorky alebo na základe zdokumentovaných podkladov, v ktorých sú uvedené všetky požadované údaje pre zápis do informačného systému a stanú sa súčasťou *odborného posudku o skúške (ďalej OPS)*. Spôsobilosti a zodpovednosti jednotlivých zamestnancov musia byť zdokumentované v "*liste pracovného miesta*". Externá požiadavka na skúšku mikrotvrdosti je zaznamenávaná do informačného systému *ZP* za prítomnosti zákazníka. V prípade, že vzorky na skúšku budú dodané inak ako osobne zákazníkom, zápis do informačného systému vykoná preberajúci *ZP*, na základe zdokumentovaných podkladov, v ktorých sú uvedené všetky požadované údaje pre zápis

Ďalším krokom je príjem vzorky na skúšku. Aby sa predišlo rizikám ako kontaminácia vzorky, musia sa prednostne prijímať v príslušne označenej miestnosti vyhradenej na preberanie vzoriek, prípadne, ak to neodporuje bezpečnostným požiadavkám, môže ZP prebrať vzorky na skúšku mikrotvrdosti aj v iných miestnostiach laboratória. Aby sa predišlo rizikám možných chýb, ktoré vznikajú pri zadávaní požiadavky, prípadne rizika chyby pri označení vzorky alebo neprimeraná veľkosť / objem vzorky, ZP musí skontrolovať súlad identifikačných údajov danej vzorky v informačnom systéme a v prípade nezhôd preverí spolu so zákazníkom konkrétne údaje o vzorkách, označenie vzorky, jej skladovanie, metódu skúšky a iné požadované zmeny (nedodané vzorky, zmena doby riešenia, storná) oproti informačnému systému. Tieto zmeny budú súčasťou OPS. ZP je oprávnený odmietnuť prevzatie vzorky, ak by jej stav mohol ovplyvniť výsledky skúšky. O takom rozhodnutí musí byť vytvorený záznam, ktorého originál musí byť uchovaný u ZP, napr. manažéra kvality. Po prebratí vzorky a aktualizácii informačného systému, sa ZP vykonávajúcemu skúšku z informačného systému musí vygenerovať protokol, ktorý bude obsahovať označenie (číslo / QR kód) prislúchajúce danej požiadavke, vzorke a informácie o požadovanej skúške. Toto označenie musí obsahovať každý dokument obsahujúci informácie ohľadom skúšky a všetky takto označené dokumenty musia byť súčasťou OPS. Takýmto spôsobom sa minimalizujú riziká straty požiadavky na skúšku, prípadne straty dokumentov obsahujúcich doplnkové informácie.

Ďalším krokom je *skladovanie vzorky pred skúškou*. Aby sa predišlo rizikám ako kontaminácia vzorky, nevhodné podmienky skladovania, straty alebo riziku nesprávneho zaobchádzania so vzorkami, musia sa prednostne prijímať v *príslušne označenej miestnosti* vyhradenej na skladovanie vzoriek, prípadne, ak to neodporuje bezpečnostným požiadavkám, môže *ZP* skladovať vzorky na skúšku mikrotvrdosti aj v iných miestnostiach laboratória.

Príprava vzorky pred skúškou. Pre realizáciu skúšky mikrotvrdosti podľa požiadaviek normy ISO 6507-1: 2018 je nutné pripraviť vhodný povrch vzorky. Aby sa predišlo rizikám chyby pri príprave vzorky alebo poškodeniu predmetu vzorky, metalografický výbrus sa musí realizovať podľa príslušných noriem ako ASTM E3-11 alebo ASTM E3 - 95. Príprava metalografického výbrusu nie je dôležitá iba pre skúšku mikrotvrdosti, ale aj pre prípadné vyhodnocovanie mikroštruktúry materiálu. Príprava vzoriek sa musí realizovať pomocou zariadení a materiálov, ktoré sú certifikované a zabezpečia požadovanú kvalitu pripravovaných vzoriek. Na základe požiadaviek noriem rádu ISO 9000 a ISO 17 025 je nutné, aby existoval pracovný postup prípravy vzorky a bol zdokumentovaný v príručke kvality. Návod na obsluhu zariadení používaných v jednotlivých krokoch procesu prípravy vzorky, musí byť súčasťou pracovného postupu. Proces prípravy vzorky je samostatný proces, ktorý obsahuje množstvo rizík v jeho jednotlivých krokoch aj v oblasti BOZP. Sú to riziká pri strihaní, rezaní materiálov, pri zalievaní vzoriek (ak ide o tepelný lis), pri brúsení, leštení a leptaní vzoriek, ultrazvukovom čistení, a iné. Ďalšie riziká ako zámena vzorky, nevyhovujúci stav chladiacej kvapaliny pri rezaní, kvalita rezacieho kotúča, jeho upnutie a uzatvorenie krytu rezného kotúča, porucha zariadenia musia byť monitorované a musí sa dbať na dodržiavanie postupu bezpečnej práce, teda zdokumentovaného postupu, zaoberajúceho sa požiadavkami BOZP. Súčasťou jednotlivých *pracovných postupov* musia byť zdokumentované postupy pre nadväzujúce a súvisiace činnosti ako údržba, servisný plán a postup pre neštandardnú situáciu. Na minimalizáciu rizík porúch zariadení je potrebné, aby ZP všetky poruchy zapisovali do evidenčnej karty zariadenia. Nie vždy je možné presne dodržiavať pracovný postup, preto by malo byť možné vykonať určité organizačné korektúry za podmienky, že nebudú dotknuté pravidlá skúšania podľa príslušných technických noriem a špecifikácií, príručky kvality daného laboratória a prípadných ďalších predpisov.



Obr. 2 Proces stanovenie mikrotvrdosti

Príprava, nastavenie a nepriama kalibrácia skúšobného zariadenia. *ZP* vykonávajúci skúšku mikrotvrdosti musia byť preukázateľne zaškoľovaní a ich vedomosti a spôsobilosť musí byť pravidelne preverovaná, v prípade akreditovaných laboratórií aj pomocou medzilaboratórnych porovnávacích skúšok. Laboratórium musí viesť *evidenčnú kartu zariadenia* na stanovenie mikrotvrdosti a príslušného *softvéru* na vyhodnocovanie vtlačkov. Pokiaľ je laboratórium akreditované, musí spĺňať požiadavky v rámci rozsahu akreditácie. Aby sa predišlo rizikám ako nesprávny postup alebo metóda skúšky, nevhodné podmienky prostredia alebo porucha / zlyhanie zariadenia, je potrebné aby *ZP* vykonávajúci skúšku mikrotvrdosti v tomto kroku vizuálne skontroloval zariadenie, či sú všetky elektrické káble zapojené, či je zariadenie stabilné a vycentrované podľa vodováhy, či teplota v miestnosti vyhovuje kontrolovaným podmienkam podľa normy ISO 6507 (23 ± 5 °C). Pokiaľ by teplota nevyhovovala a skúška mikrotvrdosti sa musí vykonať, je potrebné zapísať do *OPS* poznámku, že skúška mikrotvrdosti nebola vykonaná

pri kontrolovaných podmienkach. Teplota počas skúšky nesmie prekročiť interval (10 – 35 °C) a musí byť monitorovaná a uvedená v OPS. Aby sa predišlo riziku zamiešania vzoriek je potrebné, aby ZP vykonávajúci skúšku mikrotvrdosti, prekontroloval zhodu čísla vzorky s údajmi v informačnom systéme a aby si upravil pracovný priestor tak, aby mal priestor na uloženie vzoriek a vlastný pohyb. Aby sa predišlo riziku nesprávneho výsledku skúšky mikrotvrdosti je potrebné pred začiatkom merania na vzorke realizovať nepriamu kalibráciu skúšobného zariadenia pomocou vhodného etalónu. Riadne označený etalón je potrebné dôkladne upevniť do držiaka vzoriek a opatrne ho uložiť pod určený objektív aby nenastalo poškodenie indentora. Následne je potrebné vybrať vhodnú polohu na etalóne, vybrať správnu metódu skúšky, nastaviť správnu veľkosť zaťaženia a vykonať nepriamu kalibráciu a jej vyhodnotenie podľa normy ISO 6507 – 1 a 2. Riziká pri meraní veľkosti vtlačku sa odvíjajú od miery automatizácie skúšobného zariadenia a k nemu prislúchajúcemu softvéru. Ak je vtlačok zdeformovaný, je potrebné opakovať meranie a ak je tvar vtlačku rovnako deformovaný aj po opakovanom meraní, je potrebné, aby ZP zabezpečil kontrolu indentora oprávnenou osobou a zabezpečil, aby sa zariadenie nepoužívalo až do vykonania nápravy. Pokiaľ sa na vzorke budú realizovať merania mikrotvrdosti pri rôznych zaťaženiach, je potrebné brať do úvahy riziká spojené s javmi ovplyvňujúce výsledky merania mikrotvrdosti ako ISE (Indentation size effect). V takomto prípade je potrebné vykonať kalibráciu pri všetkých zaťaženiach, ktoré budú aplikované pri meraní na vzorke. Výsledky nepriamej kalibrácie musia byť súčasťou OPS a v prípade, že skúšobné zariadenie nevyhovie požiadavkám normy, je potrebné riadiť sa postupom o nezhodnej práci a oznámiť to ZP, ktorý zabezpečí opravu oprávnenou alebo odborne spôsobilou osobou. Každá takáto nezhoda musí byť zaznačená do evidenčnej karty zariadenia. To zo sebou prináša riziká ako nesprávny odhad neistoty merania alebo nesprávny zápis výsledku kalibrácie.

Po splnení podmienok *nepriamej kalibrácie* nasleduje *meranie mikrotvrdosti na vzorke*. Okrem rizík ako nesprávny postup alebo metóda skúšky, nesprávny odhad miesta vtlačku, nízka kvalita vtlačku alebo chyba pri zaznamenávaní výsledkov skúšky sa môžu vyskytnúť aj riziká ako chyby zo zaokrúhľovania výsledkov skúšky. Podmienky merania, použitý prístroj, etalón, namerané hodnoty, výsledky kalibrácie, namerané hodnoty mikrotvrdosti a stanovené závery musia byť *prenesené* do informačného systému a skontrolované poverenou osobou a musia byť súčasťou *OPS*. Zoznam poverených *ZP* musí byť uvedený v *evidenčnej karte zariadenia*.

Vypracovanie OPS: aby sa predišlo riziku straty výsledkov skúšky, *ZP* vykonávajúci skúšku vyplní *OPS*, doplní prípadnú fotodokumentáciu a výstupy všetkých meraní a hodnotení, prípadné názory a interpretácie do informačného systému laboratória. Pokiaľ sú súčasťou *OPS* výsledky akreditovaných skúšok, uvedú sa na samostatnej strane. Vypracovaný *OPS* odošle *ZP* svojmu nadriadenému vedúcemu pracovníkovi, ktorý je zodpovedný za jeho posúdenie a schválenie.

Schválenie OPS: aby sa predišlo riziku absencie validácie výsledkov skúšok, chyby z nesprávneho zadania údajov alebo chyba napájania do laboratórneho informačného systému laboratória, vedúci ZP posúdi OPS a rozhodne o jeho distribúcii alebo prepracovaní. Ak vedúci ZP identifikuje nedostatky, zadá požiadavku na prepracovanie OPS a začína sa od kroku skladovanie vzorky pred skúškou v procese pre stanovenie mikrotvrdosti, pričom cez kroky, ktoré nie je potrebné opakovať, sa postupuje bez zmien. Pokiaľ vedúci ZP neidentifikuje nedostatky, schváli OPS, pristupuje sa ku kroku vydanie a distribúcia OPS. Aby sa predišlo riziku straty OPS po schválení vedúcim, by mal ZP, ktorý vykonal skúšku, odovzdať vytlačené originály vedúcemu ZP do archívu. Podľa požiadaviek zákazníka verziu OPS napríklad v pdf formáte odošle zákazníkovi e-mailom alebo poštou. Prílohou k OPS musí byť aj dotazník spokojnosti a dokument o vyúčtovaní, ktorý musí ZP, ktorý vykonával skúšku doručiť aj na ekonomické oddelenie. Posledným krokom v procese stanovenia mikrotvrdosti by malo byť hodnotenie spätnej väzby. Pokiaľ vyplýva z požiadaviek zákazníka po prevzatí OPS potreba na opakovanú skúšku, ZP ktorý vykonáva skúšku musí vykonať opakovanú skúšku a postupovať v súlade s potrebami a požiadavkami zákazníka, ak to nie je v rozpore s predpismi laboratória, podľa ktorých sa skúška realizovala. V takom prípade je potrebné pokračovať v kroku skladovanie vzorky pred skúškou. Pokiaľ je zákazník spokojný, proces stanovenia mikrotvrdosti končí. Zoznam rizík v jednotlivých fázach procesu stanovenia mikrotvrdosti je uvedený v tabuľke 2.

Fáza	Riziká
Predanalytická	 chyby pri zadávaní objednávky nesprávne zvolená metóda nedostatočná komunikácia strata požiadavky o vykonanie skúšky chyby pri zadávaní do informačného systému chyby pri odbere vzorky chyby pri označení vzorky neprimeraná veľkosť / objem vzorky kontaminácia vzorky nevhodné podmienky prepravy a skladovania nesprávne zaobchádzanie so vzorkami
Analytická	 chyby pri príprave vzorky • strata vzorky / meradla • zamiešanie vzoriek • nesprávny postup alebo metóda skúšky / kalibrácie • nevhodné podmienky prostredia • porucha / zlyhanie zariadenia • poškodenie predmetu skúšky / kalibrácie • chyba pri zaznamenávaní výsledkov skúšky / kalibrácie • použitie nevhodného etalónu • nízka kvalita vtlačku • nesprávny odhad miesta vtlačku • nesprávny odhad neistoty merania • javy ovplyvňujúce výsledky merania • absencia nadväznosti na sústavu SI • porucha informačného systému • nesprávny zápis výsledku skúšky / kalibrácie • absencia neistoty • chyby zo zaokrúhľovania výsledkov skúšky • nezabezpečená nadväznosť v celom rozsahu • Nezistené zlyhanie v kontrole kvality •
Postanalytická	 nevhodné podmienky skladovania a prepravy strata výsledku skúšky absencia validácie výsledkov laboratória nesprávne zadanie údajov a chyba napájania do laboratórneho informačného systému

Tab. 2 Riziká v jednotlivých fázach procesu stanovenia mikrotvrdosti

ZÁVER

Výstupom z identifikácie rizík v laboratóriu je databáza rizík, ktorá obsahuje všetky známe riziká, ktoré môžu nastať v laboratórnych činnostiach. Takáto databáza je prvým krokom k efektívnemu riadeniu rizík, ktoré v sebe zahŕňa následnú analýzu a hodnotenie rizík, na základe ktorého sa prijímajú nápravné opatrenia na minimalizáciu rizík. V dnešnej dobe digitalizácie a éry priemyslu 4.0, je pre každé laboratórium, ktoré chce preukázať, že riadi svoje riziká a obzvlášť, ak sa uchádza alebo je akreditované podľa STN EN ISO/IEC 17 025 neodmysliteľnou súčasťou. Horizontálna a vertikálna digitalizácia (networking), internet vecí (IoT), cloudové aplikácie na ukladanie údajov, schopnosť spracovávať veľké množstvo informácií v reálnom čase (Big data), strojová komunikácia (M2M) zabezpečujúca kontinuitu procesov je presne to, čo plne podporuje integráciu systémov riadenia založených na posudzovaní rizík. Databáza rizík musí poskytovať zoznam rizík, ktoré sa dajú členiť podľa oblasti ich vzniku, podľa fázy v ktorej vznikli alebo podľa skúšobnej metódy a jej jednotlivých krokov, t.j. vygenerovať zoznam všetkých rizík, ktoré sa nachádzajú v celom procese danej skúšky, napríklad skúšky mikrotvrdosti alebo vygenerovať riziká podľa jednotlivých oblasti BOZP, údržby, procesoch laboratória, v oblasti činnosti manažmentu a riadiacich zásahoch, priestorovom zabezpečení, prevádzkových podmienkach, bezpečnosti informačného systému, technickom a personálnom zabezpečení, zmien technických noriem a legislatívy a v neposlednom rade v oblasti ekonomických rizík v laboratóriu. Túto databázu je potrebné pravidelne aktualizovať a musia byť na to vyčlenené dostatočné zdroje a zodpovedné osoby.

LITERATÚRA

- [1] Elkington P., Smallman C. Managing risks: a case study from the utilities sector. International Jo of Medical Laboratory Sciences, 2017-2018, Vol.15, No 1 & 2. Dostupné na internete: http://hkimls.org/2.JHKIMLS%20Paper%202018_Watson%20Wong.pdf
- [2] Kasap D., Kaymak M. Risk Identification Step of the Project Risk Management. PICMET 2007 Proceedings, 2007, 2116- 2120, Portland, Oregon – USA. doi: 10.1109/picmet.2007.4349543
- [3] Veber J. a kol. Management základy, moderní manažerské přístupy, výkonnost a prosperita. Praha: Management Press, 2009

- [4] Pačaiová H., Nagyová A., Turisová R., Hijj J., Vilinský T., Firmentová K. Principles of Management and Position of Maintenance in the I4.0 Environment. Acta Mechanica Slovaca, 25, No.1:14 – 19, March 2021 https://doi.org/10.21496/ams.2021.012
- [5] Petrík J., Blaško P., Čerňan J. Porovnanie kvality ručných mikrotvrdomerov, Conference: 4th International Scientific Conference of Ph.D. Students and Young Scientists and Researchers At: Košice, 2015 Slovakia
- [6] Blaško P., Kupková M., Petrík J., Futáš P., Vasilňaková A. The indentation size effect of sintered Fe/3.3 wt-%Cu+CnHm measured by Vickers scale. Materials Science and Technology, 2020, Vol. 36, No. 4

VYSOKOENTROPICKÉ OXIDY V LÍTIUM-IÓNOVÝCH BATÉRIÁCH

CSÍK DÁVID *,** SAKSL KAREL **,***

 * Ústav materiálov a inžinierstva kvality, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach
 ** Ústav materiálového výskumu, SAV, Košice
 *** Ústav fyzikálnych vied, UPJŠ, Košice

ABSTRAKT

Vysokoentropické oxidy (HEO) na báze prechodných kovov sú novým typom materiálu v lítium-iónových batériách, ktoré sa môžu využívať ako anódy s vysokou špecifickou kapacitou a cyklickou stabilitou. V tejto práci je popísaný postup výroby jednofázového vysokoentropického oxidu (CoFeCrNiAl)₃O₄ so spinelovou štruktúrou. Jednofázový HEO bol získaný žíhaním vysokoentropickej zliatiny CoFeCrNiAl v kyslíkovej atmosfére pri teplote 1000 °C. Východiskové a výsledné fázové zloženie materiálov bolo analyzované pomocou röntgenovej difrakcie (XRD). Morfológia a veľkostná distribúcia boli vyhodnotené SEM analýzou a časticovým difrakčným analyzátorom. Elektrochemické charakteristiky HEO boli získané z elektrochemických ciel v El-Cell konfigurácii. Litiácia a delitiácia je irreverzibilným procesom v potenciálnom rozsahu od 0,01 až 3 V. Počiatočná vybíjacia kapacita analyzovaného oxidu bola 533 mAh.g⁻¹, ktorá sa v nasledujúcich cykloch znižovala.

ÚVOD

Dnes elektrická mobilita patrí medzi najrýchlejšie rastúce oblasti technológie a priemyslu. Tento vývoj prednostne závisí od rýchlosti pokroku vo vývoji batérií. Naša planéta čelí vážnym ekologickým výzvam. Na jednej strane klimatickým dôsledkom globálneho otepľovania, ktoré súvisia so spaľovaním fosílnych palív. Na druhej strane narastajúcou populáciou, s čím súvisí stále väčšia svetová spotreba elektrickej energie, ktorá sa v priebehu najbližších 20 rokov zdvojnásobí [1]. Elektrická mobilita je schopná pomôcť Európskej únii v dosiahnutí cieľov, ako znižovanie emisií skleníkových plynov, znečistenie ovzdušia, hluku a závislosť od ropy [2]. Spoľahlivá integrácia takýchto inovatívnych aplikácií si však vyžaduje využitie efektívnych zariadení na uskladnenie energie. Spomedzi existujúcich elektrochemických batérií boli lítiumiónové batérie vyhodnotené zatiaľ ako najlepšia voľba, pretože majú najvyššiu energetickú hustotu oproti ostatným typom batérií. Stále sú však ďaleko od splnenia budúcich prísnych požiadaviek na elektrické dopravné prostriedky (EV), ako sú vysoká hustota energie, vynikajúca bezpečnosť, dlhá životnosť a široký rozsah prevádzkových teplôt. Dnešné komerčné lítium-iónové batérie majú teoretickú kapacitu okolo 200-300 mÅh.g⁻¹, avšak ich reálne kapacity sú nižšie, a to okolo 100-200 mÅh.g⁻¹ [3]. Z toho dôvodu je ich váha v automobile od 200-500 kg, a to v závislosti od požadovanej výslednej kapacity (25-90 kWh) v EV, čo predstavuje prejazd 200-400 km na jedno nabitie. Alternatívnymi materiálmi ku komerčným grafitovým anódam sú legované grafitové anódy (dopované Si, P, Sb) alebo anódy založené na konverzii (oxidy kovov) [4]. Tieto materiály majú vysoké teoretické kapacity (500 až 3800 mAh.g-1), ale trpia počas procesu vybíjania/nabíjania veľkými objemovými zmenami vedúcimi k rozrušovaniu celistvosti elektród, čo vedie k strate elektrického kontaktu. Aby sa zabránilo týmto nežiadúcim dejom, je možné použiť elektródy (anódy alebo katódy) z vysokoentropických oxidov (HEO), ktoré vykazujú vynikajúce elektrochemické vlastnosti [5-12]. V dôsledku stabilizačnému účinku vysokej entropie je možné získať pozoruhodnú reverzibilnú kapacitu (1235 mAh.g⁻¹ pri prúdovej hustote 100 mA.g⁻¹) [11], vysokú zaťažiteľnosť (500 mAh g⁻¹ pri prúdovej hustote 2000 mA g⁻¹) [11] a cyklickú stabilitu (500 cyklov bez závažnejšej degradácie kapacity) [7] v lítium-iónových batériách.

V tejto práci bol pripavený vysokoentropický oxid (CoFeCrNiAl)₃O₄ z vysokoentropickej zliatiny (CoFeCrNiAl) žíhaním v kyslíkovej atmosfére. Vysokoentropický oxid bol integrovaný do lítium iónovej batérie a boli skúmané jeho elektrochemické vlastnosti.

PODMIENKY EXPERIMENTU

Predpokladom vzniku vysokoentropického oxidu bol vznik jednofázovej vysokoentropickej zliatiny, ktorej podmienky sú formulované v prácach [13, 14]. Boli vybrané prvky: Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, In, Sn. Z týchto prvkov boli vygenerované všetky päťprvkové kombinácie, ktoré spĺňajú podmienky uvedenej v práci [13]. Následne boli vybrané rôzne kombinácie, ktoré boli syntetizované.

Príprava materiálu

Vysokoentropická zliatina CoFeCrNiAl bola vyrobená oblúkovým tavením čistých prvkov (>99,9 %) v peci Mini Arc Melter MAM-1. Proces tavenia prebiehal v argónovej atmosfére (99,999 %) pri tlaku 0,5 mbar. Tavením vytvorené bochníky boli rozomleté vo vibračnom mlyne, následne boli oxidované pri teplote 1000 °C po dobu 3 h v kyslíkovej atmosfére. Spečenec bol následne rozomletý vo vibračnom mlyne.

Fázová analýza vysokoentropickej zliatiny a vysokoentropického oxidu bola vykonaná na difraktometri Philips X'Pert Pro s ultrarýchlym detektorom X'Celerator pri použití medenej anódy (Cu_{Kα}=1,54178 Å) pri urýchľovacom napätí 40 kV a prúdu 50 mA. Veľkostná distribúcia práškových oxidov bola analyzovaná laserovým difrakčným analyzátorom Mastersizer 2000 E. Štruktúra práškových častíc a rozloženie prvkov boli analyzované skenovacím elektrónovým mikroskopom Tescan VEGA 3 s EDX analyzátorom.

Elektrochemické merania boli vykonané v lítium-iónových batériách v El-Cell konfigurácii. Aktívny materiál ((CoFeCrNiAl)₃O₄ – 80 hm.%) bol miešaný s uhlíkom (10 hm.%) a PVDF (10 hm.%), ktorý bol rozpustený v NMP. Táto zmes bola miešaná 24 h pomocou magnetickej miešačky. Vytvorená pasta bola roztieraná na medenom prúdovom zberači pomocou tzv. doctor blade techniky (hrúbka mokrého filmu bola 100 μ m), následne bola sušená pri teplote 100 °C po dobu 24 h. Vyseknuté elektródy (Ø 18 mm) boli lisované pri tlaku 2 t. Polocely (po angl. half-cell) boli poskladané v rukavicovom boxe Jacomex GP Concept pod argónovej atmosfére (množstvo O₂/H₂O bolo pod 1 ppm), pričom ako pomocná elektróda sa používala kovové lítium, ako elektrolyt 1 M LiPF₆ rozpustený v EC/DMC v pomere 50/50 obj.%, a Whatman GF/A separátor. Hmotnosť aktívneho materiálu bola stanovená v rozsahu 6,6 až 7 mg. Elektrochemické merania boli vykonané na Biologic SP-150 potenciostate v dvojelektródovom zapojení. Po poskladaní cely bola zaznamenaná hodnota OCP po dobu 2 h, kým sa OCP nezastabilizoval. Následne bola vykonaná cyklická voltampérometria v potenciálovom rozsahu od 0,01 až 3 V pri rýchlosti skenovania 5 a 0,1 mV.s⁻¹. Proces galvanostatického vybíjania/nabíjania bol vykonaný v potenciálovom rozsahu 0,01 až 3 V pri prúdu 45 mA.g⁻¹.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

S cieľom určiť fázové zloženie vysokoentropickej zliatiny vyrobenej procesom oblúkového tavenia, bola vykonaná röntgenová difrakcia na práškovej vzorke v rozsahu 20 od 10 do 120 °. Výsledok je znázornený na Obr. 1, z ktorého vyplýva, že sa jedná o fázu s kubickou priestorovo centrovanou mriežkou, pričom daná fáza patrí do priestorovej grupy Im-3m (COD no. 00-151-2502), Rwp=1,62 %. Jednofázová vysokoentropická zliatina v procese žíhania pri teplote 1000 °C po dobu 3 h v kyslíkovej atmosfére sa menila na jednofázový vysokoentropický oxid typu Me₃O₄ s kubickou mriežkou (priestorová grupa Fd-3m, COD no. 00-900-2323), pričom Rwp=2,34 %. V materiáli sa nachádzala aj minoritná fáza, pravdepodobne z procesu mletia s kubickou mriežkou (Fm-3m, COD no. 00-901-3028).

Veľkostná distribúcia bola analyzovaná laserovým difrakčným analyzátorom, výsledok je znázornený na Obr. 2b, z ktorého vyplýva, že práškové častice vykazujú bimodálne rozdelenie. Priemerná veľkosť častíc je 1,96 µm, ale v prášku sa nachádzali aj väčšie častice. Podiel častíc nad 20 µm je približne 33 obj. %. Bimodálne rozdelenie veľkosti častíc bolo odhalené aj pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu (Obr. 2a), pričom častice mali členitú morfológiu. EDS analýza odhalila, že prvky boli rozložené homogénne v celom objeme, pričom odchýlka atómového percenta jednotlivých prvkov od teoretickej hodnoty bola do 3 at.%.



Obr. 1 Fázová analýza a) vysokoentropickej zliatiny CoFeCrNiAl, b) vysokoentropického oxidu (CoFeCrNiAl)₃O₄



Obr. 2 a) SEM snímka práškových častíc (CoFeCrNiAl)₃O₄, b) veľkostná distribúcia (CoFeCrNiAl)₃O₄

Hodnota OCP po zastabilizovaní cely bola 2.86 V vs. Li/Li⁺. Elektrochemické charakteristiky vysokoentropického oxidu boli skúmané cyklickou voltampérometriou. V prvom cykle boli pozorované viaceré katódové píky od 0,5 po 1,8 V vs. Li/Li⁺ (Obr. 3a), čo naznačuje postupnú redukciu vysokoentropického oxidu. Najvýraznejší redukčný pík okolo 0 V (podobne ako v ďalších cykloch) popisuje irreverzibilný rozklad elektrolytu, formovanie SEI vrstvy, alebo vznik vodíka, ktorý sa pri následnom zvyšovaní potenciálu, okolo 0,4 V oxiduje [10]. V oxidačnej oblasti sa slabo výrazné píky nachádzajú okolo 0,9 a 2,7 V vs. Li/Li⁺, čo zodpovedá oxidácii Co, Fe, Cr, Ni a Al [15]. V nasledujúcich cykloch sa veľkosť katódovýho píku okolo 0 v vs. Li/Li⁺ znižoval, čo naznačuje, že najvýraznejšie formovanie SEI vrstvy nastáva v prvom cykle [10]. So zvyšovaním počtu cyklov sa množstvo elektrického náboja pretekajúceho celou zvyšovalo v redukčnej oblasti, a znižovalo sa v oxidačnej oblasti. Prvý oxidačný pík vyjadrujúci oxidáciu kovov bol mierne posunutý k vyšších hodnotám (1 V vs. Li/Li⁺). Zo CV kriviek vyplýva, že redukcia HEO, a následná oxidácia vyredukovaných kovov sú ireverzibilné. Podľa práce [15] Li₂O sa môže rozkladať počas cyklovania na kovové lítium a kyslík len vtedy, keď sú oxidy prechodných kovov v nanometrických rozmeroch, čo umožňuje vysokú cyklovateľnosť a reverzibilnú kapacitu vo vhodnom potenciálovom rozsahu.



Obr. 3 Cyklická voltampérometrické krivky pri rýchlosti skenovania 0,1 mV s⁻¹

Obr. 4 znázorňuje vybíjacie a nabíjacie krivky pri prúdovej hustote 45 mA.g⁻¹. Počiatočná vybíjacia kapacita bola 533 mAh.g⁻¹, čo je výrazne nižšia ako teoretická kapacita vysokoentropického oxidu (približne 995 mAh.g⁻¹). Veľmi nízka hodnota Coulombovej účinnosti (19 %) je spojená s ireverzibilným procesom redukcie a oxidácie, čo bolo odhalené aj pomocou CV. Pri vybíjaní a nabíjaní došlo k rozkladu elektrolytu a ireverzibilnej fázovej transformácii [15]. V následných cykloch sa kapacita výrazne znižovala až na hodnotu 11 mAh.g⁻¹ v treťom cykle. Po rozobratí elektrochemickej cely bolo odhalené, že vrstva s HEO sa odlúpila od prúdového zberača, pravdepodobne v dôsledku slabej adhézie a rozpusteniu iónov prechodných kovov v elektrolyte [15].



GCPL - (CoFeCrNiAl)₃O₄ pri 300 μA

Obr. 4 Galvanostatické vybíjacie/nabíjacie krivky pri prúdovej hustote 300 μA

ZÁVER

V tejto práci je popísaná výroba vysokoentropického oxidu z vysokoentropickej zliatiny procesom oblúkového tavenia a následnej oxidácie pri vysokých teplotách. Na základe našich doterajších vedomostí, vysokoentropický oxid vyrobený takýmto spôsobom a nami navrhnutý HEO dosiaľ nebol použitý v elektrochemických batériách. Z vyššie uvedených výsledkov vyplýva, že:

- Bol vytvorený jednofázový vysokoentropický oxid na báze Co, Fe, Cr, Ni a Al
- HEO mal spinelovú štruktúru typu Me₃O₄ s priestorovým grupom Fd-3m
- Priemerná veľkosť oxidických častíc po mletí vo vibračnom mlyne bola 1,96 μm
- Počiatočná vybíjacia kapacita HEO bola 533 mAh.g⁻¹
- Elektrochemická cela vykazovala ireverzibilnú charakteristiku redukcie a následnej oxidácie v dôsledku toho, že častice vysokoentropického oxidu boli v mikrometrických rozmeroch, a v dôsledku rozpustenia oxidov v elektrolyte.

POĎAKOVANIE

Uvedená publikácia bola vytvorená realizáciou projektu "Výskumné centrum progresívnych materiálov a technológií pre súčasné a budúce aplikácie "PROMATECH", ITMS 26220220186n, na základe podpory Operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja, projektov APVV-15-0202, PP-COVID-20-0025 a VEGA č. 2/0021/16. Výroba pasty a skladanie cely bolo realizované na Katedre fyzikálnej chémie UPJŠ. Naše poďakovanie patrí doc. RNDr. Andrei Strakovej Fedorkovej, PhD. a RNDr. Dominike Capkovej.

LITERATÚRA

- [1] Eftekhari A. Future Lithium-ion Batteries. Croydon: The Royal Society of Chemistry, 2019, p. 384, ISBN 978-1-78801-612-4.
- [2] Niestadt M., Bjornavold A. Electric road vehicles in the European Union [online]. 2019. Dostupné na internete:

https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2019/637895/EPRS_BRI(2019)637895EN.pdf.

- [3] Nitta N. et al. Li-ion battery materials: present and future. Materials Today, 2015, Vol. 18, p. 252-264
- [4] Wu F. et al. Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries. Royal Society of Chemistry, 2020, 49, p. 1569-1614
- [5] Qui N. et al. A high entropy oxide (Mg0.2Co0.2Ni0.2Cu0.2Zn0.2O) with superior lithium storage performance. Journal of Alloys and Compounds, 2019, Vol. 777, p. 767-774
- [6] WangD. et al. Spinel-structured high entropy oxide (FeCoNiCrMn)3O4 as anode towards superior lithium storage performance. Journal of Alloys and Compounds, 2020, Vol. 844
- [7] Sarkar A. et al. High entropy oxides for reversible energy storage. Nature Communications, 2018, Vol. 9
- [8] Wang Q. et al. Multi-anionic and -cationic compounds: new high entropy materials for advanced Liion batteries. Energy & Environmental Science, 2019, Vol. 8
- [9] Zheng Y. et al. A high-entropy metal oxide as chemical anchor of polysulfide for lithium-sulfur batteries. Energy Storage Materials, 2019, Vol. 23
- [10] Chen H. et al. A new spinel high-entropy oxide (Mg0.2Ti0.2Cu0.2Fe0.2)3O4 with fast reaction kinetics and excellent stability as an anode material for lithium ion batteries. RSC Advances, 2020, Vol. 10
- [11] Nguyen T. X. et al. High entropy spinel oxide nanoparticles for superior lithiation-delithiation performance. Journal of Materials Chemistry A., 2020, Vol.8 (2020)
- [12] Bérardan D. et al. Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides. Journal of Materials Chemistry A., 2016, Vol. 4
- [13] Guo Sh., Liu C.T. Phase stability in high entropy alloys. Formation of solid-solution phase or amorphous phase. Progress in Natural Science: Materials International., 2011, Vol. 21, p. 433-446
- [14] Tsai M.H., Yeh J.W. High-Entropy Alloys: A Critical Review. Materials Research Letters, 2014, Vol. 2, p. 107-123.
- [15] Ghigna P. et al. Lithiation Mechanism in High-Entropy Oxides as Anode Materials for Li-Ion Batteries: An Operando XAS Study. Applied Materials & Interfaces, 2020, Vol. 12, p. 50344-50354

HODNOTENIE VPLYVU MNOŽSTVA ŽIVICE V JADRÁCH VYTVRZDOVANÝCH METÓDOU COLD-BOX NA POVRCHOVÚ KVALITU DUTÍN ODLIATKOV

DELIMANOVÁ PETRA, VASKOVÁ IVETA

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

ABSTRAKT

Proces výroby jadier s názvom cold-box je stále vysoko výkonnou a vysoko produktívnou metódou výroby jadier, ktorá sa používa najmä pri veľkosériovej výrobe odliatkov a vyznačuje sa vysokou spoľahlivosťou a produktivitou. Charakteristickým znakom tohto procesu je jeho vysoká reaktivita, ktorá umožňuje krátke výrobné cykly. Jedným z množstva dôležitých faktorov vplývajúcich na povrchovú kvalitu odliatkov je typ použitého spojiva a jeho množstvo. Obe zložky spojivového systému sú spolu s ostrivom zložkami jadrovej zmesi, z ktorej je vyrobené jadro nastrelené do jadrovníka a následne prefúknuté katalyzátorom na báze amínov. Cieľom tohto príspevku je vyhodnotenie vplyvu rôzneho množstva živice v jadrovej zmesi na povrchovú kvalitu dutín odliatkov v konkrétnych podmienkach najväčšej slovenskej zlievarne.

ÚVOD

Zlievarenstvo je jedným z mnohých odvetví, ktoré podstúpilo procesy významnej mechanizácie a automatizácie. Tieto procesy sú nevyhnutné pre zlievarenský vývoj a stabilnú produkciu. Navyše okrem vlastností odliatkov, sú extrémne dôležité pri produkcii aj aspekty ako cena výroby foriem a čistenie odliatkov. Tieto aspekty priamo závisia na kvalite foriem a na aplikovanej formovacej technológii. Jednou z najcitlivejších zložiek vo forme sú jadrá. Sú to často tie najtenšie časti vo forme, ktoré sú zároveň vystavené najintenzívnejšiemu vplyvu tekutého kovu. Za týchto podmienok musia poskytovať adekvátnu záruku nielen rozmerov ale aj vnútorného tvaru odliatku [1].

Formovacie a jadrové ostrivá by mali zaistiť predpokladanú použiteľnosť odliatkov, vysokú rozmerovú presnosť a vysokú hladkosť povrchu. Kým prvá z týchto podmienok závisí hlavne na type odlievanej zliatiny, špeciálne na jej štruktúre, ďalšie dve sú funkciami kvality formy a jadra [2].

Zaujímavým prvkom stanovania kvality odliatkov sú procesy vyskytujúce sa v priebehu výroby a skladania foriem a počiatočného času odlievania [3].

Pri príprave a produkcii foriem a jadier, za účelom dosiahnutia zníženého výskytu chýb na odliatku, je využívaná vyššia kvalita vstupných materiálov, ktorá môže byť zabezpečená rôznymi typmi piesku, modifikovanými živicami, aditívami a pod.. Stále je však nutné vybrať vhodnú kombináciu vstupných materiálov spolu s vhodným spôsobom výroby [4].

Spojivá sú látky dávajúce v interakcii s ostrivami formovacím a jadrovým zmesiam špeciálne úžitkové vlastnosti. Nemajú len funkciu "akéhosi lepidla" pre získanie požadovaného tvaru budúcej formy, ale zlievarenské spojivové sústavy musia spĺňať aj nároky napr. na formovateľnosť, tekutosť zmesi (vstreľovateľnosť), pevnosť za zvýšených teplôt, rozpadavosť a tiež aj ľahkú regenerovateľnosť ostriva. Z ekonomického hľadiska musia vyhovovať kritériám špecifickej pevnosti (spotreba a cena spojiva), z technologického hľadiska minimálnemu vývinu plynov a z ekologického hľadiska deponovaniu nebezpečného odpadu [5].

Umelé živice patriace medzi organické spojivové systémy so svojimi vlastnosťami priniesli množstvo neooddiskutovateľných výhod. Môžeme medzi ne zaradiť špecifickú pevnosť, konštantné technologické vlastnosti zmesi, dobrú skladovateľnosť, možnosť vysokej automatizácie pri výrobe foriem a jadier, u kovov s vyššou teplotou liatia dobrú rozpadavosť a vďaka nízkym adhéznym silám ku kremennému ostrivu aj jednoduchú regenerovateľnosť mechanickým oterom, v prípade drahých kremenných ostrív aj spaľovaním [5].

Práve metóda cold-box je založená na produkcii jadier vyrábaných z jadrových zmesí spájaných umelými živicami, najčastejšie na báze fenolformaldehydu. Termín cold-box znamená vytvrdzovanie zmesi pieksu a živice, ktoré je urýchlené plynným katalyzátor prechádzajúcim cez túto zmes.
Ďalšou zaujímavou a najčastejšie sa vyskytujúcou problematikou spájanou s touto metódou sú procesy vyskytujúce sa v počiatočnom štádiu odlievania. Môžu spôsobiť termálnu deformáciu vyrábaných jadier, dokonca vznik nenapraviteľných chýb. Tepelná expanzia kremenného piesku obsiahnutého v jadrách odliatkov je problémom sužujúcim zlievarne už mnoho rokov. Výsledkom termálnej expanzie piesku počas odlievania odliatkov je praskanie jadier. Roztavený kov potom vstupuje do týchto prasklín a vytvára rebrá a žilky na odliatku, nazývajúce sa výronky [6, 7, 8, 9, 10].

Fenoménom týkajúcim sa elasticity formovacích pieskov sa v súčasnosti venujú autori P. Gröning, S. Schreckenburg, K. Jenrich [11, 12] na formovacích zmesiach spracovaných metódou cold-box. Bol študovaný vplyv typu živice a vplyv času fúkania amínov na elasticitu formovacej zmesi.

Problémom s nedostatkom flexibility v zlievarenskej forme sa zaoberá aj J. Zyc [12, 13], kde sa tento parameter určuje na základe analýzy zmeny rýchlosti prechodu ultrazvukovej vlny vo vzorke formovacieho piesku.

Existuje celý rad spôsobov ako eliminovať vznik výronkov, napríklad použitím nekremenných ostrív a/alebo špeciálnych aditív. Tieto postupy môžu mať negatívny vplyv nielen na ekonomickú nákladovosť výroby, ale rovnako môžu ovplyvňovať technologické vlastnosti jadrovej zmesi (vstreľovateľnosť atď.) [6, 14].

Práve kvôli týmto spomínaným nedostatkom je tento príspevok zmeraný na sledovanie vplyvu jednej zo základných zložiek jadrovej zmesi určenej pre jadrá vyrábané metódou cold box a to dávkovanie spojiva.

PODMIENKY EXPERIMENTU

Bolo študovaných 5 jadrových zmesí s rôznym obsahom živice. Jadrové zmesi pozostávali z kremenného piesku, fenolformaldehydovej živice, izokyanátového vytvrdzovadla.

Použité materiály

Používaný kremenný piesok je z lokality Grudzen Las (Obr. 1). Základné údaje sú uvedené v Tab. 1.



Obr. 1 Zrná kremenného ostriva z lokality Grudzen Las [15]

Ide o prírodný piesok vhodný pre výrobu zlievarenských foriem a jadier. Vyznačuje sa oválnym tvarom zŕn. Ostrivo sa používa pri výrobe foriem a jadier určených pre odlievanie ocele. Je charakteristické oválnym tvarom zrna [15].

Stredné zrno d50 [mm]	0,256
Teplota spekania [°C]	> 1 500
Obsah SiO ₂ [%]	99,25
Obsah Fe2O3 [%]	0,07
Obsah uhličitanov [%]	0,08
Vlhkosť [%]	max. 5,5
Vyplaviteľné podiely [%]	max. 0,15
Rozsah pH	cca 5,5

 Tab. 1 Základné údaje o piesku z lokality Grudzen Las [15]
 [15]

Spojivo je tvorené zložkou I a zložkou II. Zložka I je tvorená tekutou syntetickou živicou žltej farby s hustotou 1,07 – 1,08 g.cm⁻³ s názvom Gasharz 6747 určenou pre proces cold-box, ktorá sa vyznačuje vysokou teplotnou stálosťou a dlhou spracovateľnosťou pieskovej zmesi s nízkou lepivosťou. Jadrá zhotovené z tejto živice sú odolné proti vlhkosti a preto sú vhodné pre použitie do vodných náterov. Výhodami sú aj vynikajúca rozpadavosť, lepšia rozmerová stálosť a menšia deformovateľnosť. Zložka II je tvorená tekutým roztokom modifikovaného izokyanátu s názvom Aktivátor 8196, s hustotou 1,21 - 1,23 g.cm⁻³ vo zvláštnom rozpúšťadle. Ide o špeciálnu prísadu umožňujúcu dosiahnutie veľmi dlhej doby životnosti pripravenej zlievarenskej zmesi [16].

Metódy

Všetky skúšané jadrové zmesi boli vyrábané pri rovnakých podmienkach, boli pripravované v miešači o obsahu 30l. Do miešača bol nadávkovaný kremičitý piesok z lokality Grudzen Las zo zásobníka nad vstreľovacím strojom. Do tohto zásobníku je piesok dopravovaný pneumaticky zo sila. Do miešača boli nadávkované 2 zložky spojiva ručne naliatím z odmerných nádob. Zmes po vymiešaní bola vypustená do posuvného vozíka a po presunutí nad vstreľovací stroj Laempe dávkovaná do vstreľovacej hlavy a odtiaľ vstreľovaná do jadrovníka. Princíp práce vstreľovacieho stroja je zobrazený na Obr. 2.



Obr. 2 Jednopolohový vstreľovací stroj Cold Box Series (Laempe): 1 – zásobník jadrovej zmesi, 2 – vstreľovacia komora, 3 – vstreľovacia hlava, 4 – prefukovacie zariadenie, 5 – jadrovník, 6 – jadro

Pevnosť v ohybe bola stanovená pomocou zariadenia na stanovenie pôsobenia ohybového zaťaženia na normalizované skúšobné tyče po 1, 4 a 24 hodinách, ktoré boli vyrobené nastrelením jadrovej zmesi vo vstreľovacom stroji Laempe v špeciálnom jadrovníku určenom na výrobu týchto tyčí.

Tvrdosť bola meraná dĺžkou hĺbky odtlačku po priložení a zapnutí tvrdometra priamo na povrchu vyrobeného jadra (Obr. 3).



Obr. 3 Meranie tvrdometrom na vyrobenom skúšobnom jadre a detail odtlačku

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Bolo skúšaných 5 rôznych jadrových zmesí s obsahom 0,7 %, 0,8 %, 0,9 %, 1 % a 1,2 % živice označených písmenami A, B, C, D, E, ktorých zloženie je uvedené v Tab. 2. Z každej skúšobnej zmesi bolo nastrelených 5 jadier, 18 skúšobných normalizovaných tyčí na meranie pevnosti v ohybe zároveň bolo odliatych aj 5 skúšobných odliatkov.

	Gasharz 6747 [%]	Aktivátor 8196	Obsah celkového spojiva [%]
		[%]	
Mixture A	0,35	0,35	0,7
Mixture B	0,4	0,4	0,8
Mixture C	0,45	0,45	0,9
Mixture D	0,5	0,5	1,0
Mixture E	0,6	0,6	1,2

Tab. 2 Zloženie skúšobných formovacích zmesí A, B, C, D a E

Spolu tak bolo vyrobených 25 skúšobných jadier (Obr. 4 vľavo) a teda odliatych 25 skúšobných odliatkov (Obr. 4 vpravo) a 90 skúšobných normalizovaných tyčí. Výška jadier bola 200 mm a priemer 145 mm.



Obr. 4 Vyrobené skúšobné jadrá (vľavo) a odliate skúšobné odliatky (vpravo)

Závislosť priemerných nameraných hodnôt pevnosti v ohybe skúšobných normalizovaných tyčí vyrobených zo skúšobných jadrových zmesí A, B, C, D a E, ktorých zloženie je uvedené v Tab. 2, v závislosti s dobou vytvrdzovania zobrazuje graf na Obr. 5.

METALURGIA JUNIOR 2021, 10.6.2021, Košice



Obr. 5 Graf zobrazujúci závislosť pevnosti v ohybe normalizovaných skúšobných tyčiek z jadrových zmesí A, B, C, D a E v závislosti na dobe vytvrdzovania

Z grafu je zrejmé, že pevnosť v ohybe normalizovaných skúšobných tyčí rastie s narastaním doby vytvrdzovania a so zvyšujúcim sa obsahom živice v zmesi. Do úvahy budeme brať pevnosť po 24 hodinách, pretože v prevádzkových podmienkach sú jadrá zakladané do formy oveľa neskôr ako ihneď po vyrobení. Najnižšie hodnoty pevnosti v ohybe (198 N cm⁻²) po 24 hodinách boli namerané na skúšobných tyčiach z jadrovej zmesi A. Hodnoty pevností v ohybe skúšobných normalizovaných tyčí zo skúšobných zmesí B a C boli takmer rovnaké (234 N cm⁻² a 232 N cm⁻²). Skúšobné tyče zo zmesi D vykazovali po 24 hodinách ešte vyššie hodnoty pevnosti v ohybe (300 N cm⁻²) v porovnaní so skúšobnými tyčami zo zmesi E (281 N cm⁻²).

Všetky skúšobné odliatky boli odliate za rovnakých podmienok odlievania pre zabezpečenie relevantne porovnateľných výsledkov skúšobného experimentu. Vizuálnou kontrolou boli hodnotené dutiny skúšobných odliatkov (Obr. 6).



Obr. 6 Hodnotený povrch dutín skúšobných odliatkov

Skúšobné odliatky s označením "A" mali dutiny vytvorené z jadier, ktorých jadrová zmes obsahovala 0,7 % živice. Dutiny skúšobných odliatkov s označením "A" mali vo svojich dutinách v porovnaní s ostatnými dutinami skúšobných odliatkov najmenšie výronky. Výronky v dutinách boli ploché a v niektorých miestach boli len ich náznaky. Výstupky vystupovali do výšky 1 až 2 mm.

Skúšobné odliatky s označením "B" mali dutiny vytvorené z jadier, ktorých jadrová zmes obsahovala 0,8 % živice. Dutiny skúšobných odliatkov s označením "B" mali málo vystupujúce výronky. Maximálna výška jednotlivých výstupkov výronkov dosahovala 3 - 4 mm.

Jadrá určené pre skúšobné odliatky s označením "C" boli vyrobené z jadrovej zmesi obsahujúcej 0,9 % živice. Skúšobné odliatky označené písmenom "C" mali vo svojich dutinách v porovnaní s odliatkami označenými pod písmenami "A" a "B" veľké vystupujúce výronky, ktorých najvyššie výstupky mali výšku 3-5 mm.

Dutiny skúšobných odliatkov s označením "D" boli vytvorené jadrami s obsahom 1% živice v jadrovej zmesi. 5 skúšobných odliatkov s označením "E" malo dutiny vytvorené z jadier, ktorých jadrová zmes obsahovala 1,2 % živice. V dutinách skúšobných odliatkov s označením "D" a "E" boli viditeľné masívne výronky s výškou výstupkov 4 – 6 mm.

V dutinách skúšobných odliatkov neboli okrem výronkov viditeľné žiadne iné chyby. Počet výronkov bol vo všetkých dutinách skúšobných odliatkov rovnaký ale výška jednotlivých vystupujúcich častí výronkov bola rozdielna. Výronky sa ťahali pozdĺž celej vnútornej dutiny odliatku a ich počet v každej dutine bol približne rovnaký. Skúšobné odliatky boli vyhodnotené pred následným otryskávaním, čiže boli bez mechanického opracovania.

Tieto výsledky môžeme vysvetliť tým, že s menším obsahom živice v jadrovej zmesi, klesá aj pevnosť zmesi v ohybe (Obr. 5), čo potvrdzuje aj meranie tvrdometrom, kde s menším obsahom spojiva v jadrovej zmesi, bola výška zárezu po meraní tvrdometrom hlbšia, čím sa jadro stáva poddajnejším a mäkším. Naopak so zvyšujúcim sa množstvom živice sa pevnosť jadier zvyšuje (Obr. 5). V dôsledku väčšieho zhutnenia jadra, na povrchu jadra nevznikol priestor umožňujúci pohltenie vznikajúceho napätia, čo sa prejavilo popraskaním jadra do väčšej hĺbky a preto aj výška výronkov bola vyššia.

ZÁVER

Povrchové chyby odliatkov z napätia, ktoré sa uplatňuje na rozhraní jadra a tekutého kovu v dôsledku tepelnej expanzie kremenných ostrív, sú veľmi rozšírené predovšetkým pri používaní organických spojív. Existuje niekoľko spôsobov, ako tieto chyby s názvom výronky úspešne eliminovať, napríklad výmenou kremenných ostrív za nekremenné alebo použitím aditív a pod.. Tieto opatrenie však majú často viac alebo menej negatívny efekt na nákladovosť výroby. Jednou zo všeobecne známych možností ako zamedziť vzniku napríklad zmenou obsahu spojiva v jadrovej zmesi. Vyšší stupeň voľnosti zmesi má pozitívny efekt na elimináciu veľkosti výronkov v dôsledku vzniku menšieho ťahového napätia na povrchu jadra. Avšak, v rámci tohto experimentu sa znížením obsahu spojivo nepodarilo zamedziť vzniku výronkov, preto súčasťou ďalších príspevkov bude hľadanie nových možností.

POĎAKOVANIE

Tento príspevok bol podporený vedeckou grantovou agentúrou Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej akadémie vied (č. 1/0759/21).

LITERATÚRA

- [1] Dobosz St. M., Grabarczyk A., Major-Gabryś K., Bolibruchova D. Elasticity of cores manufactured in cold box technology. Archives of Metallurgy and Materials, 2017, Vol. 62, p. 351-354
- [2] Grabarczyk A., Dobosz, St. M., Kusiński J., Major-Gabryś K. The Tendency of Moulding Sands to Generate Core Cracks. Archives of Foundry engineering, 2018, Vol. 18, No.1, p. 157-161
- [3] Grabarczyk A., Dobosz St. M., Major-Gabrys K., Jakubski J., Morek J. Archives of Foundry Engineering, 2015, Vol. 15, p. 39-42
- [4] Beňo J., Adamusová K., Merta V., Bajer T. Influence of Silica Sand on Surface Casting Quality. Archives of Foundry Engineering, 2019, Vol. 19, p. 5-8
- [5] Jelínek P. Pojivové soustavy slévarenských formovacích směsí (Chémie slévarenských pojiv), 2004, Brno
- [6] G. Baker S., M. Werling J. Expansion Control Method for Sand Cores. AFS Transactions, 2003, p. 1-8
- [7] Jelínek P. Foundry sand sand mixtures binder system. VŠB-TU Ostrava, 1996
- [8] Hrubovčáková M., Vasková I., Benková M., Conev M. Opening materials as the possibility of elimination veining in foundries. Archives of Foundry Engineering, 2016, Vol. 16, No.3, p. 157-161
- [9] Baker S. G., J. M. Werling Expansion Control Method for Sand Cores. AFS Transaction, 2003, p. 1-6

- [10] Thiel J., Ravi. S. Causes and solution to veining defects in iron and steel castings. AFS Transaction, 2014, p. 1-16
- [11] Gröning P., Serghini A. New cold-box systems and additives for serial production of castings. In III Conference, Moulding and core materials – theory and practice", 2012, p. 41-52
- [12] Gröning P., Schreckenberg S. & Jenrich K. Herstellung von hoch-komplexen Zylinderkurbelgehäusen. Giesserei, 2015, Vol. 102, No.01, p. 42-47
- [13] Zych J. Behaviour of moulding sands with hydrophilic binders in dry air. Archives of Foundry Engineering. 2015, Vol. 7, No. 4, p. 189-192
- [14] Beňo J., Merta V., Bajer T. Influence of surface quality of castings with a suitable choice of moulding mixture. Slévárenství, 2019, Vol. 67, p. 7-8
- [15] Technické listy firmy Hüttenes Albertus CZ s.r.o.
- [16] Ošum J., Ostrčil P. FOND-EX 2006 novinky v oblasti formovacích materiálů a metód výroby forem a jader. Slévarenství, 2006, p. 277 – 28

VYUŽÍVANIE ANORGANICKÝCH SPOJÍV V ZLIEVARENSKOM PRIEMYSLE

FOGARAŠ LUKÁŠ

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

ABSTRAKT

Prispôsobovanie sa požiadavkám dynamicky meniaceho sa trhu a technologického vývoja, ktorý kladie stále vyššie nároky či už na kvalitu, rôzne emisné normy a tým pádom aj na spôsob výroby produkovaného tovaru je všeobecnou prioritou výroby v dnešnej dobe. Tento príspevok sa zaoberá využitím anorganických spojív pri produkcii jadier v zlievarenskom priemysle a ich možnosťami optimalizácie v procese výroby z pohľadu kvality a produktivity. Výskum bol realizovaný v prevádzkových podmienkach spoločnosti Nemak Slovakia s.r.o. ktorej hlavné portfólio výroby pozostáva z hláv valcov a blokov motorov pre automobilový priemysel. Aby mohli byť spomínané časti motora odlievané v jednom kuse, musí zlievarenská forma obsahovať jadrá prostredníctvom ktorých sa tvoria požadované dutiny v odliatkoch. Konkrétne jadrá si spoločnosť vyrába sama prostredníctvom zariadení na výrobu jadier metódami cold-box, hot-box a použitím anorganických spojív vytvrdzovaných teplom. Cieľom bola analýza a optimalizácia podmienok vytvrdzovania jadier na zariadení pre výrobu jadier pri zohľadnení technologických a kvalitatívnych parametrov.

ÚVOD

Spoločnosti musia stále skúšať a vyvíjať nové technológie pre zotrvanie stálej konkurencieschopnosti trhu. Hlavným cieľom je dosiahnuť čo najefektívnejšiu výrobu vvsoko kvalitných na a konkurencieschopných produktov. Inovácia a optimalizácia súčasných procesov je preto nevyhnutným prvkom na dosiahnutie tohto cieľa. V súčasnosti je kladený čoraz vyšší nápor na priemysel v podobe zvyšovania emisných noriem ktoré musia spoločnosti spĺňať. S týmto účelom začala spoločnosť Nemak Slovakia s.r.o. produkciu jadier s anorganickými spojivami, ktoré majú v porovnaní s organickými spojivami mnoho výhod. Hlavnou výhodou anorganických spojív je pri využití správnej technológie radikálne zníženie produkcie emisii pri výrobe jadier. Spojivo je materiál dávajúci formovacej zmesi pevnosť a súdržnosť. V zlievarenstve musí spojivo plniť svoju funkciu hlavne pri vysokých teplotách. Spojivá sa delia na anorganické a organické. Anorganické spojivá majú minerálny pôvod, udeľujú formovacej zmesi väznosť už v surovom stave. Anorganické spojivá môžu byť vytvrdzované chemicky, alebo fyzikálne. Organické spojivá sa delia do štyroch skupín. Hydrofilné organické spojivá sú rozpustné vo vode. Hydrofóbne organické spojivá nesú rozpustné vo vode. Tretiu a štvrtú skupinu organických spojív tvoria vysychavé organické spojivá a organické živice. Na (Obr. 1) sa nachádza rozdelenie skupín anorganických spojív.



Obr. 1 Skupiny anorganických spojív [1]

Anorganické spojivové systémy majú v zlievarenstve dlhú históriu. Ílové formovacie materiály sú používané už po stáročia, z toho bentonitové formovacie zmesi od roku 1920, [2] cementové formovacie zmesi od štyridsiatych rokov minulého storočia [3] a od päťdesiatych rokov minulého storočia sa používajú formovacie zmesi využívajúce ako spojivo vodné sklo. Široké využitie a veľkú budúcnosť majú v zlievarenstve spojivá zo skupiny alkalických silikátov [1]. Alkalické silikáty (Vodné sklo) sú roztoky alkalických kremičitanov a zaraďujú sa medzi koloidné systémy, kde častice sú menšie ako priemerná vlnová dĺžka svetla. Rozmer častíc sa pohybuje medzi 1 až 500 nm. V podmienkach zlievarne sa využívajú práve tieto typy spojivových systémov na báze alkalických silikátov a aluminosilikátov.

Spôsoby vytvrdzovania spojivových systémov majú veľký dopad na výsledné pevnostné vlastnosti jadier ktoré charakterizuje hrúbka škrupiny. Hrúbka škrupiny musí dosahovať požadovanú hrúbku pre prvotnú manipuláciu s jadrami pri ktorej jadrá nesmú byť poškodené po vyňatí zo zariadenia. Spôsoby vytvrdzovania alkalických silikátov sa delia na fyzikálne a chemické. Fyzikálne vytvrdzovanie, ktoré opisuje nasledujúca rovnica (1) je na báze dehydratácie zmesi pôsobením tepla. Výhody fyzikálneho vytvrdzovania spočívajú v rýchlom vytvrdnutí a dobrých pevnostiach. Nevýhody fyzikálneho vytvrdzovania spočívajú v spätnej reakcii kde zmes môže pri nedostatočných skladovacích podmienkach nasiakať vodu a následne môže nastať rozpad jadier, alebo zníženie pevností.

$$Na_2O * mSiO_2 * nH_2O \Leftrightarrow_{+O} Na_2O mSiO_2 + H_2O_{(g)}$$
 (1)

Chemické vytvrdzovanie je na báze chemickej reakcie, ktorá zapríčiňuje vytvrdnutie a pospájanie väzieb v zmesi. Výhodou chemického vytvrdzovania je, že je to nevratná reakcia no nevýhodou je nižšia pevnosť a rozpadavosť jadier. Nasledujúca rovnica (2) znázorňuje priebeh chemického vytvrdzovania.

$$Na_2O * mSiO_2 * nH_2O + H_2CO_3 \rightarrow Si(OH)_4 + \frac{Na_2CO_3 * xH_2O}{N_a HCO_3}$$
 (2)

Vodné sklo, ako spojivo má popri mnohých výhodách aj zopár nevýhod. Najväčšou nevýhodou je rozpadavosť jadier po odliatí. No problém s rozpadavosťou a ďalšími technologickými vlastnosťami čiastočne rieši práve modifikovanie vodného skla [1]. Modifikovanie vodného skla prebieha modifikáciou priamo spojiva a to chemickou alebo fyzikálnou cestou. Poprípade sa používajú látky priamo do pieskovej zmesi. Anorganické systémy vytvrdzované chemickou cestou, najčastejšie oxidom uhličitým, alebo pomocou vytvrdzovadiel, nevedia naplno využiť svoje spojivové schopnosti. Fyzikálne postupy vytvrdzovania teplom posúvajú spojivové schopnosti na inú úroveň. Tepelná energia z ohriatych oceľových jadrovníkov a z ohrievaného suchého vháňaného vzduchu vedie k odpareniu voľnej vody z roztoku a zároveň k spusteniu chemickej polykondenzačnej reakcie, pri ktorej vzniká trojrozmerná silikátová sieť, ktorá predstavuje vlastnú pevnostnú väzbu v pieskovom jadre (obr. 2) [4]. Tieto postupy sa presadzujú na výrobu jadier a prednostne veľkosériovú výrobu pre automobilový priemysel.

Výhodou technológií anorganických spojív vytvrdzovaných teplom sú priaznivé environmentálne vlastnosti. V každej fáze výroby dochádza k zlepšeniu pracovného prostredia s ohľadom na v minulosti používanej a aktuálne staršej metóde organických spojivových systémov [1]. Ide takmer o bez emisnú technológiu. Ďalšie prednosti technológie vytvrdzovania teplom sú nasledovné: Počas prípravy zmesi, vstreľovaní, pri manipulácii, skladovaní a pri odlievaní sa netvoria takmer žiadne emisie, dym, zápach a žiadne amíny. Výrazne sú potlačené emisie oxidu uhličitého. Nižšia plynotvornosť zmesi, nižší vývoj plynov počas odlievania. Na kokilách sa netvoria takmer žiadne nánosy, nie je nutné čistiť, predlžuje sa životnosť nástrojov. Kvalita odliatkov je porovnateľná a v niektorých prípadoch dokonca lepšia v porovnaní s existujúcimi organickými systémami. Znižujú sa náklady na čistenie kokíl a na pomocné materiály. Predĺžená životnosť nástrojov prináša aj úsporu nákladov [6].



Obr. 2 Tvorba silikátovej siete a jej spätná reakcia [5]

Anorganická technológia INOTEC predstavuje mimoriadne úspornú alternatívu k tradičným metódam výroby organických jadier šetriacich zdroje a bola špeciálne vyvinutá pre výrobu odliatkov zo zliatin hliníka, zvlášť pre výrobu blokov motorov a hláv valcov odlievaných do kokíl [7]. Túto technológiu úspešne využíva spoločnosť Nemak Slovakia s.r.o. na výrobu hliníkových motorových komponentov pre automobilový priemysel. Technológia INOTEC je založená na vyššie spomínaných princípoch výroby jadier prostredníctvom anorganických spojív formou alkalických silikátov vytvrdzovaných zväčša fyzikálnym spôsobom (teplom). Technológia INOTEC je definovaná ako dvoj-zložkový systém spojiva: zložku 1 tvorí tekuté spojivo INOTEC, ktoré je možné opísať ako roztok silikátov alkalického kovu a ktoré má vplyv na špecifické vlastnosti pieskového jadra počas výroby [8]. Zlepšuje tekutosť, zaručuje dostatočné hodnoty pevnosti a zvyšuje odolnosť proti vlhkosti. Zložka 2 je prášková prísada, zmes pevných zložiek s obchodným názvom INOTEC promotor, ktorý je tvorený zmesou syntetických a prírodných surovín. Dramatické zníženie nárokov na čistenie, údržbu trvalých kovových foriem súvisí s anorganickou povahou látok, ktorú technológia INOTEC využíva pretože počas odlievania nedochádza k tvorbe kondenzátov a produktov pyrolýzy [9]. Na nasledujúcich (Obr. 3,4) máme možnosť vidieť grafické znázornenie rozdielu tvorby kondenzátov a plynov priamo z prevádzkovej výroby pri organických a anorganických spojivových systémoch. Absencia kondenzátov ďalej vedie k rýchlejšiemu tuhnutiu odliatkov vďaka zníženej teplote kovových foriem, čo prispieva k mechanickej pevnosti výslednej štruktúry kovu.



Obr. 3 Radikálny rozdiel tvorby kondenzátov na kokile pri technológii Cold Box (Organické spojivá) v porovnaní s technológiou INOTEC (Anorganické spojivá) [5]



Obr. 4 Porovnanie vývoja plynov vľavo INOTEC (Anorganické spojivá) vpravo Cold Box Amin (Organické spojivá) [10]

PODMIENKY EXPERIMENTU

Technológiou INOTEC boli prevádzané aj nasledujúce skúšky ktorých cieľom bolo poukázať na možnosti zlepšenia produktivity výroby, zníženia cyklového času výroby jedného jadra a tým pádom aj zníženie nákladov. Zlepšenia boli dosiahnuté optimalizáciou podmienok výroby jadier. Cieľom experimentu bolo vyhodnotenie vplyvu vytvrdzovania najpoužívanejších anorganických systémov v spoločnosti Nemak Slovakia s.r.o. na ich pevnostné vlastnosti, ktoré boli zisťované dvomi pevnostnými skúškami (okamžitou a konečnou pevnosťou). Okamžitá pevnosť bola meraná po 30 sekundách po vybratí z jadrovníka. Konečná pevnosť bola meraná po hodine od vybratia z jadrovníka, kedy by už jadrová zmes mala byť vytvrdnutá úplne. Na základe pevnostných vlastností boli vybraté 2 spojivové systémy na ktorých prebehlo následné overenie výsledkov na prevádzke za účelom optimalizácie výroby jadier z pohľadu kvality a zvýšenia produktivity. Optimalizácia výroby zvolených jadier prebiehala na základe skracovania sériových parametrov výrobného stroja bežne používaných vo výrobe pri danej spojivovej zmesi za účelom dosiahnutia čo najkratších cyklových časov, zvýšenia produktívnosti výroby a samozrejme so zachovaním výslednej kvality. Parametre výrobného stroja pozostávali z času vytvrdzovania jadra vzduchom, času vytvrdzovania jadra vyhrievaným jadrovníkom, teplotou samotného jadrovníka. Tlak vzduchu bol pri väčšine meraní konštantný. Počet skúšok optimalizácii bol stanovený minimálnou prípustnou hrúbkou steny jadra pre ich prvotnú manipuláciu, pri ktorej prebieha automatické odoberanie jadier robotom a manuálna kontrola pracovníkmi. Meranie hrúbok prebiehalo metodicky rovnako pri obidvoch optimalizovaných jadrách, stále 35 sekúnd od vyňatia jadra z jadrovníkov v najhrubšom priemere jadra digitálnym posuvným meradlom.

Prvé meranie (krycie jadro hlavy valca) prebiehalo na masívnom jadre, ktoré tvorí olejovú časť hlavy valcov a náliatkovú časť. Druhé meranie (kanálové jadrá) sa prevádzalo na jadrách, ktoré slúžia na vyhotovenie tvarov sacích a výfukových kanálov hláv valcov. Počas jedného cyklu sa vyrobia štyri páry kanálov.



Obr. 5 Miesto merania hrúbky škrupiny vľavo krycie jadro hlavy valca, vpravo kanálové jadro [5]

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V tabuľkách nižšie (Tab. 1,2) sa nachádzajú všetky parametre a výsledné hodnoty k prvému meraniu, hodnoty so sériovými parametrami výrobného stroja a taktiež nové optimalizované parametre a ich dosiahnuté výsledné hodnoty.

1. Výsledky prvého merania krycieho jadra hlavy valca

Sériové parametre		Nové parametre	1.	2.	3.	4.	5.
Vytvrdzovanie vzduchom [s]	40	Vytvrdzovanie vzduchom	35	20	25	20	20
Vytvrdzovanie jadrovníkom [s] 5 Vytvrdzovanie jadrovníkom		Vytvrdzovanie jadrovníkom	5	20	10	10	5
teplota jadrovníka [°C]	200	Teplota jadrovníka	200	200	200	200	200
Počiatočná hrúbka škrupiny [mm]	<mark>8,7</mark>	Nová hrúbka škrupiny	8,6	8,5	<mark>7,7</mark>	7,17	6
Počiatočný cyklový čas [s]	<mark>79</mark>	Cyklový čas	74	74	<mark>69</mark>	64	5 9

Tab. 1	1	Vstupné	а	výstupné	údaje	prvého	merania
					.,		

Pri prvom meraní sa dosiahlo zníženie časového cyklu výroby jadier zo 79 sekúnd na 69 sekúnd. Ako môžeme vidieť v (Tab. 1) 4. a 5. optimalizácia dosahovali nedostatočnú hrúbku, pevnosť počiatočnej škrupiny jadra pre jeho prvotnú manipuláciu. Pri prvotnej manipulácii dochádzalo k praskaniu jadier.

2. Výsledky druhého merania kanálového jadra

Sériové parametre		Nové parametre	1.	2.	3.
Vytvrdzovanie vzduchom [s]	30	Vytvrdzovanie vzduchom	25	15	15
Vytvrdzovanie jadrovníkom [s]	5	Vytvrdzovanie jadrovníkom	5	15	10
teplota jadrovníka [°C]	170	Teplota jadrovníka	170	170	170
Počiatocná hrúbka škrupiny [mm]	7,7	Nová hrúbka škrupiny	6,8	<mark>6,7</mark>	6,5
Počiatočný cyklový čas [s]	<mark>68</mark>	Cyklový čas	63	<mark>63</mark>	58

Tab. 2 Vstupné a výstupné údaje druhého merania

Pri druhom meraní bolo možné zníženie časového cyklu výroby jadier zo 68sekúnd na 63 sekúnd. Keďže ako najlepšia dosiahnutá hodnota bola pri optimalizácii č.2 viď. (Tab. 2) tak optimalizácia č.3 analogicky ako u prvého merania nedosahovalo dostatočné pevnosti pre prvotnú manipuláciu a dochádzalo k ich poškodzovaniu.

Cieľom týchto skúšok bolo pokúsiť sa optimalizovať podmienky vytvrdzovania jadier na stroji tak, aby sa dosiahli čo najlepšie cyklové časy, produktívnosť výroby pri danej spojivovej zmesi a teplote. Výsledky ukázali, že skúšky dopadli tak, ako sa teoreticky predpokladalo. Pri krycom jadre sa dosiahlo skrátenia cyklového času o 12,65 %. Pri druhom bolo možné skrátenie cyklového času o 7,35%. Dosiahnuté výsledky z prevádzkových skúšok mali taktiež dopad na ekonomický prínos pri zavedení skrátených cyklov. V nasledujúcej tabuľke (Tab. 3) je možné vidieť kusové a celkové ročné úspory zo skúšaných jadier. Dosiahnuté zistenia sa dajú aplikovať aj na ďalšie budúce projekty s anorganickými jadrami. Pri bežnej produkcii jadier je v prípade aplikácie zistení možná ročná úspora v súčte okolo 52 500 Eur.

	Úspora nákladov na jedno jadro [eur]	Ročná výroba jadier [ks]	Ročná úspora [eur]
DKK (Krycie jadro)	0,1	350 000	35 000
ALK/ELK (kanálové jadrá)	0,05	350 000	17 500

Tab. 3 Zhrnutie ekonomických prínosov pri zavedení skrátených cyklov

ZÁVER

Anorganické spojivá majú veľkú budúcnosť, ich uplatnenie pri výrobe jadier je celosvetovo na vzostupe. Anorganické spojivové systémy prinášajú podstatné zlepšenie pracovných podmienok a ekologických parametrov výroby. Ďalšie podstatné zlepšenia prinášajú pri procese výroby, skladovaní a možnostiach optimalizácie výrobných procesov jadier za účelom zvýšenia produkcie a zároveň zníženia nákladov, ako je možné vidieť z výsledkov. Pri prvom krycom jadre sa skrátil cyklový čas výroby jadra o 12,65% a pri sacom jadre sa skrátil cyklový čas o 7,35%. Ekonomický prínos pre spoločnosť pri aplikovaní zistených poznatkov vo výrobe by dosahoval ročnú úsporu v súčte približne 52 500 eur. Tieto fakty poukazujú na to, že výsledky optimalizácie splnili požadované ciele a dosiahli zistenia, ktoré môžu byť prospešné pre spoločnosť Nemak Slovakia s.r.o.. Napriek potrebným vstupným investíciám je možné skonštatovať, že anorganické spojivá spĺňajú nielen emisné normy, ale aj značné potreby šetrenia nákladov pre spoločnosť, z čoho by sa dalo predpokladať, že by mohli byť reálnou budúcnosťou pre zlievarenstvo ako plnohodnotná náhrada organických spojív.

LITERATÚRA

- [1] Vykoukal M., Burian A., Přerovská M. Anorganické pojivové systémy v historii, v současnosti a budoucnosti. Slévárenství, 2017, Vol. 11-12
- [2] Jelínek P. Pojivové soustavy slévárenských formovacích směsí (Chemie slévárenských pojiv), Ostrava, 2004
- [3] Polzin H. Inorganic binnders for mould and core production in the foundry, Berlin: Fachverlag Schiele und Schön GmbH, 2014
- [4] Vykoukal M., Přerovská M., Burian A., Kubeš P. Jádra vytvrzovaná teplem provozní zkušenosti ze zkoušky pojivového systému GEOPOL(R) W ve slévárně BENEŠ a LÁT, a.s. Slévárenství, 2016, Vol. 7-8, p. 236-239
- [5] Interné zdroje Nemak Slovakia s.r.o.
- [6] Jelínek P. Anorganická pojiva si razí cestu do sléváren. Slévárenství, 2012, Vol. 3-4, p. 66-70
- [7] Deters H., Mase K. Inorganic Technology The End of Shell Sand? 72nd World Foundry Congres, Nagoya, 2016
- [8] ASK Chemicals Czech s.r.o., Brno Materiálové vlastnosti a procesní požadavky při výrobě anorganických jader, Slévárenství LXV, listopad–prosinec 2017, 11–12
- [9] Müller J., Deters H., Oberleiter M. et al. Norhing is impossible advancements in the field of inorganic binder systems. Foundry trade Journal, 2016, Vol.1, p. 26-30
- [10] INOTEC® New Inorganic Binder for Foundry Serial Production. Congresso Assofond, Vicenza, Ottobre 2012

LÚHOVANIE MECHANICKY AKTIVOVANÉHO NAUMANNITU

GÁBOROVÁ KATARÍNA*,**, ACHIMOVIČOVÁ MARCELA**

*Ústav metalurgie, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach **Ústav geotechniky SAV, Košice

ABSTRAKT

Cieľom tejto práce je štúdium štruktúry a morfológie naumannitového koncentrátu a preskúmanie možnosti získavania striebra a železa z mechanicky aktivovaného prírodného minerálu naumannitu lúhovaním v prostredí kyseliny dusičnej. Mechanická aktivácia študovaného minerálu, ktorá má za následok zväčšenie špecifického povrchu a zvýšenie teploty lúhovacieho činidla sa výrazne prejavili na výsledkoch výťažnosti striebra a železa. Tieto dva aspekty ovplyvňujú kinetiku a selektivitu lúhovania naumannitu v kyslom prostredí. Pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS), röntgenovej práškovej difrakčnej analýzy (RTG) a optickej mikroroskopie bola charakterizovaná štruktúra, morfológia a chemické zloženie študovaného minerálu naumannitu.

ÚVOD

Naumannit s chemickým zložením Ag₂Se je súčasťou rozsiahlej skupiny minerálov selénu – selenidov. Bol pomenovaný podľa nemeckého geológa a kryštalografa K. F. Naumanna a prvýkrát objavený v banskom okrese Tilkerode v Mansfeld-Südharz, Saxony-Anhalt v Nemecku v roku 1828 [1]. Vyznačuje sa zrnitou morfológiou, kovovým leskom a sivočiernou farbou. Jeho tvrdosť na Mohsovej stupnici je 2,5 a hustota 7 – 8 g.cm⁻³. Kryštálová štruktúra bola popísaná a publikovaná v roku 1971 Wiegersom [2]. Podľa neho existujú dve polymorfné štruktúry Ag₂Se pri atmosférickom tlaku. Kubicky priestorovo centrovaná štruktúra Im³ m (a = 4,983 Å) zodpovedá vysokoteplotnej modifikáciu stabilnej nad 133 °C a základná bunka obsahuje dve Ag₂Se molekuly. Atómy selénu tvoria priestorovo centrovanú bunku, zatiaľ čo atómy striebra sú štatisticky distribuované v oktaedrických a tetraedrických intersticiálnych polohách (Obr. 1a)) [3]. Naopak nízkoteplotná modifikácia Ag₂Se stabilná pod 133 °C je známa ako minerál naumannit. V tomto prípade, základná ortorombická bunka (P212121, a = 4,333 Å, b = 7,062 Å, c = 7,764 Å) obsahuje štyri štvorcové jednotky Ag₂Se s dvoma kryštalograficky odlišnými atómami striebra (Obr. 1b)) [1].



Obr. 1 Kryštálová štruktúra Ag₂Se, a) kubická, b) ortorombická

Selenidom sa v minulosti nevenovala veľká pozornosť kvôli ich zriedkavému výskytu v porovnaní so sulfidmi. Relatívna vzácnosť selenidov je spôsobená osobitnými podmienkami ich pôvodu. Hlavným zdrojom selénu pre priemysel je zvyčajne ich izomorfný obsah v sulfidoch.

Naumannit je možné nájsť na rôznych lokalitách v geologicky rôznych podmienkach [4]. Zvyčajne sa vyskytuje v kalcitových žilách pri teplotách blízkych 100 °C. Bežná prítomnosť hematitizácie preukazuje vysokú fugacitu kyslíka počas procesov tvorby selenidov. Vysoké hodnoty fugacity kyslíka majú za následok geochemickú separáciu selénu od síry v hydrotermálnych roztokoch, vysoký pomer fugacity Se2/S2 a depozíciu rôznych selenidových minerálov. Depozícia rôznych selenidových minerálov, ako aj rozsah a povaha asociácie minerálov závisia od koncentrácie prítomného selénu v roztoku [5].

Selenidy spolu so sulfidmi a teluridmi sú v baníctve popísané ako nepríjemné, vzpurné a refraktórne, čo znamená ich veľmi obtiažne spracovanie. Ich rudy sú často bohaté na vzácne kovy a musia sa spracovávať drahým pražením, alebo ekologickejšie – lúhovaním. Z literatúry je známe, že využitím mechanickej aktivácie sulfidov a sulfosolí mletím, v planetárnom mlyne sa zvyšuje rýchlosť extrakcie kovov z nich [6–13]. Lúhovaním naumannitu v kyslom prostredí sa striebro dostáva do roztoku v rozpustnej forme podľa chemickej reakcie (1), ktorú popísal Havlík [14]:

$$Ag_2Se + 4 HNO_3 \rightarrow H_2SeO_3 + 2 AgNO_3 + H_2O + 2 NO$$
(1)

PODMIENKY EXPERIMENTU

Pri experimentálnom štúdiu bol ako vstupný materiál použitý prírodný minerál naumannit (Ag₂Se) z oblasti Rincón Blanco, Los Llantenes, La Rioja, Argentína. Jeho mineralógia a genéza bola iba nedávno publikovaná [15]. Nábrus naumannitu bol študovaný pomocou svetlo-polarizujúceho mikroskopu Leica DM2500 P (Leica Microsystems, USA) s kamerou Leica DFC295.

Koncentrácie chemických prvkov v mineráli sa merali pomocou energiovodisperzného röntgenfluorescenčného spektrometra SPECTRO XEPOS 3 (Spectro, Nemecko) (rozsah prvkov: Na (11) – U(92), rozptylové terčíky: Mo, Co, Al₂O₃, Pd, HOPG kryštál, RTG lampa (typ VF50): Pd s Be-okienkom, rozlíšenie: 145 eV, žiarenie Mn_{Kα}). Vzorky sa pred meraním vysušili pri laboratórnej teplote, zhomogenizovali a sitovali na zrnitosť pod 63 μ m. 5 g vzorky s 1 g Clariant mikro-prášku (CEREOX BM-0002-1) sa homogenizovalo, a následne sa vylisovali tablety s priemerom 32 mm pod tlakom 15 t. Analytická metóda je realizovateľná s presnosťou do 5%. RSD hodnoty nepresiahli 2%.

Merania špecifického povrchu (S_A) vzoriek mechanicky aktivovaných v planetárnom mlyne sa stanovili metódou nízkoteplotnej adsorpcie dusíka pomocou sorpčného prístroja Gemini 2360 (Micromeritics, USA). Pred meraním boli vzorky vysušené a odplynené 1 h pri teplote 378 K.

Fázové zloženie minerálu bolo stanovené difraktometrom Bruker D8 Advance (Nemecko) v Bragg-Brentano geometrii s $Cu_{K\alpha}$ žiarením. Na fázovú identifikáciu bola využitá databáza JCPDS PDF.

Mechanická aktivácia naumannitu bola uskutočnená mletím v laboratórnom planetárnom mlyne Pulverisette 6 (Fritsch, Nemecko). Naumannit s celkovou navážkou 5 g bol zhomogenizovaný v achátovej miske. Následne bol opatrne presypaný do mlecej komory s objemom 250 ml, v ktorej sa nachádzali guľôčky s priemerom 10 mm v počte 50 ks. Vzhľadom na tvrdosť vybraného minerálu bola použitá mlecia komora, ktorej vnútorný povrch tvorí karbid volfrámu. Z rovnakého materiálu boli použité aj mlecie guľôčky. Následne bola mlecia komora uzavretá a naplnená inertnou atmosférou, argónom. Zvolené otáčky každého mletia boli 400 rpm a celkový mlecí proces trval 5, 15 a 30 min. Výsledky boli porovnávané aj s nemletou vzorkou minerálu.

Lúhovanie bolo uskutočňované v sklenenom vsádzkovom reaktore s objemom 500 ml, do ktorého sa pridalo 200 ml lúhovacieho činidla a 2 g naumannitu. Lúhovanie prebiehalo pri laboratórnej teplote (25 °C), a 50 °C s rýchlosťou miešania 180 rpm. Alikvóty roztoku (2 ml) sa odobrali v určenom časovom intervale (5 – 120 min) na stanovenie obsahu rozpusteného striebra a železa metódou AAS na spektrometri Fa Varian 240 FS/240 Z (USA).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pri detailnom štúdiu prírodného naumannitu boli ako prvé zhotovené snímky pomocou svetelného mikroskopu. Na základe pozorovania nábrusu prírodného minerálu bolo zistené, že základ minerálu tvorí naumannit a tiemannit asociovaný s doplnkovými minerálmi: klausthalitom, umangitom, klockmannitom, chrisstanleyitom, jagüéitom, eukairitom, berzelianitom, aguilaritom, zlatom, striebrom nesúcim ortuť

a kalcitom. Hlavnými sekundárnymi minerálmi sú molybdomenit a malachit. Mikrofotografia (Obr. 2) nábrusu ilustruje heterogénne mineralogické zloženie skúmanej vzorky, kde je vidieť, že naumannit (bielosivý) je prerastený tiemannitom (hnedo-sivý), a obidva sú obsiahnuté v kalcite (tmavosivý).



Obr. 2 Mikroskopické snímky nábrusu prírodného minerálu naumannitu

Na základe XRF analýzy bolo stanovené chemické zloženie vstupného minerálu uvedené v Tab. 1.

Tab. 1 Elementárna XRF analýza prírodného minerálu Ag2Se

Ag	Si	Se	Fe	Al	Na	Hg	K	\sum Mg, Ca, S	
Rozsah koncentrácie (%)									
39,81-46,55	2,56-22,11	11,28-19,68	0,48-8,82	1,93-7,62	1,66-3,88	3,60-19,78	1,8-1,9	1,93-5,77	

RTG analýzou (Obr. 3) bolo potvrdené, že vo vzorke prírodného minerálu sa nachádza ako dominantná fáza minerál naumannit (ICDD-PDF2 00-024-1041) s ďalšími asociujúcimi fázami: tiemannit (ICDD-PDF2 03-065-0404), klockmannit (ICDD-PDF2 00-034-0171) s malým množstvom kremeňa (ICDD-PDF2 00-089-8935). Vzhľadom na prírodnú vzorku sa nepodarilo identifikovať všetky fázy prítomné vo vzorke.



Obr. 3 RTG záznam naumannitu, Ag₂Se s asociovanými minerálmi

Vplyv mechanickej aktivácie na veľkosť špecifického povrchu Ag₂Se je znázornený na Obr. 4. Hodnota $S_A = 5,54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pre mechanicky neaktivovaný Ag₂Se sa po 5 minútach mechanickej aktivácie zvýšila na hodnotu 8,54 m² g⁻¹ a po 30 minútach mechanickej aktivácie dosiahla hodnotu 8,30 m² g⁻¹. So zvyšovaním času mechanickej aktivácie sa špecifický povrch zmenšuje v dôsledku tvorby aglomerátov, čo je bežný jav vyskytujúci sa pri mletí pevných materiálov.



Obr. 4 Závislosť špecifického povrchu, S_A vs čas mletia, t_M

Ako prvý bol v roztoku kyseliny dusičnej lúhovaný mechanicky neaktivovaný Ag_2Se (t_M = 0 min) pri laboratórnej teplote. Na Obr. 5 a),b) sú uvedené hodnoty výťažnosti striebra a železa v závislosti od času lúhovania. Pri lúhovaní v 40% HNO₃ sa výťažnosť striebra počas 120 minút zvýšila takmer 5-násobne. Pokiaľ ide o získavanie železa, kyslé lúhovanie malo minimálny efekt a maximálna výťažnosť železa sa dosiahla použitím 20% roztoku HNO₃.



Obr. 5 Výťažnosť striebra, ε_{Ag} , a železa, ε_{Fe} vs. čas lúhovania, t_L pre mechanicky neaktivovaný Ag_2Se ; čas mletia 0 min, teplota lúhovania 25 °C

Následne bol študovaný vplyv mechanickej aktivácie na kinetiku lúhovania Ag₂Se pri laboratórnej teplote v 40% roztoku HNO₃. Na Obr. 6 sú uvedené experimentálne hodnoty výťažnosti striebra a železa pre mechanicky neaktivovanú a aktivované vzorky s časom mletia, $t_M = 5$, 15 a 30 min v závislosti od času lúhovania. Maximálnu výťažnosť striebra u vzorky mechanicky aktivovanej 30 min bola 73% po 90 minútach lúhovania. Výťažnosť striebra sa výrazne zvýšila v porovnaní s mechanicky neaktivovanú 30 min po 90 minútach lúhovania.



Obr. 6 Výťažnosť striebra, ε_{Ag} , a železa, ε_{Fe} vs. čas lúhovania, t_L pre mechanicky neaktivovaný a aktivovaný Ag_2Se ; čas mletia 0, 5, 15, 30 min, teplota lúhovania 25 °C, lúhovanie v 40% HNO₃

Výsledky potvrdzujú významný vplyv mechanickej aktivácie na lúhovateľnosť striebra z naumannitu. V súvislosti s nízkou hodnotou výťažnosti železa možno lúhovanie Ag₂Se v 40% HNO₃ považovať za selektívne.

Teplotná závislosť mechanicky aktivovaného Ag₂Se od času lúhovania je znázornená na Obr. 7 a popisuje vplyv teploty na reakciu (1) študovaný v teplotnom intervale 25–50 °C. Na základe výsledkov mala teplota, koncentrácia kyseliny a mechanická aktivácia silný vplyv na lúhovanie striebra z naumannitu. Použitím 40% HNO₃, mechanicky aktivovaného naumannitu 30 minút, bola dosiahnutá takmer 96% výťažnosť striebra. Teplota, rovnako ako porušenie štruktúry naumanitu v dôsledku mechanickej aktivácie, na rozdiel od železa, urýchľujú extrakciu striebra do lúhovacieho činidla.



Obr. 7 Výťažnosť striebra, ε_{Ag} , a železa, ε_{Fe} vs. čas lúhovania, t_L pre mechanicky aktivovaný Ag_2Se ; čas mletia 30 min, lúhovanie v 40% HNO₃

ZÁVER

Mechanická aktivácia prírodného minerálu naumannitu má pozitívny vplyv na jeho lúhovanie v prostredí kyseliny dusičnej. Maximálna výťažnosť 96% Ag bola dosiahnutá z mechanicky aktivovanej vzorky už po 120 min lúhovania v kyslom prostredí pri teplote 50 °C. Lúhovanie mechanicky neaktivovaného naumannitu pri laboratórnej teplote, malo za následok získanie iba 0,45% výťažnosti Ag. Experimentami bolo takisto preukázané, že lúhovanie v kyseline dusičnej je selektívne, pretože Fe prechádza do roztoku iba v minimálnych množstvách.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaŠ SR a SAV (projekt č. 2/0103/20).

LITERATÚRA

- [1] Billetter H. et al. Structural Phase Transitions in Ag₂Se (Naumannite). Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2008, Vol. 634, p. 241-246
- [2] Wiegers G. A. The crystal structure of the low-temperature form of silver selenide. The American Mineralogist, 1971, Vol. 56, p. 1882-1888
- [3] Rahlfs P. The cubic high-temperature modifications of sulfides, selenides and tellurides of silver and of univalent copper. The Journal of Physical Chemistry B, 1936, Vol. 31, p. 157-194
- [4] [online]. [cit. 2021-05-20]. Dostupné na internete: < https://www.mindat.org/min-2866.html>
- [5] Simon G. et al. Phase relations among selenides, sulfides, tellurides, and oxides. I. Thermodynamic properties and calculated equilibria. Economic Geology, 1996, Vol. 91, p. 1183-1208
- [6] Baláž P. et. al. Selective hydrometallurgical extraction of antimony, mercury and silver from mechanochemically treated tetrahedrite concentrate. Metall, 1994, Vol. 48, p. 217-220
- [7] Baláž P. et al. Application of attrition grinding in alkaline leaching of tetrahedrite. Minerals Engineering, 1995, Vol. 8, p. 1299-1308
- [8] Baláž P. et al. Leaching and dissolution of pentlandite concentrate pretreated by mechanical activation. Hydrometallurgy, 2000, Vol. 57, p. 85-96
- [9] Baláž P. et al. Influence of mechanical activation on the alkaline leaching of enargite concentrate. Hydrometallurgy, 2000, Vol. 54, p. 205-216
- [10] Baláž P. et al. Mechanochemistry in hydrometallurgy of sulphide minerals. Hydrometallurgy, 2005, Vol. 77, p. 9-17
- [11] Baláž P. Extractive metallurgy of activated minerals. Amsterdam: Elsevier, 2000. Vyd. 1. ISBN 0-444-50206-8
- [12] Baláž P. et al. Selective leaching of antimony and arsenic from mechanically activated tetrahedrite, jamesonite and enargite. International Journal of Mineral Processing, 2006, Vol. 81, p. 44-50
- [13] Achimovičová M. et al. Kinetics of the leaching of mechanically activated berthierite, boulangerite and franckeite. Physics and Chemistry of Minerals, 2008, Vol. 35, p. 95-101
- [14] Havlík T. Možnosti získavania selénu. Acta Metallurgica Slovaca, 1997, No. 4, p. 276-283
- [15] Márquez-Zavalía M.F. et al. Mineralogy of the Rincón Blanco selenide occurrence, La Rioja, Argentina. Journal of Geosciences, 2021, Vol. 99, p. 1-14

POUŽITIE MAGNETICKÝCH MIKRODRÔTOV V BIOLOGICKÝCH APLIKÁCIÁCH

GAMCOVÁ JANA*,**, HVIZDOŠ PAVOL*

 * Ústav materiálového výskumu, SAV, Košice
 ** Ústav materiálov a inžinierstva kvality, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

V predloženom príspevku autori popisujú biokompatibilitu mikrodrôtov pre použitie v biologických aplikáciách. Experimenty sa realizovali vložením mikrodrôtov do Petriho misiek kde boli rôzne typy buniek a sledovalo sa, či mikrodrôty ako také a magnetické pole, ktoré vytvárajú, ovplyvňujú rast buniek.

ÚVOD

Vo svete dlho panovala mienka, že magnetické pole ľudskému organizmu neškodí. Ukázalo sa však, že u ľudí pracujúcich v umelom silnom magnetickom poli, napríklad pri zváracích prístrojoch alebo elektromagnetických peciach, sa spravidla objavuje lupnatenie kože, trvalé začervenanie rôznych časti kože, srdcové problémy - arytmia, bolesti hlavy, zvýšená potivosť a iné. To je však prípad silných magnetických polí. Bolo preukázane, že horná hranica hodnoty magnetického poľa, ktorá môže mať ešte kladný vplyv na živé organizmy je 0,1 T. Vyššie hodnoty spomaľujú, až zastavujú procesy látkovej premeny a vedú k poškodeniu tkaniva [1].

V tejto práci skúmame vplyv slabého magnetického poľa na rôzne typy buniek. Magnetické pole vytvárame vybudením mikrodrôtu, ktorý je umiestnený priamo v Petriho miske. Vybudenie mikrodrôtu sa realizuje budiacou cievkou, ktorá je umiestnená pod Petriho miskou.

PODMIENKY EXPERIMENTU

1. Mikrodrôty

V experimente použité magnetické mikrodrôty sa vyrábajú tzv. Taylor-Ulitovského metódou, ktorej podstatou je indukčné roztavenie predzliatiny umiestnenej v sklenenej kapiláre a jej následné ťahanie spolu so sklom a kalenie pri izbovej teplote. Týmto postupom sa dá vyrobiť materiál s celkovou hrúbkou (kovové jadro plus sklenený obal) rádovo v mikrometroch a dĺžkou od mikrometrov do kilometrov [2,3].

Mikrodrôty pozostávajú z kovového jadra a skleneného obalu. V experimente boli použité amorfné, magnetické sklom potiahnuté mikrodrôty o zloženia (Fe₇₆Si₉B₁₀P₅), Obr. 1. Dĺžka použitého mikrodrôtu bola 3 cm, s priemerom kovového jadra cca 40 μm a celkovým priemerom cca 110 μm.



Obr. 1 Mikrodrôt Fe76Si9B10P5 používaný v experimente

Doménová štruktúra sklom potiahnutých amorfných mikrodrôtov je zobrazená na Obr. 2. Skladá sa z jednej axiálnej monodomény, ktorá je obklopená radiálnou doménovou štruktúrou. Na konci mikrodrôtu sa

nachádza uzatváracia doména. Magnetizácia v axiálnej monodoméne môže mať iba dva stabilné stavy $\pm M_s$. Zmena stavu magnetizácie je vyvolaná šírením sa uzatváracej domény pozdĺž mikrodrôtu vplyvom vonkajšieho magnetického poľa. Vonkajšie magnetické pole, pri ktorom sa tak udeje, sa nazýva kritické pole H_{sw}, [4].



Obr. 2 Doménová štruktúra sklom potiahnutých amorfných mikrodrôtov

2. Snímací systém

Na monitorovanie mikrodrôtu umiestneného v Petriho miske bol navrhnutý špeciálny stojan, ktorý sa skladá z primárnej cievky na ktorej je navinutá snímacia cievka. Primárna (budiaca) cievka generuje magnetické pole, ktoré ovplyvňuje magnetický mikrodrôt. Snímacia cievka sníma odozvu mikrodrôtu, ktorú vidíme na osciloskope, Obr. 3.



Obr. 3 Merací systém. Naľavo je celá meracia aparatúra, Napravo je Petriho miska položená na systéme budiacej a snímacej cievky.

3. Experimentálne postupy

Všetky použité postupy boli v súlade s protokolmi schválenými Štátnou veterinárnou a potravinovou správou v Bratislave (rozhodnutie č. 4434 / 16–221 / 3).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V predloženom článku sú popisované dva experimenty. Prvý experiment sa realizoval vložením mikrodrôtu medzi opičie obličkové bunky a druhý experiment sa realizoval vložením mikrodrôtu medzi ľudské črevné bunky. V oboch experimentoch boli pripravené tri Petriho misky, kde bolo rovnako veľa živých buniek. Do prvej misky sa vložil mikrodrôt a položila sa v inkubátore, ktorý zabezpečoval stabilnú teplotu 36-37°C na cievku vytvárajúcu slabé magnetické pole. Do druhej Petriho misky sa vložil mikrodrôt a položila sa v inkubátore mimo magnetického poľa. Tretia Petriho miska bola bez mikrodrôtu a bola mimo magnetického poľa. Takto sme mohli pozorovať aký vplyv na rast buniek má mikrodrôt sám o sebe, a aký vplyv na rast buniek má magnetické pole tvorené okolo mikrodrôtu. Rast buniek bol skontrolovaný po 72 hodinách. Po piatich dňoch bol prerátaný a porovnaný počet buniek pomocou mikroskopického podložného sklíčka nazývaného Bürkerová komôrka. Počet buniek sa rátal z troch častí ohraničených troma čiarami.

Experiment 1

Petriho misky obsahujú:

1-Mikrodrôt + opičie obličkové bunky a je umiestnená na cievke vytvárajúcej magnetické pole.
2-Mikrodrôt + opičie obličkové bunky a je umiestnená v inkubátore mimo magnetického poľa.
3-Bunky – kontrolná Petriho miska umiestnená v inkubátore mimo magnetického poľa.

Tab. 1 Fotky z prvého experimentu v prvom rade bezprostredne po nasadení buniek do Petriho misiek, v druhom rade po 72 hodinách a v treťom rade po 120 hodinách. V prvom stĺpci je Petriho miska s mikrodrôtom umiestnená na cievke, ktorá vytvára magnetické pole. V druhom stĺpci je Petriho miska s mikrodrôtom umiestnená mimo magnetického poľa. V treťom stĺpci sú fotky kontrolnej Petriho misky, čiže bez mikrodrôtu a mimo magnetického poľa



Bürkerová komôrka Počty buniek sú nasledovné: 1 - mikrodrôt plus magnetické pole – 1 360 000 2 - mikrodrôt – 1 480 000 buniek

3 - kontrolná Petriho miska – 1 456 000 buniek



Experiment 2

Petriho misky obsahujú:

1-Mikrodrôt + ľudské črevné bunky a je umiestnená na cievke ktoré vytvára magnetické pole.
2-Mikrodrôt + ľudské črevné bunky a je umiestnená v inkubátore mimo magnetického poľa.
3-Bunky – kontrolná Petriho miska umiestnená v inkubátore mimo magnetického poľa.

Tab. 2 Fotky z druhého experimentu v prvom rade bezprostredne po nasadení buniek do Petriho mi-siek, v druhom rade po 72 hodinách a v treťom rade po 120 hodinách. V prvom stĺpci je Petriho miska s mikrodrôtom umiestnená na cievke, ktorá vytvára magnetické pole. V druhom stĺpci je Petriho miska s mikrodrôtom umiestnená mimo magnetického poľa. V treťom stĺpci sú fotky kontrolnej Petriho misky, čiže bez mikrodrôtu a mimo magnetického poľa

Petriho miska 1 – deň prvý	Petriho miska 2 – deň prvý	Petriho miska 3 – deň prvý
Petriho miska 1 – deň tretí	Petriho miska 2 – deň tretí	Petriho miska 3 – deň tretí
Petriho miska 1 – deň piaty	Petriho miska 2 – deň piaty	Petriho miska 3 – deň piaty

Bürkerová komôrka Počty buniek sú nasledovné: 1 - mikrodrôt plus magnetické pole – 696 000 buniek

- 2 mikrodrôt 788 000 buniek
- 3 kontrolná Petriho miska 760 000 buniek



Experiment sa realizoval s dvoma cieľmi. Prvým cieľom bolo dokázať, že mikrodrôty sú aj na bunkovej úrovni plne biokompatibilné. Ako je jednoznačne vidieť na obrázkoch vyššie, bunky sa mikrodrôtu nevyhýbajú, naopak, obrastajú ho. Sklo použité pri výrobe týchto materiálov je to isté ako sklo používané v medicíne. Z výsledkov experimentu vidíme, že počet buniek medzi kontrolnou Petriho miskou a miskou s mikrodrôtom umiestnenou mimo magnetického poľa je vyšší pri opičích bunkách o 2% a pri ľudských bunkách o 4%. Druhým cieľom bolo ukázať ako ovplyvňuje slabé magnetické pole rast buniek. Schválne boli použité bunky aj zvieraťa aj človeka. Z výsledkov experimentu vidíme, že počet buniek medzi kontrolnou Petriho miskou a miskou umiestnenou v magnetickom poli je nižší o skoro 10%.

ZÁVER

V predloženom článku sa zaoberáme možnosťou biologickej kompatibility sklenených magneticky bistabilných mikrodrôtov potiahnutých sklom. Biokompatibilita bola experimentálne overovaná vložením mikrodrôtov do Petriho misiek spolu s bunkami. Bolo ukázané, že mikrodrôty ako také nezamedzujú rastu buniek. Zároveň boli Petriho misky s mikrodrôtom vložené do magnetického poľa počas celého trvania rastu buniek. Ukázalo sa, že slabé magnetické pole ovplyvňuje rast buniek negatívne, v našom prípade sa vplyvom magnetického poľa za 5 dní vykultivovalo o 10% menej buniek ako bez magnetického poľa. Tento poznatok sa dá využiť v praxi mnohými spôsobmi, napríklad implantovaním mikrodrôtu do rakovinových buniek a následnou aplikáciou magnetického poľa. Na podobnom princípe funguje rádioterapia (ožarovanie karcinómu ionizačným žiarením), avšak vzhľadom na veľkosť mikrodrôtov by sa dali takýmto spôsobom liečiť aj malé karcinómy typu materských znamienok, ktoré sa v súčasnosti vyrezávajú, čiže po nich ostá-vajú jazvy, čo je napríklad v prípade detí veľmi agresívna metóda liečby.

POĎAKOVANIE

Uvedená publikácia vznikla s podporou Výskumnej agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR, prostredníctvom projektu Rozvoj a podpora výskumno-vývojových aktivít Centra pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov v oblastiach špecializácie RIS3 SK, Akronym CEDITEK II., IMTS20014+ kód: 313011W442, a s prispením projektu VEGA No.1/0096/18.

LITERATÚRA

- [1] https://www.biomag-magnetoterapia.sk/princip-magnetoterapie/ake-magneticke-pole-je-prilis-silne-a-skodlive/
- [2] Vazquez M. Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials (Wiley, Chichester, U. K., 2007), p. 2193
- [3] Zhukov A. et al. Glass-coated magnetic microwires for technical applications. J. Magn. Magn. Mater., 2002, Vol. 216, p. 242-245
- [4] Varga R.et al. Magnetization processes in glass-coated microwires with positive magnetostriction. Acta Phys. Slovaca, 2012, Vol. 65, p. 411

METODIKA STANOVENÍ OPTIMÁLNÍ DOBY MÍSENÍ BENTONITOVÉ FORMOVACÍ SMĚSI

GAWRONOVÁ MARTINA

Katedra metalurgie a slévárenství, Fakulta materiálově-technologická, VŠB – Technická univerzita Ostrava

ABSTRAKT

Cílem příspěvku je představit rešerši zdrojů zabývajících se vlivem mísení na pevnost v tlaku za syrova ve směsích písek-voda-bentonit a nastavit výchozí podmínky pro budoucí experiment. Ve většině případů je velikost mísení udávána dobou mísení, která je podložena měřením efektu prodlouženého mísení na změny vlastností bentonitové formovací směsi vlivem postupné ztráty vlhkosti, jako jsou pevnost v tlaku (tj. vaznost) a spěchovatelnost, a množství vody na počátku mísení. Dalším nutným postupem je určení numerické hodnoty indexu mísení, který bude posléze zjišťován v různých podmínkách mísení a zhodnocení jeho využitelnosti. Takto stanovené hodnoty efektivní doby mísení k požadovaným vlastnostem směsi mohou býti výchozími hodnotami při stanovování správných vstupních podmínek u dalšího typu mísiče a následné přípravy vzorků pro laboratorní účely.

ÚVOD

Pro výrobu kvalitních odlitků na formovacích linkách využívajících bentonitovou formovací směs je nutnou podmínkou její vysoká kvalita. Kvalita této směsi závisí nejen na kvalitě použitých vstupních surovin, ale také významně odráží kvalitu přípravy a zpracování směsi [1]. Obecně je pro jakékoli směsi přijato, že k procesu mísení dochází v důsledku stlačujících sil s následným smykem. K tomuto účelu jsou celosvětově využívány kola v různých provedeních, které jsou v oblasti slévárenství známy jako mísiče [2]. Doba jednoho cyklu mísení formovací směsi se nejčastěji pohybuje v rozmezí 1 až 3 minut. Krátký čas mísení nezaručuje kvalitní vytvoření bentonitového těsta a rovnoměrného pokrytí zrn ostřiva, ale po několikanásobném přemísení tyto směsi vykazují již dostatečné pevnostní vlastnosti. Pro tento vícečetný pohyb směsi skrz systém a přemísení může být ekvivalentem kumulativní mísení po dobu 15 až 20 minut [3].

V současnosti jsou uvažovány systémy řízené predikce vlastností směsí umělou inteligencí či programovou sítí, které by byly schopné předpovídat kvalitu mísené směsi a následně v reálném čase tuto kvalitu směsi také řídit či jinak upravovat. Přesto uvažované naprogramování těchto systémů stále vychází z pozorování a měření skutečné změny vlastností směsí v celém procesu mísení, kde vliv vlhkosti a doby mísení jsou jedněmi z nejvýraznějších vlivů a nemůžou být prozatím jinak nahrazeny [4]. Z tohoto důvodu je proces kumulativního mísení a stanovení indexu mísení stále aktuálním tématem, i přesto, že byl v minulosti nesčetněkrát sledován a popsán.

Dále jsou také z důvodu kontroly správného stupně navlhčení jsou stále prováděny jednoduché série zkoušek, které umožňují vlhkost, a z toho plynoucí vlastnosti směsi, velmi rychle a přesně stanovit. Mimo samotné naměřené hodnoty jsou také používány vzájemné vztahy a korelace mezi nimi [5]. Skutečné pojivové schopnosti směsi můžeme definovat pomocí zkoušky pevnosti ve štěpu za syrova. Zkouška spěchovatelnosti je velmi citlivým ukazatelem vzájemného poměru bentonit-voda ve směsi a je nejčastěji doporučovaným postupem hodnocení účinnosti mísení [2, 5]. S prodlužující se dobou mísení spěchovatelnost stoupá úměrně s poklesem sypné objemové hmotnosti, jelikož kromě rovnoměrné distribuce vody závisí i na vývoji pojivové schopnosti jílu a kvalitě obalení zrn písku jílovým těstem [1].

PODMÍNKY EXPERIMENTU

1. STANOVENÍ A VÝPOČET INDEXU MÍSENÍ

Účinnost mísiče nebo správné nastavení parametrů mísení jako je doba mísení a volba otáček nás zajímá buďto z důvodu instalace nových mísičů nebo pro nastavení výchozích podmínek mísení pro další laboratorní práce. Pro tento případ jsme zvolili hodnocení účinnosti pomocí "indexu mísení" podle E. C. Troye. Tento postup udává, že pro každý obsah bentonitu ve směsi existuje konstanta vaznosti, která je vztažena na skutečnou vlhkost směsi. Výpočet této konstanty je následující:

 $A = \sigma_{Pt} W \sqrt{W}$ pro kterou platí:

> σ_{Pt} vaznost v tlaku [kPa], W vlhkost směsi [%].

Na zvoleném druhu mísiče provedeme kumulativní mísení s bentonitovou směsí předem definovaného složení a vypočteme hodnotu A, která po ukončení kumulativního mísení musí být konstantou. Poté vypočteme hodnotu B, která vyjadřuje převrácenou hodnotu 1 % účinnosti kumulativního mísení.

$$B = \frac{100}{\sigma_{P_f} W \sqrt{W}} \tag{2}$$

Poté nově namísené vzorky směsi v různém časovém intervalu od začátku mísení odebíráme a zkoušíme. Stanovujeme vlhkost, pevnost v tlaku, spěchovatelnost a sypnou objemovou hmotnost. Jejich vypočtené hodnoty A' vynásobíme faktorem B. Tímto získáme index mísení v %, který nám vyjadřuje dosaženou vaznost mísením v % k maximální možné dosažené pro daný mísič:

$$index m isen i = A' \cdot B$$

Výše uvedený postup je však možné aplikovat pouze u směsí, které dosahují spěchovatelnosti v rozmezí 20 až 60 %. Z Obrázku 1 je patrná značná závislost hodnoty A na obsahu čistého bentonitu [1, 2, 6].

Obr. 1 Závislost hodnot A a B na obsahu čistého bentonitu ve směsi [1]

2. POUŽITÉ MATERIÁLY A ZAŘÍZENÍ

Pro podmínky stanovení optimální doby mísení byly zvoleny následující materiály: Ostřivo: Slévárenský písek křemenný Biala Góra BG 27 o $d_{50} = 0,27$ mm. Vlastnosti písku dle informací od prodejce Sand Team, s.r.o. uvádí Tabulka 1 [7].

Tab. 1 Charakteristika slévárenského písku Biala Góra [7]

Střední zrno d ₅₀ (mm)	$0,27 \pm 0,02$
Teplota spékání	1600 °C
Stř. obsah SiO ₂	99,6 %
Stř. obsah Fe ₂ O ₃	0,040 %
Stř. obsah TiO ₂	0,06 %
Obsah Al ₂ O ₃	Max. 0,20 %
Vyplavitelné podíly	Max. 0,20 %



(3)

Pojivo: Bentonit Sabenil 65. Jedná se o bentonit aktivovaný sodou, výrobce je firma Keramost a.s. Vlastnosti bentonitu dle informací a bezpečnostního listu výrobce Keramost uvádí Tabulka 2. Průměrné chemické složení zpracovávané suroviny jsou uvedeny v Tabulce 3 a parametry slévárenského bentonitu v Tabulce 4 [8].

Montmorillonit	65 - 80 %
Uhličitan sodný, Na ₂ CO ₃	Max. 7 %
Hodnota pH	9,5 - 11
Relativní hustota	$2,6 \text{ g/cm}^3$

Tab. 2 Vlastnosti bentonitu Sabenil 65 [8]

Chemické složení	Obsah
Obsah montmorillonitu	65,0-80,0 %
SiO ₂	50,0-57,0 %
Al ₂ O ₃	15,7 – 17,3 %
Fe ₂ O ₃	8,8-17,3 %
FeO	0,1-1,0 %
MnO	0,1-0,3 %
MgO	2,5 - 3,5 %
CaO	1,7 – 3,1 %
Na ₂ O	0,1-3,1 %
K ₂ O	0,3-1,2 %
Li ₂ O	0,1 %
P ₂ O ₅	0,1 %
H_2O^+	5,3-6,3 %

 Tab. 3 Průměrné chemické složení zpracovávané suroviny [8]

Tab. 4 Parametry slévárenského bentonitu [8]

Název	Vlhkost %	Zbytek na sítě	Zbytek na sítě	Vaznost	Pevnost v tahu
		0,315 za sucha	0,063 za sucha	(kPa)	v KZ (kPa)
Sabenil 65	7 – 14	Max. 1	Max. 30	Min. 80	Min. 1,9

Pro mísení formovací směsi a měření bude využito vybavení laboratoře formovacích materiálů na VŠB-Technické univerzitě Ostrava. Vybavení bylo dodáno firmou Multiserw-Morek.

Kumulativní mísení a stanovení indexu mísení bude provedeno na laboratorním kolovém mísiči LM-2e. Je určen pro přípravu jak formovacích směsí, tak i pro mísení a mletí keramických materiálů o tvrdosti menší než 5 dle Moshovy stupnice. Mísič je automatizovaný s možností nastavení přesného programu mísení, který určuje jak otáčky, tak i přesný čas mísení. Parametry kolového mísiče LM-2e jsou uvedeny v Tabulce 5 [9].

Minimální navážka	Rozsah otáček	Rozsah nastavení přítlaku	Průměr mísy	Výška mísy	Průměr kola	Výška kola
6 kg	30-160 ot/min	115-330 N	500 mm	240 mm	260 mm	70 mm

Tab. 5 Parametry kolového mísiče LM-2e [9]

Stanovení optimální doby mísení, vhodná rychlost otáček míchadla a rychlost otáčení nádoby mísiče bude řešeno pro laboratorní vířivý mísič LM-3e. Mísič je určen pro mísení různorodých materiálů v suchém i vlhkém stavu. Také tento mísič je automatizován a vybaven možností nastavení přesného programu mísení. Parametry vířivého mísiče LM-3e jsou uvedeny v Tabulce 6 [9].

Objem mísy	Rozsah	Rozsah otáček	Průměr	Výška mísy
	otáček mísy	míchadla	mísy	
18,41	10-72	100-2760	305 mm	252 mm
	ot/min	ot/min		

Tab. 6 Parametry vířivého mísiče LM-3e [9]

Dále bude pro experiment využit univerzální pevnostní přístroj LRu-2e pro měření pevnostních vlastností bentonitové směsi a poloautomatický laboratorní pěchovací přístroj LUA-2e/Z pro přípravu zkušebních vzorků a stanovení spěchovatelnosti.

3. METODIKA KUMULATIVNÍHO MÍSENÍ

Pokud bychom vycházeli ze stanovení indexu mísení dle E. C. Troye, je nutné nejprve provést kumulativní mísení směsi o předem definované vlhkosti. V literatuře se běžně uvádí postup výpočtu přídavku vody zohledňující i množství vody, které přinese přidávané množství bentonitu. V našem případě nebude obsah vody v bentonitu brán v potaz, jelikož se vzhledem k celkovému množství namísené směsi jedná o zanedbatelné množství, které není pro naše účely relevantní. Dosažení požadovaného výchozího navlhčení před zahájením kumulativního mísení bude kontrolováno měřením skutečné vlhkosti směsi po 1 minutě mísení, kdy v případě nízké vlhkosti bude směs dovlhčena. Takto se také přiblížíme i skutečným provozním podmínkám sléváren, kdy kontrola výchozí vlhkosti směsi nezahrnuje vlhkost bentonitu.

Dále bude oproti literatuře použita ne voda destilovaná [2], nýbrž voda z běžného vodovodního řádu a to vzhledem k používání této vody ve slévárenské praxi. Případný vliv obsažených minerálů zde nebude hodnocen.

Parametry směsi, které bude pro kumulativní mísení použito je uvedeno v Tabulce 7.

	Ostřivo	Pojivo	Vlhkost 1	Vlhkost 2
Hm. díly (%)	100	8	2,5	3,5
Hmotnost (g)	8000	640	200	280

Tab. 7 Parametry použité formovací směsi

Hodnocena bude směs s optimální vlhkostí pro směsi na lisování (vlhkost 2,5 %) a pro směsi pro formování na syrovo (vlhkost 3,5 %). V případě výrazného výkyvu ve výsledcích neodpovídajících předpokládanému vývoji při zvýšení vlhkosti bude provedeno ještě měření pro vlhkost 3,0 %. S touto variantou ale nyní nepočítáme.

Dle literatury u natrifikovaných bentonitů hraje významnou roli při stanovení efektivní doby mísení i pořadí přidávaných surovin. Z dostupných informací vyplývá, že na rozdíl od Ca²⁺ bentonitu má Na⁺ bentonit rozdílné vlastnosti při stejné době mísení a stejné vlhkosti v závislosti na tom, jestli se po nasazení písku prvně písek dovlhčoval a až poté přidával stanovený obsah bentonitu, či naopak [2]. Pro naše účely stanovení efektivní doby mísení budou vyhodnoceny obě tyto varianty v rámci kumulativního mísení na kolovém mísiči a na základě výsledků pevnosti a spěchovatelnosti se bude dále pracovat s více vyhovujícím pořadím.

Postup kumulativního mísení, odběru vzorků a měření bude následující:

- Přesné navážení stanoveného množství surovin.
- Přidání 8000 g suchého křemenného písku do kolového mísiče.
- Navlhčení písku přídavkem stanoveného množství vody či přídavek bentonitu dle zvoleného postupu přidávání surovin a promísení po dobu 1 minuty s uzavřeným víkem.

- Přidání poslední složky směsi, bentonitu či vody dle stanoveného postupu, a mísení s uzavřeným víkem po dobu 1 minuty.
- Kontrola vlhkosti. Pokud vlhkost neodpovídá stanovené výchozí hodnotě pro zahájení kumulativního mísení, je nutno směs dovlhčit na požadovanou hodnotu. Následuje mísení po dobu 4 minut.
- Po 4 minutách otevření víka mísiče z důvodu přirozeného odparu vlhkosti a další mísení do stavu, kdy se směs bude vizuálně jevit jako suchá, po dobu zhruba dalších 10 minut.
- Po vymísení odebrání části směsi pro okamžité stanovení vlhkosti a spěchovatelnosti. Zbytek směsi bude uchováván v uzavřené nádobě, aby se zabránilo další ztrátě vlhkosti.
- Stanovení sypné objemové hmotnosti, pro kterou byla připravena nádoba o přesně definovaném objemu. Sypná objemová hmotnost zde představuje dokreslení hodnoty spěchovatelnosti. S prodlužující se dobou mísení spěchovatelnost stoupá úměrně s poklesem sypné objemové hmotnosti, jelikož kromě rovnoměrné distribuce vody závisí i na vývoji pojivové schopnosti jílu a kvalitě obalení zrn písku jílovým těstem.
- Příprava zkušebních normo válečků (Ø 50x50 mm) pro stanovení pevnosti v tlaku, pevnosti ve střihu
 a ve štěpu pomocí měřícího přístroje LRu-2e. Pro stanovení hodnoty A pro kumulativní mísení by bylo
 dostačující pouze měření pevnosti v tlaku. Z důvodu vyhodnocení efektivnosti pořadí přidávání
 surovin nicméně přistoupíme i k měření pevnosti ve střihu a ve štěpu, abychom byli schopni lépe
 vyhodnotit houževnatost směsi a vliv pořadí a doby přídavku vody.
- Veškerou použitou bentonitovou směs ze zkušebních vzorků vrátíme, pokud možno beze zbytku, zpět do mísiče.
- Na základě skutečně naměřené vlhkosti dopočteme nutný přídavek vody pro dosažení stanovené vlhkosti 2,5 % a potřebné množství vody přidáme ke směsi v mísiči.
- Celý proces mísení a měření opakujeme, dokud vypočtená hodnota *A* ustálí na určité hodnotě a dále se nemění. Stane se tak pro další měření konstantou.
- Jakmile je A konstantní opět dovlhčíme směs na požadovanou vlhkost 2,5 %. Znovu směs promísíme a odebereme plynule bez vypínání mísiče vzorky do uzavíratelných nádob po 1 minutě a 3 minutách mísení směsi.
- Pro obě doby odběru směsi stanovíme v co nejkratším čase přesnou hodnotu vlhkosti, spěchovatelnost, sypnou objemovou hmotnost, a pevnostní zkoušky. Zkoušku spěchovatelnosti a pevnostní zkoušky stanovujeme vždy pro min. 3 vzorky, ideálně však pro 5 vzorků s možností vyloučení krajních hodnot.

Po ukončení kumulativního mísení známe konstantu A a můžeme vypočítat převrácenou hodnotu B. Připravíme novou směsi, ze které budeme odebírat v průběhu mísení jednotlivé vzorky v předem stanovených zhruba minutový intervalech. Pro každý odebraný vzorek stanovený celý výčet výše zmíněných zkoušek včetně stanovení vlhkosti, vypočteme jednotlivé hodnoty A' a stanovíme index mísení pro daný mísič.

ZÁVĚR

I přes neustále se vyvíjející moderní technologie a zařízení nebyla metoda kumulativního mísení, a tím také stanovení efektivní doby mísení, dostatečně přesně nahrazena. Výsledkem procesu kumulativního mísení a stanovení indexu mísení pro kolový mísič LM-2e očekáváme informaci, ve které fázi procesu mísení získává směs maximální vaznost a v jakém pořadí přidávaných surovin. Tento výsledek pak budeme dále aplikovat pro stanovení optimálních parametrů mísení pro vířivý mísič LM-3e. Výrobcem doporučená doba mísení směsi je stanovena na ca 90 s, ovšem další parametry jako efektivní otáčky mísy a míchadla jsou pro každou směs obvykle jiné a musí být předmětem dalšího zkoumání. Důvodem je nutné konstantní stanovení efektivní doby a parametrů mísení bentonitové směsi na vířivém mísiči pro další přípravu vzorků směsí z různých typů bentonitu a křemenných písků. Ty budou dále vyhodnocovány v rámci mé disertační práce a hodnoceny z hlediska vlivu granulometrie ostřiva na kvalitu bentonitem pojených směsí.

PODĚKOVÁNÍ

Příspěvek vznikl za finanční podpory projektů "Studentské grantové soutěže" čísel SP2021/39 a SP2021/41.

LITERATURA

- [1] Jelínek P., Mikšovský F. Příspěvek k hodnocení účinnosti mísičů jednotné bentonitové směsi. Slévárenství, 1985, Vol.7, p. 268-274
- [2] Troy E. C. et al. A mulling index applied to sand-water-bentonite. AFS Transactions, 1971, Vol. 79, p. 213-224
- [3] Dietert H. W, Graham A. L. and Schumacher J. S. How mulling time affects sand properties. Foundry, 1971, p.42-47
- [4] Kumari A, Murari A. K., Prasad U. Prediction of green sand moulding properties using artificial neural network. Advances in Science & Technology, 2020, Empyreal publishing house. First Impression. ISBN: 978-81-946375-0-9
- [5] Jelínek P. Pojivové soustavy slévárenských formovacích směsí chemie slévárenských pojiv. Ostrava, 2004. Vyd. 1. ISBN 80-239-2188-6, p.49-86
- [6] Kyncl M. Zhodnocení účinnosti mísičů. Ostrava, 2008. Diplomová práce. Vysoká škola báňská Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství.
- [7] Sand Team, s.r.o. Technický list-Křemenný písek Biala Góra. [cit. 2021-05-28]. Dostupné z: https://www.sandteam.cz/wp-content/uploads/2019/04/Biala_Gora_v5.pdf>
- [8] Keramost, a.s. Bentonity pro slévárenství [cit. 2021-05-28]. Dostupné z: <http://www.keramost.cz/cz/produkty/bentonity/bentonity-pro-slevarenstvi>
- [9] Multiserw-Morek. Katalog urzadzenia do badania mas formierskich i rdzeniowych. Propagační materiál. Brzeźnica, Polska.

ANALÝZA DEKARBONIZÁCIE A EMISNÝCH KVÓT SLOVENSKÉHO PRIEMYSLU

HUBATKA SLAVOMÍR, BUĽKO BRANISLAV

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

ABSTRAKT

Ambicióznym cieľom Európskej Únie je dosiahnuť do roku 2050 klimatickú neutralitu. Tento cieľ je jadrom európskej zelenej dohody a je v súlade so záväzkom EÚ voči globálnym opatreniam v oblasti klímy podľa Parížskej dohody. Prechod na spoločnosť neutrálnu z hľadiska klímy je naliehavou výzvou aj príležitosťou na vybudovanie lepšej budúcnosti pre všetkých. Svoju úlohu budú hrať všetky zložky spoločnosti a hospodárske odvetvia - od energetiky po priemysel, mobilitu, budovy, poľnohospodárstvo a lesníctvo. Ako krajina s veľkým zastúpením priemyslu je Slovensko hostiteľom niekoľkých významných producentov emisií a predstavuje výzvu pre dekarbonizáciu. Tento príspevok sa zaoberá analýzou priemyselného sektoru Slovenska v rámci systému obchodovania s emisnými kvótami EU ETS.

ÚVOD

Na jednej strane je potrebné považovať ambiciózny európsky akčný program v oblasti klímy do roku 2020 za obrovský úspech a na strane druhej sa skutočná práca ešte len začína. Po piatich rokoch od Parížskej dohody odsúhlasilo všetkých 27 členských štátov Európskej Únie (EU) ambiciózny strednodobý plán do roku 2030 znížiť množstvo vyprodukovaných emisií o najmenej 55% oproti roku 1990, pričom tento návrh bol prijatý na summite Európskej rady v decembri 2020 [1]. Systém obchodovania s emisnými kvótami - European Union Emission Trading Scheme (EU ETS) je primárnym nástrojom Slovenska v oblasti stanovovania cien uhlíka a zároveň je ústredným politickým nástrojom na znižovanie emisií skleníkových plynov [2]. EU ETS je základným kameňom politiky EÚ v boji proti zmene podnebia a jej kľúčovým nástrojom na nákladovo efektívne znižovanie emisií skleníkových plynov, pričom pokrýva približne 40% všetkých emisií skleníkových plynov v EU. EU ETS funguje na princípe "cap and trade". Stanovuje sa strop pre celkové množstvo určitých skleníkových plynov, ktoré môžu emitovať zariadenia, na ktoré sa vzťahuje tento systém. Limit sa časom znižuje, takže celkové emisie klesajú [3].

Najväčšími emitentmi na Slovensku podľa sektorov Obr. 1 sú priemysel (24,2%), doprava (22,4%) a výroba energie a tepla (17,4%). Výroba železa a ocele predstavuje viac ako polovicu priemyselných emisií, najmä zo závodu U. S. Steel Košice, ktorý je jediným najväčším producentom emisií v krajine. Od roku 2006 do roku 2016 sa emisie znížili o 35% pri výrobe energie a tepla a o 13% v priemysle, najmä v dôsledku prechodu na biopalivá. Emisie z dopravy sa však zvýšili o 11%, čo zodpovedalo rastu dopytu po energii. Cestná doprava predstavuje 94% celkových dopravných emisií, najmä zo spaľovania nafty a benzínu, zatiaľ čo železničná doprava je z veľkej časti elektrifikovaná [2,4,5].



Obr. 1 Emisie CO₂ súvisiace s energiou podľa sektorov 1973-2016 [6]

Podľa množstva emisií z paliva Obr. 2 predstavovalo uhlie v roku 2016 na celkových energetických emisiách CO_2 39,5% (aj keď od roku 1990 sa množstvo vyprodukovaných emisií z uhlia výrazne znížilo) - nasledované ropou (31,0%) a zemným plynom (25,7%). Pri spaľovaní uhlia sa emituje najviac CO_2 v priemysle aj pri výrobe energie a tepla, zatiaľ čo emisie súvisiace s ropou možno pripísať predovšetkým odvetviu dopravy. V období rokov 2006 až 2016 sa zvýšili iba emisie z ropy, čo zodpovedalo rastu v doprave, čím sa zvýšil jej podiel z 22,0% na 31,0%. Zemný plyn sa spotrebuje v celom energetickom systéme, ale predovšetkým v obytnom a komerčnom sektore [2,4,5].



Obr. 2 Energetické emisie CO₂ podľa typu paliva v rokoch 1973 – 2016 [6]

PODMIENKY EXPERIMENTU

Ako krajina s veľkým zastúpením priemyslu je Slovensko hostiteľom niekoľkých významných producentov emisií. Na vyhodnotenie ich trendov úrovne emisií bolo na medziročnú analýzu od roku 2005 do roku 2019 vybraných 30 najväčších producentov skleníkových plynov v rámci EU ETS. Pre potreby článku bude nasledovnú analýzu vybraných len niekoľko z nich. Táto časť kategorizuje jednotlivé slovenské priemyselné a energetické spoločnosti podľa výrobnej činnosti podľa úrovne emisií na základe kumulatívnych údajov za roky 2013 - 2018 Obr. 3 [7].



Obr. 3 Emisie slovenského priemyslu na základe kumulatívnych dát EÚ ETS 2018

METALURGIA JUNIOR 2021, 10.6.2021, Košice

Prevádzkovatelia môžu dostať časť kvót bezodplatne, zvyšok si musia kúpiť v aukcii alebo na trhu. Každá kvóta predstavuje právo vypustiť jednu tonu ekvivalentu oxidu uhličitého (CO₂). Základom EU ETS je smernica 2003/87/ES o vytvorení systému obchodovania s emisnými kvótami skleníkových plynov [8]. Keďže je Slovensko súčasťou systému EU ETS, je dôležité analyzovať súčasný stav a budúcnosť Slovenského priemyslu aj prostredníctvom tohto systému a jeho dopadu na budúci ekonomický vývoj. Vývoj ceny emisných kvót ako u každej voľne obchodovanej komodity závislí od aktuálnej situácie na trhu. Podľa predikcie vývoja ceny z roku 2020 Obr. 4 mala cena emisnej kvóty presiahnuť výšku 50 EUR až za horizontom roku 2030 [2,9]. Táto predikcia je však minulosťou vzhľadom na aktuálny exponenciálny trhový vývoj komodity na trhu Obr. 5 [10].



Obr. 4 Predikcia nákladov emisných kvót EU ETS (Neaktuálna predikcia z roku 2020)



Obr. 5 Aktuálna cena emisnej kvóty ku dňu 13.5. 2021

Ceny uhlíka v rámci ETS sa začiatkom mája zdvojnásobili na približne 50 EUR za tonu z priemeru 25 EUR za tonu v rokoch 2019 - 2020. Hlavnou príčinou tohto zvýšenia bolo očakávané sprísnenie pravidiel EU ETS s menším počtom bezplatných kvót spolu so zvýšeným dopytom po energii v dôsledku chladného počasia a nákupmi finančných investorov. Podiel bezplatných kvót sa mal do roku 2025 znížiť na 75%, predpokladáme však, že sa zníži ešte viac, keď Európska komisia v júni zreviduje mechanizmus ETS. Je to tak preto, lebo EU nedávno zvýšila svoje záväzky v oblasti znižovania emisií a teraz sa usiluje znížiť emisie do roku 2030 najmenej o 55% v porovnaní s predchádzajúcim cieľom 40%. To pravdepodobne spôsobí ďalšie zvýšenie cien kvót uhlíka [11]. Predikcia potencionálneho vývinu ceny emisných kvót do roku 2030 Obr. 6.



Obr. 6 Predikcia ceny emisných kvót uhlíka EU ETS do roku 2030

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na Slovensku má významné zastúpenie výroba železa, ocele a neželezných kovov. Metalurgický priemysel (hlavne železo a oceľ) je najväčším energeticky náročným priemyslom. Výroba ocele je jedným z troch priemyselných odvetví s najvyššou produkciou CO_2 a keďže výroba sa uskutočňuje na obmedzenom počte lokalít (oceliareň U.S. Steel Košice je najväčším samostatným producentom emisií na Slovensku), sú hlavnými kandidátmi na dekarbonizáciu Obr. 7,8.



Obr. 7 Vývoj ceny nakúpených emisných kvót – U.S. Steel Košice, s.r.o. (Oceľ) 69



Obr. 8 Vývoj ceny nakúpených emisných kvót – Železiarne Podbrezová, a.s. (Oceľ)

Posledné štúdie odhadujú, že v globálnom oceliarskom priemysle môže byť ohrozených približne 14 percent producentov ocele, ak nebudú schopní znížiť svoj vplyv na životné prostredie. Dekarbonizácia by preto mala byť najvyššou prioritou pre udržanie ekonomicky konkurencieschopného stavu a udržanie si licencie na prevádzku. Navyše, dlhé investičné cykly 10 až 15 rokov, viacmiliardové finančné potreby a obmedzené kapacity dodávateľov robia tento problém ešte závažnejším.

Dekarbonizačné opatrenia, ako je zavedenie alebo prechod na výrobu ocele s využitím vodíka (H₂), je možné implementovať buď v pripravovaných alebo v existujúcich zariadeniach. Implementácia v existujúcich prevádzkach si vyžaduje dodatočné vybavenie alebo úplnú prestavbu zariadenia s cieľom zaviesť dekarbonizovaný výrobný proces. Optimálne metódy sa budú líšiť podľa miesta a miesta, v závislosti od kombinácie technickej uskutočniteľnosti, existujúcej infraštruktúry, požiadaviek trhu, prevádzkových nákladov (cena obnoviteľnej elektriny a šrotu) a regulačného prostredia [12].

V procese výroby cementu sú zahrnuté dva hlavné zdroje emisií CO_2 . Primárnym zdrojom (60% celkových emisií) je kalcinácia vápenca (CaCO₃), ktorý sa zohreje na teplotu vyššiu ako 900 °C a disociuje na vápno (CaO). Sekundárnym zdrojom (40% celkových emisií) je spaľovanie uhlia/paliva na zabezpečenie tepla potrebného na proces kalcinácie. Vyprodukuje sa asi 900 g CO_2 ako vedľajší produkt na každý 1 kg vyrobeného cementu. Tento proces produkuje významný objem CO_2 spolu s hlavným produktom, cementom.

Výrobcovia cementu sa zamerali na spotrebu paliva ako na prostriedok na zlepšenie ekonomiky prevádzky aj na zníženie emisií CO₂. Za posledných tridsať rokov sa špecifická spotreba paliva pri výrobe cementu znížila o 40%, čo priamo prispelo k zníženiu emisií CO₂ o ekvivalentnú hodnotu. Nahradením konvenčného uhlia alternatívnym palivom sa dosiahnu dvojité výhody odstránením škodlivého odpadu z životného prostredia a znížením emisií CO₂ z procesu v cementových peciach. Najväčším kameňom úrazu pre širšie využitie alternatívnych palív sa ukazujú náklady na dopravu. Výroba cementu je proces s nízkou maržou, ktorý nedokáže pokryť zvýšené náklady na prepravu odpadu na veľké vzdialenosti a v súčasnom stave nie je ekonomické prepravovať odpad nad 200 km na spálenie v cementových peciach [13].



Obr. 9 Vývoj ceny emisných kvót – Carmeuse Slovakia, s.r.o. (Cement)

Zatiaľ čo k väčšiemu zníženiu emisií z ťažkého priemyslu dôjde po roku 2030, v nasledujúcom desaťročí bude potrebné zaoberať sa výrobou chemikálií a najmä ich používaním v domácom poľnohospodárstve. Práce Medzinárodného združenia priemyselných hnojív (IFA) ukázali, že výroba hnojív predstavuje približne 1% globálnych emisií skleníkových plynov. Ak sa zohľadnia aj súvisiace emisie oxidu dusného z aplikácie hnojiva, zvýši sa to na 2,5%. Vyvíjajú sa dlhodobé riešenia na zníženie emisií spojených s výrobou hnojív, vrátane zachytávania a skladovania uhlíka, obnoviteľnej elektrolýzy alebo na použitie splyňovania biomasy [14].



Obr. 10 Vývoj ceny emisných kvót – Duslo, a.s. (Hnojivá)

ZÁVER

Priemyselná a energeticky náročná povaha slovenskej ekonomiky predstavuje výzvu pre dekarbonizáciu, ale je tiež úrodnou pôdou pre vývoj prelomových zelených technológií. Nasledujúcich desať rokov je kľúčových pre nastavenie priemyslu na správnu cestu transformácie využívania nových technológií akými sú zachytávanie a uskladnenie uhlíka (Carbon Capture and Storage) a nízko-uhlíkového vodíka. Napriek tomu, že tieto opatrenia budú rozšírené a realizovateľné až po roku 2030, je potrebné, aby politika a jednotlivé spoločnosti nasmerovali podporu výskumu a vývoja už teraz.

LITERATÚRA

- [1] <u>https://www.consilium.europa.eu/sk/policies/climate-change/paris-agreement/</u>
- [2] Integrovaný národný energetický a klimatický plán na roky 2021-2030 https://www.economy.gov.sk/energetika/navrh-integrovaneho-narodneho-energetickeho-aklimatickeho-planu
- [3] <u>https://ec.europa.eu/clima/policies/ets_en</u>
- [4] 'A Low-Carbon Growth Study For Slovakia, The World Bank Macroeconomics, Trade and Investment Global Practice, Institute for Environmental Policy, Ministry of Environment, Slovak Republic, January 2019.
- [5] Commission Staff Working Document, 'Assessment of the final national energy and climate plan of Slovakia', European Commission, 14 October 2020.
- [6] Energy policies of IEA countries Slovak Republic 2018 Review, <u>https://www.iea.org/countries/slovak-republic</u>
- [7] Slovakia Low Carbon Economy Pathways, Achieving more by 2030, Slavomir Hubatka, PhD candidate, Technical University of Kosice, Nolan Theisen, Research Fellow, GLOBSEC <u>https://www.globsec.org/wp-content/uploads/2021/02/Slovakia-LCEP_Achieving-more-by-</u> 2030_Dec2020.pdf
- [8] Systém obchodovania s emisnými kvótami, <u>https://www.minzp.sk/klima/obchodovanie-emisnymi-kvotami/</u>
- [9] Impact on market balance and prices, Stig Schjølset Head of carbon analysis, https://ec.europa.eu/clima/sites/clima/files/docs/0094/thomson reuters point carbon en.pdf
- [10] https://ember-climate.org/data/carbon-price-viewer/
- [11] <u>https://www.fitchratings.com/research/corporate-finance/high-eu-carbon-prices-to-weigh-on-steelmakers-profitability-12-05-2021</u>
- [12] Decarbonization challenge for steel, Hydrogen as a solution in Europe, <u>https://www.mckinsey.com/industries/metals-and-mining/our-insights/decarbonization-challenge-for-</u> <u>steel#</u>
- [13] Competitiveness of the European Cement and Lime Sectors, https://ec.europa.eu/growth/content/competitiveness-european-cement-and-lime-sectors_en
- [14] <u>https://www.fertilizerseurope.com/climate-change-energy/2030-climate-and-energy-policy-framework/</u>
VPLYV SPEKACÍCH ADITÍV NA TRIBOLOGICKÉ VLASTNOSTI ZRB2 KERAMICKÝCH KOMPOZITOV

IVOR MICHAL *,**, DUSZA JÁN*

 *Ústav materiálového výskumu, Divízia keramických a nekovových systémov, SAV, Košice
 **Ústav materiálov a inžinierstva kvality, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

Odolnosť proti opotrebeniu a tribologické ako aj nano-mechanické vlastnosti kompozitných keramických materiálov ZrB₂ s prídavkom SiC a Al₂O₃, pripravených metódou iskrového plazmového spekania boli skúmané v suchých klzných podmienkach na vzduchu pri teplote okolia za účelom vplyvu aditív na báze karbidov a oxidov na mieru opotrebenia pri rôznych zaťaženiach.

ÚVOD

Ultra-vysokoteplotné keramické materiály (UHTC) sú zlúčeniny, v ktorých sú bór, uhlík alebo dusík kombinované s jedným z prvkov prechodných kovov, akými sú Zr, Hf, Ti, Nb a Ta, s bodom topenia vyšším ako 3000 °C. Táto vznikajúca trieda materiálov má potenciál aplikácií v extrémnych prostrediach, ako je letectvo, ale aj aplikácie v jadrových reaktoroch, vysokoteplotné elektródy na rafináciu kovov a mnohé ďalšie.

Diborid zirkónu (ZrB₂) sa vyznačuje jedinečnou kombináciou mechanických a fyzikálnych vlastností vrátane vysokého bodu topenia (>3000 °C), vysokej tepelnej a elektrickej vodivosti, chemickej inertnosti voči roztaveným kovom a veľkej tepelnej odolnosť voči tepelným šokom.

Príprava keramických materiálov na báze ZrB₂ je veľmi náročná a je ovplyvnená nízkou schopnosťou spekania, ktorú zapríčiňuje silná kovalentná väzba ZrB₂ a nízka objemová difúzia a difúzia na hraniciach zŕn. To je jeden z dôvodov, prečo boli v poslednom desaťročí vyvinuté rôzne kompozity na báze ZrB₂ dopované SiC, B₄C, MoSi₂ atď., so zvýšenou schopnosťou spekania, dobrými mechanickými vlastnosťami a odolnosťou voči oxidácií. Tieto kompozity sú vyrábané rôznymi metódami spekania vrátane lisovaním za tepla (HP), iskrového plazmového spekania (SPS), reaktívneho lisovania za tepla (RHP) a beztlakového spekania (PS)0[2].

CHARAKTERISTIKA MATERIÁLOV

Komerčné ZrB₂ (1,5–3,0 μ m; H.C. Starck) a α -SiC (0,75 μ m; H.C.Starck) prášky sme použili na výrobu experimentálnych kompozitov. ZrB₂ + 10 hmot.% SiC sme pripravili v planetárnom guľovom mlyne (Pulverisette 6, Fritsch Co. Ltd.) pri rýchlosti otáčania 200 otáčok za minútu po dobu 2 hodín, s WC misou a mlecími guľkami s použitím izopropanolu ako mlecieho média na získanie zmiešaných práškov. Vysušenú zmes sme vložili do grafitovej matrice s vnútorným priemerom 20 mm a grafitovou fóliou následne sme ich zhutnili pomocou spekania iskrovou plazmou (FCT HP D 5; FCT Systeme GmbH, Nemecko). Spekanie sme uskutočnili pri teplotách 1900 ° C, 50 MPa počas 10 minút v argóne, s rýchlosť ohrevu 100 ° C / min.

Experimentálne materiály, kompozity $ZrB_2 + 8$ hmot.% Al₂O₃: Cr³⁺, Nd³⁺. Prášky boli spracované metódou iskrového spekania plazmou (SPS) v argóne pri teplotách 1550-1600 ° C pod tlakom 50 MPa s ohrevom a chladením rýchlosť 200 ° C / min a dobou výdrže 10 min. (HPD5 - FC)

Štruktúra vzniknutých kompozitných materiálov je na Obr.1 a charakteristika mechanických vlastností a hustota sú zobrazené v Tab.1.

Materiál	Hustota	Tvrdosť HV1	Lomová húževnatosť	Youngov modul
	$[g/mm^3]$	[GPa]	KIC [MPa.m ^{1/2}]	pružnosti [GPa]
$ZrB_2 + 8\% Al_2O_3$	5,6	$14,4 \pm 0,5$	$4,26 \pm 0,39$	405±9
$ZrB_2 + 10\%$ SiC	5,51	$17,33 \pm 1,23$	$4,47 \pm 0,43$	465

Tab. 1 Charakteristické vlastnosti materiálov



Obr. 1*Mikroštruktúra skúmaných kompozitov, a*) $ZrB_2 + 8$ *wt.*% Al_2O_3 : Cr^{3+} , Nd^{3+} , *b*) $ZrB_2 + 10$ *wt.*% *SiC*

PODMIENKY EXPERIMENTU

Objemová hustota vzoriek bola meraná Archimedovou metódou, s použitím destilovanej vody ako ponorného média podľa normy ASTM C373–88. Relatívnu hustotu sme vypočítali vydelením Archimedovej hustoty s predpokladanou hustotou, ktorú sme vypočítali z nominálnych hodnôt ZrB₂, SiC a Al₂O₃.

Mikroštruktúru, poškodenie opotrebením a deformáciu materiálov sme skúmali pomocou rastrovacej elektrónovej mikroskopie (ZEISS AURIGA) a konfokálnej elektrónovej mikroskopie.

Na prípravu a skúmanie rezov pod opotrebovanými povrchmi skúmaných kompozitov sme použili fokusované iónové lúče (FIB mikroskop). Systém EDAX bol použitý na chemické analýzy mikroštruktúry poškodeného povrchu.

Na meranie tribológie sme použili tribometer UMT 3(Bruker) Opotrebenie experimentálnych materiálov sme skúmali metódou ball-on-flat v podmienkach suchého trenia pri izbovej teplote na vzduchu. Ako tribologického partnera sme použili vysoko leštenú SiC guličku (drsnosť Ra < 0,10 μ m podľa normy ISO 3290) s priemerom 6,35mm. Aplikované zaťaženie bolo 5 a 50N, klzná rýchlosť 0,1 m/s a vzdialenosť 500 m. Experimenty boli realizované pri izbovej teplote pri relatívnej vlhkosti 40 ± 5%. Následne sme vypočítali špecifické opotrebenie sme vypočítali ako stratu objemu(V) v závislosti na dráhe(L) a zaťaženiu(F) podľa rovnice (1), [3][4] :

$$W = \frac{V}{F \cdot L} \left[\frac{mm^3}{N \cdot m} \right] \tag{1}$$

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Priemerná hodnota koeficientu trenia (COF) pre systém $ZrB_2 + 8\%$ Al₂O₃: Cr^{3+} , Nd³⁺ počas skúšky pri 5 N je 0,53 a je relatívne stabilná v porovnaní s COF pre systém $ZrB_2 + 10\%$ SiC je je nižší. Počas skúšok pri 50 N sú hodnoty COF konštantné približne po 500 sekundách(50m) a koeficient trenia $ZrB_2+10\%$ SiC aj v tomto prípade vykazoval vyššie hodnoty koeficientu trenia v porovnaní so $ZrB_2+8\%$ Al₂O₃: Cr^{3+} , Nd³⁺. Miera opotrebenia skúmaných systémov je znázornená na obr. pri rôznych aplikovaných zaťaženiach. Priemerné miery opotrebenia $ZrB_2 + 10\%$ SiC a $ZrB_2 + 8\%$ Al₂O₃: Cr^{3+} , Nd³⁺ testované pri aplikovanom zaťažení 5 N a 50 N sa líšia od hodnôt 6.06 x 10^{-6} mm³ / Nm a 6,5x10⁻⁶ mm³ / Nm pre $ZrB_2 + 10\%$ SiC až po hodnoty 7,7 x 10^{-6} a 1,03 x 10^{-5} . Z grafov na obr. X je zrejmé, že vzorka $ZrB_2 + 10\%$ SiC má v oboch prípadoch nižšie opotrebenie ako vzorka $ZrB_2 + 8\%$ Al₂O₃: Cr^{3+} , Nd³⁺. Pri zvyšujúcom sa zaťažení na 50 N sa miera opotrebenie ako vzorka $ZrB_2 + 8\%$ Al₂O₃: Cr^{3+} , Nd³⁺.

METALURGIA JUNIOR 2021, 10.6.2021, Košice



Obr. 2 Koeficient trenia(vľavo) a opotrebenie(vpravo) skúmaných systémov na báze ZrB2

Charakteristické profily opotrebenia systémov pri zaťažení 5 N a 50 N sú znázornené na obr. V oboch prípadoch pri 5 N a 50 N je maximálna hĺbka profilu väčšia v prípade vzorky $ZrB_2 + 8\% Al_2O_3:Cr^{3+},Nd^{3+}$. V prípade aplikovaného zaťaženia 5 N je rozdiel medzi hĺbkou stopy $ZrB_2 + 10\%$ SiC a hĺbkou stopy $ZrB_2 + 8\% Al_2O_3: Cr^{3+},Nd^{3+}$ približne 1,1µm.V druhom prípade pri zaťažení 50 N sa tento rozdiel zväčšil a predstavuje hodnotu približne 9µm.



Obr. 3 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. 7. – 8. Obrázok 7 zobrazuje stopu opotrebenia systému ZrB₂ + 8% Al₂O₃: Cr³⁺,Nd³⁺ po skúške opotrebenia zaťažením 5 N a ukazuje, že opotrebenie je väčšinou vo forme mechanických abrazívnych drážok spojených s deformáciou zŕn matrice ZrB₂ a aditívnych zŕn Al₂O₃. V prípade zaťaženia 5 N sme zaznamenali obmedzený počet trhlín s veľkosťou od 1 μ m do 2 μ m, hlavne intragranulárne na hraniciach ZrB₂ / Al₂O₃. Mikroplochy stopy opotrebenia sú pokryté tribo-filmom o veľkostiach od 20 μ m do 200 μ m hlavne na bočnej strane stopy opotrebenia, predĺženej v smere opotrebenia. Tieto tribo-filmy sa vyznačujú trhlinami bez preferenčného smeru v porovnaní so smerom opotrebenia. Chemické analýzy odhalili, že zloženie týchto tribo-filmov sa vyznačuje vysokým obsahom kyslíka, uhlíka a zirkónu. Zrná ZrB₂ relatívne ďaleko od zŕn Al₂O₃ obsahujú vysoké množstvo uhlíka a vyššie množstvo kyslíka ako zrná ZrB₂ v tesnej blízkosti zŕn oxidu hlinitého.



Obr. 4 Stopa opotrebenia vzorky $ZrB_2 + 8\% Al_2O_3$: Cr^{3+} , Nd^{3+} po tribologickom teste s aplikovaným zaťažením 5N a EDAX analýzou

Stopa opotrebenia systému ZrB2 + 8% Al₂O₃: Cr³⁺,Nd³⁺ po opotrebení s aplikovaným zaťažením 50 N vyzerá odlišne hlavne čo sa týka oblastí pokrytých tribo-filmom. V prípade systému ZrB₂ + 8% Al₂O₃: Cr³⁺,Nd³⁺ je veľkosť týchto plôch oveľa väčšia a pôsobia celistvejšie. Charakteristická "striácia" v tribo-filmoch bola zistená kolmo na smer opotrebenia spolu s tvorbou mikrotrhlín s veľkosť ou od 5,5 μ m do 10 μ m, taktiež kolmých na smer opotrebenia. Chemické zloženie tribo-filmom je odlišné v porovnaní s tribo-filmom toho istého kompozitu testovaného pri 5 N zaťažení a vyznačuje sa výrazne vyšším obsahom zirkónu a nižším obsahom kyslíka.



Obr. 5 Stopa opotrebenia vzorky ZrB₂ + 8% Al₂O₃:Cr³⁺, Nd³⁺ po tribologickom teste s aplikovaným zaťažením 50N a EDAX analýzou

Charakteristické stopy opotrebenia systému $ZrB_2 + 10\%$ SiC a zodpovedajúce Sem + EDX a FIB + EDX analýzy sú uvedené v Obr. Vidíme, že pri aplikovanom zaťažení 5N a 50 N, podobne ako v prípade $ZrB_2 + 8\%$ Al₂O₃: Cr^{3+} ,Nd³⁺ bolo opotrebenie väčšinou vo forme brúsnych drážok s deformáciou zŕn matrice a SiC bez vytrhávania zŕn. Podobne boli detegované praskliny intragranulárneho charakteru v zrnách ZrB_2 . V porovnaní zŕn $ZrB_2 + 10\%$ SiC so zrnami systému $ZrB_2 + 8\%$ Al₂O₃: Cr^{3+} ,Nd³⁺ vidieť že trhlinky sa najčastejšie tvoria len v zrnách ZrB_2 zatiaľ čo v prípade systému $ZrB_2 + 8\%$ Al₂O₃: Cr^{3+} ,Nd³⁺ vidieť že trhlinky aj v zrnách ZrB_2 aj v zrnách Al₂O₃. Pri pozorovaní tribo-filmu, ktorý sme skúmali v oblasti tribo-stôp po aplikovanom zaťažení 50 N, sme zistili, že v prípade systému $ZrB_2 + 8\%$ Al₂O₃: Cr^{3+} ,Nd³⁺ sa na povrchu vyskytovali trhlinky, ktoré sú kolmé na smer opotrebenia. Na obr.7-8 je znázornená EDX mapa priečneho rezu tribo stopy vytvorenej pomocou FIB mikroskopu s chemickými analýzami, pod povrchom v objeme vzorky po tribologickom teste. Z obrázka 7. je zrejmé, že hrúbka tribo-filmu pokrývajúca obe ZrB_2 a Al₂O₃ zrná do 1,0 µm, obsahujúce hlavne zirkón a kyslík. Pod opotrebovanou plochou sme nenašli žiadne poškodenie vo forme mikrotrhlín.



Obr. 6 Stopa opotrebenia vzorky ZrB₂ + 10% SiC po tribologickom teste s aplikovaným zaťažením 50N a EDAX analýzou

Je zrejmé, že v priebehu testov opotrebenia týchto kompozitov, dochádza k tvorbe tribo-filmu, ktorý priamo ovplyvňuje klzné vlastnosti materiálu, čo vplýva na výsledky tribologických testov. Relatívne nízka miera koeficientov trenia a miera opotrebenia môže byť ovplyvnená práve týmto filmom a jeho klznými vlastnosťami. Teplo vznikajúce pri trení medzi materiálom a tribologickým partnerom bolo zrejme dostatočné na reakciu ZrB₂ s kyslíkom za vzniku tuhého ZrO₂ a B₂O₃, čo možno pozorovať aj na obr.7, ktoré spolu vytvárajú vrstvu podľa rovnice (2),[3][4]:

(2)

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



Obr. 7 *EDX* mapa priečneho rezu tribo stopy vytvorenej pomocou FIB mikroskopu na vzorke ZrB₂ + 8% Al₂O₃: Cr³⁺, Nd³⁺

Podobne ako v prípade $ZrB_2 + 8\%$ Al_2O_3 : Cr^{3+} , Nd^{3+} ani v prípade $ZrB_2 + 10\%$ SiC sme nezaznamenali žiadne trhlinky ani masívne poškodenie štruktúry pod tribo-filmom. Vzniknutá tribo-vrstva okrem ZrO_2 a B_2O_3 , ktoré vznikli reakciou ZrB_2 s kyslíkom obsahovala aj veľké množstvo kremíka. Z literatúry vyplýva, že pri styku trecieho média s povrchom dochádza k zvýšeniu teploty a za výskytu kyslíka dochádza k reakcií:

SiC (s) +
$$3/2O_2$$
 (g) \rightarrow SiO₂ (amorf) + CO (g) (3)



Obr. 8 EDX mapa priečneho rezu tribo stopy vytvorenej pomocou FIB mikroskopu na vzorke ZrB₂ + 10% SiC

ZrO₂, B₂O₃ a SiO₂ produkty, ktoré vznikajú pri tribológií vytvárajú na povrchu tribo-film, ktorý pomáha znižovať koeficient trenia, mieru opotrebenia a zvyšuje odolnosť voči oxidácií[5].

ZÁVER

Cieľom tohto príspevku bolo určiť vplyv pridávaného $Al_2O_3:Cr^{3+},Nd^{3+}$ a SiC na opotrebenie systémov na báze ZrB₂. V oboch prípadoch dochádzalo k vzniku tribo-filmu, ktorý mal vplyv na tribologické vlastnosti daných kompozitných materiálov.

V prípade nižšieho zaťaženia(5 N) nebol tribo-film ani pri jednom systéme celistvý a skôr sa vyznačoval malými ostrovčekmi. Pri vyššom zaťažení bol tribo-film kompaktnejší a tvoril súvislejšiu vrstvu na povrchu stopy. Tento tribo-film pokrýval zrná ZrB₂, Al₂O₃ a v druhom prípade ZrB₂, SiC. V prípade systému ZrB₂ + 8% Al₂O₃: Cr³⁺, Nd³⁺ sme zaznamenali mikrotrhlinky interkryštalického charakteru, ktoré sa tvorili ako v okolí zŕn ZrB₂ tak aj v okolí zŕn Al₂O₃. Tribo-film, ktorý pokrýval povrch stopy ZrB₂ + 8% Al₂O₃:

 Cr^{3+} , Nd^{3+} a vyznačoval trhlinkami kolmými na smer opotrebenia. V prípade systému $ZrB_2 +10\%$ SiC sa mikrotrhlinky tvorili len v oblasti zŕn ZrB_2 a na povrchu bol tribo-film kompaktnejší bez známok trhlín. Z chemickej analýzy predpokladáme, že došlo ku chemickým reakciám a vznikli produkty ZrO_2 , B_2O_3 , SiO_2 , ktoré vo forme tribo-filmu zlepšujú tribologické vlastnosti systému.

 $ZrB_2 + 10\%$ SiC sa vyznačuje nižšou mierou opotrebenia ako systém stopy $ZrB_2 + 8\%$ Al₂O₃: Cr^{3+} , Nd³⁺ a hĺbka profilov jednotlivých stôp pri zaťaženiach 5 a 50 N je v oboch prípadoch nižšia pri systéme $ZrB_2 + 10\%$ SiC.

POĎAKOVANIE

Autori ďakujú za finančnú podporu projektom : APVV-19-0497, APVV-15-0469, VEGA 2/0118/20 a MNT-ERA.NET 2-DURACER. Uvedená publikácia vznikla s podporou Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR, prostredníctvom projektu "Výskumné centrum progresívnych materiálov a technológií pre súčasné a budúce aplikácie "PROMATECH" ITMS: 26220220186. Taktiež práca bola podporená aj projektom FNP–No. POWROTY/2016.

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] Medved' D.et al. Wear resistance of ZrB₂ based ceramic composites. Int. J. Refract. Metals Hard. Mater., 2019, 81, 214-224
- [4] Ivor M. et. al. Nanoindentation and tribology of ZrB₂ based luminescent ceramics. J. Eur. Ceram. Soc., 2020, 40, 4901-4908
- [5] Hao Ch. et. al. Tribo-oxidation and tribological behaviour of ZrB₂-20%volSiC composites coupled with WC and Al₂O₃ at high temperatures. Wear., 2021, 464-465

SYNTÉZA NANOŠTRUKTÚROVANÝCH OXIDOV SYNTÉZA MgAl₂O₄ SPINELU

KALAPOSOVÁ DOMINIKA, FEDOROČKOVÁ ALENA

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

ABSTRAKT

Ľudstvo čakajú v blízkej budúcnosti veľké výzvy ako je boj s klimatickou zmenou, efektívnejšie využívanie energií či hľadanie nových spôsobov liečby ochorení. Dôležitú úlohu pri riešení týchto problémov zohrávajú oxidy. Sú chemicky stabilné, tepelne odolné a majú obrovský aktívny povrch, vďaka čomu majú obrovský potenciál pri konverzii a skladovaní energie, katalýze, adsorpcii či v lekárskej diagnostike. Jedným z oxidov, ktorý púta pozornosť priemyselného sektora z hľadiska kombinácie niekoľkých významných vlastností je MgAl₂O₄ spinel. Práca sa zaoberá porovnaním vplyvu rôznych typov vstupných surovín a metód prípravy na tvorbu a zhutnenie MgAl₂O₄ spinelu v dvojstupňovom procese výpalu.

ÚVOD

Jednou z najrozšírenejších a najzaujímavejších skupín zlúčenín, ktoré ponúkajú najširšiu škálu vlastností, predstavujú oxidy kovov. Oxidy kovov môžu vykazovať kovové, polovodivé alebo izolačné vlastnosti v závislosti od ich elektrónovej štruktúry. Sú teda vhodné pre rôzne technologické oblasti ako je kontrola znečisťovania životného prostredia a sanácia, kde sa využívajú napríklad ako adsorbenty kontaminantov (kovov, farbív, chemikálií z vôd). Uplatnenie nachádzajú aj v mnohých ďalších oblastiach ako je katalýza, fotokatalýza, obnoviteľné zdroje energie, optika, elektronické a optoelektronické prístroje, mechanická ochrana a biomedicína. [1]

Technologicky dôležitým oxidom, ktorý púta pozornosť priemyselného sektora z hľadiska kombinácie niekoľkých významných vlastností je hlinitan horečnatý MgAl₂O₄, označovaný ako MA spinel (Magnesium Aluminate Spinel). Má kubickú štruktúru (podobnú ako diamant) a disponuje excelentnými chemickými, termickými, dielektrickými, mechanickými a optickými vlastnosťami, vďaka ktorým má široké uplatnenie vo výrobe žiaruvzdornej keramiky (kde nahrádza tradičné žiaruvzdorné materiály na báze chrómu), priehľadných skiel a šošoviek, snímačov vlhkosti, fotokatalytických materiálov a nosičov katalyzátorov, stomatologických materiálov, prísad pre lepšiu odolnosť voči erózii troskou, elektrokeramiky ako aj pórovitých materiálov pre vysokoteplotné aplikácie.[1]

Najobľúbenejšou metódou prípravy MA spinelu v komerčnej výrobe sú tuhofázové (solid state) reakcie prekurzorov obsahujúcich Mg a Al ako sú oxidy, hydroxidy a uhličitany.

MgAl₂O₄, ktorý sa tvorí na rozhraní zŕn MgO a Al₂O₃ oddeľuje reagujúce látky, čím zvyšuje difúznu cestu a spomaľuje reakciu (Obr. 1).



Obr.1: MA spinel vytvorený na hraniciach zŕn MgO a Al₂O₃

Reakcia sa priemyselne urýchľuje uskutočňovaním v dvoch stupňoch. V prvom stupni, po čiastočnej spinelizácii pri teplote 1200-1400 °C sa materiál opätovne zomelie (tvorba čerstvého reaktívneho povrchu) a následne v druhom stupni sa speká pri teplote okolo 1700 °C. Okrem teploty je tvorba fázy MA spinelu výrazne ovplyvnená vlastnosťami vstupných materiálov ako je napríklad vlhkosť, prítomnosť nečistôt (CaO, Na₂O a pod.), priemerná veľkosť častíc, distribúcia častíc, hutnosť surových výliskov, teplota kalcinácie, rýchlosť ohrevu a chladenia, výdrž pri finálnej teplote kalcinácie a pod. [1]

Pre inovatívne aplikácie ako sú opticky transparentné sklá, katalyzátory a nosiče katalyzátorov, senzory vlhkosti sa syntéza MA spinelu realizuje z roztokov ("soft solution"/"wet" metódy), ktoré umožňujú prípravu práškov s lepšími vlastnosťami v porovnaní s tuhofázovými reakciami. Príprava z roztokov má mnoho výhod ako je napríklad možnosť ovplyvniť homogenitu a čistotu produktu, veľkosť, tvar a distribúciu reagujúcich keramických častíc, teplotu a dobu kalcinácie, ktoré sú dôležité z hľadiska výroby pokročilých keramických výrobkov. Z roztokových metód sa pri príprave MgAl₂O₄ najčastejšie využíva zrážanie, metóda sól-gél, hydrotermálna metóda alebo spaľovanie roztoku. Prehľad doterajších postupov syntézy MA spinelu je uvedený v tabuľke 1.

	Prekurzory		Prímesi/	Teplota	Produkt	Lit.
	Al ³⁺	Mg^{2+}	rozpúšť adlá	[°C]		
ie	Al kovový (tyčky/ doštičky/ prášok)	MgO Prášok	AgNO ₃ , LiCl	1 150	MAS-MgO-Al ₂ O ₃	[2]
vé reakc	Al ₂ O ₃	MgO - spekaná magnézia z morskej vody	Cl ₂ , N ₂ , vzduch, acetón, ZrO ₂ , polyvinylalkohol	800-1 300	MAS, MAS-MgO	[3,4]
Tuhofázo	Al ₂ O ₃ kalcinovaný	MgO - kaustická kalcinovaná magnézia	TiO ₂ , polyvinylalkohol, izopropylalkohol	1 400-1 700	MAS, MAS-Al ₂ O ₃ -Ti- quandilit Ti ₈ Mg ₁₆ O ₃₂	[5,6]
	Bauxity	Prírodný a vysokočistý magnezit a brucit	Etanol	1 000-1 700	MAS-forsterit (Mg ₂ SiO ₄)	[7]
Sól-gél	Al(NO ₃) ₃ .9 H ₂ O	Mg(NO ₃) ₂ .6 H ₂ O	Kyselina citrónová a šťaveľová, močovina, NH4OH, dietylénglykol,. monoetyléter, propylénoxid, absolútny etanol, želatína	600-900	MAS	[8-12]
	Al[OCH(CH ₃)C ₂ H ₅] ₃	Mg(NO ₃) ₂ . 6 H ₂ O	HCl, izopropanol	800-900	MAS-MgO	[13]
	AlCl ₃	MgCl ₂	bezvodý etanol, dichlórmetán	900	MAS	[14]
e	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	NH4OH	1 300	MAS	[15]
Zrážani	Al šrot	Mg šrot	NH4OH, HNO3	650	MAS-MgO	[16]

Tah	1.	Prehľad	doteraiších	nostunov	nrínravy	MAS
Luv.	1.	1 remuu	uoierujsich	posiupov	pripravy.	MAD

Cieľom tejto práce je porovnanie vplyvu rôznych typov vstupných surovín a metód prípravy na tvorbu a zhutnenie MA spinelu v dvojstupňovom procese výpalu.

PODMIENKY EXPERIMENTU

V rámci pilotných experimentov bola pre syntézu MAS oboma postupmi ("mokrou" aj "suchou" cestou) pripravená sada 7 vzoriek z rôznych typov prekurzorov (Tab. 2) v ekvivalentných množstvách, zodpovedajúcich mólovému pomeru hliníka a horčíka v MgAl₂O₄ (n_{Mg} : n_{Al} = 1:2).

Príprava MAS "mokrou" cestou bola realizovaná zrážaním a sól -gél metódou z nasýtených vodných roztokov. Zrážanie zmesného roztoku dusičnanu hlinitého a dusičnanu horečnatého účinkom hydroxidu amónneho prebiehalo v zásaditej oblasti (pH=12). Koprecipitát Al(OH)₃ a Mg(OH)₂ bol následne dekantovaný, prefiltrovaný, vysušený a zlisovaný. V prípade sól-gél metódy sa gelácia zmesného roztoku Mg(CH₃COO)₂ a Al(NO₃)₃ realizovala úpravou pH (pH=4) účinkom roztoku (NH₄)₂CO₃. Vzniknutý gél bol následne vysušený, pomletý a zlisovaný.

METALURGIA JUNIOR 2021, 10.6.2021, Košice

Príprava MA spinelu "solid-state" reakciou pozostávala z homogenizácie zmesi tuhých východiskových látok vo vibračnom mlyne (doba mletia 15 minút, frekvencia 12 s⁻¹). Ako prekurzory boli použité komerčné produkty (Al(OH)₃ (65-68 %, Lachema), Al₂O₃ (98,5 %, Lachema), MgO (98 %, Mikrochem), Mg(OH)₂ (Duslo)) ako aj produkty syntetizované na materskom pracovisku buď z čistých látok (γ - Al₂O₃) alebo z odpadov (MgCO₃.3H₂O a Mg₅(OH)₂(CO₃)₄.5H₂O pripravené z magnezitového kalu). Homogénna prášková zmes bola následne lisovaná do tablety.

Metóda prípravy MAS		Vzorka	Použité prekurzory		Aditíva	Teplota
			Mg	Al	na úpravu pH	výpalu
Z roztokov	zrážanie	DK_1	$Mg(NO_3)_{2(aq)}$	Al(NO ₃) _{3(aq)}	NH ₄ OH _(aq)	1200 °C
"wet" metóda (aq –	sól-gél	DK_2	Mg(CH ₃ COO) _{2(aq)}	Al(NO ₃) _{3(aq)}	(NH ₄) ₂ CO _{3(aq)}	1200 °C
s)						
Tuhofázová		DK_3	MgO _(s)	$Al_2O_{3(s)}$		1200 °C
reakcia		DK_4	MgO _(s)	γ- Al ₂ O _{3 (s)}		1200 °C
"solid-state" (s-s)		DK_5	$Mg(OH)_{2(s)}$	$Al(OH)_{3(s)}$		1200 °C
		DK_6	$MgCO_3.3H_2O_{(s)}$	$Al(OH)_{3(s)}$		1200 °C
		DK_7	Mg5(OH)2(CO3)4.5H2O(s)	Al(OH) _{3(s)}		1200 °C

Tab. 2: Príprava sady vzoriek z rôznych typov prekurzorov

Pripravené tablety boli žíhané v termickom analyzátore (NETZCH STA 449F3 Jupiter) v dvoch stupňoch, a to v intervale 20-400 °C s rýchlosťou ohrevu 2 °C min⁻¹ a v intervale 400-1 200 °C s rýchlosťou ohrevu 10 °C min⁻¹. Zo záznamov termogravimetrickej analýzy (TGA) boli vyhodnotené skupenské a fázové premeny, ku ktorým dochádzalo v procese žíhania. Po výpale boli vzorky podrobené analýze rozmerových zmien, pevnostnej skúške a RTG analýze (Rigaku MiniFlex 600, Cu-K_{α} s Ni filtrom, pri 40 kV a 15 mA).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Identifikácia teplôt, pri ktorých dochádza v jednotlivých vzorkách k skupenským a fázovým zmenám, bola určená derivačnou termogravimetriou (DTG). DTG krivky jednotlivých vzoriek sú uvedené na obrázku 2.



Obr. 2 DTG krivky pripravených vzoriek

Z obrázka je vidieť, že priebeh závislosti DTG = f(T) ako aj počiatočné teploty fázových premien sú v prípade použitia typovo rovnakých prekurzorov tuhofázovou reakciou veľmi podobné. Najväčšiu podobnosť vykazujú vzorky DK_5, DK_6 a DK_7 (krivky 3,4,5), pripravené kombináciou Al(OH)₃ s horečnatými zlúčeninami vo forme Mg(OH)₂ (brucitu), MgCO₃.3H₂O (nesquehonitu) a Mg₅(OH)₂(CO₃)₄.5H₂O (hydromagnezitu) ako aj vzorky DK_3 a DK_4 (krivky 1,2) s prekurzormi MgO a Al₂O₃ s rozdielnou reaktivitou. Najodlišnejšia sa javí vzorka DK_1 (krivka 6) s vysokým úbytkom fyzikálne viazanej vody s počiatkom pri 80 °C, ktorá bola pripravená metódou zrážania. Počiatočné teploty jednotlivých skupenských a fázových zmien a im prislúchajúce percentuálne úbytky hmotnosti v procese žíhania sú uvedené v Tab.3. Pre porovnanie sú v tabuľke uvedené aj teoretické úbytky hmotnosti vypočítané na základe transformácie uvedených prekurzorov na MgAl₂O₄ (Tab.3: Reaktanty \rightarrow Produkt). Uvedené hodnoty poukazujú v prípade vzoriek DK_2, DK_5-DK_7 na veľmi dobrú zhodu medzi experimentálnymi a teoretickými hodnotami. Výrazné rozdiely sú spôsobené použitím hydratovanej formy MgO (DK_4) alebo vysokým obsahom vody vo východiskových vzorkách (DK_1,4).

a		Počiatočné teploty skupenských a fázových zmien				ých zmien	Úb	ytok
ork	Reaktanty \rightarrow Produkt	80°C	259°C	402°C	463°C	540°C	hmotn	osti (%)
V_{Z}	,						Wexp.	Wteor.
DK_3	$MgO + Al_2O_3$		$Mg(OH)_2$				9,6	0
	$\rightarrow MgAl_2O_4$		→MgO				-	
			9,6 %					
DK_4	$MgO + \gamma - Al_2O_3$	$-H_2O$	$Mg(OH)_2$				20,6	0
	$\rightarrow MgAl_2O_4$	11%	$\rightarrow MgO$					
DK C			9,6 %		M 60		24.4	22.6
DK_3	$Mg(OH)_2 + Al(OH)_3$		$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3 \rightarrow$	$MgCO_3$	γ-	34,4	33,0
	$\rightarrow mgAl_2O_4$		$\rightarrow MgO$	γ -AlO(OII)	→ <i>Mg</i> 0 33%	AlO(OH)		
DK (21,770	<i>),2 70</i>	3,5 70	$\rightarrow \gamma - Al_2O_3$	1- 0	
DK_6	$MgCO_3.3H_2O + Al(OH)_3$	$-H_2O$	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3 \rightarrow$	$MgCO_3$	γ-	47,9	51,6
	$\rightarrow MgAl_2O_4$	0,2 %	$\rightarrow MgO$	γ -AlO(OH)	$\rightarrow MgO$	AlO(OH)		
			22,3 70	4,070	14,0 70	$\rightarrow \gamma$ -Al ₂ O ₃		
DK_7	$Mg_5(OH)_2(CO_3)_4.5H_2O + Al(OH)_3$	$-H_2O$	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3 \rightarrow$	$MgCO_3$	γ-	44,6	43,5
	$\rightarrow MgAl_2O_4$	4 %	$\rightarrow MgO$	γ -AlO(OH)	$\rightarrow MgO$	AlO(OH)		
			22,1 %0	4,4 %	14,1%	$\rightarrow \gamma - A l_2 O_3$		
DV 1	$M_{\alpha}(NO) + Al(NO) + NHOH$	ЩО	$M_{\alpha}(OH)$	Al(OH)			50.2	226
DK_1	$ Mg(NO_3)_2 + Al(NO_3)_3 + NH_4OH $ $ Mg(OH)_2 + Al(OH)_2 $	$-H_2O$	$\rightarrow MaO$	$Al(OH)_3$		γ-	50,2	33,0
	$\rightarrow Mg(OH)_2 + Al(OH)_3$ $\rightarrow MgAl_2O_4$	23,3 70	Jingo	γ -AlO(OH)		AlO(OH)		
	111911/204			/ 110(011)		$\rightarrow \gamma - Al_2O_3$		
				26,	7 %			
DK_2	$Mg(CH_3COO)_2 + Al(NO_3)_3$	$-H_2O$		$Al(OH)_3$	MgCO ₃		81.4	80.8
	$+(NH_4)_2CO_3$	-NH4NO3		$\rightarrow \gamma$ -	$\rightarrow MgO$. ,	- , -
	$\rightarrow MgCO_3 + Al_5(CO_3)(OH)_{13} . 5H_2O$	38,7%		AlO(OH)				
	$+NH_4NO_3$				42,7%*			
	$\rightarrow MgAl_2O_4$							
							1	

Tab.3 Počiatočné teploty skupenských a fázových zmien s prislúchajúcimi úbytkami hmotnosti

* údaj z TG/DTA,

Vyžíhané tabletky boli podrobené analýze rozmerových zmien, pevnostnej skúške (s výnimkou vzorky DK_2 pripravenej metódou sól-gél, ktorá sa pri žíhaní z dôvodu vysokého úbytku hmotnosti rozpadla) a RTG analýze. Rozmerová zmena (zmrštenie) bola vypočítaná z pomeru priemeru zlisovanej tabletky po vyžíhaní k priemeru zlisovanej tabletky pred vyžíhaním a výsledky sú pre jednotlivé vzorky uvedené v Tab.4. Hodnota pevnosti v priečnom ťahu (údaj v Tab.4) bola stanovená pri teplote okolia pôsobením vertikálnej tlakovej sily na stenu tabletky, pričom v jej strede vznikali ťahové napätia pôsobiace kolmo na túto silu smerom von z tabletky. Po pevnostnej skúške boli vzorky rozomleté a postúpené na RTG analýzu, ktorej kvalitatívne a kvantitatívne výsledky sú znázornené na Obr.3. Zo zastúpenia jednotlivých fáz v syntetizovaných vzorkách je vidieť, že čistú fázu MA spinelu je pri 1200 °C možné pripraviť iba "mokrými" postupmi z roztoku. V prípade tuhofázových reakcií obsah fázy MA spinelu klesá s rastúcim

úbytkom hmotnosti a/alebo s rastúcim zmrštením (Tab. 4). Výnimkou je vzorka DK_4, kde vyšší obsah MA spinelu je dôsledkom použitia reaktívnej formy Al-prekurzora (γ-Al₂O₃). Fyzikálno-chemické charakteristiky pripravených vzoriek sú sumárne zhrnuté v Tab.4.



Obr.3 Fázové zloženie vzoriek po kalcinácii

Vzorky (DK 1,2), a sól-gél) pripravené Z roztoku (zrážaním vykazujú v porovnaní so vzorkami pripravenými tuhofázovými reakciami (DK 3-7) vyššie úbytky hmotnosti, s čím priamo súvisí aj vyššia hodnota zmrštenia. Avšak priamy súvis medzi zmrštením a pevnosťou pripravených vzoriek nie je pozorovaný, keď že najvyššiu pevnosť (1480,17 kPa) vykazuje vzorka DK 4 s relatívne vysokým stupňom zmrštenia (10,33%), pripravená tuhofázovou reakciou medzi oxidom horečnatým a oxidom hlinitým. Z hodnôt v tabuľke je vidieť, že na pevnosť má vplyv nielen chemické zloženie použitých prekurzorov ale najmä mikroštruktúra (typy, podiely a vzájomné usporiadanie jednotlivých fáz v štruktúre). Je preto pravdepodobné, že najvyššia pevnosť vzoriek DK 3 a DK 4 súvisí s vysokým obsahom fázy MA spinelu.

		•		
	Úbytok hmotnosti	Rozmerová zmena (zmrštenie)	Pevnosť	Obsah MA spinelu
	[%]	[%]	[kPa]	[%]
DK_1	50,2	25,71	593,19	100
DK_2	81,4	_*	-	100
DK_3	9,6	0,15	884,74	71,5
DK_4	20,6	10,33	1 480,17	88,9
DK_5	34,4	4,67	626,14	58,8
DK_6	47,9	7,27	235,03	33,7
DK_7	44,6	6,27	300,83	64,1

Tab.4 Fyzikálno-chemické charakteristiky pripravených vzoriek

*nekompaktná forma

ZÁVER

Pilotné experimenty preukázali, že MA spinel je možné syntetizovať tuhofázovými aj roztokovými metódami, pričom výsledné produkty disponujú rôznymi vlastnosťami v závislosti od použitej metódy syntézy a použitých prekurzorov. Ďalšia časť práce bude venovaná využitiu vhodných sekundárnych surovín a overovaniu postupov, ktoré zabezpečia požadované vlastnosti MA spinelu pre cielené aplikácie.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla s podporou Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva Slovenskej republiky a Slovenskej akadémie vied (projekt VEGA 1/0176/19) ako aj s podporou Agentúry pre vedu a výskum (projekt APVV-17-0483).

LITERATÚRA

- [1] Saénz-Trevizo A. et al. Functional nanostructured oxides: synthesis, properties and applications. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1.00002-6
- [2] Xialong H. et al. Molten salt synthesis and formation mechanism of magnesium aluminate spinel using different shape Al₂O₃ as the templets. Ceramics International, 2019, Vol.45, Issue 11, p. 14397-14403
- [3] Orosco P. et al. Synthesis of magnesium aluminate spinel by periclase and alumina chlorination. Materials Research Bulletin, 2014, Vol. 59, p. 337-340
- [4] Mohapatra D. Preparation of MgO-MgAl₂O₄ composite for refractory application. Journal of Materials Processing Technology, 2007, Vol.189, Issues 1-3, p. 279-283
- [5] Sinhamahapatra S. et al. Enhancement of reaction-sintering of alumina-excess magnesium aluminate spinelin presence of titania. Ceramics International, 2018, Vol.44, Issue 9, p.10773-10780
- [6] Ghosh A. et al. Effect of spinel content on the properties of magnesia-spinel composite refractory. Refractories Division, Central Glass & Ceramic Research Institute, Kolkata, India, 2004
- [7] Flavia N. et al. Synthesis of Magnesium Aluminate Spinels from Bauxites and Magnesias. Journal of The American Ceramic Society, Alabama 2004
- [8] Mostafa Y. et al. A novel synthetic route for magnesium aluminate (MgAl₂O₄) nanoparticles using solgel auto combustion method and their photocatalytic properties.Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014, Vol.131, p.329-334
- [9] Sanjabi S. et al. Synthesis and characterization of nanocrystalline MgAl₂O₄ spinel via modified sol-gel method. Journal of Alloys and Compounds, 2015, Vol.645, p.535-540
- [10] Narges H. et al. Low-temperature synthesis of mesoporous nanocrystalline magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel with high surface area using a novel modified sol-gel method. Advanced Powder Technology, 2017, Vol.28, Issue 4, p.1249-1257
- [11] Saberi A. et al. Chemical synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate spinel via nitrate-citrate combustion route. Journal of Alloys and Compounds, 2008, Vol.462, Issues 1-2, p.142-146
- [12] Figuredo G.P. et al. Synthesis of MgAl₂O₄ by Gelatin Method: Effect of Temperature and Time of Calcination in Crystalline Structure. 2017
- [13] Zarazúa-Villalobos L. et al. Synthesis of magnesium aluminate spinel nanopowder by sol-gel and low-temperature processing. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2018, Vol. 85, p.110-120
- [14] Li H. et al. Synthesis and characterisation of MgAl₂O₄ spinel nanopowders via nonhydrolytic sol-gel route. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2017
- [15] Khalil N.M. et al. Sintering, mechanical and refractory properties of MA spinel prepared viac coprecipitation and sol-gel techniques. Journal of Alloys and Compounds. 2010, Vol. 496, Issue 1-2, p.600-607
- [16] Emad M.M. et al. Synthesis of nanocrystalline MgO/MgAl₂O₄ spinel powders from industrial wastes. Journal of Alloys and compounds, 2017, Vol. 691, p.822-833

HYDROMETALURGICKÉ SPRACOVANIE ÚLETOV Z PYROMETALURGICKEJ RAFINÁCIE MEDI

KLEIN DUŠAN, ORÁČ DUŠAN

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

ABSTRAKT

Cieľom príspevku je navrhnúť a popísať proces spracovania úletov z pyrometalurgickej rafinácie medi hydrometalurgickým spôsobom. Tieto úlety obsahujú približne 28 % zinku, ale tiež 10 % olova a 7 % medi, čo ich robí zaujímavou druhotnou surovinou. Ďalším dôvodom spracovania tohto odpadu je, že je klasifikovaný ako nebezpečný. Lúhovaním úletov v kyseline sírovej je možné kovy previesť do roztoku. Rafináciou roztoku je možné odstrániť z neho nežiadúce kovy. Zrážaním zinku z roztoku a následnou kalcináciou zrazenín je možné získať predajný produkt – oxid zinočnatý.

ÚVOD

V hutníctve vzniká množstvo odpadov, ktoré sú svojím zložením, ale aj vyprodukovaným množstvom vhodné na hydrometalurgické spracovanie. Medzi takéto odpady môžeme zaradiť aj úlety z pyrometalurgickej rafinácie medi. Tieto úlety vznikajú aj na Slovensku a sú zaujímavé pre vysoký obsah zinku (28 %), a tiež medi (7,5 %) a olova (10 %). Ďalším dôvodom spracovania týchto úletov je ich klasifikácia ako nebezpečný odpad v Katalógu odpadov pod číslom 10 06 03 tzv. prach z dymových plynov. Vedecký výskum sa spracovaním tohto odpadu nezaoberal, avšak z odpadov podobných chemickým zložením sa rôzni autori pokúšali získať obsahujúce kovy [1].

Autori L. Wei-feng a kol. spracovávali úlety zo šachtovej pece na výrobu medi. Ako lúhovacie činidlá požili kyselinu sírová a chlorovodíkovú. Z experimentov vyplynulo, že vhodná koncentrácia oboch kyselín je 1M. Ako oxidačné činidlo použili peroxid vodíka. Lúhovanie prebiehalo 90 minút pri teplote 80 °C a pri týchto podmienkach sa podarilo získať 95,27 % Cu a 46,65 % železa [2].

R. C. Gabler a kol. overili možnosť získania ZnO z úletov z konvertora pri výrobe sekundárnej medi. Pozhodli sa pre zásadité lúhovanie a ako lúhovacie činidlo použili roztok $(NH_4)_2CO_3 - NH_4OH$ za účelom vylúhovania ZnO a kovového zinku. Nečistoty v roztoku ako Cu, Pb a Sn sa odstránili cementáciou zinkovým prachom. Znížením hodnoty pH v roztoku na 7 sa zinok vyzráža vo forme soli Zn(NH_3)_2CO_3•ZnO. Tento produkt sa podrobil praženiu po dobu 30 minút pri teplote 400 °C a získal sa finálny produkt ZnO s čistotou 99 % [3].

B. Lucheva a kol. overili možnosť spracovania úletov z konvertora pri pyrometalurgickej výrobe medi s cieľom získať olovo a bizmut kombináciou hydrometalurgie a pyrometalurgie. V prvom kroku použili hydrometalurgické spracovanie pomocou hydroxidu sodného za účelom odstránenia olova, medi a kadmia prítomných vo forme síranov. Druhým krokom bolo pyrometalurgické spracovanie tuhého zvyšku, ktorého s cieľom získať olovo a bizmut v kovovej fáze. Spracovanie prebiehalo pri teplote 900 °C za prítomnosti uhlíka. Výsledkom je kovová fáza s obsahom 80 % Pb a 65 % Bi [4].

Autori L. Qiang a kol. vyvinuli proces spracovania úletov z výroby sekundárnej medi. Prvým krokom bolo lúhovanie v roztoku NaOH. Druhým krokom bola dvojstupňová elektrolýza roztoku po lúhovaní s cieľom získať olovo. V prvom stupni použili nízku prúdovú hustotu, $100 - 250 \text{ Am}^{-2}$, kde sa podarilo získať olovo o čistote 97,2 %.V druhom stupni použili prúdovú hustotu 1500 – 1200 A m⁻² a pulzujúci jednosmerný prúd za účelom získania ultrajemného zinkového prášku [5].

Vďaka podobnosti týchto odpadov je možné podobné postupy aplikovať aj pri spracovávaní úletov z hydrometalurgickej rafinácie medi.

NÁVRH EXPERIMENTOV

Na experimenty sa použili úlety z pyrometalurgickej rafinácie medi. Tie obsahovali kovy ako zinok, olovo, meď, železo a cín. Obsah kovov v úletoch je uvedený v Tab. 1.

Kov	Zn	Pb	Cu	Fe	Sn
Obsah [%]	28,35	10,28	7,51	0,67	1,5

Tab. 1	Obsah	kovov	v úl	letocl	'n
--------	-------	-------	------	--------	----

Prvým krokom je lúhovanie kde zistené fázy reagujú s kyselinou sírovou podľa nasledovných reakcii: 7rO + USO = 7rSO + UO

$\Sigma nO + H_2 SO_4 = \Sigma nSO_4 + H_2 O$	(1)
$SnO_2 + 2 H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2 H_2O$	(2)
$SnCl_4 + 2 H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 4 HCl$	(3)
$PbCl_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2 HCl$	(4)

Z hodnôt uvedených v Tab. 2 vyplýva, že pri teplote 20 °C budú pravdepodobne prebiehať a prítomne kovy prejdú do roztoku. Pri olove možno očakávať vznik nerozpustnej zrazeniny PbSO₄.

			_		
$\Delta \mathbf{G^{o}} [\mathbf{kJ}]$					
(1)	(2)	(3)	(4)		
-111.859	-50.257	-182.743	-64.257		

Tab. 2 Hodnoty ΔG° pre reakcie (1) až (4) pri teplote 20 °C

Nakoľko je proces lúhovania neselektívny, druhým krokom je cementácia práškovým zinkom. Pred samotnou cementáciou je potrebná úprava pH na hodnotu 4 aby nedochádzalo k rozpúšťaniu cementátora. Už v tomto kroku sa z roztoku odstráni časť kovov ako cín, železo a meď čo potvrdzujú frakčné diagramy na Obr. 1.



Obr. 1 Frakčné diagramy: a) [Cu]=110mM; b) [Fe]=12mM; c) [Fe]=12mM v systéme [H₂SO₄]=1M

Po prefiltrovaní roztoku od vzniknutých zrazenín je možné pristúpiť k cementácii práškovým zinkom. Predpokladaná cementácia prebieha podľa nasledovných reakcií:

$CuSO_4(aq) + Zn(s) = Cu(s) + ZnSO_4(aq)$	(5)
$FeSO_4(aq) + Zn(s) = Fe(s) + ZnSO_4(aq)$	(6)

Takto spracovaný roztok je vhodný na zrážanie zinku pomocou (NH₄)₂CO₃, resp. Na₂CO₃. Zrážanie z roztoku by malo prebiehať podľa reakcíí:

 $\begin{aligned} &ZnSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = ZnCO_3 + (NH_4)_2SO_4 & (8) \\ &5 ZnSO_4 + 5 (NH_4)_2CO_3 + 3 H_2O = Zn_5(OH)_6(CO_3)_2 + 5(NH_4)_2SO_4 + 3 CO_2 (9) \\ &ZnSO_4 + Na_2CO_3 + H_2O = Zn(OH)_2 + CO_2 + Na_2SO_4 & (10) \\ &5 ZnSO_4 + 5 Na_2CO_3 + 3 H_2O = Zn_5(OH)_6(CO_3)_2 + 5 Na_2SO_4 + 3 CO_2 & (11) \end{aligned}$

Podľa hodnôt ΔG° pri teplote 20 °C pre reakcie (8) až (11), uvedených v Tab. 3 možno predpokladať, že s väčšou pravdepodobnosťou budú prebiehať reakcie (9) a (11).

100. S Thomber ΔO pre reakce (6) as (11) pri replote 20° C						
$\Delta \mathbf{G}^{\mathbf{o}} \left[\mathbf{k} \mathbf{J} \right]$						
(8)	(9)	(10)	(11)			
-77.732	-365.301	-63.351	-458.227			

Tab. 3 Hodnoty ΔG° *pre reakcie (8) až (11) pri teplote 20* °*C*

S cieľom získania oxidu zinočnatého sa vzniknuté zrazeniny podrobia kalcinácii pri teplote 900 °C kedy by malo dôjsť k rozkladu zrazeniny podľa reakcie:

 $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2 = 5 ZnO + 2CO_2(g) + 3 H_2O(g)$ (12)

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Lúhovaním úletov v 1 M kyseline sírovej pri teplote 20 °C s pomerom K:P = 10 sa do roztoku dostalo viac ako 95 % zinku. Výťažnosť takmer 100 % mali aj ostatné kovy prítomne v úletoch, okrem olova, ktoré tvorí nerozpustnú zrazeninu PbSO₄. Koncentrácie kovov prítomných v roztoku sú uvedené v Tab. 4.

			-	
Kov	Zn	Cu	Fe	Sn
koncentrácia [mg l ⁻¹]	74 400	18 520	426	160

Tab. 4 Koncentrácia kovov v roztoku po lúhovaní

Roztok po lúhovaní sa ohrial na teplotu 80 °C a pomocou 1 M roztoku NaOH sa upravilo pH z pôvodných 0,5 na 4. V roztoku vnikla zrazenina (Obr. 2), ktorá obsahovala meď, zinok, železo a cín (Obr. 3).



Obr. 2 Zrazenina po úprave pH



Obr. 3 EDX analýza zrazeniny po úprave pH

Týmto krokom sa z roztoku odstránilo železo a cín, a znížila sa koncentrácia medi na 2500 mg l⁻¹.

Po prefiltrovaní roztoku od zrazeniny sa pristúpilo k samotnej cementácii práškovým zinkom. Cementácia prebiehala, rovnako ako úprava pH, pri teplote 80 °C. Práškový zinok bol použitý z dôvodu neznečistenia roztoku ďalším kovov. Vzniknutá cementačná zráž (Obr. 4) obsahovala zinok a meď (Obr. 5).



Obr. 4 Cementačná zráž



Obr. 5 EDX analýza cementačnej zráže

Výsledkom tejto úpravy bol čistý roztok vhodný na zrážanie zinku pomocou (NH₄)₂CO₃, resp. Na₂CO₃. Koncentrácia kovov v roztoku pred zrážaním je uvedený v Tab. 5.

Tab. 5 Koncentrácia ko	ovov pred z	rážaním
-------------------------------	-------------	---------

Kov	Zn	Cu	Fe	Sn	
koncentrácia [mg l ⁻¹]	68 600	<1	<1	<1	

Zrážanie prebiehalo pri teplote 20 °C pri oboch zrážacích činidlách. Zrážaním pomocou (NH₄)₂CO₃ sa z roztoku do zrazeniny získalo 75 % zinku. Vzniknutá zrazenina sa podrobila XRD analýze, kde sa zistilo, že je tvorená fázou $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$. Pri zrážaní Na_2CO_3 sa dosiahla výťažnosť zinku do zrazeniny 69 % a zrazenina bola tvorená fázami $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ a $Na_2Zn_3(CO_3)_4(H_2O)_3$.

Obe vzniknuté zrazeniny sa podrobili kalcinácii pri teplote 900 °C. Po kalcinácii sa vykonala XRD analýza (Obr. 6 a Obr. 7) a zistilo sa fázové zloženie oboch zrazenín (Tab. 6 a Tab. 7). V oboch prípadoch sa podarilo získať ZnO.



Obr. 6 XRD analýza zrazeniny s (NH₄)₂CO₃ po kalcinácii

Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
01-079-0207	Zinc Oxide	ZnO
00-005-0664	Zinc Oxide	ZnO



Obr. 7 XRD analýza zrazeniny s Na₂CO₃ po kalcinácii

Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
01-079-0208	Zinc Oxide	ZnO
03-065-3411	Zinc Oxide	ZnO

ZÁVER

Úlety vznikajúce pri výrobe medi sú v dôsledku svojich vlastností klasifikované ako nebezpečné. Zároveň však sú významným zdrojom druhotných surovín a to ich robí zaujímavým objektom vedeckého výskumu. Pri snahe spracovať úlety a získať z nich úžitkové kovy ako je meď, zinok alebo olovo sa ako perspektívny javí hydrometalurgický spôsob spracovania. Tu sa naskytujú dve možnosti : kyslé alebo zásadité lúhovanie. Oba spôsoby sú však neselektívne a je potrebná rafinácia roztoku. Po odstránení nežiadúcich prvkov je možné získavať z roztoku požadovaný kov vysokej čistoty.

Lúhovaním úletov z pyrometalurgickej rafinácie v roztoku kyseliny sírovej je možné do roztoku previesť kovy prítomne v úletoch – zinok, meď, železo a cín. Úpravou pH roztoku a cementáciou je možné nežiadúce kovy (meď, železo, cín) z roztoku odstrániť. Z rafinovaného roztoku je možné zrážať zinok. Kalcináciou vzniknutej zrazeniny sa získa zinok vo forme ZnO – predajného produktu. Vedľajšími produktami tohto procesu sú PbSO₄ získane pri lúhovaní úletov, meď, železo a cín získane v procese úpravy roztoku. Tie by bolo tiež možné ďalšou úpravou transformovať na predajné produkty.

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

- Vyhláška č. 365/2015 Zb. Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky z 13. novembra 2015, ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov
- [2] Wei-feng L. et al. Oxidation leaching of copper smelting dust by controlling potential. Transactions Nonferrous Metals Society of China, 2018, Vol. 28, p. 1854–1861
- [3] Gabler R. C. et al. Metal Recovery From Secondary Copper Converter Dust by Ammoniacal Carbonate Leaching. Bureau of Mines report of investigations, 1988, 9199, p. 622
- [4] Lucheva B. et al. Hydro pyrometallurgical treatment of copper converter flue dust. Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 2017, Vol. 52, p. 320–325
- [5] Qiang L. et al. Sequential stepwise recovery of selected metals from flue dusts of secondary copper smelting. Journal of Cleaner Production, Vol. 84, 2014, p. 663–670

Al₂O₃/GRAFÉNOVÉ KOMPOZITNÉ MIKROVLÁKNA PRIPRAVENÉ POMOCOU TECHNOLÓGIE ELEKTROSTATICKÉHO ZVLÁKŇOVANIA

KORIBANICH IHOR *,**, DUSZA JÁN * *Ústav materiálového výskumu, SAV, Košice **Ústav materiálov a inžinierstva kvality, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

Cieľom príspevku bola príprava a charakterizácia kompozitných mikrovlákien na báze oxidu hlinitého (Al_2O_3) s tenkou vrstvičkou grafénu pomocou metódy elektrostatického zvlákňovania (Electrospinning - ES). Táto metóda prípravy vlákien je veľmi rýchla, efektívna a vhodná pre prípravu vzoriek v priemyselnom meradle. Tvorba vlákien sa uskutočňuje v nasledujúcich krokoch: príprava roztoku na zvlákňovania, tvorba vlákien pomocou ES, kalcinácia prekurzorových vlákien v peci pri 1200 °C s rýchlosťou 10 °C/min na vzduchu a následné nanesenie tenkej vrstvičky uhlíka vo forme grafénu na povrch vlákien pomocou metódy CVD (Chemical Vapor Deposition). Detailná charakterizácia vzniknutých kompozitných mikrovlákien bola vykonaná pomocou XRD analýzy (X-ray diffraction), Ramanovej spektroskopie, rastrovacej a transmisnej elektrónovej mikroskopie (SEM a TEM) a BET analýzy. Prekurzorové vlákna PAN/AI (NO₃)₃ mali amorfný charakter. Po kalcinácii prekurzorových vlákien došlo k tvorbe stabilných polykryštalických vlákenných štruktúr α -Al₂O₃, na ktoré bol nanesený grafén o hrúbke 4 až 6 grafitických vrstiev. Výsledné kompozitné mikrovlákna Al₂O₃/Grafén (Al₂O₃/G) sú vhodné na aplikáciu ako plnivá kompozitných materiálov s keramickou matricou.

ÚVOD

Oxid hlinitý (Al₂O₃) je jedným z najčastejšie používaných a ekonomicky efektívnych materiálov v strojárskej keramike a využíva sa ako konštrukčný materiál pre vysokoteplotné aplikácie, ako sú tepelné motory a v leteckom priemysle [1,2]. V polykryštalickej forme sa používa Al₂O₃ v automobilovom priemysle (zapaľovacie sviečky do automobilov), v inžinierskej konštrukčnej keramike. Vďaka možnosti použitia pri vysokých teplotách Al₂O₃ sa aplikuje ako žiaruvzdorný materiál. V monokryštalickej forme sa využíva na výrobu syntetických drahokamov kvôli dobrým optickým vlastnostiam [3]. Al₂O₃ má vysokú tvrdosť (cca do 22 GPa), chemickú odolnosť voči kyselinám a zasadám. Nevýhodou je, že má nízku elektrickú vodivosť a vysokú krehkosť [3,4]. V súčasnosti rastie záujem o aplikácie 1D nanomateriálov. Nano/mikro vlákna Al₂O₃ boli pripravené pomocou viacerých rôznych techník ako sú: depozícia para-kvapalina-tuhá látka [5], metóda sol-gel [6] a iné. Jedným zo spôsobov, ako vyrobiť vlákna s priemerom v rozsahu nanometrov až mikrometrov, je príprava pomocou metódy elektrostatického zvlákňovania z voľnej hladiny polymérneho roztoku. Takto získané nanovlákna sa aplikujú v rôznych priemyselných odvetviach, napríklad ako elektronické a optické nanozariadenia, materiál pre výrobu a uskladnenie energie, na výrobu ochranných odevov, pre environmentálne, fyzikálne, chemické a biologické aplikácie [7]. Veľmi významnou aplikáciou je použitie vlákien ako plnív kompozitných materiálov na zlepšenie mechanických či funkčných vlastností keramickej matrice. Na zlepšenie lomovej húževnatosti a nízkej elektrickej vodivosti keramických matríc sa často pridáva uhlík vo forme nanotrubiček [8], nanovlákien [9] alebo vo forme grafénu [10]. Nedávno bola použitá jednokroková metóda in situ prípravy grafénových vrstiev pomocou CVD bez použitia katalyzátora na komerčne zakúpených práškoch Al₂O₃. Použitie vhodného percenta takých práškov s Al₂O₃ matricou viedlo významnému zlepšeniu elektrických vlastností finálneho materiálu. Týmto spôsobom bola vytvorená elektricky vodivá sieť Al₂O₃/G práškov v Al₂O₃ matrici zavedením malého množstvo grafénu na ich povrchu (menej ako 1 hm. %) [11].

V tomto príspevku boli kombináciou bezihlového elektrostatického zvlákňovania, kalcináciou a CVD metódou prípravené jemné kompozitné Al₂O₃/G mikrovlákna z PAN/Al(NO₃)₃ prekurzorov. Tieto materiály sú vhodné na aplikáciu ako plnivá kompozitných materiálov s keramickou matricou.

EXPERIMENTÁLNY MATERIÁL A CHARAKTERIZAČNÉ METÓDY

Príprava výsledných kompozitných mikrovlákien Al₂O₃/G prebiehala vo viacerých krokoch:

Bol pripravený zvlákňovací roztok na bezihlové elektrostatické zvlákňovanie rozpustením polyakrylonitrilu (PAN, Aldrich, Mw=150 kDa) a Al(NO₃)₃x9H₂O (Sigma Aldrich) v N,N-dimetylformamide (DMF, Acros Organic, 99,8%) v pomere PAN/Al(NO₃)₃×9H₂O/DMF 3/3/30. Zmes sa miešala magnetickým miešadlom pri teplote 80 °C do úplnej homogenizácie. Pripravené roztoky boli elektrostaticky zvlákňované pomocou zariadenia Nanospider NS Lab 200 od spoločnosti ELMARCO. Vzdialenosť elektród bola 130 mm pri zvlákňovacom napätí 65 kV. Vlákna oxidu hlinitého sa pripravili z prekurzorových vlákien bežnou kalcináciou na vzduchu v peci s ohrevom do 1200 °C s rýchlosťou ohrevu 10 °C/min bez výdrže. Nanášanie tenkej vrstvičky uhlíka na mikrovlákna Al₂O₃ bolo pomocou CVD metódy, pri teplote 900°C s použitím atmosféry argónu (Ar) a metánu (CH₄) v pomere 1:1. Výsledné Al₂O₃/G vlákna boli chladené v prúde Ar atmosféry, aby sa zabránilo rýchlej oxidácii.

Fázové zloženie vlákien bolo analyzované röntgenovou difrakčnou analýzou (XRD, Philips PowerPro, žiarenie CuK α). Na dokázanie prítomnosti grafénu na vláknach, bolo uskutočnené meranie pomocou Ramanovej spektroskopie. Pre túto analýzu bol použitý Ramanovský mikroskop (XploRA by HORIBA Jobin Yvon) a laser s vlnovou dĺžkou λ =532 nm. Na zviditeľnenie mikroštruktúry materiálov bol použitý rastrovacím elektrónovým mikroskopom (scanning electron microscope, SEM/FIB ZEISS AURIGA Compact). Na charakterizáciu subštruktúry sa použil transmisný elektrónový mikroskop (transmission electron microscope TEM, JEOL 2100F). Bol zmeraný špecifický povrch (S_{BET}), pre výpočet bola využitá Bruanuer-Emmet-Teller (BET) metóda. Vzorky sa merali prístrojom spoločnosti Quantachrome Instruments, USA. Na Obr. 1 je znázornená schéma prípravy finálnych kompozitných Al₂O₃/G vlákien.



Obr. 1 Schéma prípravy finálnych kompozitných vlákien

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Fázové zloženie prekurzorových a kalcinovaných vlákien bolo hodnotené XRD analýzou. XRD difraktogramy prekurzorových a kalcinovaných vlákien pri teplote 1200 °C sú zobrazené na Obr. 2a. Elektrostaticky zvlákňované polymérne prekurzorové vlákna majú amorfný charakter, zatiaľ čo kalcinované vlákna spracované pri teplote 1200 °C sú tvorené stabilnou čistou α-Al₂O₃ fázou. Pri tepelnom spracovaní sa prekurzorové PAN/Al(NO₃)₃ vlákna postupne transformujú na kryštalickú fázu podľa schémy Obr. 2b. Výsledné vlákna sú tvorené α-fázou, ktorá má charakteristické píky (2θ = 35.1°, 37.7°, 43.3°, 46.1°, 52.5°, 57.49°, 59.7°, 61.29°, 66.4°, 68.18°, 76.8°, 77.2°, 80.39°, 84.3°, 86.4°, 88.9°).

Prítomnosť grafénu na povrchu výsledných Al₂O₃/G vlákien bola dokázaná pomocou Ramanovskej spektroskopie. Výsledky Ramanového spektra sú zobrazené na Obr. 2b. Pre uhlíkové materiály sú typické tri charakteristické píky. Dokonale usporiadaný grafén má výrazný pík pri 1575 cm⁻¹ tzv. G band, čo zodpovedá C-C vibrácii v hexagonálnych vrstvách grafénu. Ďalší pík s hodnotou približne 2700 cm⁻¹ je nazývaný ako 2D - band a prítomnosť narušenia štruktúry grafénu sa prejavuje ako tretí pík pri hodnote 1350 cm⁻¹ nazvaný ako D band [12]. V skúmanom materiály vysoká intenzita týchto troch píkov D, G a 2D odôvodňuje vysokú koncentráciu grafénu.



*Obr. 2 a) XRD difraktogram prekurzorových a kalcinovaných vlákien pri teplote 1200 °C; b) Ramanovské spektrum vlákien Al*₂*O*₃*/G*



Obr. 3 Schéma kryštalickej transformácie prekurzorových vlákien Al₂O₃ počas kalcinácie pri teplote od 25 do 1200 ℃

Morfológia a štruktúra vlákien bola skúmaná pomocou REM. Fotografie prekurzorov a vlákien kalcinovaných pri teplote 1200 °C sú zobrazené na Obr. 4. Na Obr. 4a sú zobrazené dlhé, kontinuálne prekurzorové vlákna, z ktorých vznikajú keramické vlákna. Povrch prekurzorových PAN/Al(NO₃)₃ vlákien bol hladký a rovnomerný. Na Obr. 4b sú zobrazené keramické vlákna, ktoré májú na povrchu pórovitú štruktúru. Priemery keramických vlákien boli v rozsahu od 0,5 do 1,5 µm. Tieto vlákna sú krehké a vplyvom pôsobenia mechanických síl sa rozpadajú resp. lámu na menšie úseky.

Na zviditeľnenie subštruktúry experimentálnych vzoriek bol použitý TEM. Transmisná elektrónová mikroskopia ukázala, že vlákna kalcinované pri 1200°C majú zrná s priemernou veľkosťou okolo 100 nm (Obr. 5a). TEM analýza potvrdila prítomnosť čistej fázy α- Al₂O₃, čo je v zhode s XRD analýzou. Rôzne veľkosti konečných zŕn α-Al₂O₃ záviseli od preferenčnej orientácie počas rastu kryštálov. Vlákna po nanesení grafénu sú na Obr. 5b, pričom je zjavné, že nanozrná Al₂O₃ sú na povrchu kontinuálne pokryté 3–4 vrstvami grafénu. Predchádzajúce experimenty dokázali, že počet grafénových vrstiev je funkciou času depozície počas CVD procesu. Táto vrstva grafénu môže významne ovplyvniť elektrické vlastnosti jednotlivých vlákien a tiež konečných kompozitov.



Obr. 4 Vlákna Al₂O₃ a) fotografia z REM prekurzorových vlákien;
 b) fotografia REM kalcinovaných vlákien pri 1200 °C



Obr. 5 *TEM* fotografie a) polykryštalického Al₂O₃ vlákna s difraktogramom v detaile; b) zväčšená fotografia Al₂O₃ zŕn s vyznačenou oblasťou viacvrstvového grafénu na povrchu jednotlivých zŕn

Na študovaných vzorkách bol analyzovaný špecifický povrch (S_{BET}) metódou nízkoteplotnej adsorpcie dusíka, pričom pre výpočet bola využitá Bruanuer-Emmet-Teller (BET) metóda.



Obr. 6 Výsledky nízkoteplotnej adsorpcie dusíka a) Adsorpčné-desorpčné izotermy; b) distribúcia veľkosti zŕn

Špecifický povrch čistého Al_2O_3 bol 34 m²/g a po pridaní grafénu poklesol na hodnotu 27 m²/g. Grafén sa pravdepodobne dostal do prítomných pórov. Pre detailnejšiu analýzu boli zmerané izotermy oboch vzoriek (Obr. 6). Izoterma čistého Al_2O_3 je položená o niečo vyššie ako pre vzorku s grafénom, čo potvrdzuje vyšší špecifický povrch v prvom prípade (Obr. 6a). Obe izotermy vykazujú hysteréznu slučku, čo poukazuje na prítomnosť mezopórov. Tvar izoteriem v oblasti relatívnych tlakov okolo 1 dokumentuje prítomnosť makropórov. Z distribúcie veľkosti pórov (Obr. 6b) vyplýva, že čistý Al_2O_3 obsahuje väčšie množstvo mezopórov (s priemerom pórov Rp okolo 10 nm) ako vzorka s grafénom, čo spôsobilo rozdiel v hodnotách S_{BET}. Množstvo mezopórov (s priemerom do 50 nm) je v oboch vzorkách väčší ako množstvo makropórov.

ZÁVER

Kompozitné Al₂O₃/Grafénové mikrovlákna boli úspešne pripravené kombináciou bezihlového elektrostatického zvlákňovania, kalcináciou a CVD metódou. XRD analýza dokázala, že prekurzorové vlákna majú amorfnú štruktúru. Po kalcinácii dochádza k tvorbe stabilnej polykryštalickej štruktúry α-Al₂O₃ zloženej zo zŕn s priemernou veľkosťou približne 100 nm. Následne pomocou CVD metódy vznikla na povrchu jednotlivých zŕn Al₂O₃ tenká homogénna vrstvička grafénu, čo bolo dokázané pomocou Ramanovskej spektroskopie. Špecifický povrch čistého Al₂O₃ po nanesení grafénu poklesol na 27 m² g⁻¹, čo znamená, že grafén sa pravdepodobne dostal do prítomných pórov. Táto vrstvička zvyšuje vodivosť vlákien a spôsobuje len mierne zacelenie makropórov výsledného Al₂O₃/G vlákna. Finálne výsledky naznačujú, tento spôsob prípravy vlákien s presne stanovenou teplotou kalcinácie poskytuje jednoduchú, lacnú a perspektívnu techniku výroby jemných oxidických keramických vlákien s tenkou vrstvičkou grafénu. Tieto Al₂O₃/Grafénové mikrovlákna sú vhodné ako plnivá kompozitov s keramickou matricou. Vďaka tenkej vrstvičke grafénu ich použitie vo vhodnom množstve môže zabezpečiť vyššiu tepelnú a elektrickú vodivosť matrice. Zároveň prítomnosť grafénu na povrchu vlákien môže viesť k zlepšeniu tribologických vlastností výsledného kompozitného materiálu.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. PP-COVID-20-0025. Poďakovanie patrí aj RNDr. Matejovi Balážovi, PhD. z Ústavu geotechniky SAV v Košiciach za merania BET analýzy, aj Ing. Erike Múdrej, PhD z Ústavu materiálového výskumu SAV v Košiciach. za konzultácie.

LITERATÚRA

- Mahapatra A., Mishra B.G., and Hota G. Synthesis of ultra-fine α-Al2O3 fibers via electrospinning method. Ceram. Int., 2011, vol. 37, no. 7, p. 2329–2333
- [2] Tang X. and Yu Y. Electrospinning preparation and characterization of alumina nanofibers with high aspect ratio. Ceram. Int., 2015, vol. 41, no. 8, p. 9232–9238
- [3] MatNet.Oxid hliníka (korund Al₂O₃) [online]. [cit.2021-5-28]. Dostupné na internete:" [Online]. Available: http://www.matnet.sav.sk/index.php?ID=292
- [4] Lofaj F., Dusza J., Hvizdoš P., Lenčéš Z., Galusek D., Galuseková D. Teória a technológia spracovania keramických materiálov. Trnava: AlumniPress, 2010
- [5] Valcµrcel B. V., Souto A., Guitiµn F. Valcµrcel_Adv_Mater_1998,", no. 2, p. 138–140
- [6] Wang J., Lin W., Yan X., Wu X., Wu F., Yang Y. Preparation and microstructure of Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ coating on three-dimensional braided carbon fiber by sol-gel technology. Mater. Des., 2016, vol. 89, p. 928–932
- [7] Niu H. and Lin T. Fiber generators in needleless electrospinning. J. Nanomater., 2012, vol. 2012
- [8] Ghobadi H., Nemati A., Ebadzadeh T., Sadeghian Z., Barzegar-Bafrooei H. Improving CNT distribution and mechanical properties of MWCNT reinforced alumina matrix. Mater. Sci. Eng. A, 2014, vol. 617, p. 110–114
- [9] Maensiri S., Laokul P., Klinkaewnarong J., Amornkitbamrung V. Carbon nanofiber-reinforced alumina nanocomposites: Fabrication and mechanical properties. Mater. Sci. Eng. A, 2007, vol. 447,

no. 1–2, p. 44–50

- [10] Mudra E., Hrubovcakova M., Shepa I., Kovalcikova A., Girman V., Bures R., Dusza J. Processing and characterization of fiber-reinforced and layered alumina - graphene composites. J. Eur. Ceram. Soc., 2020, vol. 40, no. 14, p. 4808–4817
- [11] Hussainova I., Baronins J., Drozdova M., Antonov V. Wear performance of hierarchically structured alumina reinforced by hybrid graphene encapsulated alumina nanofibers. Wear, 2016, vol. 368–369, p. 287–295
- [12] McMillan P. F., Dubessy J., Hemley R. Applications in Earth, Planetary and Environmental Sciences. Raman Microsc., 1996, p. 289–365

ADSORPTION OF SELECTED HEAVY METAL IONS ON THYMUS SERPYLLUM L. PLANT

KOVÁČOVÁ MÁRIA*,**, BALÁŽ MATEJ**

*Institute of Metallurgy, Faculty of Materials, Metallurgy and Recycling, Technical University of Košice **Institute of Geotechnics, Slovak Academy of Sciences

ABSTRACT

Research in a field of biosorption can help in water remediation as the pollution of water resources is a huge problem nowadays. The aim of this study is to show the adsorption ability of a new potential biosorbent-*Thymus serpyllum* L. plant (SER). In a preliminary experiment, we investigated 7 different metal ions and SER appears to be the best adsorbent of Fe(III), Cu(II) and Pb(II) ions. According to these results, we focused on adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions. We investigated three different concentrations (c=20, 200 and 1000 mg L⁻¹) and the most consistent results were achieved at c = 200 mg L⁻¹. The highest adsorption capacities (qe values) at this concentration were 28.6 mg g⁻¹ after 10 minutes for adsorption of Cu(II) and 71.45 mg g⁻¹ after 60 minutes in case of Pb(II) ions. Overall, *Thymus serpyllum* L. plant appears to be more efficient for removal of Pb(II) ions.

INTRODUCTION

Metals with a specific density above 5 g.cm⁻³ are generally considered as heavy metals [1]. Heavy metals are a very specific group of elements as some of them are biogenic at very low concentrations but can also accumulate in the humans' bodies, biological organisms and the environment when present in high concentrations and become toxic. Heavy metals typically form the metal complexes in the environment and are usually present in their ionic forms in wastewaters [2]. Heavy metal ions are significant environmental pollutants and their toxicity is a substantial problem for ecological, evolutionary, nutritional and environmental reasons [3]. Lead(II) and copper(II) are among the most common pollutants found in industrial effluents [4]. According to the US Environmental Pollution Agency, they are highly toxic even at low dosages and can cause anaemia, encephalopathy, hepatitis and nephritic syndrome [5]. Therefore, the removal of Pb(II) and Cu(II) ions from aqueous solution is very important in the process of water purification.

The biosorption process has received considerable attention in the field of water remediation in recent years. Biosorption is a fast and reversible reaction between the heavy metals and various biological materials mainly based on the affinity between a biosorbent and an adsorbate. The major advantages of biosorption are its high effectiveness and the use of inexpensive materials. It is a promising technique for the removal of heavy metals from aqueous environments especially when adsorbents are derived from lignocellulosic materials [6]. Plant biomass is composed of biopolymers, mainly containing lignocellulose and tannins which may lead to binding of metal ions due to the presence of functional groups like hydroxyl, carboxyl, carbonyl, thiol and amine [7]. *Thymus serpyllum* L. plant belongs to the *Lamiaceae* family and the genus *Thymus* L. which is one of the largest genera within the *Lamiaceae* family [8]. This plant has already been used for the removal of antimony(III) ions [9].

EXPERIMENTAL CONDITIONS

Thymus serpyllum L. (SER) plant was purchased from a local company Agrokarpaty s.r.o., Slovakia concerned with a cultivation of medicinal plants. The plant was milled in a kitchen mixer and sieved to reach the particle size ≤ 1 mm. The model solution with a concentration 20 mg L⁻¹ for each element was prepared using following chemicals without further purification: cadmium nitrate tetrahydrate (Cd(NO₃)₂.4H₂O), zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO₃)₂.6H₂O), copper nitrate trihydrate (Cu(NO₃)₂.3H₂O), lead nitrate (Pb(NO₃)₂), iron nitrate nonahydrate (Fe(NO₃)₃.9H₂O), aluminum chloride hexahydrate (AlCl₃.6H₂O) and cobalt chloride hexahydrate (CoCl₂.6H₂O). The wastewaters were collected in the area of Smolník and Poproč, Slovakia.

The adsorption experiments with model solution and real wastewaters were performed in a batch mode on a laboratory shaker for 2 hours at laboratory temperature. The mass of adsorbent (SER sample) was 0.12 g and volume of model solution was 0.06 L, so the adsorbent dosage was 2 g L⁻¹. Based on the preliminary experiment mentioned above, we chose copper and lead for the consecutive experiments to study the adsorption potential of SER at three different concentrations (c=20, 200 and 1000 mg L⁻¹). The adsorption was performed in a same way but the contact time was 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 minutes. The mass of adsorbent was 0.06 g and volume of copper/lead nitrate solution was 0.03 L, which means the adsorbent dosage remained unchanged. The solutions after adsorption were filtered through a standard filtration paper and the filtrate was analyzed with respect to the content of residual Cd(II), Zn(II), Cu(II), Pb(II), Fe(III), Al(III) and Co(II) ions using an atomic absorption spectrometer SPECTRAA L40/FS (Varian, Australia).

The adsorption capacity $q_e (mg g^{-1})$ of the adsorbent was calculated following Eq. (1):

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{\mathrm{m}} \tag{1}$$

where c_0 and c_e are the initial and equilibrium concentrations (mg L⁻¹), respectively, V is the volume of the solution (L), and m is the mass of the adsorbent (g).

RESULTS AND DISCUSSION

A preliminary experiment was performed with a model solution in order to determine the adsorption potential for our adsorbent-*Thymus serpyllum* L. As is apparent from Tab. 1, *Thymus serpyllum* L. plant showed the best adsorption potential towards Fe(III), Cu(II) and Pb(II) as the concentration of these three ions decreased markedly in comparison with the other four tested ones.

	Concentration of element in solution (mg L ⁻¹)
Tab.	The results of adsorption from a model solution

Sampla	Concentration of element in solution (mg L ⁻¹)							
Sample	Fe	Cu	Zn	Со	Cd	AI	Pb	
Initial model solution	18.9	20.1	18.2	20.4	20.1	19.7	22.1	
After adsorption with <i>Thymus serpyllum</i> L.	5	11.6	14.3	16.4	16.2	14.7	7.5	

In addition, we tested the adsorption potential of *Thymus serpyllum* L. plant on two wastewaters (Tab. 2). Both of them are acidic mining waters (pH~2). In case of Smolník water, we obtained the best results for the adsorption of Cu(II), Zn(II) and Al(III) ions. Adsorption of Co(II), Pb(II) and As(III/V) ions was very effective in Poproč water. For some ions we observed higher concentrations in the samples after adsorption, which is most probably connected with the fact that the SER itself contains some ions (taken up from the environment during growth) in higher concentrations than the ones in the real wastewater. Namely, the concentrations of majority of the ions in the studied wastewaters are very low (in $\mu g L^{-1}$). Thus, the ions from the plant can be released during the contact with wastewater in order to achieve the equilibrium for the particular ion.

According to the obtained results, we chose to focus on adsorption of Cu(II) and Pb(II) in the following experiments. We did not study adsorption of Fe(III) ions, as they precipitate at very low pH which means that very acidic conditions are required for the adsorption in this case and the plant adsorbent would most probably decompose under such conditions. Moreover, Cu(II) and Pb(II) ions are more toxic as well as more dangerous.

	Concentration of element							
Sample	Fe	Cu	Zn	Со	Cd	AI	Pb	As
	mg L ⁻¹	$\mu g L^{-1}$	$\mu g L^{-1}$	$\mu g L^{-1}$	μg L ⁻¹	mg L ⁻¹	μg L ⁻¹	$\mu g L^{-1}$
Smolník water	222.2	374.4	4400	227.5	3.1	40	30	39.9
Smolník water after adsorption	220	360.3	4180	251	4.9	37.3	27.2	51.7
Poproč water	29.6	<5	362.2	188.8	0.9	98	12.9	1553.8
Poproč water after adsorption	26.1	28	411.4	114.2	1	100.2	4.3	1519.7

Tab. 2 The results of adsorption from real wastewaters

Fig. 1 shows the adsorption capacity (q_e) values for the adsorption of Cu(II) ions at three different concentrations. The obtained results were the most consistent at $c = 200 \text{ mg L}^{-1}$. The q_e value at $c = 1000 \text{ mg}.\text{L}^{-1}$ after 5 minutes was the highest of all samples (q_e = 42.25 mg g⁻¹), however, the rest of the results obtained at this concentration were not representative, most probably due to the additional dilution which brings about error. The adsorption capacity was below 8 mg g⁻¹ for all samples at $c = 20 \text{ mg L}^{-1}$. The highest q_e value for $c = 200 \text{ mg L}^{-1}$ was acquired after 10 minutes of adsorption (q_e = 28.6 mg g⁻¹).



Fig. 1 Adsorption of Cu(II) ions at three different concentrations

Fig. 2 displays the q_e values for the adsorption of Pb(II) ions at three different concentrations. We obtained the lowest q_e values at c = 20 mg L⁻¹ (q_e < 9 mg g⁻¹) which was quite distinct from the other two concentrations. During first 15 minutes of the adsorption, the adsorption capacity was better at c = 1000 mg L⁻¹ but after 30 minutes, better q_e value (q_e = 65.65 mg g⁻¹) was achieved at c = 200 mg L⁻¹. The adsorption capacity for the samples after 45 minutes at concentrations 200 a 1000 mg L⁻¹ were not very different from the sample at c = 200 mg L⁻¹ after 30 minutes of adsorption. The slightly better adsorption capacities were achieved at c = 200 mg L⁻¹ after 60 minutes (q_e = 71.45 mg g⁻¹) and at c = 1000 mg L⁻¹ after 90 and 120 minutes of contact time and the adsorption capacities were 82.5 mg g⁻¹ and 71.75 mg g⁻¹,

respectively. In comparison with the paper concerned with the adsorption of Sb(III) ions on the same plant [9], where the maximum adsorption capacity was 8.77 mg g⁻¹, *Thymus serpyllum* L. plant has shown to be more efficient for the removal of Cu(II) and Pb(II) ions.



Fig. 2 Adsorption of Pb(II) ions at three different concentrations

CONCLUSION

The presented study propose a new potential biosorbent-*Thymus serpyllum* L. plant, which showed to be efficient in adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions with better adsorption capacity for Pb(II) ions. As the obtained results are only preliminary, further research is necessary to discover the optimal adsorption parameters but we hope *Thymus serpyllum* L. plant will prove to be efficient for elimination of heavy metals from waste waters.

ACKNOWLEDGMENTS

The study was supported by the Slovak Agency for Science and Development (project no. APVV-18-0357) and by the Slovak Grant Agency VEGA (project no. 2/0044/18).

REFERENCES

- [1] Jarup L. Hazards of heavy metal contamination. British Medical Bulletin, 2003, Vol. 68, No. 167-182
- [2] Czikkely M. et al. Review of Heavy Metal Adsorption Processes by Several Organic Matters from Wastewaters. Water, 2018, Vol. 10, No. 10
- [3] Nagajyoti P.C. et al. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. Environmental Chemistry Letters, 2010, Vol. 8, No. 3, p. 199-216
- [4] Ren Y.M. et al. Adsorption of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solution on magnetic porous ferrospinel MnFe2O4. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, Vol. 367, No. 415-421
- [5] Wan M.W. et al. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand. Carbohydrate Polymers, 2010, Vol. 80, No. 3, p. 891-899
- [6] Osman H.E. et al. Usage of some agricultural by-products in the removal of some heavy metals from industrial wastewater. Journal of Phytology, 2010, Vol. 2, No. 3, p. 51-62

- [7] Witek-Krowiak A. Analysis of temperature-dependent biosorption of Cu2+ ions on sunflower hulls: Kinetics, equilibrium and mechanism of the process. Chemical Engineering Journal, 2012, Vol. 192, No. 13-20
- [8] Sostaric I. et al. Genetic diversity and relationships among species of the genus Thymus L. (section Serpyllum). Flora, 2012, Vol. 207, No. 9, p. 654-661
- [9] Littera P. et al. The potential of Thymus serpyllum biomass for removal of antimony(iii) from aqueous environment. Fresenius Environmental Bulletin, 2011, Vol. 20, No. 11, p. 2959-2963

VLASTNOSTI NANOKOMPOZITU NA BÁZE MEDI SO SPEVŇUJÚCOU ZLOŽKOU AL₂O₃ A VPLYV OBSAHU SPEVŇUJÚCEJ ZLOŽKY NA VÝSLEDNÉ VLASTNOSTI KOMPOZITU

KROMKA FRANTIŠEK *,**, MILKOVIČ ONDREJ *

 *Ústav materiálového výskumu, SAV, Košice
 **Ústav materiálov a inžinierstva kvality, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

Cieľom tohto príspevku je popis disperzne spevnených nanokompozitných materiálov na báze medi, ich výhody voči komerčne využívaným materiálom. Ďalej popisuje dôvod využitia Al₂O₃ ako spevňujúcu fázu. Na základe teoretických poznatkov je ďalej v príspevku vytvorený kompozit ktorý bol podrobený tepelným záťažiam a bola sledovaná zmena tvrdosti kompozitu po expozícii z dôvodu dokázania tepelnej stability kompozitu.

ÚVOD

Nanokompozity sú viacfázové materiály, ktorých aspoň jedna prítomná fáza má rozmery menej ako 100 nm [1]. Predmetom tejto práce bude disperzný nanokompozit na báze medi so spevňujúcou zložkou Al₂O₃, ktorá funguje ako disperzná fáza a stabilizuje štruktúru kompozitu. Existuje mnoho disperzných fáz využívaných pri výrobe nanokompozitnej medi ako napríklad: Al₂O₃, Y₃O₂, TiO₂, WC [2], [3] a mnoho iných. V tejto práci bola vybratá disperzná fáza Al₂O₃ pre jej dostupnosť, relatívnu jednoduchosť disperzie v prekurzore a fakt že s meďou tvorí medzifázové rozhranie ako bude popisované v nasledujúcej kapitole.

Tvorba medzifázového prepojenia Al₂O₃ a Cu matrice

Ako sa ukázalo, prepojenie medzi časticou a matricou medzifázovým rozhraním (napr. pomocou spinelovej fázy) je predpokladom pre vytvorenie disperzne spevneného materiálu s efektívnejším brzdiacim účinkom rastu zŕn. Medzifázové prepojenie z fázového a chemického hľadiska sledovali Shehata et. al. [4]. Vytvorili kompozity obsahujúce konkrétne 5, 10 a 15 hm. % Al₂O₃. Vzorky pripravovali spôsobom práškovej metalurgie konkrétne mechanochemickou cestou, teda prekurzor CuO pokryli vrstvou Al₂O₃. Po mletí a žíhaní v redukčnej atmosfére vodíka vytvorili prášok Cu + Al₂O₃ o príslušnom hmotnostnom pomere spevňujúcej zložky k matrici.



Obr. 1 Fázy objavené v CuO + Al₂O₃ prekurzore autormi [4]

Vytvorený prášok bol zkompaktizovaný a spečený vo vodíkovej atmosfére. Vzorky boli podrobné pozorovaniu pomocou SEM a prvkovej EDS analýze. Navyše v procese prípravy prášku bola odobratá vzorka CuO + Al₂O₃ pred redukčným žíhaním. XRD analýza potvrdila prítomnosť fázy CuAlO₂ už počas procesu prípravy prášku ako je vidieť na difrakčnom zázname na Obr.

Prítomnosť medzifázového rozhrania CuAlO₂ ako aj stechiometrie CuAl₂O₄,respektíve autormi uvedeného Cu_xAl_yO_z objavili autori Jena et. al [5]. Títo autori sledovali vzorky pripravené podobným spôsobom ako Sheahata et. al. [4] no z dramaticky menší obsahom Al₂O₃, ktoré tvorilo 0,5 hm. % vzorky. Jena et. al. vytvorili snímky z pozorovania vzorky v HRTEM a následne urobili pomocou EDS v STEM mapu prvkového zloženia v smere od medenej matrice do častice Al₂O₃ o dĺžke približne 40 nm (Obr. 2). Počas približovania sa k rozhraniu z medenej matrice bola zaznamenaná prítomnosť Cu, O a Al naraz a podľa kvantitatívneho prvkového pomeru autori určovali prítomnosť fáz. Keďže sa pomer prvkového zloženia gradientne menilo od matrice k častici, autori usúdili, že na rozhraní matrice a častice sa vytvára rozhranie tvorené s najväčšou pravdepodobnosťou vo forme spinelovej fázy.



Obr. 2 Miesta sledovania prvkového zloženia pomocou EDS v smere od meďenej matrice do častice Al₂O₃ [6]

Výhoda nanokompozitu spevneného disperznou fázou Al₂O₃ oproti štandardným konštrukčným materiálom

Disperzne spevnené materiály na báze medi nám poskytujú perfektnú alternatívu pre aplikácie ako je výroba zváracích elektród či chladičov. Technické aplikácie týchto materiálov boli sledované už v minulosti na využitie v oblasti zvárania, kde si disperzne spevnená meď zachováva výbornú pevnosť a tvrdosť a zároveň aj dobrú elektrickú vodivosť v porovnaní s disperzne nespevnenou meďou. Tanaka et. al. [6] porovnávali životnosť a vlastnosti elektródy, ktorá bola vyhotovená z disperzne spevneného medeného kompozitu, spevneného prídavkom Al₂O₃. Kompozit bol pripravený procesom prietlačného lisovania za tepla, pričom došlo k spojeniu kompozitu a nekompozitnej medi. Po vytvorení tyče bola vyhotovená elektróda, ktorej obal tvorila meď neobsahujúca disperzne spevňujúce oxidy a jadro nanokompozit. Elektróda bola po vytvorení podrobená zváracím testom a jej vlastnosti boli porovnávané s precipitačne spevnenou Cu(Cr) elektródou. Boli sledované zmeny elektrickej vodivosti a tvrdosti počas zvárania a taktiež celkovú životnosť experimentálnej elektródy v porovnaní s elektródou z chrómovej medi.



Obr. 3 *Grafy autorov* [6] *porovnania elektrickej vodivosti Cu(Cr) elektródy a disperzne* spevnenej medenej elektródy (ADSC) vľavo a porovnania zmeny tvrdosti v závislosti od teploty pre Cu(Cr) a ADSC vpravo

Z grafov Obr. 3 je jasné, že elektródy vytvorené z disperzne spevneného materiálu sú stabilnejšie v pracovných podmienkach vysokých teplôt. V porovnaní s Cu(Cr) elektródami majú disperzne spevné elektródy vyššiu vodivosť a vyššiu odolnosť voči mäknutiu pri vysokých teplotách. Životnosť experimentálnych elektród bola hodnotená pri rovnakých podmienkach s Cu-Al₂O₃ kompozitom a precipitaťne spevnenou Cu(Cr) na niekoľkých druhoch plechov a pre presnosť testu boli tieto plechy po každom určenom cykle zvárania menené. Po vykonaní testov autori zhodnotili, že elektródy vytvorené z disperzne spevneného materiálu mali takmer dvojnásobnú životnosť v použití na každý druh zváraného plechu.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Príprava experimentálnych vzoriek z rôznymi obsahmi Al₂O₃

Boli pripravené vzorky obsahujúce rôzne objemové percentá Al₂O₃ k matrici a to spôsobom práškovej metalurgie konkrétne mechanochemickou cestou podobnou akú využili autori [7]. Prekurzorom pre prípravu kompozitu bol oxid meďnatý, ktorý bol vytvorený oxidáciou práškovej medi za účelom skrehnutia prášku počas mletia a lepšej chemickej stabilite prášku pri procese pridávania disperznej fázy. Prášok bol odvážený na príslušné množstvo Al(NO₃)₃ · 9H₂O, ktorý fungoval ako zdroj Al₂O₃. Príslušné množstvá dusičnanu hlinitého boli rozpustené vo vode a zmiešané s množstvom prášku v hmotnostnom pomere, aby výsledné kompozity obsahovali 0,5; 1 a 2 obj. % Al₂O₃. Zo zmesi bola následne odstraňovaná voda a zmes bola neustále miešaná v snahe zhomogenizovať zmes a vytvoriť rovnomerný povlak Al₂O₃ a dusičnanu na časticiach prášku. Suchá zmes vytvoreného $CuO + Al_2O_3 + Cu(NO_3)_2$ bola zmiešaná z etylalkoholom a mletá v attritore po dobu 30 min pri 60 Hz za účelom zjemnenia prášku a dosiahnutia lepšej homogenity. Po odparení alkoholu a opätovnej homogenizácii prášku bola zmes kalcinovaná v peci po dobu 1 h pri 500 °C. Počas tohto procesu sa odstránila z prášku chemicky viazaná voda ako aj dusičnany, ktoré s vlhkosťou tvorili výpary kyseliny dusičnej. Suchá zmes CuO a Al₂O₃ bola podrobená vibračnému mletiu v oceľovej nádobe s oceľovými guličkami v hmotnostnom pomere 1 : 1 guľôčky : prášok pri frekvencii 20 Hz po dobu 50 min za účelom ďalšieho zjemnenia štruktúry prášku. Následne bolo navážených 8 g práškov ktoré boli podrobené žíhaniu vo vodíkovej atmosfére pri 150 °C za účelom redukcie CuO na Cu. Po odstránení kyslíka, ktorý unikol z pece vo forme pary CuO + $H_2 = Cu + H_2O$ sa prášok schladil v peci a opäť bol mletý vo vibračnom mlyne pri frekvencii 20 Hz po dobu 30 min a homtnostnom

pomere prášku a guličiek 1 : 1 za účelom finálneej homogenizácie a zmenšenia veľkosti zŕn práškov Cu a Al₂O₃. Po mletí bol následne prášok zbavený kyslíka a predspečený vo vodíkovej atmosfére pri 800 °C po dobu 30 min a následne bol okamžite spečený pomocou SPS do formy kompozitu.

Merania tvrdosti vzoriek kompozitov Cu + Al₂O₃

Vytvorené vzorky Cu - XAl_2O_3 (X = 0,5; 1 a 2 obj. %) boli podrobené teplotným záťažiam 600, 750 a 900 °C po dobu 1 h. Pred meraním tvrdosti po teplotnej expozícii bol povrch vzoriek vyrovnaný pomocou brúsenia. Skúšky tvrdosti boli prevedené Brinellovou metódou HBS 62,5/2,5/15, teda pôsobiaca záťaž na guličku predstavovala 62,5 kp čo sa rovná 612,91 N, priemer guličky z kalenej ocele bol 2,5 mm a doba záťaže bola 15 s. Na všetkých stavoch vzoriek bolo vykonaných 6 meraní tvrdosti.

VÝSLEDKY MERANÍ TVRDOSTI

Závislosť tvrdosti od doby mletia

Vplyv doby mletia na výslednú tvrdosť materiálu bol sledovaný na3 vzorkách s obsahom 2 obj. % Al₂O₃. Všetky 3 vzorky boli po vyrobení podrobené skúške tvrdosti HB 60/2,5/15 a tieto hodnoty sú ďalej v grafoch udávané ako meranie po expozícii pri izbovej teplote. Následne boli vystavené teplotným expozíciám 600, 750 a 900 °C. Po každej z teplotnej expozícií boli vzorky merané rovnakým spôsobom po ochladení v peci na izbovú teplotu. Výsledky tvrdostí vzoriek označených 30 min, 50 min a 70 min po teplotných expozíciách sú vyobrazené na Obr. 4. Z grafov vyplýva, že tvrdosť kompaktného disperzne spevneného materiálu sa zvyšuje s dobou mletia, čím je možné predpokladať, že pri daných podmienkach mletia nedochádza k odpevňovacím procesom v materiáli. Následná teplotná expozícia preukazuje stabilitu tvrdosti nanoštruktúrneho disperzného materiálu. Kým vzorka mletá po dobu 30 min, vykazuje takmer rovnaké hodnoty tvrdosti pri všetkých teplotách expozície, vzorky mleté po dobu 50 a 70 min vykazujú mierny nárast tvrdosti pri teplote 600 °C. Aj keď namerané tvrdosti pre jednotlivé teploty sú v rozsahu rozptylu tvrdostí nasledujúcich hodnôt, tento jav je pozorovaný systematicky aj na vzorkách, ktoré nie sú zahrnuté v tomto príspevku. Z doterajších pozorovaní je možné konštatovať, že táto zmena je pozorovaná vo vzorkách, ktoré majú vyšší podiel disperznej fázy, boli intenzívnejšie deformované mletím a zároveň nárast tvrdosti je hlavne viditeľný pri nižších teplotách (600 °C). Predpoklad týchto zmien môže spočívať v redistribúcii usporiadania subštruktúry, čo bude predmetom ďalšieho skúmania.



Obr. 4 Graf tvrdostí vzoriek obsahujúcich 2 obj. % Al₂O₃ mletých pri 20 Hz a po dobu 30, 50 a 70 min a ich zmeny tvrdosti v po teplotných expozíciách

Závislosť tvrdosti od obsahu Al₂O₃

Výsledky merania tvrdosti v závislosti od teplotnej expozície pripravených vzoriek s rôznym objemovým podielom disperzoidu Al₂O₃ v Cu matrici je zdokumentovaný na Obr. 5. Z výsledkov je možné považovať materiál s obsahom disperzoidu 1 a 2 obj. % za teplotne stabilný materiál v celom rozsahu hodnotených teplotných expozícii. Nebol pozorovaný výrazný pokles tvrdosti s teplotou a všetky namerané tvrdosti pre konkrétne vzorky sú v rozsahu rozptylu merania tvrdosti pre všetky vystavené teploty. K výraznému poklesu tvrdosti došlo pri vzorka s obsahom 0,5 obj. % Al₂O₃ a po teplote expozície 900 °C. Keďže z pohľadu elektrickej vodivosti sa jedná o najvhodnejšie zloženie, bude dôležité zistiť mechanické vlastnosti, životnosť materiálu v procese zvárania a elektrickú vodivosť, aby bolo možné určiť optimálny podiel sekundárnej fázy pre prakticky použiteľný materiál.



Obr. 5 Graf tvrdostí vzoriek obsahujúcich 2;1 a 0,5 obj.% Al₂O₃ v závislosti od teplôt po expozícií

ZÁVER

V tejto práci bola popísaná výhoda disperzne spevnených nanokompozitov na báze medi voči ma-teriálom spevneným inými časticami ako aj v porovnaní z Cu(Cr) zliatinou. Následne bol popísaný spôsob prípravy disperzne spevnenej nanokryštalickej medi mechanochemickou cestou.

Tvrdosť kompaktného materiálu v závislosti od obsahu Al₂O₃ v matrici sa zvyšuje a zabezpečuje teplotnú stabilitu pri vysokých teplotách až na vzorku obsahujúcu 0,5 % Al₂O₃ pri teplote 900 °C, ktorá sa javí ako limitnou a bude predmetom ďalšieho skúmania. Bolo potvrdené, že s dobou mletia prášku obsahujúceho 2 % Al₂O₃ stúpala tvrdosť kompaktného materiálu. Pre získanie materiálu s dobrou elektrickou vodivosťou, húževnatosti a mechanickej pevnosti bude potrebné ďalším výskumom nájsť vhodnú kombináciu zloženia a parametrov mechanochemickej prípravy materiálu.

LITERATÚRA

- [1] Manocha L. M. et al. Nanocomposites for structural applications. Indian J. Pure Appl. Phys., 2006, vol. 44, no. 2, pp. 135–142
- [2] Stobrawa J. P., Rdzawski Z. M. Dispersion strengthened nanocrystalline copper, J. Achiev. Mater. Manuf. Eng., 2007, vol. 24, no. 2, pp. 35–42
- [3] Sorkhe Y. A. et al. Synthesis and characterisation of Cu–TiO₂ nanocomposite produced by thermochemical process, Powder Metall., 2016, vol. 59, no. 2, pp. 107–111
- [4] Shehata F. et al. Preparation and properties of Al₂O₃ nanoparticle reinforced copper matrix composites by in situ processing, Mater. Des., 2009, vol. 30, no. 7, pp. 2756–2762

- [5] Jena P. K. et al. Identification of a third phase in Cu-Al₂O₃ nanocomposites prepared by chemical routes, Mater. Sci. Eng. A, 2004, vol. 371, no. 1–2, pp. 72–78
- [6] Tanaka Y., Noguchi M. An alumina dispersion strengthened copper composite electrode for spot welding, Weld. Int. 1987, vol. 1, no. 11, pp. 1074–1078, 1987
- [7] Ďurišinová K. et. al. Spôsob prípravy nanokryštalickej práškovej zmesi Cu Al₂O₃ MgO, Patent č. 288815. Banská Bystrica: ÚPV SR, 2020
POLYMÉRNE HYBRIDNÉ KOMPOZITY PRE ODSTRAŇOVANIE IÓNOV FE (III) Z PRIEMYSELNÝCH ODPADOVÝCH VÔD

KYSHKAROVA VIKTORIIA*,**, MELNYK INNA*

*Ústav geotechniky SAV, Košice

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

ABSTRAKT

Hybridné kompozity sa syntetizovali pomocou jednostupňovej metódy sol-gél v acetóne. Vyvinuté kompozity boli skúmané na sorpciu iónov Fe (III) a boli nájdené podmienky pre najefektívnejšiu adsorpciu železa týmito materiálmi: pH = 4, doba kontaktu = 4h. Uvažovalo sa tiež o kinetike adsorpcie, ukázalo sa, že kinetika sa riadila Lagergrenovom modelom pseudo-druhého poriadku. Adsorpčný mechanizmus bol stanovený ako chemisorpcia v dôsledku zníženia počtu karboxylových skupín stanoveného titráciou a zmeny v zeta potencíáli vyoriek po adsoprcii. Vstupný adsorpčný test zmesi kovov ukázal, že kompozity selektívne adsorbujú ióny Fe (III) z vodných roztokov obsahujúcich rovnaké množstvo iónov Cu^{2+} >Mn²⁺>Ni²⁺>Fe³⁺ (~ 20 mg l⁻¹).

ÚVOD

Materiály získané kombináciou organických makromolekúl s anorganickými látkami za vzniku polyméranorganických hybridov sa v poslednom desaťročí stretli s rastúcim záujmom. Sol-gél metóda je jednou z najjednoduchších metód na prípravu hybridných materiálov na báze oxidu kremičitého [1]. Oxid kremičitý sa spravidla vyrába v jednom kroku z tetraetyl-ortokremičitanu (TEOS) s použitím rôznych katalyzátorov. Počas polykondenzačnej reakcie, ktorá vedie k tvorbe siloxánových väzieb Si-O-Si, môže zavedenie ďalších zložiek viesť k vytvoreniu kompozitov pozostávajúcich z organických a neorganických oligomérov [2]. Poly-mliečna-ko-glykolová kyselina (PLGA) je zavedeným biologickým odbúrateľným polymérom. PLGA je najatraktívnejší polymér na transport liečiv a používa sa aj v tkanivovom inžinierstve [3, 4]. Literatúra popisuje rôzne spôsoby prípravy kompozitov [5], ktoré zahŕňajú modifikáciu povrchu oxidu kremičitého polymérmi [6], polymerizáciu v emulzii [7], fyzickú adsorpciu polyméru na povrch oxidu kremičitého, ako aj zmiešavací roztok, keď organické a anorganické zložky sú rozpustné v rovnakom rozpúšťadle [8]. Prítomnosť karboxylových skupín v PLGA naznačuje, že môžu reagovať so silanolovými skupinami za vzniku hybridných materiálov, ktoré majú na povrchu kyslé funkčné skupiny.

Táto práca obsahuje popis ako aj použitie hybridných kompozitov pozostávajúcich z oxidu kremičitého a poly-mliečno-ko-glykolovej kyseliny (PLGA) pripravených sol-gél metódou. Syntetizované materiály boli použité na štúdium adsorpcie iónov železa (III), sorpčné charakteristiky boli hodnotené podľa rôznych experimentálnych okolností, ako je pH a doba kontaktu. Bola tiež preukázaná selektivita extrakcie Fe (III) kompozitmi vyvinutými v tejto štúdii.

MATERIÁLY A METÓDY

Adsorbentmi boli hybridné kompozity, ktoré mali anorganickú časť zloženú z tetraetyl-ortokremičitanu (TEOS, $C_8H_{20}O_4Si$, 98%, Aldrich) a organickú časť zloženú z poly-mliečno-ko-glykolovej kyseliny (PLGA 50:50, $(C_3H_4O_2)_x(C_2H_2O_2)_y$, Alchimica); acetón (pa 99%, Honeywell TM), etylénglykol (pa, microCHEM), katalyzátorý: HCl (35%, microchemM) a NH₄OH (25%, Lach-Ner).

Vzorky sú kompozitné materialy z oxidu kremečitého a polymérnej časti PLGA s použitím rôznych katalizátorov NaF (TP1), NH4OH (TP2), NH4OH s pídavkom etylénglykolu (TPE3).

Modelové roztoky obsahujúce ióny železa a zmes kovov sa pripravili s použitím nasledujúcich solí: Cu(NO₃)₂·3H₂O; Mn(NO₃)₂·4H₂O; Ni(NO₃)₂·6H₂O; Fe(NO₃)₃·9H₂O (ITES Vranov, s.r.o., Slovensko). Počiatočná koncentrácia každého kovu bola 20 mg/l. pH roztokov bolo korigované vhodnými koncentráciami NaOH (p.a., Centralchem, Slovensko) a HNO₃ (microCHEM, Slovensko). Všetky reagencie boli použité bez ďalšieho čistenia. Na zriedenie a preplachovanie bola počas celej práce používaná destilovaná voda. Vzorky boli kvantitatívne určené koncentráciou kovových iónov v roztoku pred a po adsorpciu z pomocou prístroja Varian AA 240 FS Fast Sequential AAS.

Obsah celkových kyslých skupín sa stanovil pH-potenciometrickou acidobázickou titráciou (0,05 g vzorky sa naleje do 20 ml 1M KCl). Zeta potenciál sa meral prístrojom Zetasizer Nano ZS (Malvern, Veľká Británia) s koncentráciou vzorky 2 g l⁻¹ a 1 mmol l⁻¹ NaNO₃.

Distribučné krivky foriem Fe (III) vo vodnom roztoku v závislosti na pH boli vypočítané pomocou softvéru ChemEOL.

Množstvo adsorbátu zadržaného v každom z adsorbentov, $q_e (mg g^{-1})$, bolo vypočítané pomocou rovnice (1):

$$q_s = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \tag{1}$$

kde $c_i (mg l^{-1})$ je počiatočná koncentrácia adsorbátu, $c_f (mg l^{-1})$ je konečná koncentrácia adsorbátu, m (g) je hmotnosť adsorbentu a V je objem roztoku adsorbátu.

Na stanovenie rýchlostnej konštanty sa použili modely pseudo-prvého a pseudo-druhého poriadku. Tieto modely sú vyjadrené rovniceu (2), respektíve (3):

$$\log(q_{e} - q) = \log q_{e} - \frac{k_{1}t}{2.303}$$
(2)
$$\frac{t}{2} = \frac{1}{12} + \frac{t}{12}$$
(3)

$$\frac{\iota}{q} = \frac{1}{k_2 q_s^2} + \frac{\iota}{q_s}$$

kde q_e a q sú množstvá adsorbovaných látok v rovnováhe a v čase t (min), k_1 je rýchlostná konštanta pseudoprvého poriadku (min⁻¹), k_2 je rýchlostná konštanta pseudo-druhého poriadku (g/mg·min). Hodnoty k_1 boli získané z grafov log (q_e-q) = f (t) a hodnoty k_2 boli vypočítané z grafov t/q = f (t). Ak je kinetický model použiteľný, mali by byť tieto grafy lineárne a korelačné koeficienty $R^2 = 1$.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Syntéza a charakterizácia získaných hybridných kompozitov bola popísaná v [9], údaje sú uvedené v tabuľke 1.

Vzorky	Údaje o elementárnej analýze, hmotnosť %		EDX, wt%	pI	m (TGA), %	$S_{sp},$ m^2/g
	C,%	Η,%				
TP1	18,49	4,24	39,5	2,23	27,7	138
TP2	5,05	2,54	49,7	3,5	15,9	467
TPE3	5,57	1,43	36,6	2,08	24	394

Tab. 1 Zloženie hybridných kompozitov

Adsorpcia iónov Fe (III)

Vplyv pH: Na štúdium vplyvu pH sa uskutočnil výpočet formy, v ktorej sú ióny železa (III) v roztoku pri rôznom pH pri koncentrácii až 100 mg/l (obr. 1). Tieto výpočty ukázali, že pri pH = 5 sa začína vytvárať nerozpustný hydroxid železitý. Preto študovala sa účinnosť adsorpcie v rozmedzí pH 1-5 (obr.2). Pri vyšších hodnotách pH je takmer nemožné uskutočniť adsorpciu kvôli prítomnosti viditeľnej nerozpust nej zrazeniny v roztoku. Ako je zrejmé z obr.2 najvyššia adsorpcia sa pozorovala pri pH 4. Táto hodnota pH bola použitá pre naše ďalšie štúdie. Rovnaké hodnoty pH experimentálne vybrali ďalší autori [10] počas adsorpcie iónov železa na íly a apatit.

Vplyv doby kontaktu: Adsorpcia iónov železa (III) (obr. 3) bola skúmaná v rozmedzí 30 minút až 16 hodín. Zistilo sa, že až 95% maximálneho možného odstránenia Fe (III) je adsorbovaných hybridnými kompozitami počas prvých 30 minút adsorpcie. Medzi 4-16 hodinami sa nepozoruje žiadna významná zmena koncentrácie Fe (III). Výsledky naznačujú, že adsorpčná rovnováha sa dosiahne po 4 hodinách. V nasledujúcich experimentoch boli stanovené 4 hodiny na zistenie rovnováhy adsorpcie Fe (III).



Obr. 1 Distribučné krivky foriem Fe (III) vo vodnom roztoku v závislosti od pH



Obr. 2 Vplyv pH na adsorpciu Fe(III)



Obr. 3 Vplyv doby kontaktu na adsorpciu Fe(III)

Vzorky	q_e , exp	Pseudo-prvý poriadok			Pseudo-druhý poriadok				
	(mg/g)	q_{eq} , k_1 , R^2		$q_{eq},$	k_2 ,	h,	R^2		
		mg/g	1/min		mg/g	mg/mg•min	mg/ min∙g		
TP1	26,4	2,705	0,00578	0,3553	32,2	1,312	3,235	0,9988	
TP2	20	2,373	0,0034	0,5646	34,13	0,872	1,016	0,9978	
TPE3	45	3,202	0,0135	0,800	34,87	0,817	0,993	0,9952	

 Tab. 2 Kinetické parametre adsorpcie Fe (III) na TP1, TP2 a TPE3

Získané výsledky na obrázku 3 sa vypočítali pomocou špecifikácie údajov v kinetických modeloch (adsorpcie železa (III) vo vodnom roztoku (pseudo-prvého poriadku, pseudo-druhého poriadku)) [11]. Na základe údajov uvedených v tabuľke 2 možno vyvodiť záver, že hodnota lineárnej korelácie sa blížila k hodnote 1 pre model pseudo-druhého poriadku, ktorý definuje chemisorpciu ako limitujúci stupeň adsorpcie [12]. Rovnako ako u všetkých vzoriek sú kinetické krivky dobre narovnané v súradniciach rovnice pseudo-druhého poriadku; môže to znamenať prítomnosť dvoch typov aktívnych centier v sorpcii Fe (III) na povrchu vzoriek (silanol z oxidu kremičitého, karboxyl z PLGA), ako aj rôzne typy katiónov (Fe³⁺, Fe(OH)²⁺ a Fe(OH)²⁺) (obr. 1). Nie sú prezentované izotermy adsorpcie Fe (III), pretože nemajú klasický tvar, nedosahujú rovinu, kedže so zvyšujúcou sa koncentráciou železa (III) v roztoku sa zvyšuje hodnota sorpčnej kapacity. So zvyšujúcim sa obsahom iónov železa (III) v roztoku klesá jeho rozpustnosť, čo značne komplikuje experiment, takže niektoré hodnoty adsorpcie z roztoku 100 mg/l sú uvedené v tabuľke 3.

Tab. 3 Koncentrácia karboxylových skupín pred (C1) a po adsorpcii (C2) a odstránenie Fe (III)zo 100 mg l⁻¹ roztoku

Vzorky	C ₁ , mmol g ⁻¹	C ₂ , mmol g ⁻¹	Fe (III), mg g ⁻¹
TP1	1,47	1,01	31,6
TP2	1,29	0,73	33,3
TPE3	1,43	0,87	33,3

Titrácia sa uskutočnila na prítomnosť kyslých skupín pre vzorky pred a po adsorpcii iónov Fe (III) aj sú uvedené v tabuľke 3, aby sa pochopilť počet obsadených skupín iónmi železa. Z údajov titračného rozdielu je možné vypočítať počet skupín zapojených do interakcie: TP1 - 0,46 mmol / g, TP2 a TPE3 - 0,56 mmol g⁻¹. Pri premene adsorbovaného železa na mmol g⁻¹na mg g⁻¹ získame takmer rovnaké hodnoty ako v tabuľke 3, ktorá potvrdzuje, že všetky ióny železa sa viazali na skupiny, t.j. v tomto procese prebieha chemisorpcia. Je potrebné poznamenať, že nie všetky kyslé skupiny sa zúčastňovali na chemickej interakcii, pretože železo je trojmocné a má koordinačné číslo 6, takže niekoľko skupín by malo byť umiestnených vedľa seba, v prípade jednotlivých skupín alebo ich nedostupnosti by sa interakcia nedochádza. Potvrdenijem interakcii kyslých skupín s katiónmi sú aj údaje o zmenách zeta potenciálu, zobrazené na obr. 4 pre vzorky TP1, TP2 a TPE3 pred a po adsorpcii iónov železa (III). Prítomnosť negatívnych hodnôt zeta potenciálu v pôvodných vzorkách (od -22 mV do -30 mV) potvrdzuje existenciu disociovaných kyslých skupín na povrchu materiálov. Negatívne náboje na povrchu adsorbentov po adsorpcii sa znížili tam, kde sa vytvorili dva vrcholy. Túto skutočnosť možno vysvetliť adsorpciou katiónov železa kompozicie FeOH²⁺ a Fe(OH)₂⁺, ktorých prítomnosť bola potvrdená distribučnou krivkou Fe (III) (obr. 1). Zvyšná negatívna zmena bola spôsobená nezreagovanými kyselinovými skupinami, tieto údaje sa zhodujú s údajmi o potenciometrickej titrácii pH (porovnanie je uvedené v tabuľke 3).



Obr. 4 Zmeny Z-potenciálu pre hybridnych kompozitov pred (čierna) a po (oranžová) Fe (III) adsorpcie

Vzorky sa skúmali z hľadiska adsorpcie iónov kovov z ich zmesí. Na tento účel sme použili modelové riešenie s iónmi Cu (II), Mn (II), Ni (II), Fe (III) (~20 mg l⁻¹) s pH = 3. Obrázok 5 zobrazuje, že hybridné kompozitné vzorky mohli selektívne adsorbovať ióny Fe (III) s účinnosťou až ~ 49%. Tieto výsledky naznačujú jednu z perspektívnych aplikácií hybridných kompozitov vo vzťahu k odstráneniu iónov Fe (III).



Obr. 5 Údaje o adsorpčnej účinnosti kovových iónov zo zmesi pre TP1, TP2 a TPE3

ZÁVER

Hybridné kompozity na báze silica/polymér boli úspešne syntetizované pomocou jednostupňovej sol-gel metódy a boli použité na odstránenie ťažkých kovov z odpadových vôd.

Účinnosť syntetizovaných hybridných kompozitov ako sorbentov na extrakciu Fe (III) z vodných roztokov bola demonštrovaná. Experimentálne optimálne podmienky sorpcie Fe (III), t.j. pH = 4; t = 4 h boli nájdené. Vykonané štúdie preukázali možnosť účinnej selektívnej adsorpcie kovových iónov Fe (III) pomocou hybridných kompozitov.

POĎAKOVANIE

Tento príspevok vznikol vďaka finančnej podpore projektov APVV-19-0302, VEGA 2/0156/19 a DoktoGrant (APP0141).

LITERATÚRA

[1] Silva S. et al. Functional nanostructured chitosan-siloxane hybrids. J. Mater. Chem., 2005, Vol.15, p. 3952-3961

- Brinker C. and Scherer G. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Sol-Gel Science, 1990, p. 1-881
- [3] Akhil A. et al. Biomedical applications of PLGA particles. Nanomaterials-Based Drug Delivery, 2019, Chapter-4, p. 87-129
- [4] Gentile P. et al. An Overview of Poly(lactic-co-glycolic) Acid (PLGA)-Based Biomaterials for Bone Tissue Engineering. Int J Mol Sci., 2014, Vol. 3, p. 3640-3659
- [5] Tiwari I. and Mahanwar P. Polyacrylate/silica hybrid materials: A step towards multifunctional properties. Journal of Dispersion Science and Technology, 2018, p.1532-2351
- [6] Medina-dzul K. at al. SiO₂/polyvinyl imidazole hybrid polymer as a sorbent for extraction by matrix solid-phase dispersion (MSPD): synthesis, characterization, and evaluation. Journal of Polymer Research, 2015. Vol. 22, No. 45, p. 2-9
- [7] Ishihara M. at al. Silica/polymer core–shell particles prepared via soap-free emulsion polymerization. e-Polymers, 2020, Vol. 20, p. 254-261
- [8] Huang Y. et al. Facile fabrication of super hydrophobic coatings based on two silica sols. Colloid and Polymer Science, 2016. Vol. 294, p. 1503–1509
- [9] Kyshkarova V.V. and Melnyk I.V. Preparation, characterization and application of sio2/plga hybrid composites. Zborník príspevkov METALURGIA JUNIOR 2020, p. 81-85
- [10] Bhattacharyya K. and Gupta S. Adsorption of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. Adsorption, 2006. Vol. 12, p. 185–204.
- [11] Ho Y. Review of second-order models for adsorption systems. J Hazard Mater., 2006. Vol. 136, p. 681–689
- [12] Robati D. Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube. J Nanostruct Chem., 2013, Vol. 3, p. 55

OVĚŘENÍ TERMOFYZIKÁLNÍCH PARAMETRŮ KŘEMENNÝCH OSTŘIV

OBZINA TOMÁŠ

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

ABSTRAKT

V dnešní době je mnoho druhů slévárenských písků s různými chemickými, mechanickými a granulometrickými vlastnostmi. Stává se tedy čím dál složitější určit, které ostřivo je pro naši potřebu vhodné. Jedním z dílčích prvků může být jejich tepelná expanze. Tu lze stanovit jak u umělých, tak i u přírodních písků. Je nutné brát v úvahu, že tepelná dilatace slévárenských ostřiv spadá do kategorie témat, která jsou stále aktuální. V tomto článku bude popsána tepelná dilatace slévárenských a vyhodnocení mikroskopických snímků písků různých lokalit.

ÚVOD

Obecně slévárenská ostřiva jsou známá tím, že při tepelném namáhání mění svůj objem [1, 2]. V závislosti na typu ostřiva je expanze lineární nebo neplynulá. Lineární expanze se projevuje především u uměle vyrobených ostřiv, jako je například Cerabeads. Neplynulou dilatací prochází mnoho přírodních písků, což způsobuje nepříznivé dopady na vyráběné odlitky, kdy se mohou tvořit výronky či zálupy. Jedním z nejvyužívanějších jsou křemenné písky [3].

Křemenné ostřivo při tepelném zatížení mění svojí tepelnou roztažností, což potvrzují autoři [4, 5]. Uvádějí, že nejzásadnější přeměna je při teplotách pohybující se okolo 573 °C. Ostřivo tak přechází z β – křemene na α – křemen s lineární teplotní roztažností 0,5 %. Při teplotách blížící se 870 °C prochází křemenný písek další fázovou přeměnou, kterou provází zvětšení objemu, respektive transformace z α – křemene na α – tridynit s lineární roztažností přibližně 5 %. Následné tepelné zatížení nad 1100 °C je doprovázeno transformací z α – tridynit na α – cristobalit, s lineární expanzí přes 6,5 %. Další zvyšování teploty nad 1700 °C vede již ke skelnatění písků [1, 3]

V této práci bude srovnávána tepelná expanze křemenných písků z různých lokalit s následným posouzením kvality pomocí mikroskopických snímků.

PODMÍNKY EXPERIMENTU

Pro výzkum byly zvoleny křemenné písky z lokalit Střeleč, Šajdíkovy Humence, Grudzeń Las a Biela gora. Granulometrie jednotlivých písků, je uvedena v tabulce 1. Měření lineární tepelné expanze bylo provedeno na dilatometru od firmy Netzsch s označením DIL 402 C. Pro účely výzkumu byl využit grafitový kontejner (obrázek 1), do kterého byly vkládány vzorky písků. Měřící aparát byl vybaven korundovou soustavou, tzn. unašečem vzorků, podložkami pod kontejner, měřícím táhlem a krytkou termočlánku. Parametry měření byly nastaveny následovně: počáteční teplota - 25 °C, konečná teplota - 1000 °C, náhřev na maximální teplotu – 15 K/min. (15 °C/min.). V prostoru, kdy byl umístěn kontejner se vzorkem byla vytvořená argonová atmosféra.

Mikroskopické snímky byly foceny na digitálním mikroskopu Keyence VHX 6000 s bifokálním zoomovacím objektivem, který umožňuje rozsah přiblížení 20 – 2000x. Všechny uváděná ostřiva byla vyfotografována ve 200násobném a 500násobném přiblížení.

Slévárenský písek	Granulometrie [mm]
Střeleč (ST 27)	0,10-0,63
Šajdíkovy Humence (SH 32)	0,10-0,70
Grudzeń Las (GZ)	0,10-0,70
Biela Gora (BG 27)	0,10-0,63

Tab. 1 Zvolený písek s odpovídající granulometrií uváděnou výrobcem



Obr. 1 Grafitový kontejner umístění v korundovém měřícím aparátu

VÝSLEDKY A DISKUSE

V následujících dílčích kapitolách jsou uvedeny výsledky/grafické závislosti tepelných expanzí křemenných písků a fotografie pořízené mikroskopem.

Tepelná expanze

Na následujících obrázcích (obr. 2–5) jsou zobrazeny křivky vykreslující dilatace jednotlivých křemenných písků. Všechny dilatační křivky vykazují téměř stejný průběh v daném teplotním rozsahu. Diference lze tak pozorovat pouze při podrobnějším porovnání křivek. U všech prověřovaných ostřiv bylo dosaženo fázové přeměny při teplotách pohybujíc se okolo 564 °C + 1 °C. Nicméně, hodnota tepelné roztažnosti, v případě ostřiva pocházejíc z lokality Střeleč byla přibližně o 0,15 % nižší než hodnoty naměřené pro zbylá ostřiva.



Obr. 2 Grafické znázornění dilatační křivky křemenného písku z lokality Střeleč



Obr. 3 Grafické znázornění dilatační křivky křemenného písku z lokality Šajdíkovy Humence



Obr. 4 Grafické znázornění dilatační křivky křemenného písku z lokality Grudzeń Las



Obr. 5 Grafické znázornění dilatační křivky křemenného písku z lokality Biela Gora

Vyhodnocení mikrosnímků

Fotografie ve 200násobném a 500násobném přiblížení jsou zobrazeny na následující obrázcích 6-9. Co se čistoty jednotlivých písků týče, pro lokality ST, GZ a BG je zcela průkazná a nelze pozorovat žádné zbytky živců, jílů atp. Nicméně, ostřivo z lokality SH je na první pohled znečištěno určitými druhy minerálů. Naopak SH disponují výrazně zaoblenými zrny v korelaci s ostatními lokalitami. Nejvíce ostrohranné se jeví písky z lokality ST následně z lokality GZ a BG.



Obr. 6 Mikroskopické snímky ostřiva z lokality Střeleč ve 200násobném (vlevo) a 500násobném (vpravo) přiblížení



Obr. 7 Mikroskopické snímky ostřiva z lokality Šajdíkovy Humence ve 200násobném (vlevo) a 500násobném (vpravo) přiblížení



Obr. 8 Mikroskopické snímky ostřiva z lokality Grudzeń Las ve 200násobném (vlevo) a 500násobném (vpravo) přiblížení



Obr. 9 Mikroskopické snímky ostřiva z lokality Biela Gora ve 200násobném (vlevo) a 500násobném (vpravo) přiblížení

ZÁVĚR

Na základě dilatometrických zkoušek je možné určit, že písek z lokality Střeleč disponuje nejnižší hodnotou v bodě zlomu při teplotách pohybujících se okolo 565 °C, kdy hodnota dilatace byla přibližně 1,1 %. Lokality Šajdíkovy Humence, Grudzeń Las a Biela Gora byly vyhodnoceny ve stejném trendu dilatační křivky, kdy bod zlomu v teplotě přibližně okolo 565 °C byl 1,2 % lineární expanze. Mikroskopické snímky poukazují na vysokou čistotu písků z lokalit Střeleč, Grudzeń Las a Biela Gora. Méně čistým ostřivem byl písek z lokality Šajdíkovy Humence.

PODĚKOVÁNÍ

Příspěvek vznikl za finanční podpory projektů "Studentské grantové soutěže" čísel SP2021/39 a SP2021/41.

LITERATURA

- [1] Kowalski J. St. Thermal aspects of temperature transformations in silica sand. Archives of Foundry Engineering, 2010, vol. 10, issue 3, p. 111-114
- [2] Chao C. H., Lu H. Y. Stress-induced $\beta \rightarrow \alpha$ -cristobalite phase transformation in (Na₂O+Al₂O₃)codoped silica. Materials Science and Engineering: A., 2002, vol. 328, issue 1-2, p. 267-276
- [3] Jelínek P. Disperzní soustavy slévárenských formovacích směsí: ostřiva. Ostrava 2000. ISBN 80-238-6118-2
- [4] Svidró J., Diószegi A., Svidró T. J. The origin of thermal expansion differences in various size fractions of silica sand. International Journal of Cast Metals Research., 2020, vol. 33:6, p. 242-249
- [5] Břuska M., Beňo J., Cagala M., Jasinková V. Dilatometric characterization of foundry sands. Archives of Foundry Engineering, 2012, vol. 12, issue 2, p. 9-14

SYNTÉZA A CHARAKTERIZÁCIA VYSOKO ENTROPICKÝCH OXIDOV SO SPINELOVOU ŠTRUKTÚROU AB₂O₄

PORODKO OLENA*,**, FABIÁN MARTIN*

*Ústav geotechniky SAV, Košice

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

ABSTRAKT

Cieľom tejto práci bolo pripraviť nové, vysoko entropický oxidy so spinelovou štruktúrou. Nanokryštalické oxidy všeobecného vzorca AB₂O₄ boli pripravené mechanochemickou syntézou. Priebeh syntézy ako aj štruktúra pripravených oxidov bola študovaná pomocou röntgenovej práškovej difrakcie. Mikroštruktúra a morfológia pripravených materiálov boli skúmane použitím rastovacej elektrónovej mikroskopie (SEM), transmisnej elektrónovej mikroskopie s vysokým rozlíšením (HR-TEM) a energiovo-disperznej röntgenovej spektroskopie (EDS). Vybrané vysoko entropné oxidy boli dopované lítium a flórom/chlórom pre ich testovanie ako potenciálnych komponentov pre Li-iónové batérie.

ÚVOD

V poslednom období sa venuje zvýšená pozornosť príprave a charakterizácii vysoko entropických oxidov (HEOs) pre ich modifikované funkčné vlastnosti. Koncept štruktúry bol prevzatý na základe bohatého výskumu v oblasti vysoko entropických zliatin (HEAs). Medzi prvotné práce v oblasti syntézy stabilných HEOs patrí príprava (Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})O s wurzitovou štruktúrou [1]. Následne bolo pripravených a študovaných niekoľko typov HEOs so štruktúrou podvojných oxidov, napr. spinelov [2] a perovskitov [3], s vylepšenými mechanickými a elektrochemickými vlastnosťami ako aj vylepšenou tepelnou a chemickou stabilitou [4]. Napriek značnému množstvu dostupných postupov syntézy sa v prípade prípravy HEOs časovo krát kladie dôraz na ich nanokryštalický charakter. V takom prípade, mechanochémia predstavuje sľubnú alternatívu nakoľko syntéza prebieha bez prítomnosti rozpúšťadiel a bez potrebnej kalcinácie pripravených produktov pri vysokých teplotách. Je známe, že mechnochemicky pripravené podvojné oxidy so spinelovou štruktúrou sú charakterizované nie len nanokryštalickým rozmerom, ale aj distribúciou katiónov medzi ich rovnovážnymi kryštalografickými polohami [5]. Tento fakt má tiež vplyv na ich stabilitu, štruktúrne, fyzikálno-chemické a funkčné vlastnosti [6,7].

Cieľom tejto práce bolo poukázať na možnosť mechanochemickej syntézy vysoko entropných oxidov so spinelovou štruktúrou, $(Zn_{0.25}Cu_{0.25}Mg_{0.25}Co_{0.25})Al_2O_4$, a následne ich dopovanie lítiom pre možné aplikácie v komponentoch pre Li-iónové batérie. Dôraz je venovaný porovnaniu štruktúr v závislosti od prvkového zloženia jednotlivých produktov.

PODMIENKY EXPERIMENTU

HEO zloženia (Zn_{0.25}Cu_{0.25}Mg_{0.25}Co_{0.25})Al₂O₄ (HEOAl) bol syntetizovaný vysoko-energetickým mletím nasledujúcich prekurzorov: oxid zinočnatý (ZnO, čistota 99,99%, Aldrich), oxid meďnatý (CuO, čistota 99,99%, Acros Organics), oxid horečnatý (MgO, čistota 99,99%, Acros Organics) a oxid hlinitý (x-Al₂O₃, čistota 99,9%, Aldrich). Prekurzor oxidu kobaltnatého (CoO) bol pripravený tepelným rozkladom hydroxidu kobaltnatého (Co(OH)₂, čistota 95%, Acros Organics) pri 180 °C vo vákuu. Prekurzory sa vážili v ekvimolárnom pomere a mleli sa pri 600 otáčkach za minútu v atmosfére vzduchu s časom mletia do 390 minút v planetárnom guľovom mlyne (Pulverisette 7, Fritsch). Použila sa WC mlecia komora (objem 80 cm³) a WC guličky (priemer 10 mm). Pomer hmotnosti mlecích guľôčok k navážke bol 30:1. V prípade Li dopovaných HEOAls boli k hore popísanej reakčnej zmesi pridané v ekvimolárnom pomere prekurzory fluorid lítny (LiF, čistota 99,98%, Acros Organics), resp. chlorid lítny (LiCl, čistota 98%, Alfa Aesar). Podmienky prípravy boli podobné ako v prípade HEOAl s následnou kalcináciou za prítomnosti vzduchu pri teplote 600°C s dobou kalcinácie 4h.

Fázová analýza sa skúmala röntgenovou (RTG) práškovou difrakciou pomocou difraktometra D8 Advance (Bruker, Nemecko) pracujúceho so žiarením Cu-Kα v Bragg-Brentano konfigurácii. Generátor bol nastavený na 40 kV a 40 mA. RTG záznamy boli merané v rozmedzí od 25 do 80° 2Theta s krokom 0,05° a časom merania 10 s/krok. Na fázovú identifikáciu sa použila databáza ICSD [8]. Rietveldová analýza RTG dát sa uskutočnila pomocou softvéru FullProf Suite [9] použitím funkcie Thompson–Cox– Hastings pseudo–Voigt. Veľkosť častíc bola stanovená na základe Williamson-Hall plot analýzy [10]. Mikroštruktúra a morfológia prípravných práškov bola študovaná pomocou dvoch elektrónových mikroskopov: rastrovacieho elektrónového mikroskopu (FE SEM, MIRA 3, Tescan, Česká republika – výsledky nie sú uvedené v práci) a transmisného elektrónového mikroskopu (S)TEM (JEOL JEM-2100F, Japonsko), obidva vybavené detektorom energiovo-disperznej röntgenovej spektroskopie (EDS) (Oxford Instruments, Veľká Británia). Na vyhodnotenie distribúcie veľkosti častíc z mikrofotografií TEM sa použil softvér ImageJ [11].

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Priebeh mechanochemickej syntézy HEOAl bol sledovaný pomocou RTG práškovej difrakcie. Zo získaných dát bol stanovený čas syntézy 390 min. Na základe dostupných poznatkov bol obdobne zvolený postup syntézy HEOAl zlúčenín obsahujúcich lítium, t.j. LiHEOAlF a LiHEOAlCl. Obr. 1a zobrazuje RTG záznamy pripravených HEOAl, LiHEOAlF a LiHEOAlCl oxidov. Vo všetkých prípadoch možno konštatovať, že výsledný produkt nadobúda spinelovú štruktúru (priestorová grupa F d - 3 m) s výraznými RTG difrakčnými píkmi prislúchajúce Millerovým indexom (202), (311), (400), (422), (511), (404), (602) a (533). Ako je vidieť na Obr. 1a, zlúčeniny obsahujúce lítium majú RTG difrakčné píky posunuté k vyšším hodnotám 2Theta. Tento fakt možno pripísať zmene hodnoty mriežkového parametru a, t.j. kontrakcie mriežky ako následok zabudovania lítia s rozdielnym iónovým polomerom [12] do štruktúry spinelu a tvorbe kyslíkových vakácií v dôsledku vykompenzovaniu elektrického náboja v danej zlúčenine. Pomerne výrazné rozšírenie RTG difrakčných píkov je pripísané nanokryštalickému charakteru pripravených zlúčenín spolu s akumulačným mikropnutím, ako následok porušenia štruktúry na lokálnej úrovni a ich dopovania prvkami lítia a fluóru/chlóru.



Obr. 1 a) RTG difrakčné píky pre HEOAl, LiHEOAlF a LiHEOAlCl pripravené mechanochemicky po dobe mletia 390 minút; b) detail na posun RTG difrakčných píkov smerom k vyšším hodnotám 2Theta ako dôsledok modifikácie štruktúry na lokálnej úrovni. (Poznámka: Symbolom \Box je označený minoritný príspevok parazitickej fázy Co₃O₄)

Reprezentatívny STEM mikrosnímok nanokryštalického LiHEOAIF je znázornený na Obr. 2a. Ako je vidieť, pripravená zlúčenina vykazuje nanokryštalický charakter s veľkosťou kryštalitov v rozmedzí 5–40 nm, a ich priemernou hodnotou D ~ 17 nm. Získané hodnoty sú v čiastočnom súlade s výsledkami analýzy RTG dát. HR-TEM mikrosnímok (Obr. 2c) poukazuje na nanočastice orientované v kryštalografickej rovine (110) s priemernou hodnotu medzirovinných vzdialeností $d_{(110)}$ =5,6 Å. Medzirovinná vzdialenosť bola počítaná ako priemerná hodnota z 44 rovín.



Obr. 2 a) STEM mikrosnímok syntetizovaného LiHEOAlF; b) distribúcia veľkosti častíc LiHEOAlF určená na základe štatistickej analýzy obr. 2a; c) HR-TEM vzorky LiHEOAlF s vyznačenou medzirovinnou vzdialenosťou d₍₁₁₀₎ (Poznámka: 110 rovina patrí ku kinematicky zakázaným reflexiám [13], a tak ju nie je možné pozorovať na RTG difraktograme)

S dôrazom poukázať na zmeny lokálnej štruktúry v dôsledku dopovania, získané teoretické a pozorované údaje boli vzájomne porovnávané. Tabuľka 1 sumarizuje štruktúrne údaje, t.j. mriežkový parameter a, medzirovinné vzdialenosti d pre jednotlivé Millerove indexy a veľkosť kryštalitov D. Medzirovinné vzdialenosti $d_{(110)}$ boli vypočítané na základe:

$$\frac{1}{a^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \tag{1}$$

kde *hkl* sú Millerove indexy, *d* je medzirovinná vzdialenosť a *a* predstavuje mriežkový parameter určený Rietveldovou analýzou RTG difrakčných dát.

Tab.	1	Vypočítané mriežkové parametre a, medzirovinné vzdialenosti d pre jednotlivé hkl a p	oriemerná
		veľkosť kryštalitov D.	

~	1	1	1
Vzorka	HEOAl	Liheoalf	Liheoalci
Parameter			
Mriežkový parameter,	8.10243	8.04436	8.03310
a (Å)	-,	-,	-,
Medzirovinná	2,70	5,54	2,39
vzdialenosť	<i>,</i>		, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
d _{pozorované,} (Å)			
Medzirovinná vzdialenosť	2,71	5,69	2,42
$d_{ m vypočítan\acute{e}}$ (Å)			
Millerove indexy (<i>hkl</i>)	(300)	(110)	(311)
Priemerná veľkosť	16	17	6
kryštalitov, D _{pozorované} (nm)			
Priemerná veľkosť	15	15	11
kryštalitov, <i>D</i> _{vypočítané} (nm)			

Na Obr. 3 je zobrazený výsledok distribúcie jednotlivých elementov vo vzorke LiHEOAlF pomocou EDS analýzy. Ako je vidieť, jednotlivé prvky sú homogénne distribuované, čo poukazuje na tvorbu

jednofázových vysoko entropných oxidov s ich rovnomerným zastúpením. V ďalšom kroku tejto práce sa zameriame na študovanie elektrochemických vlastností pripravených zlúčenín.



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

ZÁVER

Vysoko entropický oxid (Zn_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2})Al₂O₄ so spinelovou štruktúrou bol syntetizovaný pomocou mechanochemickej metódy. Okrem toho, HEOAl bol po prvýkrát úspešné dopovaný lítiom a flúorom/chlórom s konečným zložením: Li_{0.5}(Zn_{0.25}Cu_{0.25}Mg_{0.25}Co_{0.25})_{0.5}Al₂O_{3.5}Fl_{0.5}. a Li_{0.5}(Zn_{0.25}Cu_{0.25}Mg_{0.25}Co_{0.25})_{0.5}Al₂O_{3.5}Cl_{0.5}. Röntgenová prášková difrakčná analýza ukázala, že jednotlivé difrakčné píky sa posúvajú smerom k vyšším uhlom v dôsledku kontrakcie mriežky. Štúdie TEM preukázali nanokryštalickú povahu syntetizovaných vzoriek. Elementárne mapovanie EDS odhalilo homogénnu distribúciu všetkých prvkov potvrdzujúcich produkciu jednofázových zlúčenín. Možno predpokladať, že zabudovanie lítia a náhrada kyslíka fluórom/chlórom v pripravených vysoko entropických oxidoch ovplyvní ich elektrochemický charakter a zvýši difúziu lítiových katiónov.

POĎAKOVANIE

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

LITERATÚRA

- [1] Rost C.M. et al. Entropy-stabilized oxides. Nature Communications, 2015, Vol. 6, p. 8485
- [2] Dąbrowa J. et al. Synthesis and microstructure of the (Co,Cr,Fe,Mn,Ni)₃O₄ high entropy oxide characterized by spinel structure. Materials Letters, 2018, Vol. 216, p. 32-36
- [3] Jiang S. et.al. A new class of nigh entropy perovskite oxides. Scripta Materialia, 2018, Vol. 142, p.116-120
- [4] Yeh J.W. et. al. Breakthrough applications of high entropy materials. Journal Materials Research, 2018, Vol. 33, p. 3129-3137
- [5] Fabián M. et. al. A simple and straightforward mechanochemical synthesis of the far-from-equilibrium zinc aluminate, ZnAl₂O₄ and its response to thermal treatment. RSC Advances, 2015, Vol.5, p. 54321-54328
- [6] Šepelák V. et. al. Mechanochemical reactions and syntheses of oxides. Chemical Society Reviews, 2013, Vol. 5, p. 54321-54328
- [7] Zukalová M. et.al. Li insertion into Li₄Ti₅O₁₂ spinel prepared by low temperature solid state route: Charge capability vs surface area. Electrochimica Acta, 2018, Vol. 265, p. 480-487
- [8] Rodríguez-Carvajal J. FullProf Suite, Institute Laue-Langevin, Grenoble, France, 2019

- [9] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), FIZ Karlsruhe, Leibniz Institute for Information Infrastructure, Karlsruhe, 2020
- [10] Determination of Size and Strain. [Online] http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/peaks/sizedet.htm
- [11] Schneider C. et. al. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. Nature methods, 2012, Vol. 9, p.671-975
- [12] Domankuš M. Analýza štruktúry kovov s využitím transmisného elektrónového mikroskopu, Bakalárska práca, Praha, 2016 [Online] https://core.ac.uk/download/pdf/47184514.pdf

PYROXENES AS ION CONDUCTORS

SKURIKHINA OLHA*,**, ACHIMOVIČOVÁ MARCELA *

*Institute of Geotehcnics, Slovak Academy of sciences, Košice

**Institute of Metallurgy, Faculty of Materials, Metallurgy, and Recycling, Technical University of Kosice

ABSTRACT

The goal of this paper is to establish the potential of pyroxenes for application in the energy industry and to investigate the role of elements in tetrahedral position (like Si, Ge) for a broader range of pyroxenes. Studied nanocrystalline pyroxenes were prepared by a two-step process: mechanochemical activation and heat treatment. Original prepared crystalline pyroxenes were subsequently ball milled with an aim to create an amorphous disordered structure. Transport properties of nanocrystalline and amorphised pyroxenes were studied by solid-state dielectric spectroscopy in the temperature range 20 - 240 °C. The comminution and amorphisation led to a decrease in the activation energy of conduction. The substitution of Si -> Ge had a positive effect on the transport properties due to a decrease in the structural rigidity of GeO₄, while substitution of Li -> Na had a negative effect due to the large ionic size of Na⁺. The established knowledge is aimed to draw attention to the significance of element at the tetrahedral position and show the unknown horizon for discovery and synthesis of new pyroxenes.

INTRODUCTION

Pyroxenes belong to the family of complex oxides with general formulas $M1M2T_2O_6$. The attention to this class of oxides was drawn due to the discovery of multiferroicity at low temperatures [1]. Later on, the application of pyroxenes as safer and cheaper alternative materials in ion batteries was suggested. Several pyroxenes have been investigated for that purpose such as LiFeSi₂O₆, LiVSi₂O₆, and NaTiSi₂O₆ [2-4]. The main focus of these studies was on the electrochemical characterization without studies of intrinsic transport properties of the pyroxenes. So we tried to fill the gap and study the three other pyroxenes - LiFeSi₂O₆, LiFeGe₂O₆, and NaFeGe₂O₆ by dielectric spectroscopy. The dielectric spectroscopy will be used to determine the ability of ions (charge carriers) to move towards a defined direction [5]. We studied the influence of the nature of TO₄ rigidity and ionic radii of M1 on the transport properties. The combination of two processes: mechanochemical activation and sintering allowed to prepare studied pyroxenes several times faster than by conventional routes. In this paper the influence of crystallinity on the ionic conductivity was studied as well, to receive amorphised samples was possible with the use of high-energy ball milling.

EXPERIMENTAL PART

The preparation route of LFS (LiFeSi₂O₆) is in detail described previously [6]. The LFG (LiFeGe₂O₆) and NFG (NaFeGe₂O₆) samples were prepared in a similar way, with reduced milling time. For mechanochemical activation, stoichiometric mixtures composed of GeO₂, α -FeO(OH), Li₂O, or Na₂O according to equation 1 or 2, respectively, were milled for 15 min at 600 rpm. The process was done in a planetary ball mill Pulvirisette P7 (Fritsch, Germany) in tungsten carbide milling media (bowl 45 cm³, balls 5 mm for LFG and 10 mm for NFG). The ball-to-powder weight ratio was 33:1. Each mixture after activation was heated at 1000 °C for 60 min. After sintering the highly crystalline pale green powders were received.

$Li_2O + 2FeO(OH) + 4GeO_2 = 2LiFeGe_2O_6 + H_2O$	(1)
$Na_2O + 2FeO(OH) + 4GeO_2 = 2NaFeGe_2O_6 + H_2O$	(2)

For the amorphisation process, prepared crystalline samples prepared milled in the planetary ball mill Pulvirisette P7 for 720 min (12 h) with breaks in the air atmosphere. Zirconia milling media (bowl 45 cm³, balls 5 mm) was used with the ball-to-powder weight ratio 33:1.

To confirm the phase formation X-ray diffractometer Rigaku MiniFlex (Japan) with $Cu_{K\alpha}$ radiation was used. The study of ionic conductivity of the obtained samples Novocontrol Concept 80 broad-band analyzer (Germany) was used. For measurements, samples were pressed into pellets and sputtered with Au to form ion-blocking electrodes. The data were recorded in the temperature range of 20-240 °C with the step 20 °C and frequency range 10 mHz to 10 MHz. The temperature of the sample was controlled by means of a QUATRO cryosystem (Novocontrol, Germany), which uses a N₂ gas flow.

RESULTS AND DISCUSSION

Dielectric spectroscopy data were fitted with Jonscher's Power Law [7] (see Fig. 1):

$$\sigma' = \sigma_{\rm DC} \left(1 + (\nu/\nu_{\rm H})^{\alpha} \right) \tag{3}$$

where α is the power law exponent and related to the degree of correlation between ion hops in the conduction process; v_H represents the hopping rate of the mobile ions; σ_{DC} – so called direct current conductivity plateau.



Fig. 1 Conductivity spectrum of crystalline LiFeSi₂O₆

From the conductivity spectrum of $LiFeSi_2O_6$ pyroxene which is typical for pyroxenes, we see only the plateau which corresponds to the bulk conductivity or grain interior conductivity.

For polycrystalline materials, as in our case, can be observed a second plateau, with lower conductivity and greater resistance, corresponding to the grain boundaries [8], which in our case is absent probably because of very low frequencies under which it is observed or very low conductivity which makes it difficult to detect. The value of α for pyroxenes at all temperatures takes the value from ~0.5-0.6 which is typical for silicate materials similar to pyroxenes [9]. Using the values of σ_{DC} and v_{H} retrieved from the fit, Arrhenius plots were built (See Fig. 2).

The linear fit was used to estimate the activation energy needed for creating vacancies (or crystal defects) through which ionic motion may proceed under the action of thermal excitation and applied electric field, and migration of the as-created mobile charge carriers [10].



Fig. 2 Arrhenius plot of crystalline and amorphised pyroxenes: square corresponds to crystalline pyroxenes, triangle – amorphised pyroxenes, the straight line – linear fit

The characteristics deducted from the fitting, such as activation energies of conduction, migration, and charge carrier creation, pre-exponential factors for crystalline pyroxenes are summarized in Table 1 and are in the orders of magnitude as Al-containing pyroxene (LiAlSi₂O₆) reported earlier [11].

Tab. 1 Data analysis of Arrhenius equations: conductivity $-\sigma_0$, hopping frequency $-v_{\Theta}$, and charge carrier concentration $-N \cdot a^2$, of crystalline pyroxenes

Sample	Dhaca	Conductivity		Hopping rate		Charge carrier concentration		
	rnase	$\log \sigma_0$	$\Delta E_{a, DC}$	$\log v_e$	ΔE_m	$N \cdot a^2$	ΔE_c	
		S K cm ⁻¹	ev	S ¹	ev	m '	ev	
LiFeSi ₂ O ₆	crystalline	4.25	0.406	12.35	0.394	7.42	0.012	
LiFeGe ₂ O ₆	crystalline	2.96	0.295	11.57	0.301	6.92	-0.006	
NaFeGe ₂ O ₆	crystalline	5.22	0.404	13.95	0.426	6.80	-0.021	

By the direct line of the Arrhenius plot, we can state that the contribution of the entropy factor to attempt frequency is close to zero and the prevalent mechanism of charge carrier transport is interstitial [12]. As it can be seen from Table 1 the substitution of Si -> Ge leads to the decrease of activation energies but at the same time it influences the pre-exponential factors as well. This phenomenon can be related to the two factors: the difference in charge carrier concentration and rigidity of the TO₄ tetrahedra. It is known that the bonds in GeO₄ are less rigid than in SiO₄ due to the smaller ionic size of Ge⁺⁴ [13]. Analyzing the hopping rate of two lithium iron pyroxenes the decrease in the activation energy of migration is observed: LiFeGe₂O₆ – 0.301 eV and 0.394 eV for LiFeSi₂O₆, respectively, the same can be observed in the activation energies of conduction. The activation energies of conduction and migration are higher for LiFeGe₂O₆ than for NaFeGe₂O₆ which is understandable taking into account ionic radii difference [13]. The reason for higher pre-exponential factors in sodium pyroxenes is yet to be elucidated.

The amorphisation process in the case of $LiFeSi_2O_6$ and $NaFeGe_2O_6$ led to a slight decrease of activation energy of conduction and migration, at the same time decreasing pre-exponential factors. Usually, milling of polycrystalline materials slightly increases the pre-exponential factor (conductivity) not influencing the activation energy [11]. The drop in conductivity can be due to a high level of contamination from zirconia milling media.

CONCLUSION

The dielectric spectroscopy is a great tool for elucidation the microscopic transport of charge carriers in pyroxenes. By impedance spectroscopy, we established the role of the element in tetrahedral position; the elasticity of bonds in TO_4 is essential for decreasing the activation energies of conduction and migration. Obtained values of conductivities are in good accordance with literature data. The observed negative effect of milling is due to the contribution of ZrO_2 from milling media. Additionally, to experimental measurements DFT molecular dynamic simulations can be done to explain the experimental data as the understanding of ionic diffusion in the materials depends on many other factors besides attempt frequency, jump rates activation energies, jump rates such as: amplitude of vibrations, site occupations, collective jumps, radial distribution functions.

ACKNOWLEDGMENT

This work was realized within the frame of the project funded by Slovak Grant Agency VEGA 2/0103/20 and by Slovak Research and Development Agency APVV 19-0526.

LITERATURE

- [1] Jodlauk S., et al. Pyroxenes: a new class of multiferroics. Journal of Physics-Condensed Matter, 2007, 19(43)
- [2] Ni J.F., et al. Pyroxene LiVSi₂O₆ as an electrode material for Li-ion batteries. Journal of Power Sources, 2010, 195(24), p. 8322-8326
- [3] Zhou S.L., et al. Low Temperature Preparation and Electrochemical Properties of LiFeSi₂O₆. Journal of the Electrochemical Society, 2014, 161(10), p. A1642-A1647
- [4] Liu K., et al. NaTiSi₂O₆/C Composite as a Novel Anode Material for Lithium-Ion Batteries. Acta Physico-Chimica Sinica, 2020, 36(11)
- [5] Heitjans P., Tobschall E., and Wilkening M. Ion transport and diffusion in nanocrystalline and glassy ceramics. European Physical Journal-Special Topics, 2008, 161, p. 97-108
- [6] Skurikhina O., et al. A sustainable reaction process for phase pure LiFeSi₂O₆ with goethite as an iron source. Ceramics International, 2020, 46(10) p. 14894-14901
- [7] Gadermaier B., et al. Glass in Two Forms: Heterogeneous Electrical Relaxation in Nanoglassy Petalite. Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(15), p. 10153-10162
- [8] Barsoukov E. and Macdonald J.R. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. 2018: Wiley
- [9] Jonscher A.K. The 'universal' dielectric response. Nature, 1977, 267(5613) p. 673-679
- [10] Jonscher A.K. Dielectric relaxation in solids. Journal of Physics D-Applied Physics, 1999, 32(14), p. R57-R70.
- [11] Kuhn A., Wilkening M., and Heitjans P. Mechanically induced decrease of the Li conductivity in an alumosilicate glass. Solid State Ionics, 2009, 180(4-5), p. 302-307
- [12] Almond D.P. and West A.R. Entropy effects in ionic conductivity. Solid State Ionics, 1986, 18-19, p. 1105-1109.
- [13] Shannon R.D., Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Crystallographica Section A, 1976, 32(Sep1), p. 751-767

BOVINE SERUM ALBUMIN CAPPED CuS BY WET STIRRED MEDIA MILLING:

IN VITRO VERIFICATION OF THEIR POTENTIAL BIO-IMAGING APPLICATIONS

STAHORSKÝ MARTIN *, **, BALÁŽ MATEJ *

* Institute of Geotechnics, Slovak Academy of Sciences, Košice

^{**} Institute of Metallurgy, Faculty of Materials, Metallurgy and Recycling, Technical University of Košice

ABSTRACT

Bovine serum albmun (BSA)-capped CuS nanoparticles in the form of nanosuspension were prepared using a wet stirred media milling. The obtained nanosuspension was characterized by X-ray diffraction analysis, scanning and transmission electron microscopy. The nanocrystalline character of CuS and the presence of BSA was confirmed using these techniques. However, also a considerable amount of NaCl was identified when analysing dried nanosuspension, because of buffer solution used during milling. The scanning electron microscopy has shown globular morphology and homogeneously distributed particles, which are most probably crystals of NaCl. TEM analysis performed directly from the nanosuspension (without drying) has shown CuS particles with a diameter of about 75 nm. The effect of CuS-BSA nanosuspension on cell viability and anticancer activity was studied by *in vitro* experiments on six cancer cell lines (HCT116, HeLa, MDA-MB 231, CaCo-2, A549 and MCF-7). CuS-BSA nanocrystals showed inhibition of metabolic activity in a concentration-dependent manner on all cancer lines. Fluorescence analysis performed on HCT116 cells showed a significant shift in the fluorescence channels of FL-1, FL-2 and FL-3 compared to the untreated control group.

INTRODUCTION

Nanomaterials are the outcome for new technical and medical solutions, especially because of their excellent properties, such as their large specific surface area, small size, catalytic and optical properties [1]. However, the rapid development of nanotechnologies results in an increasing probability of these materials coming into contact with the biological environment and humans. Nanoparticles interacting with proteins, membranes, cells, organelles and DNA form a so-called nano-bio interface. Research of these nano-bio interfaces allows the development of predictive relationships between structure and activity, which are determined by the properties of nanomaterials. This knowledge is important for the safe use of nanomaterials [2].

Copper chalcogenide nanoparticles are well-known p-type semiconductors (hole conductivity). The facts that they are composed of Earth-abundant elements and that they are relatively easy-to-prepare, together with their interesting optical, electrical and magnetic properties has caused an intensive research of their potential application in different fields [3]. Copper sulfides, as their most common representatives, exist in different phases ranging from copper-rich (Cu₂S) to sulfur-rich (Cu₂₂) ones [4]. Due to crystal lattice defects and different valencies in a number of compounds, stoichiometric versatility is created, which results in different crystal structures and thus changes functional properties [5]. In this sense, the functional properties can be tuned to optimize their performance for photovoltaic [6], energy storage [7], thermoelectric[8], catalytic [9] and biological applications [10]. Copper sulfides also attract attention due to their ability to act as a light-absorbing layer in solar cells [11].

Bovine Serum Albumin (BSA) is one of the most commonly used biomolecules as a capping agent for binary chalcogenide nanoparticles [12]. Wan et al. described a new strategy for the synthesis of biocompatible CuS/BSA nanoparticles for *in vitro* applications in photothermal therapy (PTT) [13]. Han et al. developed a new phototherapeutic nanoplatform based on the principle of hollow CuS nanoparticles in complex with bovine serum albumin and folic acid (BSA-FA) [14]. The obtained CuS-BSA-FA nanoparticles were used as vehicles for the transport of a phototherapeutic agent absorbing near infrared radiation (indocyanine green, ICG) into HeLa cancer cells.

For the biofunctionalziation of sulfide-based nanoparticles, also wet stirred media milling has been efficiently used. For example, CdS and CdS/ZnS nanocrystals were prepared in the environment of L-cysteine and polyvinylpyrrolidone (PVP) in the form of a nanosuspension using a mechanochemical approach [15]. First, CdS and mixed core CdS/ZnS nanocrystals were prepared using a planetary mill [15] and then further milled in an aqueous solution of L-cysteine and PVP in a laboratory circulating mill MiniCer (Netzsch, Gemany) [16]. Nanosuspensions have been successfully used for *in vitro* studies on selected cancer cell lines. In a similar way, nanosuspensions As4S4/ZnS/Fe₃O₄-PX407 and As₄S₄/ZnS/Fe₃O₄-PX407-FA were prepared, for which significant optical fluorescence properties were found [17].

This work reports the characterization results of BSA-capped CuS nanoparticles prepared by a wet stirred media milling and discusses the bioactivity observed on *in vitro* cultivated cancer cell lines.

MATERIALS AND METHODS

Electrolytically prepared copper (99+%, Merck, Germany), sulphur (99%, CG-Chemikalien, GmbH, Germany), bovine serum albumin (BSA, for biochemistry, protease free, Acros Organics), buffer aqueous solution (phosphate buffered saline tablets, Fisher BioReagents, pH=7.4) were used without further purification.

Mechanochemical synthesis

First, CuS nanoparticles were prepared by mechanochemical synthesis using a planetary ball mill (Pulverisette 7, Fritsch) in a mixture of Cu and S in a stoichiometric ratio of 1: 1 in 15 minutes, according to Baláž [18, 19].

To obtain colloidal form of nanoparticles, the wet stirred media milling was applied. The synthesis of the CuS-BSA nanosuspension was performed by the wet milling method in a MiniCer circulating mill (Netzsch, Germany). The milling conditions were as follows: 5 grams of CuS nanoparticles, 300 mL of BSA aqueous buffer solution (1% wt., phosphate buffered saline tablets for pH = 7.4), milling time 45 min, and milling speed 2500 rpm. After the milling, the samples were centrifuged at 2000 rpm. The scheme of preparation of CuS capped by BSA is described in *Fig. 1*.



Fig. 1 Scheme for preparation of CuS-BSA nanosuspension

Characterization methods

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained using a D8 Advance diffractometer (Bruker, Germany) with CuKα radiation of 0.15407 nm wavelength, at 40 kV accelerating voltage and 40 mA electric current. Morphology was investigated using a field emission-scanning electron microscopes MIRA 3 and VEGA 3 (both Tescan, Czech Republic) coupled with an EDS analyzer (Oxford Instruments, United Kingdom). Prior to XRD and SEM measurements, the nanosuspension was dried and the analysis was performed on the obtained powder.

Transmission electron microscopy (TEM) using a 200-kV microscope JEM 2100 (Jeol, Japan) with an LaB₆ electron source was used for microstructural characterization of the samples.

Biological activity tests

The effect of CuS-BSA nanosuspension on cell viability and anticancer activity was studied *in vitro*. Human colorectal carcinoma (HCT116), and human cervical adenocarcinoma (HeLa) cell lines were cultured in RPMI 1640 medium (Biosera, Kansas City, MO, USA). The human breast carcinoma (MDA-MB 231),

human colorectal adenocarcinoma (CaCo-2), human lung carcinoma (A549) and human breast adenocarcinoma (MCF-7) cell lines were maintained in growth medium consisting of high glucose Dulbecco's Modified Eagle Medium with sodium pyruvate (GE Healthcare, Piscataway, NJ, USA). All media were supplemented with a 10% fetal bovine serum (FBS), penicillin (100 IU/mL) and streptomycin (100 μ g/mL) (all Invitrogen, Carlsbad, CA, USA) in an atmosphere containing 5% CO₂ in humidified air at 37 °C. Cell viability, estimated by trypan blue exclusion, was greater than 95% before each experiment. The metabolic activity colorimetric assay (MTS) was used to determine effects of CuS-BSA nanosuspension (c_{Cu} = 0.75–100 μ g/ml) on the metabolic activity of different cell lines. After 72 h of incubation, 10 μ L of MTS (Promega, Madison, WI, USA) were added to each well according to the CellTiter 96[®] Aqueous One Solution Cell Proliferation Assay protocol. After a minimum 1 h incubation, the absorbance was measured at 490 nm using the automated CytationTM 3 Cell Imaging Multi-Mode Reader (Biotek, Winooski, VT, USA). The absorbance of the control wells was taken as 100% and the results were expressed as a percentage of the control. All experiments were performed in triplicate.

Cells were seeded at a density of 3×10^4 in Petri dishes (Sarstedt, Nümbrecht, Germany). Twenty-four hours after cell seeding, the cells were treated with CuS-BSA nannoparticles (c=0.7-100 µg/mL) for 72 h, washed two times with 1X PBS (Sigma-Aldrich) and harvested by trypsinization. Uptake of nanoparticles to the human cancer cell line HCT116 was analyzed through fluorescence (FL-1, FL-2, FL-3) changes on FACSCalibur flow cytometer and FlowJo software (Becton Dickinson, San Jose, CA, USA).

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of CuS-BSA nanosuspension

The CuS-BSA nanosuspension was successfully prepared by a two-stage methodology (in accordance with *Fig. 1*). After drying, it was subjected to X-ray diffraction and SEM/EDX analysis.

The XRD pattern of nanosuspension showed two main peaks (*Fig. 2a*). Using a database, these two peaks were assigned to a NaCl. In addition, the peaks of very low intensity were found and these could be indexed to covellite, CuS. The large prevalence of NaCl is due to the use of phosphate buffered saline (PBS) containing sodium chloride as the main component. PBS is used to ensure a neutral pH during milling. The second reason might be that a significant amount of copper sulfide might be lost in the sediment upon centrifugation. To confirm the successful formation of nanoparticles, TEM analysis was performed (*Fig. 2b*). The nanocrystalline particles surrounded by the organic matrix coming most probably from albumin corona can be well-seen. CuS nanoparticles exhibit a diameter of about 75 nm.



Fig. 2 a: The XRD pattern and b: TEM image of the CuS-BSA nanosuspension

The EDX analysis (*Fig. 3a*) performed together with SEM confirmed a very high amount of sodium and chlorine elements, which dominate the spectrum. In addition, also Cu, S (because of CuS)

and other elements O, P, K (because of PBS) were confirmed. Cu and S elements were in a stoichiometric ratio 1:1, in accordance with the stoichiometry of covellite CuS.

The morphology of the BSA-capped CuS nanoparticles is documented by the SEM photographs in *Fig. 3b*, where the uniformly globular homogeneously distributed particles can be seen. These observed particles are most probably crystallized NaCl.



Fig. 3 SEM/EDS analysis of dried CuS-BSA nanosuspension: a: EDX analysis and b: SEM micrographs at 300 kx magnification

Biological activity

Changes in the metabolic activity of six cancer cell lines were observed after exposure to CuS-BSA nanosuspension. The results are shown in *Fig. 4*. It is clear from the obtained results that CuS-BSA nanocrystals show inhibition of metabolic activity in a concentration-dependent manner on all tumor lines. The fastest onset of inhibition of metabolic activity appears to be reached as early as 0.75 µg/mL of copper for the MCF-7 tumor cell line. After the application of copper concentrations above 1.5 µg/mL, cell survival began to decline rapidly in all cell lines. The most sensitive cells tested appear to be HeLa cell lines (IC₅₀ = 16.4 µg/ml) followed by MCF-7 cell lines (IC₅₀ = 17.7 µg/ml).



Fig. 4 The relative survival of tumor cell lines after their treatment with BSA capped CuS

Fluorescence analysis was performed just on HCT116 cells and showed a significant shift in FL-1, FL-2 and FL-3 fluorescence channels compared to the untreated control group. The CuS-BSA nanosuspensions with Cu concentrations 25, 50 and 100 μ g/mL showed the most significant shift in fluorescence intensity

in tested HCT116 cells compared to autofluorescence of untreated cells (*Fig. 5*). It can be concluded that during the cell cultivation in the presence of nanoparticles, a significant number of nanoparticles were coated onto cells, transported into the cells and stored intracellularly. From a toxicological point of view, the CuS-BSA nanosuspension could be suitable for future biomedical applications, but more in-depth studies of biological processes will be needed. Recently, biocompatible CuS@BSA nanoparticles, due to their excellent photothermal transformation (PTT), have been identified as an excellent candidate as a PTT agent for future clinical trials [13].



Fig. 5 Nano-fluorescence analysis of CuS-BSA nanosuspension with different concentrations of Cu on HCT116 cells at different fluorescence channels

CONCLUSION

The nanosuspension containing bovine serum albumin-capped CuS nanocrystals was characterized and its biological potential has been investigated in this work. XRD pattern of the dried CuS-BSA nanosuspension showed peaks corresponding to NaCl and CuS. High amount of NaCl is most probably connected with the use of a buffer solution used during milling and a high loss of CuS during subsequent centrifugation. TEM analysis has shown the presence of the nanoparticles with a diameter of about 75 nm. The effect of CuS-BSA nanosuspension on cell viability and anticancer activity is dependent on the concentration of CuS-BSA nanocrystals, which show inhibition of metabolic activity at higher concentrations on all tumor lines studied. Fluorescence analysis performed on HCT116 cells showed a significant shift in the fluorescence channels of FL-1, FL-2 and FL-3 compared to the untreated control group, indicating that the nanoparticles were stored intracellularly in the cells. These results confirm the potential of the CuS-BSA nanosuspension for use in biological applications.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the Slovak Agency for Research and Development on the basis of contract no. APVV-18-0357 and by the Scientific Grant Agency of the Ministry of Education, Science, Research and Sport (project no. 2/0044/18).

REFERENCES

- [1] Kolahalam LA, Viswanath IK, Diwakar BS, Govindh B, Reddy V, Murthy Y. Review on nanomaterials: Synthesis and applications. Materials Today: Proceedings 2019;18:2182-90
- [2] Oh J-H, Park DH, Joo JH, Lee J-S. Recent advances in chemical functionalization of nanoparticles with biomolecules for analytical applications. Analytical and bioanalytical chemistry, 2015, Vol. 407, p. 8627-45
- [3] Wei T-R, Qin Y, Deng T, Song Q, Jiang B, Liu R, et al. Copper chalcogenide thermoelectric materials. Science China Materials, 2019, Vol. 62, p. 8-24
- [4] Goble RJ. The relationship between crystal structure, bonding and cell dimensions in the copper sulfides. The Canadian Mineralogist, 1985, Vol. 23, p. 61-76

- [5] Vaughan DJ, Craig JR. Mineral Chemistry of Metal Sulfides. Cambridge: Cambridge University Press; 1978
- [6] Lee YL, Lo YS. Highly efficient quantum-dot-sensitized solar cell based on co-sensitization of CdS/CdSe. Advanced Functional Materials, 2009, Vol.19, p. 604-9
- [7] Ha D-H, Ly T, Caron JM, Zhang H, Fritz KE, Robinson RD. A General Method for High-Performance Li-Ion Battery Electrodes from Colloidal Nanoparticles without the Introduction of Binders or Conductive-Carbon Additives: The Cases of MnS, Cu2–x S, and Ge. ACS applied materials & interfaces, 2015, Vol. 7, p. 25053-60
- [8] Nunna R, Qiu P, Yin M, Chen H, Hanus R, Song Q, et al. Ultrahigh thermoelectric performance in Cu2Se-based hybrid materials with highly dispersed molecular CNTs. Energy Environ. Sci., 2017, 1928
- [9] Wu H, Chen W. Copper nitride nanocubes: size-controlled synthesis and application as cathode catalyst in alkaline fuel cells. Journal of the American Chemical Society, 2011, Vol. 133, p. 15236-9
- [10] Cui J, Jiang R, Xu S, Hu G, Wang L. Cu7S4 nanosuperlattices with greatly enhanced photothermal efficiency. Small, 2015, Vol. 11, p. 4183-90
- [11] Wu Y, Wadia C, Ma WL, Sadtler B, Alivisatos AP. Synthesis and photovoltaic application of copper(I) sulfide nanocrystals. Nano Letters, 2008, Vol. 8, p. 2551-5
- [12] Carter DC., Ho JX. Structure of serum albumin. Advances in protein chemistry, 1994, Vol. 45, p. 153-203.
- [13] Wan X, Liu M, Ma M, Chen D, Wu N, Li L, et al. The ultrasmall biocompatible CuS@ BSA nanoparticle and its photothermal effects. Frontiers in pharmacology, 2019, Vol. 10, p. 141
- [14] Han L, Zhang Y, Chen X-W, Shu Y, Wang J-H. Protein-modified hollow copper sulfide nanoparticles carrying indocyanine green for photothermal and photodynamic therapy. Journal of Materials Chemistry B, 2016, Vol. 4, p. 105-12
- [15] Baláž P, Bujňáková Z, Dutková E, Baláž M, Zorkovská A, Kováč J, et al. Mixed core CdS@ZnS nanocrystals: synthesis, cadmium dissolution and cancer cells management. 4th International Conference on Research Frontiers in Chalcogen Cycle Science & Technology. Delft, The Netherlands, 2015. p. 11-7.
- [16] Bujnakova Z, Balaz M, Dutkova E, Balaz P, Kello M, Mojzisova G, et al. Mechanochemical approach for the capping of mixed core CdS/ZnS nanocrystals: Elimination of cadmium toxicity. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, Vol. 486, p. 97-111
- [17] Bujňáková ZL, Shpotyuk O, Syvorotka I, Demchenko P, Dutková E, Tóthová E, et al. Preparation and characterization of stable fluorescent As 4 S 4/ZnS/Fe 3 O 4 nanosuspension capped by Poloxamer 407 and folic acid. Applied Nanoscience, 2020, Vol. 10, p. 4651-60
- [18] Baláž M, Zorkovská A, Blazquez JS, Daneu N, Baláž P. Mechanochemistry of copper sulphides: Phase interchanges during milling. Journal of Materials Science, 2017, Vol. 52, p. 11947-61
- [19] Baláž M, Zorkovská A, Urakaev F, Baláž P, Briančin J, Bujňáková Z, et al. Ultrafast mechanochemical synthesis of copper sulfides. RSC Advances, 2016, Vol. 6, p. 87836-42

OPTIMALIZÁCIA VTOKOVEJ SÚSTAVY PROSTREDNÍCTVOM NUMERICKÝCH SIMULÁCIÍ

ŠABÍK VLADIMÍR, FUTÁŠ PETER

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

ABSTRAKT

Výroba vysokokvalitných a akostných odliatkov, pri čo najnižších nákladoch je prioritou každej zlievarne. Inovácia a optimalizácia súčasných procesov výroby je nevyhnutným prvkom na dosiahnutie tohto cieľa. Pomocou numerických simulácií je možné nahradiť finančne a časovo náročné experimenty v reálnych podmienkach zlievarne, ktoré dokážu spoľahlivo reprezentovať zlievarenský proces pomocou výpočtovej techniky. Podrobnou analýzou výsledkov simulácie je možné predvídať rôzne riziká, ktoré by mohli negatívne ovplyvniť kvalitu vyrábaných odliatkov a tým aj celého výrobného procesu. Príspevok sa zaoberá vplyvom zmien v konštrukcii vtokového systému na kvalitu odliatku spojkového kolesa z tvárnej liatiny EN-GJS-500. Pri jeho výrobe boli v CAD softvéri SolidWorks skonštruované dva modely vtokového systému pre odlievanie. Overenie vtokových systémov bolo vykonané pomocou simulačného softvéru NovaFlow & Solid. Zmenou konštrukcie vtokového systému sa dosiahlo zníženie množstva tekutého kovu použitého na odliatok, čo má výrazný ekonomický dopad pri jeho sériovej výroba. Bolo vykonaných niekoľko simulácií navrhnutého vtokového systému odliatku, pričom v príspevku sú uvedené dva typy, ktoré sú najreprezentatívnejšie odzrkadľujú problém pri danom odliatku. Hlavnou úlohou vykonaných simulácií bolo nastavenie bunkovej siete a podmienok odlievania a tuhnutia, ktoré boli čo najbližšie k reálnym podmienkam v zlievarni. Následne boli navrhnuté úpravy vtokového systému, ktoré viedli k odstráneniu vznikajúcich chýb na odliatku v procese tuhnutia ako aj zvýšeniu využitia tekutého kovu.

ÚVOD

Pri výrobe každého odliatku sa vynakladá úsilie na dosiahnutie požadovanej kvality pri čo najnižších možných nákladoch. Prostredníctvom simulačného softvéru je možné simulovať procesy odlievania a tuhnutia tekutého kovu s relatívne vysokou mierou presnosti. Simulácia plnenia a tuhnutia odliatkov je neodmysliteľnou súčasťou výroby kvalitných odliatkov. Počítačová simulácia odlievania je vysoko efektívnym nástrojom na optimalizáciu procesov a udalostí, ktoré prebiehajú počas plnenia dutiny formy a chladenia odliatku. V predvýrobnej fáze je možné predikovať vznik rôznych chýb na odliatkoch. Úpravy vtokových systémov spolu s technologickou úpravou parametrov odlievania pomocou počítačovej simulácie môžu týmto chybám zabrániť [1–4]. Použitím softvéru a správnym nastavením vstupných údajov je možné priaznivo ovplyvniť a dokonca vylúčiť metódu "pokus omyl", ktorá sa v niektorých zlievarňach dlhodobo používa. Priamou optimalizáciou je možné nielen znížiť vstupné náklady na výrobu danej série odliatkov, ale aj náklady spojené s určením príčiny vzniku chýb. Digitalizácia výrobného procesu v zlievarni by mala pozostávať z dvoch hlavných krokov [5]:

- návrh 3D modelu v CAD systéme (Catia, SolidWorks, Autodesk 360),
- implementácia CAD výstupov v simulačnom softvéri (Magmasoft, Novaflow, ProCast).

Numerické modelovanie v zlievarenskom procese je založené na použití empirických a semi-empirických fyzikálnych a numerických modelov [6]. Použitím simulačného softvéru, ktorý už obsahuje numerický model popisujúci procesy prebiehajúce v zlievarenskom procese, získame sofistikované riešenia zložitých procesov, ktoré je možné následne analyzovať. Komerčne dostupné softvérové balíčky, ktoré sú v súčasnosti k dispozícii pre zlievarenské potreby, sú cenovo dostupné a môžu nahradiť náročné prevádzkové skúsenosti [7]. Simulačný softvér sa skladá z troch modulov:

- simulácie tuhnutia,
- simulácie prúdenia,
- kombinovaná simulácia.

Simuláciu tuhnutia je možné použiť na zisťovanie polohy napr. tepelných uzlov. Simulácia toku nám môže pomôcť vizualizovať rýchlosť taveniny počas plnenia formy, čas plnenia a čas tuhnutia, čo pomáha predikovať poruchy toku taveniny [8, 9].

PODMIENKY EXPERIMENTU

Skúmaný odliatok bol reálne vyrábaný odliatok spoločnosťou Eurocast Košice s.r.o. a slúži ako komponent v spojkovej sústave motoru veternej elektrárne. Celková hmotnosť odliatku bola 19.5 kg, pričom jeho priemer bol 395 mm. 3D model odliatku (**Obr. 1**) bol vytvorený v CAD softvéri SolidWorks. Počítačové simulácie boli realizované softvérom NovaFlow & Solid.



Obr. 1 Model odliatku

Odliatok sa vyrábal gravitačným odlievaním z tvárnej liatiny *EN-GJS-500*, s prietokom taveniny *11 kg* s^{-1} . Tavenina sa naliala do formy vyrobenej z jednotnej bentonitovej zmesi. Po vytvorení jednotlivých variantov vtokového systému v *CAD* softvéri SolidWorks bolo potrebné importovať *3D* model do simulačného programu NovaFlow & Solid a nakonfigurovať vstupné parametre simulácií tak, aby čo najviac zodpovedali skutočným podmienky. *Tabuľka 1* zobrazuje súhrn simulačných vstupov.

Technológia liatia	Gravitačné liatie
Zliatina	EN-GJS-500
Prietok na vstupe	11 kg s ⁻¹
Liacia teplota	1410°C

Tab. 1 Súhrn simulačných vstupov

Na *Obrázku 2* je importovaný model celého systému vtokovej sústavy v simulačnom programe, po nastavení bunkovej siete. Bunka v modeli je prvok, v ktorom program dokáže vyhodnotiť jednotlivé procesy (čím viac buniek, tým presnejšie výsledky). So zvyšujúcim sa počtom buniek sa zvyšuje aj výpočtový čas simulácie.

Veľkosť bunky by mala byť zvolená tak, aby sa do najužšieho prierezu modelu vošli aspoň dve bunky. V tomto prípade bol najužší prierez modelu *4 mm*, veľkosť bunky bola preto nastavená na *2 mm*.



Obr. 2 Importovaný model celého systému vtokovej sústavy v simulačnom programe

Počas výroby odliatkov dochádzalo k nedostatočnému zatečeniu tekutého kovu v oblasti rebier odliatku a vznikom studených spojov. *Obrázok 3* zobrazuje 3D model pôvodného návrhu systému s *3* odliatkami.



Obr. 3 3D model sústavy troch odliatkov s pôvodným realizovaným návrhom vtokovej sústavy

Po pozorovaní výsledkov simulácii pôvodného návrhu (**Obr. 3**) sa zistilo, že pri zaplnení formy na 49% prúdila tavenina z vonkajšej strany rebier odliatku smerom k strednej časti, ktorá prichádza do styku s oproti tečúcou taveninou, ktorá tiekla opačným smerom. Kontaktná plocha taveniny a formy v týchto miestach je príliš veľká kvôli úzkemu prierezu dutiny a relatívne veľkého objemu pretekajúcej taveniny týmto prierezom. Z uvedeného dôvodu dochádzalo k studeným spojom a nezabehnutiu taveniny.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na *Obrázku 4* je vidieť červenú (vysoký podiel tuhnúcej kvapalnej fázy) a miestami sivú farbu (stuhnutý kov), čo zodpovedá skutočnému výskytu chýb v odliatku. Preto bol tento bod zvolený za rizikový. Forma bola zaplnená na 49% v čase 3.360 s. Tieto faktory mohli spôsobiť chybu chýbajúcej časti odliatku bez lomu, v praxi známu ako "studený spoj".



Obr. 4 Pôvodný realizovaný návrh pri zaplnení 49% - detail rizikových oblastí

Obrázok 5 zobrazuje systém s upravenou konštrukciou vtokovej sústavy.



Obr. 5 Zmenený variant vtok. sústavy

Obrázok 6 zobrazuje podiel kvapalnej fázy. Ako je vidieť z daného obrázku, zmenou konštrukcie vtokového systému sa zabezpečilo usmernené tuhnutie a odliatok v danom prípade stuhol bez zlievarenských chýb. Forma je v danom prípade zaplnená na 49% v čase 3.168 s.



Obr. 6 Zmenená konštrukcia, forma zaplnená na 49% - Detail rizikových oblastí

Pomocou numerických simulácií sa podarilo odhaliť možnú príčinu vzniku chyby odliatku. Systematickými úpravami konštrukcie vtokovej sústavy sa podarilo danú príčinu chyby eliminovať, a to rýchlejšou distribúciou tekutého kovu do rizikových oblastí.

Rozdiel v hmotnosti surového odliatku medzi pôvodným návrhom a variantom so zmenenou konštrukciou vtokovej sústavy je 4 kg. Tento rozdiel hmotnosti pri sériovej výrobe odliatku predstavuje 4 t tekutého kovu za rok. V neposlednom rade by odpadli aj na náklady spojené s nákladným odlievaním skúšobných vzoriek pre dosiahnutie odstránenia chýb na odliatku a zredukovala sa výrazne aj nepodarkovosť.

ZÁVER

Výsledky sú založené na simulácii plnenia formy, ako aj na simulácii tuhnutia odliatku. Tieto metódy boli použité na odhalenie možnej príčiny vzniku zlievarenských chýb (studený spoj, nezabehnutie, mikropórovitosť). Konštrukčná modifikácia vtokového systému eliminovala príčinu poruchy odlievania pomocou rýchlejšej distribúcie roztaveného kovu do rizikových oblastí. Čas plnenia formy v prípade pôvodného návrhu vtokového systému bol *3.460 s*. V prípade vylepšeného vtokového systému bol čas plnenia *3.168 s* a tento časový rozdiel viedol k eliminácii výskytu chyby. Vylepšenie konštrukcie vtokového systému by teda výrazne potlačilo výskyt poruchy a predstavovalo by ekonomické úspory z hľadiska spotreby liatiny. Na základe simulácií sa dá konštatovať dôležitý rozdiel medzi hmotnosťou pôvodného návrhu vtokového systému a variantu so zlepšenou vtokovou sústavou do *4 kg*. Tento hmotnostný rozdiel predstavuje *4 t* liatiny ročne pre hromadnú výrobu.

LITERATÚRA

- [1] Olofsson J., Salomonsson K. & Svensson I.L. Modelling and simulations of ductile iron solidificationinduced variations in mechanical behaviour on component and microstructural level. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2015, 84, 12026
- [2] Sulamet-Ariobimo R.D., Soedarsono J.W. & Suharno B. Cooling Rate Analysis of Thin Wall Ductile Iron Using Micro-structure Examination and Computer Simulation. Applied Mechanical and Materials, 2015, 752–753, 845–850
- [3] Bhatt H., Barot R., Bhatt K., Beravala H. & Shah J. Design Optimization of Feeding System and Solidification Simulation for Cast Iron. In: Procedia Technology. 2nd International Conference on Innovations in Automation and Mechatronics Engineering, ICIAME 2014, Gujarat, India,

2014, 7-8 March, 14, 357-364. Retrieved

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221--2017314000826

- [4] Futáš P., Pribulová A., Fedorko G., Molnár V., Junáková A. & Laskovský V. Failure analysis of railway brake disc with the use of casting process simulation. Engineerign Failure Analysis, 2019, Vol. 95, p. 226–238
- [5] Jolly M. Casting simulation How well do reality and virtual casting match? State of the art review. International Journal of Cast Metals Research, 2002, Vol. 14, No. 5, p. 303–313
- [6] Novacast (2018). Release of NovaFlow&Solid 6.4. Retrieved from https://www.novacast.se/news/release-of-novaflowsolid-6-4/(accessed 1.02.2021).
- [7] MAGMASOFT® 5.4 Autonomous Engineering. Retrieved from https://www.magmasoft.co.in/export/shared/.galleries/pdfs_publications/2018_pm_en_magmasoft_rel_5_4.pdf (accessed 5.02.2021).
- [8] Zexuan W., Tao H., Yong Y. & Yan L. Application and devel-opment of numerical simulation technology in Casting. Interna-tional Journal of Research in Engineering and Science, 2015, (IJRES), Vol. 3, No. 2, p. 23–28. Retrieved from https://www.academia.edu/12390402/Application_and_development_of_numerical_simulation_techn ol-ogy_in_Casting?sm=b (accessed 26.02.2021).
- [9] Ha J., Cleary P., Alguine V. & Nguyen T. Simulation of die filling in gravity die casting using SPH and MAGMAsoft. In: Sec-ond International Conference on CFD in the Minerals and Proc-ess Industries, CSIRO, Melbourne, Australia, 1999, 6–8 December, 423–428. Retrieved from http://www.cfd.com.au/cfd_conf99/papers/045HA.PDF (accessed 5.02.2021)

VÝSKUM A VÝVOJ NOVÝCH METAL HYDRIDOVÝCH MATERIÁLOV

VARCHOLOVÁ DAGMARA *,**, SAKSL KAREL *, ***

 * Ústav materiálového výskumu, SAV, Košice
 **Ústav materiálov a inžinierstva kvality, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

*** Ústav fyziky, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P.J.Šafárika v Košiciach

ABSTRACT

Vodík, ako nosič energie sa dostáva do popredia kvôli jeho výnimočným vlastnostiam. Čistota a nevyčerpateľnosť jeho zdrojov sú základnými predpokladmi pre úspešnú aplikáciu v širokom odvetví priemyslu. Práca obsahuje prehľad spôsobov prípravy vodíka z obnoviteľných aj neobnoviteľných zdrojov, jeho uskladnením. Ďalšia časť práce sa zaoberá experimentálnym výskumom dosiaľ nevyužívaných zliatin na uskladnenie vodíka. V nedávnej štúdii Sahlberg et. Al. preukázal, že vysokoentropická zliatina TiVZrNbHf je schopná uskladniť väčšie množstvo vodíka a to až 210 kg.m⁻³, čo je k pomeru vodíka ku kovovým atómom (H/M) hodnota 2,5.[1] Nami vytvorené zliatiny budú pozostávať z ľahších prvkov s nízkymi mernými hmotnosťami. V tejto práci sú prezentované zliatiny Al_xTi_xNb_xZr_x. Vzorky, ktoré boli pripravené oblúkovým tavením a mletím, boli podrobené chemickým, štruktúrnym, makroskopickým a uskladňovacím experimentom.

ÚVOD

Vysoko-entropické zliatiny sú definované ako zliatiny, ktoré vo všeobecnosti obsahujú najmenej päť hlavných prvkov, z ktorých každý má atómový percentuálny obsah od 5-35%. Vďaka jednoduchému fázovému zloženiu majú spomínané zliatiny skvelé mechanické vlastnosti.[2] Vysoko- entropické zliatiny sú možnou cestou pre efektívnejšie uskladnenie vodíka. Výskum v tejto oblasti sa upriamuje na uskladňovaciu kapacitu, kinetiku, cyklickú stabilitu, tlak, tepelnú odozvu, pričom tieto vlastnosti sú závislé na kompozícii a štruktúrnych vlastnostiach zliatiny. Táto práca sa zaoberá

PODMIENKY EXPERIMENTU

Príprava materiálu

Zliatiny (Al_xTi_xNb_xZr_x) boli vyrobené z čistých prvkov (\geq 99,9 at. %) procesom oblúkového tavenia v peci Mini Arc Melting System MAM - 1 v atmosfére ochranného plynu (Ar s čistotou 99.999 %). 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 metódou sitovania bola oddelená požadovaná veľkostná frakcia. Na testy absorpcie vodíka bola použitá frakcia práškov s veľkosťou pod 45 µm. Z každého druhu zliatin bola ponechaná vzorka vo forme bochníka, na ktorom bola určená merná hmotnosť Archimedovým spôsobom. Sledovanie mikroštruktúry materiálu sa uskutočnilo pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu. Na tvrdomeri Wilson - Wolper Tukon 1102 s Vickersovým indentorom sme stanovili mikrotvrdosť vzoriek s použitím záťaže 0,3 kg - HV0.3. Mikroštruktúra a chemické zloženie zliatin boli dokumentované na rastrovacom elektrónovom mikroskope Tescan Vega 3 LMU detektora Bruker Nano XFlash detector 410-M.Všetky pozorované štruktúry boli zobrazené v sekundárnom móde pri urýchľovacom napätí 20 kV. Fázová analýza bola vykonaná pomocou röntgenovej difrakcie na difraktometri Philips X Pert Pro. Zliatiny v práškovej forme boli podrobené analýze absorpcie vodíka, ktoré bolo realizované v spolupráci so Strojníckou fakultou TUKE. Samotné nasycovanie zliatin vodíkom sa vykonalo v malých reakčných nádobách (vnútorný objem 14cm³) pri teplote 120 °C a tlaku vodíka 20 bar. Po nasýtení vodíkom nasledovala termogravimetrická analýza na vzorke Al₁₅Ti₃₅Nb₃₅Zr₁₅. Meranie sa uskutočnilo pri rozsahu teplôt od izbovej po 600 °C a pri rýchlosti ohrevu 10 K min⁻¹. Meranie sa uskutočňovalo v argónovej atmosfére.

VÝSLEDKY

Tab. 1 Prehľadová tabuľka vlastností pripravených materiálov

Zliatina		EDX [at. %]	Hustota [g.cm ⁻³]	Mikrotvr dosť HV 0.3	Fázové zloženi e	Zmena štruktúry- ∆a	Množstvo desorbova ného vodíka [hm. %]	δr	ΔH_{mix}
Al ₃₀ Ti ₃₀	Al _{29,1}	₁₀ Ti3 _{4,18} Nb _{14,13} Zr _{22,58}	5,53	532,6	2x BCC	-0,0076	-	4,74	-26,28
Nb15Zr25									
Al ₂₀ Ti ₂₀	$AI_{19,6}$	₅₈ Ti _{22,60} Nb _{32,43} Zr _{25,28}	6,40	453,9	BCC	-0,0015	-	4,88	-16,68
Nb35Zr25									
Al ₃₀ Ti ₃₀	Al _{27,7}	75Ti _{31,57} Nb _{24,29} Zr _{16,38}	5,66	542,5	BCC	0,0012	-	4,04	-22,92
Nb ₂₅ Zr ₁₅									
Al ₂₀ Ti ₂₀	Al _{19,7}	77Ti22,00Nb22,27Zr35,96	6,21	444,1	BCC	0,0017	-	5,25	-18,92
Nb25Zr35									
Al ₁₅ Ti ₃₅	Al _{14,5}	54Ti39,07Nb21,66Zr24,74	6,04	376,9	BCC	0,0036	-	4,70	-13,90
Nb25Zr25									
Al ₃₅ Ti ₁₅	Al _{35,4}	42Ti16,78Nb22,03Zr25,77	5,82	747,8	2x BCC	0,0051	-	4,91	-26,70
Nb25Zr25									
Al ₁₅ Ti ₃₅	Al _{15,2}	11Ti40,80Nb27,45Zr16,64	6,19	589,3	BCC	0,1549	1,05	4,02	-12,22
Nb35Zr15									

DISKUSIA

Prvým stĺpcom hlavnej výsledkovej tabuľky je chemické zloženie zliatin, ktoré boli vyrobené. Výber jednotlivých zliatin podlieha predikčnej teórii, ktorá stanovuje kritéria, na vznik vysokoentropickej fázy. U všetkých zliatin boli identifikované BCC fázy, avšak u dvoch zliatin bola potvrdená prítomnosť dvoch BCC fáz a to konkrétne u zliatin Al₃₀Ti₃₀Nb₁₅Zr₂₅ a Al₃₅Ti₁₅Nb₂₅Zr₂₅.



Obr. 1 Predikcia vzniku vysoko- entropickej fázy navrhovaných materiálov: a) zväčšený úsek s navrhnutými kompozíciami materiálov z pôvodného predikčného grafu b)

Druhý stĺpec obsahuje informácie o reálnom chemickom prvkovom zložení vyrobených zliatin, ktoré EDX chemickou semikvantitatívnou analýzou prítomných prvkov. Dá sa konštatovať, že skutočné chemické zloženie sa líši od predpokladaného (teoretického) do 3 at. %. Vzorky v práškovej forme boli podrobené mikroskopickému pozorovaniu pri zväčšení 500x a pri urýchľovacom napätí 20 kV. Je viditeľné, že po mletí vzoriek v rovnakom prostredí a pri rovnakých podmienkach mletia dochádza k rozdielnej veľkostnej distribúcii častíc. Práškové častice zliatin majú nerovnomerný členitý tvar a miestami je možné vidieť aj aglomeráty jemných častíc.

Tretím stĺpcom je merná hmotnosť všetkých vyrobených zliatin. Nízka merná hmotnosť je jedným z dôležitých faktorov použitia týchto zliatin v aplikačnej sfére, napr. v sektore dopravy. Z grafu závislostí mernej hmotnosti od podielu nióbu a zirkónia je zrejmé, že so zvyšujúcim sa atómovým percentom spomínaných prvkov sa zvyšuje aj merná hmotnosť výslednej zliatiny. Hustota všetkých zliatin je menšia ako 6,5 g cm⁻³.



Obr. 2 Graf závislostí atómového pomeru a) nióbu a mernej hmotnosti, b) zirkónu a mernej hmotnosti

Štvrtý stĺpec výsledkovej tabuľky popisuje výsledné tvrdosti jednotlivých zliatin, ktoré boli stanovené na bochníku každej zo zliatiny. Z grafu závislostí tvrdosti od podielu nióbu a zirkónia je zrejmé, že so zvyšujúcim sa atómovým percentom zirkónia sa zvyšuje aj tvrdosť výslednej zliatiny. Na základe zobrazenia grafu závislostí tvrdosti od podielu nióbu nie je možné určiť jednoznačnú závislosť.



Obr. 3 Graf závislostí atómového pomeru a) zirkónu a tvrdosti. b) nióbu a tvrdosti

Na nasledujúcom Obr. 4 sú zobrazené priebehy röntgenovo- difrakčných záznamov. Čiernou farbou sú zobrazené základné (nenasýtené) stavy a červenou stav po nasýtení vodíkom.



Obr. 4 Výsledné záznamy röntgenovo- difrakčných meraní

Zo zmien polôh difrakčných maxím boli vypočítané rozdiely mriežkového parametra Δa nasledujúcim spôsobom:

1. Na základe Braggovej rovnice bola z polohy dominantného difrakčného maxima vypočítaná odpovedajúca medzirovinná vzdialenosť d_{hkl} , a to ako pre základný stav tak aj stav po nasýtení vodíkom.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\,\lambda\tag{1},[3]$$

, kde d_{hkl} je medzirovinná vzdialenosť, *n* je celočíselný násobok [bezrozmerná jednotka], λ je vlnová dĺžka 1,54056 [Å] a θ je uhol dopadajúceho žiarenia [2 theta].

2. Je známe, že prvé difrakčné maximum v BCC fáze odpovedá rovine s Millerovým indexom (110). Teda z nasledujúceho vzťahu bol určený mriežkový parameter *a*.

$$a = \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)d^2}$$
(2), [3]

, kde hkl sú Millerove indexy a d je medzirovinná vzdialenosť.

3. Následne boli porovnané hodnoty mriežkového parametra základného stavu a stavu po nasýtení vodíkom. Teda bol určený rozdiel mriežkového parametra Δa , ktorý je zobrazený v šiestom stĺpci prehľadovej tabuľky.

$$\Delta a = a_v - a_z \tag{3}$$
, kde a_z je mriežkový parameter základného stavu, a_v je mriežkový parameter po nasýtení vodíkom, a Δa je rozdiel mriežkových parametrov.

Rozdiel mriežkového parametra Δa odpovedá priamej zmene v štruktúre, ktorá je považovaná za predikciu na základe zmeny v mriežke po nasýtení vodíkom. Je predpoklad, že výrazná zmena Δa bude odpovedať vyššej absorpcii vodíka v mriežke vysokoentropických zliatin.

Tento spôsob určenia zmeny štruktúry nie je v oblasti stanovovania absorpčných vlastností vodíka konvenčným, avšak takýmto nepriamym spôsobom je možné získať informáciu o zmene štruktúry kovovej matrice, čo v tomto prípade nepriamo poukazuje na stupeň nasýtenia materiálu vodíkom. Je predpoklad, že vodík má vplyv na veľkosť mriežky, teda pri vysokej koncentrácii/ absorpcii vodíka v mriežke spôsobí jej zväčšenie a pri nižšom nasýtení bude rozdiel mriežkového parametra menší. Z Obr. 4 je zrejmé, že vzorka $Al_{15}Ti_{35}Nb_{35}Zr_{15}$ má najväčší posun prvého maxima, ktorý je vypočítaný ako $\Delta a = 0,1549$ Å. Preto bol materiál $Al_{15}Ti_{35}Nb_{35}Zr_{15}$ podrobený aj termogravimetrickému meraniu.

Siedmy stĺpec poukazuje na termogravimetrický úbytok, toto meranie bolo uskutočnené pre jednu vzorku a to Al₁₅Ti₃₅Nb₃₅Zr₁₅. Úbytok predstavuje 1,05% z celkovej hmotnosti vzorky. Začiatok zmeny hmotnosti (začiatok desorpcie) bol stanovený pri teplote 152,3 °C. Termogravimetrický úbytok sa približuje dnes využívaným kovovým materiálom na uskladnenie vodíka ako napr. LaNi₅ (1,6 hmotnostného % vodíka-absorpcia, 1,4 hmotnostného % vodíka- desorpcia [4], avšak teplota desorpcie je nad požadovanými limitnými hodnotami teplôt v aplikáciách vyšpecifikovaných v cieľoch amerického ministerstva energetiky (ako sú napríklad materiály na uskladnenie vodíka v automobilovom priemysle).[5]



Obr. 5 Termogravimetrický úbytok materiálu Al₁₅Ti₃₅Nb₃₅Zr₁₅

ZÁVER

Na základe predikčnej teórie sa predpokladalo fázové zloženie zliatin a vznik vysokoentropickej fázy. Pri väčšine zliatin bola vytvorená nami požadovaná jedna BCC fáza. Fázové zloženie bolo potvrdené na základe röntgenovo- difrakčných meraní. Merná hmotnosť zliatin sa výrazne znížila s doteraz známymi zliatinami určenými na uskladnenie vodíka pod hodnotu 6,5 g.cm⁻³. Na základe mikroskopického pozorovania pri rôznych zväčšeniach je viditeľné, že po mletí vzoriek v planetárnom mlyne v rovnakom prostredí ochrannej atmosféry a pri rovnakých podmienkach dochádza k rozdielnej distribúcii častíc. Nasycovanie vzoriek vodíkom sa vykonalo pri konštantnej teplote 120 °C a tlaku vodíka 20 bar. Pred satmotným nasycovaním prebehlo vákuovanie vzoriek pri teplote 350 °C. Overenie absorpcie vodíka sa realizovalo nepriamym spôsobom na základe zmeny štruktúry. Pri najvýraznejšej zmene štruktúry sa vykonala aj termogravimetrická analýza, kde bol stanovený termogravimetrický úbytok na 1,05 hm. %.

POĎAKOVANIE

Uvedená publikácia bola vytvorená realizáciou projektu "Výskumné centrum progresívnych mate-riálov a technológií pre súčasné a budúce aplikácie "PROMATECH", ITMS 26220220186, na základe podpory Operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja, projektov APVV-15- 0202, PP-COVID-20-0025 a VEGA č. 2/0021/16. Merania absorpcie vodíka boli realizované na SjF TUKE. Naše poďakovanie patrí prof. doc. Tomašovi Brestovičovi, PhD a doc. Natálií Jasminskej, PhD.

LITERATÚRA

- [1] Züttel A. Materials for hydrogen storage. Mater. Today, 2003, vol. 6, no. 9, p. 24-33
- [2] Murty B. S., Yeh J. W., Ranganathan S., High Entropy alloys, 1. edition. Elsevier, 2014
- [3] A.-N. J. and M. D., Elements Of Moder X-Ray Physics.pdf, 1.
- [4] Hydrogen Storage Alloys an overview, ScienceDirect Topics. https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/hydrogen-storage-alloys (accessed Apr. 13, 2021).
- [5] DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles, Department of Energy.

https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles (accessed Apr. 13, 2021).

VÝROBA KOMPOZITOV S POLYMÉRNOU MATRICOU A INKORPOROVANÝMI NANOČASTIAMI STRIEBRA

VESELOVSKÝ LUKÁŠ, VELGOSOVÁ OKSANA Ústav materiálov a inžinierstva kvality, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

ABSTRAKT

Článok poskytuje prehľad v súčasnosti používaných metód prípravy nanokompozitov s inkorporovanými nanočasticami striebra. Cieľom práce bolo analyzovať jednotlivé metódy a na základe preštudovaného zvoliť najvýhodnejšiu metódu výroby polymérnych kompozitov z pohľadu prístrojovej a ekonomickej náročnosti. Nanokompozity je možné pripraviť pomocou rôznych metód, ktoré sa dajú rozdeliť do dvoch skupín a to ex-situ a in-situ. V súčasnosti prevažuje výroba kompozitov metódou in-situ. Medzi veľmi perspektívne metódy in-situ polymerizácie patria redukcia kovových iónov, pri ktorej sa využíva UV alebo mikrovlnné žiarenie alebo súčasná redukcia a polymerizácia kovových solí. Polyméry, majú veľmi výhodné vlastnosti (sú ľahké, zabraňujú agregácii nanočastíc, sú ľahko spracovateľné a pod.) a preto sa často používajú ako matrice. Medzi najčastejšie polyméry, ktoré sa v súčasnosti využívajú na prípravu nanokompozitov patria PVA, PDA, PP, PANI, PMMA, PS.

ÚVOD

Nanočastice striebra, najmä kvôli ich vynikajúcim vlastnostiam (odolnosť voči atmosférickej korózii, vysoká tepelná a elektrická vodivosť, nízka hodnota kontaktného odporu a pod.) nachádzajú svoje využitie v oblastiach od senzorov cez rôzne biomedicínske aplikácie až po balenie potravín. Jednou z možností ako využiť tieto vlastnosti v plnom rozsahu a rozšíriť možnosti ich aplikácie je inkorporácia nanočastíc do polymérnych matríc typu (PP, PVC, PVA, PANI, PMMA, PS, PDA ...) . Funkčné vlastnosti častíc sa skombinujú s vlastnosťami polymérnych matríc čím výsledné nanokompozity získajú vylepšené vlastnosti oproti pôvodným materiálom (nanočastice, polymér). Kombináciou rôznych materiálov môže dôjsť napríklad k zvýšeniu elektrickej vodivosti, vylepšeniu antimikrobiálnych a antibakteriálnych vlastností, zlepšeniu katalytickej aktivity a pod. Tieto nanokompozity je potom možné využiť v rôznych odvetviach priemyslu ako napr. textilný, papierenský, medicínsky, automobilový, potravinársky, spracovanie vôd.

POLYMÉRY

Polyméry sú zvyčajne pružné, ľahké materiály. V súčasnosti sú najzaujímavejšími polymérmi na výrobu kompozitov PMMA, PS, PDA, PVA, PANI, PP.

Druhy polymérov ktoré sa využívajú na prípravu kompozitov

- a) Polymetylmetakrylát (PMMA) transparentný polymér s dobrými mechanickými vlastnosťami, je relatívne lacný a nevyžaduje si zložité spracovanie. Pôvodne bol vyvinutý ako termoplastická nerozbitná alternatíva ku sklu. Používa sa hlavne pre medicínske aplikácie a rôzne lekárske účely[1-2].
- b) Polystyrén (PS) bio kompatibilný, netoxický polymér, ktorý má silnú adsorpčnú schopnosť a chemickú inertnosť. Kombináciou PS a PMMA vzniká kopolymér, ktorý má veľké množstvo aplikácii v medicíne (kostný cement, zubné protézy), automobilovom a papierenskom priemysle [3-6].
- c) Poly(dopamín) (PDA) je všeobecne považovaný za robustnú platformu pre vytváranie povrchu vďaka jeho silnej medzifázovej adhézii. Dopamín môže spontánne polymerizovať v alkalickom roztoku a ukladať sa na povrchu takmer všetkých druhov materiálov, čo je dôsledkom prítomných funkčných skupín ako sú ketacholy a amíny. Kompozit s touto polymérnou matricou má tendenciu zvyšovať svoju dielektrickú konštantu, tá narastá v dôsledku zvyšujúceho sa podielu plniva. Kompozit obsahujúci PDA matricu s obsahom nanočastíc striebra má vynikajúce dielektrické vlastnosti [7].

- d) Polyvinylalkohol (PVA) tento polymér sa využíva hlavne kvôli jeho typickým vlastnostiam akými sú: vynikajúce tvárne vlastnosti, bio kompatibilita, biologická odbúrateľnosť, nízka toxicita, chemická a mechanická odolnosť, vynikajúca rozpustnosť vo vode čo môže byť niekedy aj jeho nevýhodou a spracovateľnosť. Svoje využitie nájde najmä v oblasti medicíny kde sa používa na výrobu rôznych povlakov alebo antibakteriálnych suspenzií. Použitie PVA má svoje obmedzenia nakoľko má nedostatok antimikrobiálnych vlastností. Čiže sa môže na jeho povrchu vytvoriť bio film, ktorý je potenciálnym zdrojom infekcií [8]. PVA je výborným polymérom z hľadiska matrice, pretože obsahuje veľké množstvo hydroxylových skupín, čo umožňuje tvorbu vodíkových väzieb. Interakcia s vodíkovou väzbou poskytuje dobrú disperziu nanoplnív, čo je rozhodujúcim faktorom, ktorý určuje vlastnosti polymérneho kompozitu. PVA kompozity vystužené oxidom grafénu boli skúmané niekoľkými autormi [9-14]. Tieto štúdie poukazujú na zlepšenie antibakteriálnych vlastností a to už pri nízkom obsahu plniva.
- e) Polyanilín (PANI) obsahuje terciárne a sekundárne amíny, ktoré dokážu viazať ióny kovov, tieto ióny sú následne dokážu uvoľniť a to ponorením PANI do roztoku s nízkou hodnotou pH [15]. Polymér sa ľahko pripravuje, má vynikajúcu elektrickú vodivosť, je stabilný v životnom prostredí a jeho výhodou je aj nízka cena [16]. Nerozpúšťa sa v bežných rozpúšťadlách, horšie sa spracováva a má nižšie mechanické vlastnosti oproti PVA. Nanokompozit s polymérnou matricou PANI má vylepšenú tepelnú stabilitu oproti čistému polyméru. Využitie nájde v senzoroch na tlak a plyn, tranzistoroch, ľahkých batériách a LED technológiách [17,18]. Reda a Al- Ghannam [19] uviedli, že nanokompozit (PANI/Ag) pripravený chemickou cestou, má schopnosť ukladať elektrickú energiu pomocou alternatívneho elektrického poľa.
- f) Polypropylén (PP) je častou voľbou na výrobu kompozitov s rôznymi druhmi výstuží akými sú napr. sklo a uhlíkové vlákna, uhlíkové nanorúrky a pod [20]. Významný je aj v medicíne kde sa používa na výrobu injekčných striekačiek. Ako nanokompozit sa využíva hlavne na snímateľné náhrady chirurgických masiek, plienky, filtre, obväzy na popáleniny a rany [21,22]. Kompozity s takouto polymérnou matricou sú v súčasnosti skúmané najmä kvôli ich antibakteriálnym vlastnostiam.

SYNTÉZA NANOČASTÍC STRIEBRA

Poznáme niekoľko metód syntézy nanočastíc medzi, ktoré patria: fyzikálne, chemické a biologické metódy. Samotná príprava má rozhodujúci vplyv na vlastnosti vyrobených nanočastíc. A teda, je dôležité, už pri príprave uvažovať s následnou možnosťou ich použitia. V súčasnosti je možné pripraviť nanočastice z kovov, oxidov, sulfidov a polymérov.

Fyzikálne metódy

Medzi fyzikálne metódy zaraďujeme napr. hydrotermálnu syntézu [23], mechanochemické procesy – mechanická aktivácia [24], kryochemické procesy [25], patria sem metódy ako je fyzikálna depozícia pár [26], iónová implantácia [27], metóda drvenia a mletia [28]. Tieto metódy majú rad výhod oproti biologickým a chemickým ako napr. rýchlosť syntézy, týmito metódami vieme pripraviť veľké objemy práškov a vieme pripraviť prášky, ktoré nie je možné vyrobiť inými spôsobmi. Medzi nevýhody patria zložitosť zariadení, spotreba veľkého množstva energie, slabá reprodukovateľnosť, nanočastice majú rôzne tvary a veľkosti, môžu tiež obsahovať rôzne defekty alebo nečistoty, ktoré sa tam dostali prostredníctvom opotrebovania mlecích gúľ a pod. Používajú sa napr. pri výrobe kompozitných materiálov.

Chemické metódy

Chemické metódy, ktoré sú využívané na syntézu nanočastíc je možné rozdeliť na chemickú redukciu, elektrochemické procesy, chemické metódy ožarovania a pyrolýzu. Pri týchto metódach dokážeme kontrolovať veľkosť a tvar nanočastíc, rýchlosť syntézy, čistotu konečného produktu, kvalitu povrchu a iné. Najviac sa tu využíva chemická alebo elektrochemická redukcia solí kovov [29]. Na kontrolu rastu nanočastíc a na ochranu pred agregáciou sa využívajú rôzne stabilizátory, napr. polyméry, detergenty a donorové ligandy. Nevýhodou tejto metódy je využívanie toxických chemikálii.

Biologické metódy

V súčasnosti sa intenzívne využíva biologická syntéza nanočastíc pri ktorej sa ako redukčné činidlá využívajú výťažky z rastlín (*Rosmarinus officinalis, Urtica dioica*) ovocia (*Vaccinum vitis-idaea*). Pri tejto metóde je možné využiť aj rôzne druhy baktérií (*Rhodopseudomonas capsulata*), húb (*Aspergillus*)

fumigatus), kvasiniek a rias (*Parachlorela kessleri, Chaetomorhpa linum*). Biologické zložky prítomné v rastlinných extraktoch ako sú napr. rôzne enzýmy, aminokyseliny, esenciálne oleje a pod. pôsobia ako redukčné a stabilizačné činidlá. Použitím rôznych druhov extraktov je možné pripraviť nanočastice rôznych tvarov a veľkostí podľa požiadaviek [30].

Biologická syntéza je výhodnejšia z viacerých dôvodov, je ekologicky nezávadná nevyžaduje žiadne toxické látky ako sú napr. askorbáty, hydridy, ktoré sú využívané pri chemickej metóde pri ktorej nie sú škodlivé iba prekurzory ale aj medziprodukty chemických reakcií. Táto metóda prípravy si nevyžaduje zložitú aparatúru, nie je energeticky náročná a preto je aj lacnejšia oproti fyzikálnym metódam [31]. Nanočastice syntetizované biologickou metódou môžu mať v určitých prípadoch lepšie vlastnosti, ako tie ktoré boli pripravené tradičnými metódami. Jedná sa o vyššiu katalytickú aktivitu, vyššiu stabilitu, menšiu veľkosť či vyššiu čistotu a biokompatibilitu.

Biologicky ale aj inými spôsobmi syntetizované nanočastice majú síce vynikajúce vlastnosti, ale ich použitie je len veľmi obmedzené a to vo forme rôznych dezinfekcií alebo sprejov. Aby sme rozšírili možnosť ich aplikácie je možné nanočastice inkorporovať do rôznych matríc napr. polymérnych a vytvárať z nich nanokompozity.

METÓDY PRÍPRAVY KOMPOZITOV S POLYMÉRNOU MATRICOU A INKORPOROVANÝMI NANOČASTICAMI

Kompozity sú definované ako viacfázové materiály, ktoré sa pripravujú cielenou kombináciou odlišných materiálov, ktoré sa od seba líšia, ale spolu vytvárajú nový materiál majúci unikátne vlastnosti, ktoré by samostatne žiadna z použitých fáz nemal. Kompozitné materiály je možné pripraviť rôznymi metódami, výber metódy závisí od použitých nanočastíc ale aj od použitého polyméru [32,33]. Tieto metódy je možné rozdeliť do dvoch skupín.

In-situ metóda prípravy kompozitov

V literatúre je popísaných viacero in-situ metód ale vďaka nízkej energetickej náročnosti a jednoduchej výrobe sa najčastejšie spomínajú dve metódy: redukcia kovových iónov (pomocou UV alebo mikrovlnného žiarenia) a súčasná redukcia a polymerizácia kovových iónov [34]. Vytvorené nanokompozity sú najčastejšie v podobe rôznych filmov, poréznych matríc, vláken, drôtov a pod.

Výhodou in-situ metódy je, že zabraňuje aglomerácii častíc pri zachovaní dobrej priestorovej distribúcie v polymérnej matrici. Nevýhodou tohto procesu je prítomnosť vedľajších produktov zachytených v polymérnej matrici, ktoré môžu ovplyvňovať vlastnosti konečného materiálu.

Proces in-situ polymerizácie, Obr.1, pozostáva z iniciácie tvorby nanočastíc a polymerizácie, ktorých výsledkom je vytvorenie nanokompozitu. Pri metóde in-situ sa prekurzor striebra zamieša do polymérnej matrice. V závislosti od polyméru a od prekurzorov striebra sa na dosiahnutie redukcie iónov striebra môžu použiť chemické, fyzikálne alebo tepelné úpravy. Nanočastice sa tak potom tvoria priamo v polyméri. Vytvorená homogénna zmes následne polymerizuje buď v prítomnosti tepla alebo žiarenia. Po ukončení polymerizácie sa vytvorí nanokompozit, ktorý pozostáva s polymérnej matrice a nanočastíc striebra, ktoré sú v tejto matrici rovnomerne distribuované.

Song a kol. [36] pomocou in-situ metódy syntetizovali nanočastice striebra v roztoku alginátu sodného. Následne sa z nanokoloidného roztoku pripravila kompozitná špongia (huba) obsahujúca striebro. Nanočasitice stabilizované alginátom mali stredne negatívny zeta potenciál -52,5 mV, čo naznačuje, že povrchový náboj zabraňuje aglomerácii nanočastíc elektrostatickým odpudzovaním. Kompozitná špongia (huba) mala zvýšenú antimikrobiálnu aktivitu v porovnaní iba s čistou alginátovou špongiou (hubou). Takiež má vynikajúcu cytokompatibilitu. Tento princíp syntézy je vhodným kandidátom nakoľko dokáže stabilizovať nanočastice a poskytuje antimikrobiálne a protizápalové účinky.



Obr. 1 In-situ metóda prípravy nanokompozitov [35]

Zapata a kol. [37] syntetizovali pomocou in-situ metódy nanokompozit PE/AgNPs. Aby pri výrobe nanokompozitu zlepšili adhéziu medzi nanočasticami striebra a PE matricou použili kyselinu olejovú ako modifikátor, kyselina zlepšila adhéziu medzi nanočasticami striebra a PE matricou, čo sa prejavilo vo vynikajúcej distribúcii nanočastíc v PE. Pripravený kompozit vykazoval výbornú účinnosť proti baktériám *Escherichia Coli* v porovnaní s čistým PE. Jeho účinnosť závisela od množstva pridaných nanočastíc striebra a od doby kontaktu. Množstvo iónov striebra uvoľňovaných z nanokompozitov vysvetľuje antimikrobiálne správanie sa kompozitu. Nanokompozity obsahujúce 5% nanočastíc majú vysoké hodnoty uvoľňovania a počas 24 hodín usmrtia až 99,99% baktérií.

Ex-situ metóda prípravy kompozitov

Táto metóda je založená na princípe samostatnej syntézy kovových nanočastíc a následnom pridaní už pripravených nanočastíc do polymérnej matrice [38]. Princíp metódy je znázornený na Obr. 2. Príprava začína zmiešaním dvoch zložiek. Proces miešania môže prebiehať za tepla alebo za studena. Po premiešaní oboch materiálov, vzniká nanokompozit, ktorý je v kvapalnej forme, čiže pred ďalším použitím je nutná ďalšia úprava. Pripravený nanokompozit je možné použiť pri výrobe tenkých povlakov, vlákien alebo aj kompaktných materiálov, pričom je možné využiť rôzne techniky ako zvlákňovanie, striekanie, odlievanie. Nevýhodou tejto metódy je tvorba zhlukov nanočastíc striebra a nehomogénne distribuovanie nanočastíc v polymérnej matrici [39]. Kvôli nízkym nákladom, ľahkej výrobe je metóda vhodná pre priemyselné aplikácie čo robí túto metódu atraktívnejšou oproti in-situ metóde prípravy nanokompozitov. Kľúčovou výzvou pre ex-situ metódu je pripraviť nanočastice, ktoré majú lepšiu distribúciu v polyméri a majú dlhodobú stabilitu čiže odolávajú aglomerácii. Riešením tohto problému by mohla byť napr. sonifikačná metóda [40].



Obr. 2 Ex-situ metóda prípravy nanokompozitov [37]

Reda a Al-Ghannam [41] pripravili nanokompozit PANI/Ag pomocou ex-situ polymerizácie. TEM a SEM analýza potvrdila nanočastice o veľkosti 93 nm a ich rovnomernú distribúciu. Nanokompozit PANI/Ag vykazuje pozoruhodné zvýšenie elektrickej vodivosti a dielektrických vlastností pri porovnaní s PANI bez

inkorporovaných nanočastíc striebra. Jedná sa teda o jednoduchý spôsob ako vylepšiť elektrické vlastnosti polymérov pomocou inkorporácie nanočastíc striebra.

Krishna a kol. [42] syntetizovali nanokompozit PVA/Ag v podobe nanovlákien. Nanokompozit syntetizovaný pomocou ex-situ metódy obsahoval inkorporované nanočastice s priemernou veľkosťou 35 nm. Preukázali, že kompozitné vlákna na báze PVA/Ag dosahujú zvýšenú hodnotu vodivosti. Tá sa zvyšovala s narastajúcim obsahom nanočastíc striebra.

ZÁVER

Nanočastice striebra a polyméry majú samé o sebe unikátne vlastnosti, ich zmiešaním a prípravou nanokompozitov môžu vzniknúť úplne nové materiály, ktoré majú vylepšené vlastnosti, napr. zvýšenú elektrickú vodivosť, vylepšené antimikrobiálne a antibakteriálne vlastnosti, lepšie optické vlastnosti, lepšiu pevnosť a pod. Existuje množstvo polymérov, ktoré sa využívajú na prípravu nanokompozitov ale v súčasnosti patria medzi najzaujímavejšie PANI, PMMA, PS, PP, PVA, PDA. Nanočastice, ktoré budú inkorporované do polymérnej matrice môžu byť syntetizované rôznymi spôsobmi, ale s ohľadom na životné prostredie sa v súčasnosti uprednostňujú biologické metódy syntézy. Nanokompozity je možné pripraviť dvomi metódami a to in-situ a ex-situ.

Každá z metód, či už ex-situ alebo in-situ má rad výhod aj nevýhod. Na základe preštudovanej literatúry a analýzy výsledkov publikovaných rôznymi autormi sa pri ďalších experimentoch zameriam na výrobu kompozitov pomocou in-situ metódy. Hlavne kvôli možnosti pripraviť materiál s homogénnejšou distribúciou nanočastíc v matrici a okrem toho táto metóda nevyžaduje predprípravu nanočastíc, čo môže viesť k úspore času.

LITERATÚRA

- [1] Hong W., Woo H. J. et al. Optical property modification of PMMA by ion-beam implantation. Applied Surface Science, 2001, Vol. 169-170, p. 428-432
- [2] Johnson P. B, Christy R. W. Optical constant of the noble metals. Physical Review B, 1972, Vol. 6, p. 4370-4379
- [3] Abdelsayed V., Alsharaeh E. et al. Catalyzed radical polymerization of styrene vapor on nanoparticle surfaces on the incorporation of metal and metal oxide nanoparticles within polystyrene polymers. Journal of Physical and Chemical, 2006, p. 19100-19103
- [4] Alsharaeh E., Othman A. A. et al. Microwave irradiation synthesis and characterization of RGO-AgNPs/ polystyrene nanocomposite., Polymer Composites, 2014, vol. 35, p. 2318-2323
- [5] Marusinovic Z., Rogosic M. et al. Synthesis and characterization of poly (styrene-co-methyl methacrylate)/ layered double hydroxide nanocomposites via in situ polymerization. Polymer Degradation and Stability, 2009, vol. 94, p. 95-101
- [6] Coskun M., Seven P. Synthesis and characterization and investigation of dielectric properties of two-armed graft copolymers prepared with methyl methacrylate and styrene onto PVC using atom transfer radical polymerization. Journal of Reactive and Functional Polymers, 2011, vol. 71, p. 395-401
- [7] Zhang L., Gao R. et al. Preparation and dielectric properties of polymer composites incorporated with polydopamine AgNPs core-satellite particles. Royal Society of Chemistry, 2016, vol. 6, p. 34529-34533
- [8] Cobos M., De-la-pinta I. et al. Synthesis, Physical, Mechanical and Antibacterial Properties of Nanocomposites Based on Poly (vinyl alcohol)/ Graphene Oxide- Sivler Nanoparticles, Polymers, 2020, vol. 12, p. 723-741
- [9] Liang J., Huang Y., et al. Molecular-level dispersion of graphene into poly (vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites. Advances Function Materials, 2009, vol. 19, p. 2297-2302
- [10] Zhao X., Zhang Q. et al. Enhanced mechanical properties of graphene-based poly (vinyl alcohol) composites. Macromolecules. 2010, vol. 43, p. 2357-2363

- [11] Kashyap S., Pratihar, S. K. et al. Strong and ductile graphene oxide reinforced PVA nanocomposites. Journal of Alloys and Compounds, 2016, vol. 684, p. 254-260
- [12] Yang X., Shang S. et al. Layer-structured poly (vinyl alcohol)/graphene oxide nanocomposites with improved thermal and mechanical properties. Journal of Applied Polymer Science, 2011, vol. 120, p. 1355-1360
- Bao C., Guo Y. et al. Poly (vinyl alcohol) nanocomposites based on graphene and graphite oxide: A comparative investigation of property and mechanism. Journal of Material Chemistry, 2011, vol. 21, p. 13942-13950
- [14] Liu D., Bian Q. et al. Effect of oxidation degrees of graphene oxide on the structure and properties of poly (vinyl alcohol) composites films. Composites Science and Technology, 2016, vol. 129, p. 146-152
- [15] Shumaila G. B., Lakshmi V. S. et al. Synthesis and Characterization of Se Doped Polyaniline. Current Applied Physics, 2010, vol. 11, p. 217-222
- [16] Athawale A. A., Kulkarni M. V. Polyaniline and its substituted derivates as sensor for aliphatic alcohols. Sensors and Actuators, 2000, p. 173-177
- [17] Gao J., Sansiena J. M. et al. Chemical vapor driven polyaniline sensor/actuators. Journal of Synthetic Metals, 2003, vol. 135, p. 809-810
- [18] Paul E. W., Riccio A. J. et al Resistance of polyaniline films as a function of electrochemical potential and the fabrication of polyaniline-based microelectronic devices. Journal of Physical Chemistry, 1985, vol. 89, p. 1441-1447
- [19] Reda S. M., Al-ghannam S. M., Synthesis and Electrical Properties of Polyaniline Composites with Silver Nanoparticles. Advances in Materials Physics and Chemistry, 2012, vol.2, p. 75-78
- [20] Naddeo C., Vertuccio L. et al. Polypropylene Application: Realistic Perspectives for Enhancing Durability. Materials, 2017, vol. 10, p. 943
- [21] Jeong S. H., Yeo S. Y. et al. The effect of filler particle size on the antibacterial properties of compounded polymer/silver fibers. Journal of Material Science, 2005, vol. 40, p. 5407-5411
- [22] Karian H. G., Handbook of Polypropylene and Polypropylene composites. Revised and Expanded, CRC Press: Boca Raton, Florida USA, 2009, p. 26
- [23] Chang G., Luo Y. et al. Hydrothermal synthesis of ultra-highly concentrated well stable Ag nanoparticles and their application for enzymeless hydrogen peroxide detection. Journal of Nanoparticle Research, 2011, vol. 11, p. 2689-2695
- [24] De oliveira P. F. M., Torresi R. M. et al. Challenges and opportunities in the bottom-up mechanochemical synthesis of noble metal nanoparticles. Journal of Materials and Chemistry, 2020, vol. 8, p. 16114-16141
- [25] Chojniak J., Libera M. et al. A nonspecific synergistics effect of biogenic silver nanoparticles and surfactant towards environmental bacteria and fungi. Ecotoxicology, 2018, vol. 27, p. 352-359
- [26] Rane A. V., Kanny K. et al. Method for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites. Synthesis of Inorganic Nanomaterials, 2018, p. 121-139
- [27] Ganeev R. A. Method of nanostructured materials characterization. Nanostructured Nonlinear Optical Materials, 2018, p. 79-116
- [28] Raghuraman P., Rajiv raman R. et al. Studies in fine grinding in an attritor mill. Developments in Mineral Processing, 2000, p. 94-98
- [29] Garcia-barrasa J. et al. Silver nanoparticles: synthesis through chemical methods in solution and biomedical applications. Central European Journal of Chemistry, 2011, p. 7-19
- [30] Durán N., Marcato P. et al. Potential use of silver nanoparticles on pathogenic bacteria, their toxicit and possible emchanisms of action. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2010, p. 949-959
- [31] Irvani S., Korbekandi H. et al. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. Research in pharmaceutical sciences, 2014, p. 385-406
- [32] Kratochvíl B., Švorčík V. et al. Úvod do studia materiálú. Vyd. 1 Praha. Vysoká škola chemickotechnologická, 2005, 190s. ISBN 80-708-0568-4

- [33] Thostenson E. T., Chou T.W. et al. Nanocomposites in context. Composites Science and Technology, 2005, p. 491-516
- [34] Breitweiser D., Moghaddam M. M. et al. In situ preparation of silver nanocomposites on cellulosic fibers-microwave vs. conventional heating. Carbohydrogen Polymer, 2008, vol. 94, p. 677-686
- [35] Guo Q., Ghadiri R. et al. Comparision of in Situ and ex Situ Methods for Synthesis of Two-Photon Polymerization Polymer Nanocomposites. Polymers, 2014, vol. 6, p. 2037-2050
- [36] Song Y. S., Lee G. H. et al. Alginate-based composite sponge containing nanoparticles synthesized in situ. Carbohydrate Polymers, 2012, vol. 90, p. 109-115
- [37] Zapata P. A., Tamayo L. et al. Nanocomposites based on polyethylene and nanosilver particles produced by metallonic "in situ" polymerization: synthesis, characterization and antimicrobial behaviour. European Polymer Journal, 2011, vol. 47, p. 1541-1549
- [38] Guo Q., Ghadiri R. et al. Comparision of in Situ and ex Situ Methods for Synthesis of Two-Photon Polymerization Polymer Nanocomposites. Journal of Polymers, 2014, vol. 6, p. 2037-2050
- [39] Das K., Das K. et al. Abrasive wear of zircon sand and alumina reinforced Al-4.5 wt.% Cu alloy matrix composites a comparative study. Composites Science and Technology, 2007, vol. 67, p. 746-751
- [40] Yeo S. Y., Lee H. J. et al. Preparation of nanocomposite fibers for permanent antiacterial effect. Journal of Material Science, 2003, vol. 38, p. 2143-2147
- [41] Reda S., Al-ghannam M., Synthesis and Electrical Properties of Polyaniline Composite with Silver Nanoparticles. Advances in Materials Physics and Chemistry, 2012, vol.2, p. 75-81
- [42] Krishna K., Harisha K. S. et al. Fabrication and conductivity study of silver nanoparticles loaded polyvinyl alcohol (PVA-AgNPS) nanofibers, Materialstoday: PROCEEDINGS, 2021, vol. 42, p. 515-520

PRÍPRAVA A VLASTNOSTI KOMPOZITNÉHO MATERIÁLU NA BÁZE GRANULOVANÉHO AKTÍVNEHO UHLÍA A OXIDU TITANIČITÉHO A JEHO POUŽITIE NA ODSTRÁNENIE ORGANICKÝCH HALOGENIDOV

YANKOVYCH HALYNA, VÁCLAVÍKOVÁ MIROSLAVA Ústav geotechniky SAV, Košice

ABSTRAKT

Adsorbovateľné organické halogenidy (AOX) sú perzistentné organické znečisťujúce látky, ktoré sa často vyskytujú vo vode a spôsobujú vážne environmentálne a zdravotné problémy. Ich odstránenie sa stáva dôležitou výzvou. Hlavným cieľom tohto výskumu bola *in situ* sol-gél syntéza kompozitného materiálu na báze aktívneho uhlia a oxidu titaničitého TiO₂ a skúmanie jeho vlastností pomocou infračervenej spektroskopie (IČ), röntgenovej difrakcie (RTG), termickej analýzy (TA) a difúznej reflexnej spektrofotometrie (DRS). Kompozit má vysoký obsah kryštalickej fázy (21.9%), hlavnou časťou ktorej je anatáza. Aktivácia fotokatalityckých vlastností kompozitu prebieha pomocou UV svetla s vlnovou dĺžkou 400 nm. Adsorpčné experimenty naznačili vysokú adsorpčnú kapacitu syntetizovaného kompozitu voči 4-chlórfenolu, 4-brómfenolu a 4-jódofenolu, ktoré sa používajú ako štandardné zlúčeniny pri determinácii AOXov. Tieto výhody umožňujú jeho aplikáciu na adsorpciu/degradáciu organických halogenidov. Ďalší v7skum sa bude týkať jeho aplikácie na fotokatalytický rozklad 4-halogénfenolov a skúmanie mechanizmov degradácie.

ÚVOD

Fotodegradácia pomocou polovodičového katalyzátora predstavuje sľubnú technológiu odstraňovania a spracovania rôznych kontaminantov. Fotokatalýza má niekoľko výhod: predchádzanie používania škodlivých látok (O₃, H₂O₂ atď.), bezodpadovosť, vysokú účinnosť a využitie slnečnej energie alebo jej časti [1]. Problémom procesu je však nízka adsorpčná kapacita fotokatalyzátora. Na prekonanie tohto nedostatku sa môžu použiť kompozity fotokatalyzátor/adsorbent na báze aktívneho uhlia a TiO₂. TiO₂ imobilizovaný na aktívnom uhlí (TiO₂-AU) sa najčastejšie používa ako vysoko účinný kompozit, ktorý vykazuje synergický účinok pri odstraňovaní organických znečisťujúcich látok v dôsledku predĺženia životnosti páru elektrón-diera a rýchlosti produkcie hydroxylových radikálov spôsobenej prítomnosťou aktívneho uhlia [2-4]. Navyše, AU adsorbuje takmer všetky organické kontaminanty, čo umožňuje ich zachytenie na povrch TiO₂. Zároveň sa uskutočňuje aj eliminácia degradačných produktov a medziproduktov rokladu. Z komerčného hľadiska sa TiO₂ imobilizovaný na AU dá po použití ľahko separovať a regenerovať. Tieto materiály sa používajú na odstránenie farmaceutických zlúčenin, farbív, pesticídov, antibiotík a halogénových látok [2]. Obmedzenia použitia kompozitov TiO₂-AU súvisia s prenosom hmoty (vo veľmi znečistenom prostredí) a nízkym výkonom kvôli absorpcii svetla povrchom AU. Preto je nanášanie fotokatalyzátorov na báze oxidu titaničitého na povrch aktívneho uhlia veľmi inovatívnym a zaujímavým problémom v dôsledku zmien povrchových vlastností zložiek, tvorby nových chemických väzieb a rozširovania aplikačnej oblasti.

PODMIENKY EXPERIMENTU

Sol-gélová syntéza čistého TiO2 a TiO2-GAU kompozitu

Čistý *oxid titaničitý* TiO_2 bol syntetizovaný upraveným *in situ* sol-gél spôsobom opísaným v [5] s malými modifikáciami. Stručne, 1,87g izopropoxidu Ti(IV) (TTIP) (97%, Sigma Aldrich) sa pridalo k izopropanolu (60 cm³, Merck absolute, p.a.) a miešalo sa 30 minút pri 1 000 ot/min. Po kvapkách sa pridalo 1,14 g HNO₃ (65% Merck, $\rho = 1,41$ g cm⁻³) a 12,4 cm³ vody (MilliQ) a výsledný roztok sa sonikoval 4 hodiny pri izbovej teplote. Kyselina dusičná sa pridáva na spustenie a urýchlenie reakcie počas sonikácie. Mútny gélovitý roztok bol umiestnený do Petriho misky a skladoval sa, kým sa kvapalina neodparila. Vysušený zvyšok - oxid titaničitý - sa kalcinoval 4,5 hodiny pri 400 °C v inertnej Ar atmosfére s tepelnou rampou 30 °C min⁻¹ (Ströhlein Instruments HTC 1600). Výťažok po kalcinácii bol 0,46 g.Ako nosič bolo zvolené granulované

aktívne uhlie (GAU, ITES Vranov, s.r.o.). Jeho hlavné charakteristiky boli popísané predtým [6-8]. TiO_2 -GAU bol syntetizovaný rovnakým spôsobom ako TiO_2. Za týmto účelom, 5g GAU boli premyté 10 minút v izopropanole, potom sa vysušili na vzduchu a po začatí hydrolýzy (po pridaní HNO_3) boli pridané do sol-gél systému. Potom bola získaná zmes umiestnená do ultrazvukového kúpeľa na 4 hodiny pri izbovej teplote. Po odparení rozpúšťadla bol získaný kompozit kalcinovaný pri teplote 400 °C 4,5 hodiny v Ar atmosfére. Hmotnosť syntetizovaného kompozitu po kalcinácii bola 5,14 g.

Metódy

Identifikácia fázového zloženia sa uskutočňovala pomocou röntgenovej difrakcie (difraktometer D8 Advance, Bruker, Nemecko) s použitím žiarenia Cu K α (40 kV, 40 mA). Profily boli zaznamenané v rozmedzí 2 theta 20 - 80° s časovým krokom 10 s a šírkou kroku 0,05°. Termická analýza bola uskutočnená pomocou STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Nemecko) (rýchlosť ohrevu: 7 °C/min, rozsah teploty: 30–1300 °C, hmotnosť vzorky: 0,03g). Infračervené spektrá sa získali pomocou spektrometra FTIR Tensor 27 (Bruker Optik GmbH, Nemecko), v rozmedzí 4000 - 400 cm⁻¹ s použitím KBr a rozlíšením 2 cm⁻¹. Difúzna reflexná spektrofotometria bola uskutočnená pomocou LAMBDA 1050 s BaSO4 ako referenčným materiálom. Obsah halogénfenolov bol stanovený pomocou spektrofotometra Spectronic Helios Gamma, Thermo Electron Corp., pri vlnovej dĺžke λ =280 nm a dĺžkou absorpčnej vrstvy l=1 cm.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Charakterizácia syntetizovaných látok bola realizovaná pomocou infračervenej spektroskopie (IČ), röntgenovej difrakcie (RTG), termickej analýzy (TA) a difúznej reflexnej spektrofotometrie (DRS). Difraktogram čistého TiO₂ jasne naznačuje prítomnosť troch polymorfov (**Tab.1**): anatázy, rutilu a brookitu, vo fázovom pomere – 56,5% anatázy, 41,8% brookitu a 1,7% rutilu. Fázové zloženie kryštalickej časti kompozitu je nasledovné: 66,6% anatázy, 7,1% rutilu a 26,3% titaničitanov. Tvorbu titaničitanov počas kalcinácie TiO₂-GAU možno vysvetliť prítomnosťou uhlíka C a jeho redukčnými vlastnostiami. Podobné sa pozorovalo v [4], kde titanáty boli syntetizované na vláknach aktívneho uhlia hydrotermálnou metódou.

Názov	TiO ₂ , [°]	TiO2-GAU, [°]
Titaničitany	-	20,9
Aktívne uhlie	-	25,3
Anatáza	25,5	-
Anatáza		26,5
Rútil	27,5	-
Brookite	31,1	-
Rútil	35,9	-
Anatáza	37,9	36,7
Titaničitany	-	39,7
Aktívne uhlie	-	44,0
Anatáza	48,0	-
Titaničitany	-	50,2
Rútil	54,4	55,0
Titaničitany	-	60,2
Anatáza	62,7	-
Anatáza	69,1	68,2
Anatáza	75,5	-

Tab. 1 RTG vzory oxidu titaničitého TiO₂ a kompozitného materiálu TiO₂-GAU

Obsah anorganickej časti kompozitu bol stanovený pomocou TA. Vzorka TiO₂-GAU obsahuje 21.9% zmesi TiO₂ a titaničitanov. Podľa literárnych údajov, množstvo anorganickej fázy v kompozite môže byť v rozsahu 0.5% až 42% [9, 10].

Infračervená spektroskopia zaznamenala posun vo vibrácii povrchových aminoskupín $\delta(NH_2)$ GAU a –OH skupín na povrchu TiO₂ (**Tab.2**).

Funkčné skupiny	GAC	TiO ₂	TiO ₂ -GAU
Voľné OH	-	3750	3743,3862
CH ₂ (as+sym)	2922,2854	-	2922,2852
СООН	1743	-	1742
NH ₂	1577	-	1570
CH ₂ a C-OH	1457	-	1461
C-O-C a CH(fenyl)	1119	-	1162
C-O (ester)	1079	-	1083
Ti-O	-	474	623

Tab. 2 Vibrácie v IČ spektrách TiO₂, GAU a kompozitného materiálu TiO₂-GAU

Posun dokazuje vytváranie nových chemických väzieb medzi aktívnym uhliam a oxidom titaničitým, ktoré môžu pôsobiť zmeny vo vlastnostiach komponentov kompozitu, a zároveň aj podporovať prejav synergického efektu.

Stanovenie aktivačnej energie (t.z. vlnovej dĺžky) syntetizovaného TiO₂ bolo uskutočnené pomocou difúznej reflexnej spektrofotometrii (**Obr.1**). Ako je vidieť, vlnová dĺžka, ktorá spôsobuje aktiváciu oxidu titaničitého, je 400 nm.



Obr.1 Difúzne odrazové spektrum syntetizovaného TiO₂

Bolo stanovené v [8], že GAU v úlohe nosiča sa preukázalo vysokou účinnosťou odstránenia 4-halogénfenolom - 4-chlórfenolu (4-CF), 4-brómfenolu (4-BF) a 4-jódfenolu (4-JF), ktoré sú štandardnými látkami pri determinácii AOXov. Preto, bolo dôležité stanoviť zmenu hodnoty maximálnej adsorpčnej kapacity Q_{max} GAU po jeho modifikácii TiO₂ a zistiť možnosť eliminácie týchto látok čistým oxidom titaničitým. S týchto dôvodov bol uskutočnený adsorpčný test (**Obr.2**). Je vidieť, že hodnota Q_{max} pre 4-CF poklesla, pre 4-BF sa nezmenila, a pre 4-JF sa zvýšila.



Obr.2 Adsorpčná kapacita TiO₂ a TiO₂-GAU voči 4-halogénfenolom

Je známe, že za odstránenie 4-CF sú zodpovedné aminoskupiny na povrchu GAU, za odstránenie 4-BF – amino- a karboxylové (v rovnakej miere), a za 4-JF – iba karboxylové [8]. Ako zaznamenali IČ spektrá, TiO₂ je naviazaný na povrch GAU pomocou -OH a aminoskupín. Vtedy sa množstvo aminoskupín na ktoré sa môže viazať 4-CF znižuje, čo následné spôsobuje pokles v adsorpčnej kapacite kompozitu. Zvýšenie Q_{max} pre 4-JP môže byť vysvetlené vývojom ďalších adsorpčných centier, ktoré sa môžu zúčastňovať na reakcii (esterifikacii) medzi funkčnými skupinami adsorbenta a adsorbata. Hodnoty Q_{max} pre všetky cieľové zlúčeniny sú dostatočne vysoké na to, aby tento materiál bol použitý na ich adsorpciu.

ZÁVER

Táto štúdia sa zaoberá jednoduchou *in situ* sol-gél syntézou kompozitného materiálu na báze TiO₂ a granulovaného aktívneho uhlia. TiO₂-GAU má relatívne vysoký obsah kryštalickej fázy (21.9%), ktorá pozostáva z 66.6% anatázy, 7.1% rutilu a 26.3% titaničitanov. Pomocou IČ spektroskopie bola zaznamenaná tvorba nových väzieb medzi hydroxilovými skupinami TiO₂ a aminoskupinami GAU. Na základe DRS spektra, bolo stanovené, že fotokatalitycká aktivácia oxidu titaničitého sa vykonáva ultrafialovým žiarením s λ =400nm. Syntetizovaný materiál si zachováva adsorpčné vlastnosti GAU voči 4-halogénfenolam (4-chlórfenol, 4-brómfenol a 4-jódfenol), preto sa môže používať na ich adsorpciu z modelových roztokov. štúdium bude pokračovať skúmaním účinku fotodegradácie a možných mechanizmov rozkladu.

POĎAKOVANIE

Výskum bol podporený projektom VEGA 2/0156/19 Vedeckej grantovej agentúry MŠVVaŠ SR, projektom Marie Curie H2020-MSCA-RISE-2016-NANOMED č. 734641, APVV-19-0302 COMWAT, ako aj Ernst Mach Grant.

LITERATÚRA

- [1] Rueda-Marquez J. J. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. Journal of Cleaner Production, 2020, 120694
- [2] Lim T. T. et al. TiO₂/AC composites for synergistic adsorption-photocatalysis processes: present challenges and further developments for water treatment and reclamation. Critical Reviews Environmental Science And Technology, 2011, 41(13), 1173-1230
- [3] Shah M. W. et al. Facile synthesis of defective TiO_{2-x} nanocrystals with high surface area and tailoring bandgap for visible-light photocatalysis. Scientific Reports, 2015, 5, 15804
- [4] Wang Q. et al. A new type of activated carbon fibre supported titanates nanotubes for high-capacity adsorption and degradation of methylene blue. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 555, 605-614

- [5] Eckardt M. et al. Oxygen reduction reaction activity and long-term stability of platinum nanoparticles supported on titania and titania-carbon nanotube composites. Journal of Power Sources, 2018, 400, 580-591
- [6] Yankovych H., Václavíková, M. Adsorpcia organických halogenidov pomocou granulovaného aktívneho uhlia. In Metalurgia Junior 2019: Zborník príspevkov, 11-12 Júna 2019, Herľany. Eds.: Heželová, M., Pikna, Ľ.,. – Košice : Technická univerzita v Košiciach, 2019, p.131. ISBN 978-80-553-3315-1
- [7] Yankovych H. et al. Chapter 34. Determination of surface groups of activated carbons from different sources and their application for heavy metals treatment. In Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection against CBRN Threats. Springer, Dordrecht, 2020, 431-436. https://doi.org/10.1007/978-94-024-2018-0_34
- [8] Yankovych H., Melnyk, I., Václavíková, M. Understanding of mechanisms of organohalogens removal onto mesoporous granular activated carbon with acid-base properties. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 317, 110974
- [9] Noorimotlagh Z., et al. The visible-light photodegradation of nonylphenol in the presence of carbondoped TiO₂ with rutile/anatase ratio coated on GAC: Effect of parameters and degradation mechanism. Journal of Hazardous Materials, 2018, 350, 108-120
- [10] Fu P., Luan, Y., Dai, X. Preparation of activated carbon fibers supported TiO₂ photocatalyst and evaluation of its photocatalytic reactivity. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 221(1-2), 81-88

ISBN: 978-80-553-3926-9