





Slovenská Silikátová Vedecko-Technická Spoločnosť Koceľova 15, 815 94 Bratislava, SLOVAKIA

> Tel: +421-2-594 10 429 Fax: +421-2-594 10 444 http://www.sss.sav.sk

Vydavateľ: SLOVENSKÁ SILIKÁTOVÁ VEDECKO-TECHNICKÁ SPOLOČNOSŤ, Bratislava vydanie vyšlo v náklade 50 ks o počte strán 118, noevmber 2012

Tlač: VEDA, vydavateľstvo SAV, Dubravská cesta 9, 842 34 Bratislava

Editoval:

prof. RNDr. Pavol Šajgalík, DrSc. Ing. Jaroslav Sedláček, PhD. Anna Jurová



Obsah

5	Editorial
	P. šajgalík
6	Poznámka k súčasnej forme vydávania časopisu Silikátnik
	K. Jesenák
8	Kinetika termického rozkladu magnezitu v podmienkach intenzívneho ohrevu
	I. Nerád, I. Proks, M. Eliášová, Z. Vasková
17	Úvod do problematiky vysokoteplotných vlastností hornín pre technológie
	hlbinných vrtov
	V. Pavlík, M. Boča
23	Korózia konštrukčných keramických materiálov v tavenine železa
	M. Hnatko, M. Kašiarová, D. Galusková, Z. Lenčéš, P. Šajgalík
45	Interakcia metylénovej modrej so sériou Montmorillonitov s redukovaným
	nábojom na vrstvách
	A. Czímerová, J. Madejová
52	Návrh technického riešenia zariadenia pre stanovenie hydraulických vlastností
	partikulárnych látok s nízkou hydraulickou priepustnosťou
	K. Jesenák, M. Daňo, M. Kurek
56	Nanoindentačné metódy skúšania mechanických vlastností krehkých materiálov
	M. Bľanda, P. Hvizdoš, J. Dusza
63	Tribologické skúšanie keramiky 3Y-TZP merané metódou Ball-on-Disc
	J. Balko, P. Hvizdoš
70	Povlaky karbidu wolfrámu pripravované rozkladom W(CO) ₆ metódou PE CVD
	M. Ferdinandy, F. Lofaj, J. Dusza, D. Kottfer
76	Elektrická vodivosť tavenín na báze Na ₃ AlF ₆ -SiO ₂
	M. Korenko, J. Priščák
87	DTA-TG štúdia K ₂ ZrF ₆
	Z. Vasková, E. Špyrková, B. Kubíková
95	Korózne správanie oceli AISI 304 konštrukčného materiálu tepelného zásobníka
	v upravenej dusičnano-dusitanovej zmesi
	V. Pavlík, F. Šimko
NOVÉ KNII	НҮ
102	Žiaruvzdorné materiály v čiernej metalurgii
	M. Fröhlichová, M. Tatič
105	Informácia o novej vysokoškolskej učebnici
	K. Jesenák
VZDELÁVA	NIE A VÝSKUM V OBLASTI SILIKÁTOV
106	Ocenenie diplomových prác za rok 2012



- 107 Vzdelávanie a výskum na Katedre keramiky Hutníckej fakulty TU v Košiciach
 K. Tomášek, P. Vadász
 112 Študentská vedecká konferencia 2012
- 114 Informácia o konferencii "Partikulárne látky vo vede, priemysle a životnom prostredí

ZO ŽIVOTA SSIVTS

115 Ing. Alexander Molnár, PhD. "Silikáty ma očarili na celý život …" Eva Smrčková



Vážení členovia Slovenskej silikátovej vedecko-technickej spoločnosti,

milí čitatelia Silikátnika,

dostáva sa Vám do rúk, resp. na Vaše webové stránky ďalšie číslo Silikátnika. Aj keď je tento rok zverejnené neskôr ako zvyčajne, verím, že Vás zaujme. Číslo je bohatšie oproti bežným vydaniam Silikátnika. Záujem autorov bol oveľa väčší ako sme očakávali a aj preto, toto deviate číslo Silikátnika za rok 2012 vychádza až vo februári 2013. Obsah pokrýva množstvo tém, od vlastností rôznych minerálov a hornín cez technickú keramiku až po vlastnosti tavenín a špeciálnych ocelí. Tento záujem autorov je potešiteľný a treba dúfať, že nie je ojedinelý.

Prehľad o výskume a možnostiach vzdelávania na Katedre keramiky HF TUKE je vhodným príspevkom k propagácii tohto atraktívneho smeru štúdia.

Naši členovia vydali jednu učebnicu (D. Galusek: Oxidová keramika) a jednu monografiu (M. Fröhlichová a M. Tatič: Žiaruvzdorné materiály v čiernej metalurgii). Ich recenzie nájdete tiež v tomto čísle.

V roku 2012 sa dožil význačného životného jubilea podpredseda SSiVTS Ing. Alexander Molnár, PhD. K tomuto jubileu zo srdca gratulujeme a pripájame aj stručný pracovný životopis.

Prajem príjemné čítanie Silikátnika 2012.

prof. RNDr. Pavol Šajgalík, DrSc. predseda SSiVTS



Poznámka k súčasnej forme vydávania časopisu Silikátnik

Karol Jesenák

Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského

Časopis Silikátnik je odborné periodikum vydávané od roku 2006 jedenkrát ročne. V súčasnosti je distribuované vo forme tlačeného a zároveň aj elektronického dokumentu na stránkach Slovenskej silikátovej spoločnosti. Vydávanie tohto časopisu je jednou z foriem napĺňania hlavných cieľov tejto spoločnosti, ktorými sú predovšetkým podpora silikátových odborov vo výskume a výrobe, zvyšovanie odbornej úrovne výučby silikátových odborov a propagácia výsledkov silikátového výskumu a silikátového priemyslu. Na internetovej stránke Slovenskej silikátovej spoločnosti sa okrem vyššie uvedených cieľov tiež uvádza, že táto spoločnosť je spoločenskou organizáciou inžinierov, technikov, vedcov, pedagógov, ekonómov, projektantov a ďalších pracovníkov v silikátových a príbuzných odboroch, a preto časopis Silikátnik možno zároveň chápať aj ako fórum pre vzájomnú komunikáciu medzi uvedennými profesiami.

Rozhodnutie o vydávaní časopisu Silikátnik bolo pozitívnym činom a redakcii, ako aj všetkým prispievateľom, možno za doterajšiu existenciu časopisu poďakovať. Ako jeden z prispievateľov však vidím dva problémy súvisiace s dnešnou formou tohto časopisu. Prvý spočíva v tom, že prispievatelia nemajú žiadnu spätnú informáciu o tom, koľko čitateľov prejavuje záujem o ich články. Jedná sa pritom o významú informáciu, pretože jedinou súčasnou satisfakciou za úsilie venované písaniu týchto príspevkov, by mohla byť aspoň nejaká forma potvrdenia záujmu o ne. Informovaním o návštevnosti stránok Silikátnika, prípadne aj jednotlivých príspevkov, by sa tento problém vyriešil.

Druhým problémom je skutočnosť, že Silikátnik nie je Univerzitnou knižnicou registrované časopisecké periodikum. Hlavnou požiadavkou pre takúto registráciu je mimálna periodicita vydávania, ktorou sú dve čísla ročne. Transformácia Silikátnika na registrované časopisecké periodikum sa môže zdať úplne zbytočnou a formálnou záležitosťou. Podľa môjho názoru je však súčasný stav najvýraznejším obmedzením pri zvyšovaní záujmu o publikovanie v Silikátniku: niektorí z prispievateľov sú zamestnancami vysokých škôl, a ich publikačná produkcia je popri pedagogickej činnosti hlavným podkladom pre ich osobné hodnotenie a následne aj pre hodnotenie ich zamestávateľských pracovísk. Hodnotenie pracovísk nie je ignorovateľné, pretože hrá významnú úlohu pri ich financovaní. Znamená to, že potenciálny prispievateľ do Silikátnika upredností publikovanie v inom časopise. Ak sa však pozrieme na zoznam prispievateľov do tohto časopisu, vidíme, že takéto rozhodovanie neuprednostňujú výlučne iba pedagogický pracovníci. Dôvody však majú zrejme tie isté. Všeobecný problém s "nulovou" hodnotou odborných textov - teda textov, ktoré sa z hodnotení na dobrých vysokých školách úplne vylučujú - sa bohužiaľ netýka iba nášho časopisu. V nedávno publikovaných prácach, venovaných hodnoteniu vysokoškolských učiteľov [1, 2], upozorňujem na niektoré problémy vysokých škôl, ktoré vyplývajú práve z jednostrannej redukcie publikačnej činnosti učiteľov na veľmi úzky súbor vysoko



hodnotených textov, zahrňujúcich najčastejšie iba publikácie v karentovaných časopisoch. Jedným z nich je veľmi úzka odborná špecializácia, ktorá je podľa môjho názoru veľmi často v priamom rozpore s hlavným poslaním vysokej školy. Pozitívom Silikátnika je, že v oblasti silikátových odborov by tento trend mohol kompenzovať aj po transformácii na riadny časopis registrovaný v databáze slovenských odborných periodík. Práve preto možno uvítať rozhodnutie vedenia Slovenskej silikátovej spoločnosti zmeniť Silikátnik na riadny časopis vydávaný s polročnou periodicitou. (Toto rozhodnutie bolo uskutočnené na minuloročnej konferencii v Herľanoch, pričom bol akceptovaný návrh, že časť príspevkov by tvorili recenzované príspevky práve z konferencií v Herľanoch.) Je samozrejmé, že ani po tejto zmene nebude môct Silikátnik (z hľadiska vyššie spomenutých hodnotení) konkurovať karentovaným časopisom, avšak dostane sa tak aspoň zo skupiny "neexistujúcich" časopisov.

Literatúra

- [1] Jesenák K.: *Ako hodnotiť kvalitu vysokoškolských učiteľov*, , Portál pre odborné publikovanie (ISSN 1338-0087), uverejnené 15.10. 2012.
- [2] Jesenák K.: *Majú vysokoškolskí učitelia písať články do nekarentovaných časopisov?* Biológia Ekológia Chémia, (ISSN 1338-1024) roč. 16, 1 s. 27 - 28 (2012).



KINETIKA TERMICKÉHO ROZKLADU MAGNEZITU V PODMIENKACH INTENZÍVNEHO OHREVU

I. Nerád, I. Proks, M. Eliášová, Z. Vasková

Ústav anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta 9, Sk-845 36 Bratislava

ABSTRAKT

Študovala sa kinetika termického rozkladu dvoch vzoriek prírodného magnezitu v podmienkach intenzívneho ohrevu pri teplotách 600, 800 a 1000 °C na vzduchu. Z každej vzorky sa použilo 6 vysitovaných frakcií o veľkosti častíc od 0,07 do 0,25 mm. Ukázalo sa, že pri teplote 1000 °C, pri zvolenej dobe záhrevu, vzrastá stupeň premeny s klesajúcou veľkosťou častíc. Pri teplote 600 °C a čiastočné tiež pri 800 °C je u oboch použitých magnezitov pri danej veľkosti častíc dôležitý aj ich tvar. U frakcií s väčšou veľkosťou častíc s menšou veľkosťou častíc sa z hľadiska rýchlosti rozkladu výrazne prejavuje vplyv častíc s tvarom s vyššou rýchlosťou rozkladu, kým u frakcií s menšou veľkosťou častíc sa z hľadiska rýchlosti rozkladu výrazne prejavuje vplyv častíc s tvarom s nižšou rýchlosťou rozkladu. Stanovili sa stredné hodnoty formálnych aktivačných energií tepelného rozkladu magnezitu, $E_a = 66,8 \text{ kJ.mo1}^{-1}$ pre magnezit Jelšava a $E_a = 68,7 \text{ kJ.mo1}^{-1}$ pre magnezit Burda. Vypočítané doby úplného izotermického rozkladu sa pohybujú u magnezitu Jelšava v rozmedziach 16,1–72,2 s pri 600 °C; 3,6–12,0 s pri 800 °C a 1,3–5,4 s pri 1000 °C, u magnezitu Burda v rozmedziach 12,6–81,8 a pri 600 °C; 3,2–8,1 s pri 800 °C a 1,4–4,5 s pri 1000 °C.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Charakteristika použitých vzoriek

Merania sa vykonali so vzorkami hrubokryštalických magnezitov Jelšava a Burda. Kusy magnezitu Jelšava sú pevné a kompaktné, magnezit Burda sa ľahšie rozpadá na menšie kúsky. Výsledky chemických analýz sú uvedené v tabuľke 1.

	Jelšava	Burda
Strata žíhaním	51,11	51,75
SiO ₂ + n.z	0,31	0,08
Al ₂ O ₃	0,28	0,16
Fe ₂ O ₃	3,12	1997
TiO ₂	0,03	0,02
CaO	1,39	1,03
MgO	43,69	45,01
K ₂ O	0,01	0,01
Na ₂ O	0,09	0,07
SO ₃	0,01	0,02
MnO	0.20	0.13

Tab.1. Výsledky	chemických	analýz	použitých	magnezitov
Tub.1. Vysicuty	chernickych	unuiyz	pouzityen	magnezitov



Sitovaním sa získali z drvených a mletých magnezitov frakcie odpovedajúce nasledujúcim sitovým rozmedziam: 0,20–0,25 mm; 0,15–0,20 mm; 0,12–0,15 mm; 0,10–0,12 mm; 0,09–0,10 mm; 0,07–0,09 mm.

Pracovné postupy

Doba výpalu častíc odpovedá času, potrebnému na voľné prepadnutie častíc cez zvislú pec s rozšírenou izotermickou zónou. Princíp merania doby výpalu spočíva v krátkodobom (2.10⁻² s) nasypaní vzorky do pece v nastaviteľnom časovom predstihu pred jej zachytením po vypadnutí z pece. Použité zariadenie, pozostávajúce z pece, z vibračnej nasypávacej lyžičky a z časomerného zachytávacieho kotúča s kyvetami je podrobne opísané v [1, 2].

Všetky frakcie získané sitovaním obsahovali podiel častíc, ktorých jeden rozmer značne presahuje ostatné dva (tyčinky) a tiež podiel častíc s jedným rozmerom podstatne menším, než ostatné dva (doštičky). Rôzne faktory, najmä však tvarová rôznorodosť častíc v rámci jednotlivých frakcií spôsobovali, že častice každej frakcie sa pri páde pecou rozdelili na subfrakcie s rôznou dobou výpalu. Pri vyhodnocovaní sa uvažovali subfrakcie, ktoré boli v rámci každej frakcie z hľadiska doby výpalu najpočetnejšie zastúpené. Podiel hmotnosti rozloženého magnezitu k jeho celkovej hmotnosti u vzoriek zachytených v jednotlivých kyvetách časomerného zachytávacieho kotúča sa stanovoval vážkovou metódou. Pravidelným odvetrávaním priestoru pece sa pri meraniach zabezpečoval zanedbateľne nízky parciálny tlak CO₂ v okolí rozkladajúcich sa častíc.

EXPERIMENTÁLNE VÝSLEDKY

Stanovenie doby pádu najpočetnejšie zastúpených častíc

Výsledky stanovenia doby prepadu pecou t_m , odpovedajúcej dobe záhrevu častíc najpočetnejšie zastúpenej subfrakcie v každej z použitých frakcii obidvoch vzoriek pri teplotách 600, 800 a 1000 °C sú zhrnuté v tabuľke 2.

Experimentálne stanovené závislosti stupňa premeny od času

U vzoriek zachytených po ich prepade pecou pri teplotách 600, 800 a 1000 °C sa stanovili hodnoty stupňa premeny α . Príklady grafických závislostí stupňa premeny α od času t pre magnezit Jelšava sú na obrázkoch 1, 2 a 3. Podobný charakter mali aj závislosti pre magnezit Burda. Pomocou takýchto závislostí sa určili pre jednotlivé hodnoty doby pádu t_m najpočetnejšie zastúpených častíc odpovedajúce hodnoty stupňa premeny α_{tm} , ktoré sú taktiež uvedené v tabuľke 2. Vzhľad častíc magnezitu Burda, frakcie 0,09–0,10 mm, po 1,18 s záhreve pri teplote 1000 °C ukazuje obrázok 4.





Obr. I. Experimentálne závislosti stupňa premeny od doby záhrevu pre magnezit Jelšava pri teplote 600 °C. ●- 0,20–0,25 mm, ▲- 0,15–0,20 mm, ■- 0,12–0,15 mm, O- 0,10–0,12 mm, \triangle - 0,09–0,10 mm, □- 0,07–0,09 mm.

Obr. 2. Experimentálne závislosti stupňa premeny od doby záhrevu pre magnezit Jelšava pri teplote 800 °C. ●- 0,20–0,25 mm, ▲- 0,15–0,20 mm, ■- 0,12–0,15 mm, O- 0,10–0,12 mm, \triangle - 0,09–0,10 mm.

Obr.3. Experimentálne závislosti stupňa premeny od doby záhrevu pre magnezit Jelšava pri teplote 1000 °C. ●- 0,20–0,25 mm, ▲- 0,15–0,20 mm, ■- 0,12–0,15 mm, O- 0,10–0,12 mm, \triangle - 0,09–0,10 mm, □- 0,07–0,09 mm.





Obr. 4. Magnezit Burda, 1000 °C, frakcia 0,09–0,10 mm, t = 1,18 s, $\alpha = 0,91$. Tab. 2. Hodnoty doby prepadu pecou t_m , a odpovedajúce stupne premeny α_{tm} častíc najpočetnejšie zastúpených subfrakcií z jednotlivých frakcií magnezitov pri teplotách 600, 800 a 1000 °C

	5	,	500 °C	. 80	0 °C	10	00 °C
	riangle/mm	t _m /s	$lpha_{tm}$	t _m /s	$lpha_{tm}$	t _m /s	$lpha_{ m tm}$
Magnezit	0,20–0,25	0,253	0,008	0,260	0,066	0,265	0,093
Jelšava	0,15–0,20	0,305	0,034	0,290	0,046	0,310	0,166
	0,12–0,15	0,378	0,048	0,430	0,113	0,440	0,520
	0,10-0,12	0,540	0,022	0,580	0,240	0,880	0,880
	0,09–0,10	0,610	0,019	0,700	0,373	1,210	0,970
	0,07–0,09	0,830	0,053			1,450	0,990
Magnezit	0,20–0,25	0,256	0,020	0,265	0,065	0,270	0,113
Burda	0,15–0,20	0,290	0,044	0,310	0,073	0,315	0,190
	0,12–0,15	0,350	0,009	0,420	0,126	0,440	0,500
	0,10-0,12	0,500	0,015	0,550	0,274	0,830	0,833
	0,09–0,10	0,556	0,024	0,740	0,433	1,180	0,913
	0,07–0,09	0,693	0,040			1,360	0,986

VYHODNOTENIE EXPERIMENTÁLNYCH VÝSLEDKOV

V používanom zariadení nastáva termický rozklad častíc magnezitu o známej veľkosti počas ich pádu v plynnom prostredí pece, pričom sa ich teplota pozdĺž dráhy pohybu mení v dôsledku zmien teploty ich okolia. Neizotermické podmienky počas pádu častíc v peci ovplyvňujú rýchlosť pochodu termického rozkladu i fluidodynamické pomery pri páde. To spätne vplýva na dobu pobytu častíc v peci a na veľkosť konečného stupňa premeny.

Kvantitatívne vyhodnotenie nameraných výsledkov sa vykonalo s použitím dvoch základných vzťahov:

1. Kinetickej rovnice pre termickú disociáciu MgCO₃ [3]

$$-\frac{dr_j}{dt} = k_{3,o} \ e^{-\frac{E}{RT}}$$
(1)

kde r_j polomer nezreagovaného jadra častice a $k_{3,o}$ je rýchlostná konštanta.



2. Rovnice opisujúcej pád častice v peci v gravitačnom poli vo viskóznom prostredí [1]

$$\frac{dv}{dt} = g - \frac{k_1}{m_o} \cdot \frac{r_o v \eta}{1 - \alpha w_{CO2}}$$
(2)

kde v je okamžitá rýchlosť častice, t je čas, g gravitačné zrýchlenie, k_1 je tvarový faktor, m_0 je počiatočná hmotnosť častice, r_0 je počiatočný polomer častice, η viskozita prostredia v peci, závislá od teploty, α je stupeň premeny a w_{CO2} je hmotnostný zlomok CO₂ v magnezite. Pri vyhodnocovaní výsledkov experimentov sa vychádzalo z nasledujúcich predpokladov:

- 1. Tepelný rozklad častíc magnezitu sa riadi rovnicou (1).
- 2. Odpor proti pohybu častíc v peci je daný vzťahom analogickým Stokesovej rovnici.
- Teplota v reakčnom rozhraní je totožná s teplotou okolia častice, ktorá je funkciou okamžitej polohy častice počas jej pádu v peci.
- 4. Efektívny rozmer rozkladajúcich sa častíc magnezitu sa so vzrastajúcim stupňom premeny nemení.

Za týchto predpokladov je v každom okamihu pri páde rozkladajúcej sa častice magnezitu splnená sústava rovníc (1) a (2). Na vyjadrenie vzťahu medzi rozmermi častice a stupňom premeny sa použila a rovnica

$$\alpha = 1 - \left(1 - \frac{\Delta r_j}{r_o}\right)^3 \tag{3}$$

Táto rovnica vychádza zo zjednodušeného modelu guľovitej častice v ktorej sa reakcia začína na povrchu a reakčné rozhranie sa posúva smerom do jej stredu. Δr_j je úbytok polomeru nezreagovaného jadra. Pri riešení sústavy rovníc (1) a (2) sa zohľadňovali zmeny teploty pozdĺž dráhy pádu častice v peci, zmeny viskozity plynného prostredia v peci s meniacou sa teplotou a zmeny hmotnosti častice v dôsledku rozkladu MgCO₃ počas jej pádu v peci. Do úvahy sa vzali nasledujúce okrajové podmienky:

- 1. Nulová počiatočná rýchlosť pri páde
- 2. Experimentálne stanovená doba pádu častice pecou t_m
- 3. Experimentálne stanovený stupeň premeny $\alpha_{\rm m}$, odpovedajúci dobe pádu častice pecou $t_{\rm m}$
- 4. Nameraná dĺžka dráhy pádu častice (výška pece)

Iteračným postupom sa z tejto sústavy rovníc vypočítali hodnoty konštánt k_1/m_0 a $k_{3,0}$. Z integrovaného tvaru kinetickej rovnice (1) sa potom vypočítali izotermické závislosti stupňa premeny rozkladajúcich sa častíc od času a tiež doby úplného rozkladu častíc v izotermických podmienkach.



Výpočet parametrov $k_{3,o}$ a k_3 , izotermické rozkladné krivky a vypočítané doby úplného izotermického rozkladu

Súčasnou numerickou integráciou rovnice (1) pre hodnotu aktivačnej energie E = 135 kJ.mol⁻¹ [4-8] a rovníc (2) a (3) pre hore uvedené okrajové podmienky, s použitím stredného polomeru častíc, vypočítaného z aritmetického priemeru príslušného sitového rozmedzia a nasledujúcou iteráciou sa získali hodnoty $k_{3,o}$.

Izotermické závislosti stupňa premeny od času pre rozkladajúce sa častice magnezitu o veľkosti *r* sú vyjadrené vzťahom

$$\alpha = 1 - \left(1 - \frac{1}{r_o} k_3 t\right)^3 \tag{4}$$

Pre čas úplného rozkladu keď α = 1 dostaneme

$$t = \frac{r_o}{k_3} \tag{5}$$

kde

$$k_3 = k_{3,o}(T,r)e^{-\frac{E}{RT}}$$
 (6)

Príklady izotermických rozkladných kriviek ktoré sú grafickým znázornením vzťahu (4) pre obidve vzorky magnezitov a uvažované stredné polomery častíc pri teplote 1000 °C sú na obrázku 5. V tabuľke 3 sú vypočítané teoretické doby úplného izotermického rozkladu častíc použitých magnezitov uvažovaných stredných polomerov, podľa vzťahu (5).



Obr. 5. Izotermické rozkladné krivky magnezitu Jelšava pri teplote 1000 °C. Frakcie 1- 0 20–0,25 mm; 2- 0,15–0,20 mm; 3- 0,12–0,15 mm; 4- 0,10–0,12 mm, 5- 0,09–0,10 mm, 6- 0,07–0,09mm.



		600 °C	800 °C	1000 °C
	10 ⁵ r₀/m	$t_{\alpha=1}/s$	$t_{\alpha=1}/s$	$t_{\alpha=1}/s$
Magnezit	11,25	62,45	7,212	5,424
Jelšava	8,750	17,44	11,96	3,586
	6,750	16,12	7,657	1,456
	5,500	56,18	4,847	1,341
	4,750	72,18	3,621	1,383
	4,025	35,93		1,476
Magnezit	11,25	24,29	7,505	4,539
Burda	8,750	12,57	8,107	3,165
	6,750	81,82	6,650	1,534
	5,500	73,999	3,938	1,422
	4,750	50,91	3,217	1,670
	4,025'	38,95		1,429

Tab. 3. Vypočítané časy úplného izotermického rozkladu častíc magnezitov v závislosti od teploty a veľkosti r_o podľa vzťahu (6).

DISKUSIA

Experimentálne závislosti stupňa premeny od času

Namerané závislosti stupňa premeny od času v okolí času pádu najpočetnejšie zastúpených subfrakcií každej z použitých frakcií oboch vzoriek magnezitov pri všetkých troch sledovaných teplotách sa získali ma základe rozdielnej doby pádu častíc každej frakcie pecou. Pre magnezit Jelšava sú znázornené na obrázkoch 1, 2 a 3. Neočakávaný charakter majú závislosti pri teplote 600 °C na obrázku 1. Z tohto obrázku vyplýva že pri zvolenom čase pádu sa stupeň premeny zväčšuje so vzrastajúcou veľkosťou častíc. Tento charakter majú príslušné závislosti pri teplote 600 °C tiež u magnezitu Burda. V obmedzenej miere sa zachováva tento charakter uvedených závislostí tiež pri teplote 800 °C. Je to spôsobené tým, že rovnakému času pádu rôznych frakcií častíc odpovedajú subfrakcie s rôznym tvarovým zastúpením. Pritom subfrakcie so zvýšeným podielom tyčinkovitých častíc a zníženým podielom doštičiek, vzhľadom na tvarové zastúpenie častíc najpočetnejšej subfrakcie sa rozkladajú pomalšie a subfrakcie so zníženým podielom tyčiniek a zvýšeným podielom doštičiek, vzhľadom na tvarové zastúpenie častíc najpočetnejšej subfrakcie, sa rozkladajú rýchlejšie, než najpočetnejšia subfrakcia. Pri teplote 1000 °C už prakticky jednoznačne vzrastá stupeň premeny s klesajúcou veľkosťou častíc u oboch sledovaných magnezitov. Vyššie uvedeným spôsobom namerané závislosti stupňa premeny od času nie je možné vyhodnotiť priamo a získať tak parametre pre opis kinetiky tepelného rozkladu. Doba pádu častice v peci totiž závisí od jej fluidodynamického prierezu, ktorý je v značnej miere ovplyvnený tvarom a veľkosťou častice. Dosiahnutý stupeň premeny pri prepadnutí častice pecou je tiež funkciou doby pádu, tvaru i veľkosti častice. Každý bod na experimentálnych krivkách závislosti stupňa premeny od času znázornený na obrázkoch 1, 2 a 3 sa teda vzťahuje na subfrakcie iných vlastnosti. Z tohto dôvodu sa z každej experimentálnej závislosti stupňa premeny od času, nameranej pre príslušnú vysitovanú frakciu, použil na



vyhodnotenie jediný bod so súradnicami t_m a α_{tm} reprezentujúci najpočetnejšie zastúpenú subfrakciu s jej charakteristickým tvarovým zastúpením a neuvažovali sa priamo tieto namerané závislosti.

Parametre $k_3 k_{3,o}$ a aktivačná energia

Výsledky výpočtov ukázali, že požiadavka nezávislosti kinetického parametra k_3 resp. $k_{3,0}$ od veľkosti častíc je do určitej miery splnená. Niektoré väčšie odchýlky možno vysvetliť veľkými chybami v stanovení stupňa premeny, najmä pri jeho hodnotách nižších ako 10 %. Táto skutočnosť naznačuje, že použitý izotermický kinetický model kvalitatívne vystihuje kinetiku tepelného rozkladu magnezitu i v týchto extrémnych podmienkach.

Teplotná závislosť parametra k_3 nasvedčuje tomu že zvolená hodnota aktivačnej energie E = 135 kJ.mo1⁻¹ ([4–8]) nie je vhodná pre vyjadrenie teplotnej závislosti rýchlosti tohto pochodu v študovaných podmienkach. Pre teplotnú závislosť parametra $k_{3,o}$ sa vypočítali hodnoty formálnej aktivačnej energie $E_{k3,o}$ zo vzťahu

$$k_{3} = k_{3,0} \exp(-E/RT) = k'_{3,0} \exp(-E/RT) \exp(-E/RT) = k'_{3,0} \exp(-E_{a}/RT)$$
(8)

Jej hodnoty závisia od veľkosti častíc. Stredná hodnota formálnej aktivačnej energie $E_{k3,o}$ vypočítaná ako aritmetický priemer týchto hodnôt pre všetky použité frakcie bola $E_{k3,o}$ = 68,2 kJ.mo1⁻¹ pre magnezit Jelšava a $E_{k3,o}$ = 66,3 kJ.mo1⁻¹ pre magnezit Burda.

Z rovnice (8) vyplýva, že

$$E_{\rm a} = E + E_{k3,\rm o} \tag{9}$$

kde E_a je skutočná hodnota formálnej aktivačnej energie rozkladu magnezitu v študovaných podmienkach. Takto sa vypočítali stredné hodnoty formálnej aktivačnej energie E_a = 66,8 kJ.mo1⁻¹ pre magnezit Jelšava a E_a = 68,7 kJ.mol⁻¹ pre magnezit Burda.

Izotermické rozkladné krivky

Na rozdiel od experimentálnych závislostí stupňa premeny od času ktoré sa vzťahujú na neizotermické podmienky pozdĺž dráhy pádu častíc a premenlivé tvarové zastúpenie častíc sú vypočítané závislosti na obrázku 5 izotermické a týkajú sa častíc s rovnakými fluidodynamickými vlastnosťami.

Vypočítané doby úplného izotermického rozkladu

V tabuľke 3 uvedené vypočítané časy, potrebné pre úplný rozklad častíc študovaných magnezitov ($\alpha = 1$) pri teplote 1000 °C v podstate klesajú s klesajúcou veľkosťou častíc. Pri teplotách 600 °C a 800 °C je charakter týchto závislostí zložitejší. Je to pravdepodobne ovplyvnené tvarovými faktormi v najpočetnejšej subfrakcii a aj veľkou relatívnou chybou stanovenia stupňa premeny pri nišších teplotách.



POĎAKOVANIE

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: "Aplikovaný výskum technológie plazmotermických procesov", kód ITMS 26240220070, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

LITERATÚRA

- [1] Nerád I.: Kandidátska dizertačná práca, Ústav anorganickej chémie SAV Bratislava 1980.
- [2] Nerád I., Proks I. and Zlatovský I., Silikáty 28, 261 (1984).
- [3] Hyatt E. P., Cutler I. B., Wadsworth M. E., J. Amer. Ceram. Soc. 41, 70 (1958).
- [4] Heide K., Hö1and V., Gölker H., Seyfarth K., Müller B., Sauer R., *Thermochim. Acta 13*, 365 (1975).
- [5] Heide K., Knorr G., Chem. Erde Bd. 35, 256 (1976).
- [6] Blečič D., Živkovič D., *Thermochim. Acta 60*, 69 (1983).
- [7] Kissinger H. E., Anal. Chem. 29, 1702 (1957).
- [8] Piloyan G. O., Norikova O. S., Russ. J. Inorg. Chem. 12, 313 (1967).





ÚVOD DO PROBLEMATIKY VYSOKOTEPLOTNÝCH VLASTNOSTÍ HORNÍN PRE TECHNOLÓGIE HLBINNÝCH VRTOV

ČASŤ 1.: GRANITY

Viliam Pavlík, Miroslav Boča

Slovenská Akadémia Vied, Ústav Anorganickej Chémie, Dúbravská Cesta 9, 84536 Bratislava

ÚVOD

Pri oboznamovaní sa s problematikou čitateľ často natrafí na rozdielne názvy pre rovnaké minerály, horniny, ich vlastnosti a v nich prebiehajúce deje. Záleží na preferencii vednej oblasti dôležitej pre súhlasnosť popisu podávanej informácie. Do týchto oblastí alebo disciplín a ich častí patrí rozsiahla oblasť geológie, kartografie, morfológie, mineralógie, metalurgie ale aj kamenárstva, zlievarenstva, klenotníctva a podobne. Vždy je dôležité hľadať súvislosti medzi priemyselným odvetvím, dopytom a ponukou trhu a zameraním objektov venujúcich sa danej problematike. Potreba podpovrchovej ťažby a hlbinného dolovania vyvolala záujem o skúmanie vlastností hornín pri vysokých teplotách a tlakoch. S rastúcimi potrebami trhu sa vynašiel princíp ťažby z morského dna, zo sopiek, existujú práce o extraterrestiálnom dobývaní surovín. Z fyzikálnochemického hľadiska to boli rôzne vysokotlakové princípy, spôsob ťažby rozpúšťaním hlavných zložiek alebo dokonca ich spaľovaním.

Rozširujúca sa informačná základňa pomáhala nachádzať stále nové postupy a metódy v dobývaní hornín a z nich zvyčajne nerastov a prvkov, charakteristických pre danú geografickú oblasť. Problematika sa rozvíjala o procesy pohybov litosferických dosiek, ich vrásnenia, tvorby pohorí, erózie hornín a charakterizácie ich fyzikálnochemických vlastností. Pri zostupe do čoraz väčších hĺbok bolo dôležité spoznať správanie sa hornín pri vyšších teplotách a tlakoch. Keďže problematika je natoľko roziahla, článok sa na ne zameriava, keďže ucelený súbor takýchto informácií ako v domácej aj v zahraničnej literatúre stále chýba.

Zmenšovaním obsahu žiadaných surovín v existujúcich ložiskách, vznikla potreba prenikať do stále hlbších vrstiev. Donedávna sa človek mohol dostať na hranicu 5 kilometrov tak, aby to bolo ešte ekonomicky výnosné. Faktom je, že pod hranicou 3 až 5 kilometrov s narastúcou hĺbkou a typom horniny exponenciálne rastú náklady na hĺbenie vrtu. Dnes sa možno dostať až za hranicu 8 kilometrov, ale ide o experimentálne vrty. Stále sa nesmie zabúdať na fakt, že s každým kilometrom sa teplota a tlak horniny neustále zvyšuje. Pri hĺbke 10 km je takmer nemožné do nej vŕtať klasickým spôsobom. Teploty často presahujú 200°C a nízkotaviteľné zložky a voda uzavretá v hornine spôsobujú, že má hornina vlastnosti podobné plastickým. Tlak horniny v takejto hĺbke zvyčajne dosahuje asi 300 MPa. Vždy záleží



od typu podložia a mineralogického zloženia horniny, do ktorej sa vŕta. Všeobecne platí, že s každým kilometrom hĺbky vzrastá teplota v inervaloch od 20 do 60 °C. Priemerný geotermický gradient vo väčšej časti zemskej kôry je okolo 30 °C/km.

Problém vŕtať veľmi hlboko ponúka technologicky veľa výziev. Z vedeckého hľadiska je to absencia lacných materiálov, ktoré vydržia obrovský tlak a zároveň vyššie teploty. Je teda potrebné vyvíjať rôzne fyzikálne postupy ako vyriešiť tento problém, nakoľko materiály, ktoré to vydržia sú zvyčajne veľmi drahé a nedostatkové. Je tu problém s interakciou materiálu s horninou. Je zbytočné mať odolný materiál, keď nespĺňa funciu vŕtania. Nie preto, žeby toho nebol schopný, ale hornina je už natoľko mäkká, že sa materiál kĺže na mieste. Taktiež sa zvyšuje riziko prilepenia časti vŕtacej hlavice o okolitú horninu pri znížení jej uhlovej rýchlosti. Takáto hlavica sa považuje za stratenú a navyše to značne skomplikuje pokračovanie vrtu. Fyzikálne sa problém s vŕtaním dá obísť bezkontaktným procesom rozpojovania hornín v okolí ťažobnej hlavice. Tento spôsob je úzko prepojený so spôsobmi posunu ťažobnej hlavice a odoberaniu horniny smerom do vyšších vrstiev, kedže okolitý tlak je natoľko veľký, že nie je možné horninu posúvať do strán. V súčasnosti ide o veľmi nákladný proces, ktorý sa používa v obmedzenej miere. Svoje použitie našiel len pri bezkontaktom vŕtaní do rôznych materiálov pomocou špeciálnych laserov alebo pomocou prehriateho inertného plynu. Z rôznych praktických dôvodov sa tento systém doteraz neuplatnil v ťažobnom priemysle.

V súčasnosti sa vyvíjajú princípy ultrahlbinnej ťažby pomocou unikátneho systému ultrahlbinných vrtov [1]. Systém bude postavený na bezkontaktnej technológii odstraňovania horniny pri vysokej teplote a tlaku. Z toho dôvodu je dôležité poznať a zosúladiť informácie, kľúčové pre akúkoľvek technologickú aplikáciu a týkajúcich sa vysokoteplotných vlastností tavenín, nachádzajúcich sa v zemskej kôre.

GRANITY

Problematika granitov, teda žulových vyvrených (felzických) hornín a minerálov v nich, je veľmi rozsiahla a siaha ďaleko do minulosti. Žuly patria do skupiny kyslých hornín s obsahom oxidu kremičitého viac ako 63 %. Tvoria väčšiu časť kontinentálnej kôry s hrúbkou od 1 km až do 70 km. Sú typickou horninou vysokoteplotných podmienok. Predpokladá sa, že vznikli buď kryštalizáciou z hlbinnej magmy pri prechode na zemský povrch, alebo ako dôsledok metamorfózy pri určitých tlakoch a teplotách už existujúcich sedimentov. Významným faktom je, že chemické zloženia najčastejšie sa vyskytujúcich hornín na povrchu, granitoidov, ílov, rúl a iných sú podobné. Vo všetkých prípadoch tvorí podstatnú zložku kremeň, čo je z chemického hľadiska oxid kremičitý.

Granitoidné horniny sa môžu navzájom značne líšiť. Rozdelenie granitov prichádza do úvahy podľa chemického zloženia. Na to sa používajú tzv. TAS diagramy (Total Alkali Silica), ktoré určujú pomer oxidu kremičitého oproti celkovému obsahu alkálií oxidov sodíka



a draslíka. Existuje veľa skupín a podskupín, ktoré sa nemusia odlišovať svojím chemickým zložením, ale môžu sa odlišovať minerálnymi zrnami a separovanými kryštalickými fázami. Na takéto určenie sa používajú QAPF diagramy. Ich skratka vznikla z anglických názvov minerálov, ktoré slúžia na klasifikáciu a sú zobrazené pri vrcholoch grafov, kremeň (Quartz), alkalický živec (Alkali feldspar), plagioklas (Plagioclase), foid (Foide). Ich priemerné celosvetové chemické zloženie pozostáva približne z 70% oxidu kremičitého a 15% oxidu hlinitého. Ostatné zložky majú premenlivý obsah, no hlavne obsahujú zlúčeniny draslíka, sodíka, železa, vápnika a uhlíka vyskytujúce sa nad 1% a ostatné prvky vyskytujúce sa pod 1%. Tieto zložky, za predpokladu ich vysokoteplotnej metamorfózy vykazujú tepelné efekty, ako napríklad rekryštalizácia, objemové zmeny, rozklad a topenie. Sú to vlastnosti dôležité z technického hľadiska a majú vplyv na zaobchádzanie s horninou.

Oxid kremičitý sa v prírode vyskytuje v širokom zastúpení kremičitanov, známy aj vo forme drahých kameňov ako napríklad granátov. Čistý oxid kremičitý sa vyskytuje v prírode v troch formách, kremeň, tridymit a cristobalit. V práškovej forme je biely a nereaktívny. Reaguje iba s kyselinou fluorovodíkovou za vzniku fluorokremičitanových komplexov. V kompaktnej forme býva zväčša priehľadný a sfarbený prímesami do rôznych farebných odtieňov. Pri teplotách nižších ako 570 °C vystupuje vo forme alfa-kremeňa, nízkoteplotného kremeňa, pri teplotách 570 – 870 °C sa nachádza vysokoteplotný kremeň, pri teplotách 870 – 1470 °C existuje vysokoteplotný tridymit a pri teplotách nad 1470 °C vysokoteplotný cristobalit. Metastabilné fázy nízkoteplotného tridymitu a nízkoteplotného cristobalitu existujú pri teplotách pod oblasťami rovnováh pre jednotlivé zodpovedajúce vysokoteplotné formy. Nad teplotou 1726 °C dochádza k topeniu a vzniká tavenina oxidu kremičitého. Akákoľvek prímes znižuje jeho teplotu topenia, čo sa s úspechom už tisícročia využíva v sklárskom priemysle. Jeho teplota varu je 2230 °C.

Pevné kovalentné väzby Si – O v sieti oxidu kremičitého ťažko podliehajú mechanickej deformácii. Ich pevnosť znižujú akékoľvek prímesy rôznych katiónov a aniónov vrátane vody. V takomto prípade stačia teploty okolo 300 °C a tlaku 100 Mpa aby nastala nízkoteplotná deformácia väzieb a v štruktúre vznikli dislokačné sklzy. Z chemicko-mechanického hľadiska, hornina s vyšším obsahom alkalických hlinitokremičitanov sa pri extrémnych podmienkach ľahšie poddáva vonkajšiemu pôsobeniu tlakov a teplôt ako čistý kremeň.

Oxid hlinitý sa v prírode často vyskytuje ako súčasť hlinitokremičitanov, ale aj ako relatívne čistý oxid, v rôznych kryštalografických modifikáciách. Príkladom sú rôzne drahé kamene, korundy ako zafír a rubín. Čistý oxid je inertný, biely, amfotérny prášok, nerozpustný vo vode. Na Mohsovej stupnici má tvrdosť 9. Pri ohreve nevykazuje žiadne teplotné efekty, z toho dôvodu sa používa ako štandardná látka v termickej analýze. Jeho teplota topenia je 2045 °C a teplota varu je 2980 °C.

Uhlík sa často vyskytuje v granitoidných mineráloch vo forme nezreagovaného grafitu alebo ako uhoľná substancia. Spôsobuje tmavé sfarbenia zvyčajne na hraniciach zŕn,



ale môže sa viazať na všetky minerály v hornine. Termická stabilita grafitu podľa DTA-TG sa vyznačuje exotermou s počiatkom pri 615 °C, vrcholom pri 860 °C až 870 °C a skončením pri 970 °C [2]. Bez prístupu kyslíka je teplota topenia čistého uhlíka až 3642 °C a teplota varu 4027 °C.

Ostatné prvky, ktoré sú bežnou súčasťou granitov, sa skoro vždy vyskytujú v zreagovanej forme s kremičitanmi a hlinitokremičitanmi. Ich najbežnejšími zástupcami sú albit a skupina amfibolitov. Granitové horniny sa často rozlišujú aj na základe ich vzájomného pomeru. Albit je z chemického hľadiska hlinitotrikremičitan sodný, ktorý kryštalizuje v trojklonnej sústave. Jeho teplota topenia sa pohybuje v rozmedzí od 1090 °C do 1130 °C [3]. Skupina amfibolitov sú z chemického hľadiska zložené hydro-hlinitokremičitany premenného zloženia tvorené predovšetkým katiónmi vápnika, horčíka, železa, draslíka a sodíka. Kedže obsahujú chemicky viazanú vodu, ich tepelné efekty sa značne odlišujú v závislosti od sumárneho vzorca a od typu náleziska. Ich teplotná premena zvyčajne nastáva od 350 °C do 650 °C. Pri vyšších teplotách nad 1000 °C sa tavia za vzniku skla.

CIELE A METODIKA PRÁCE

Cieľom práce je poznať zloženie a teplotné chovanie horniny, ktorá bude najčastejšie v styku s vrtným zariadením vo väčších hĺbkach. Na základe literárnych faktov sa dospelo k záveru, že takúto podmienku spĺňajú predovšetkým granitoidné horniny, teda horniny, ktoré obsahujú hlavnú zložku granity. Hornina sa analyzuje röntgenospektroskopicky a vyhodnotí sa jej tepelná závislosť. Získaná granitová hornina pochádza z Kremnických vrchov v okolí Banskej Bystrice.

Presné prvkové zloženie horniny sa získa pomocou vlnovo-disperného fluorescenčného spektrometra (WD-XRF) ARL Advant'X Intellipower 3600 XRF. Prístroj je určený pre analýzu majoritných, minoritných a stopových prvkov v tuhých a kvapalných materiáloch. Obsahuje goniometer ARL F45 a kryštály pre rozsah prvkov od kyslíka po urán, LiF200, LiF220, AX03, AX06+ a PET. Obsahuje röntgenovú lampu s Rh anódou s výkonom min. 3600 W. Zloženie fáz sa určí pomocou STOE Stadi-P transmisného difraktometra (Stoe, Nemecká republika) použitím Co $K_{\alpha 1}$ žiarenia a porovnaním v databáze JCPDS PDF-2 off-line. (podľa Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Teplotné správanie vzorky sa bude pozorovať na simultánnom termickom analyzátore STA 443 F3 Jupiter (NETZSCH, Nemecká republika) v teplotnom intervale od 20°C do 1400°C. Z nameraných dát sa zostroja krivky DTA a DSC. Na krivkách sa predpokladá zachytenie teplotnej premeny kremennej zložky a prechod vzorky do viskózneho stavu približne nad 1200°C.



EXPERIMENT A VYHODNOTENIE

Získaná hornina pod optickým pozorovaním je heterogénny materiál s viditeľným obsahom skelnej fázy. Väčšina inklúzií-zŕn má hnedú farbu, strednú tvrdosť a má viditeľné štiepne plochy. Biele časti v okolí zŕn sú ľahko napadnuteľné mechanickým poškodením. Materiál bol zomletý v planetárnom mlyne počas 5 hodín na prášok s veľkosťou zŕn pod 0,26mm. Frakcia pod 0,26mm bola ďalej použitá na meranie fyzikálnochemických vlastností daného materiálu.

Röntgenovou fluorescenčnou analýzou (XRF) boli zistené prvky, ktoré sú obsiahnuté v materiáli. Okrem najbežnejšie zastúpených prvkov v mineráloch ako sú Si, Fe, Al, K, Na, Ca materiál obsahoval vo veľmi malom množstve aj iné kovové, Rh, Ru, Zr, Sr, Rb, Mg, Ti, Ba, Cd, U, Th, V, Mn, Mo, Ni, Ta, Zn, Au, W, Cu, Hf, Y, Os, In a nekovové prvky, O, S, P, Cl a prvky vzácnych zemín Ce, Eu, Dy, La, Gd. Meranie je porovnateľné s röntgenovými analýzami granitov. Röntgenovou difrakčnou analýzou (RTG) boli zisťované fázy, z ktorých je zložený daný materiál. Záznam sa vyhodnocoval pomocou programu Crystallographica Search-Match s offline databázou PDF-2. Boli identifikované dve hlavné fázy a to alfa-SiO₂ a NaAlSi₃O₈-vysokoteplotný albit. Nedá sa vylúčiť aj prítomnosť anortitu typu CaAlSi₃O₈, ktorý sa bežne vyskytuje spolu s albitom. Keďže detekovateľnosť prístroja sa pohybuje nad 5 % danej látky, nie je vylúčená ani prítomnosť minoritných minerálov.

Pomocou simultánnej termickej analýzy (STA) bola vyhodnocovaná časovo-teplotná závislosť materiálu na zmenu jeho vlastností (Obr. 1.). Teplotný režim sa zvolil 10 °C za



Obr. 1: Termická analýza vzorky DTA/TG.



minútu v atmosfére dusíka s prietokom 20 ml za minútu. Zistilo sa, že materiál prechádza od 20°C do 1350°C viacerými malými tepelnými zmenami. Endotermický efekt od 571°C do 575°C na DTA krivke odpovedá modifikačnej premene alfa-kremeňa. Význammný endotermický efekt sa nachádza približne od 1333°C a je spojený s topením vzorky. Vzorka bola po vytiahnutí z prístroja v sklovitom stave. Z termogravimetrickej krivky (TG) vidieť, že hmotnosť vzorky ostala po celú dobu nezmenená. Z toho vyplýva, že v nej nedochádzalo ku oxidácii, rozkladu zložiek ani k uvoľňovaniu plynov.

Po termickej analýze sa vzorka znovu analyzovala pomocou röntgenovej difrakčnej analýzy, kde sa zistilo, že vzorka obsahovala výlučne skelnú fázu. Možný obsah kryštalizačných zárodkov bol pod hranicou detekcie prístroja.

ZÁVER

Pomocou troch analytických metód boli vyšetrené niektoré fyzikálno-chemické vlastnosti granitovej horniny získanej z Kremnických vrchov. Pomocou spektroskopických metód sa zistilo zloženie horniny, ktorá pozostávala z kremeňa, vysokoteplotného albitu a pravdepodobne anortitov, čo je veľmi bežné zloženie žúl. Zo simultánnej termickej analýzy sa získal teplotný profil horniny. Z technologického hľadiska je dôležité poznať teplotné chovanie horniny, ktorá najčastejšie prichádza do styku s vrtnou hlavicou. Dôležitá je objemová zmena horniny pri 571°C, kde môže nastať odtrhnutie časti horniny zvyčajne s veľkou kinetickou energiou do priestoru, tzv. spalling s následným poškodením vrtného zariadenia. Nad 1333°C nastáva topenie horniny, pričom dosiahnutie tejto teploty je kritickým dejom, nakoľko nastáva znefunkčnenie celého vrtného procesu a je dôležité vyhnúť sa takémuto nárastu teploty v horninovom masíve nachádzajúcom sa v okolí vrtnej hlavy.

POĎAKOVANIE

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: "Aplikovaný výskum technológie plazmotermických procesov", kód ITMS 26240220070, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] [online 2013-01-18], Dostupné na: http://www.geothermalanywhere.com/sk/plasmabit-technologia.html
- [2] J. DERCO et.al.: Závislosť technologických vlastností grafitonosných hornín od stupňa ich metamorfózy, 2009, Mineralica slovaca, 41, 267-274, ISSN 0369-2086
- [3] L.M.ANOVITZ, J.G.BLENCOE: Dry melting of high albite, 1999, American Mineralogist, 84, 1830-1842



KORÓZIA KONŠTRUKČNÝCH KERAMICKÝCH MATERIÁLOV V TAVENINE ŽELEZA.

M. Hnatko¹, M. Kašiarová², D. Galusková³, Z. Lenčéš¹, P. Šajgalík¹

¹ Ústav anorganickej chémie, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9,845 36 Bratislava ² Ústav materiálového výskumu, Slovenská akadémia vied, Watsonova 47, 040 01 Košice ³ Trenčianska Univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Študentská 2, 911 50 Trenčín

ABSTRAKT

Na štyroch rôznych polykryštalických materiáloch (Si₃N₄, SiAlON, Al₂O₃-A, Al₂O₃-AH) pripravených zo syntetických práškov bola študovaná ich korózna odolnosť voči pôsobeniu taveniny železa pri teplote 1600°C v atmosfére dusíka. Si₃N₄ reaguje s taveninou železa pri danej teplote veľmi prudko a už po 30 minútach došlo k úbytku hmotnosti na úrovni 46%. Omnoho odolnejším materiálom je SiAlON v prípade ktorého bol zaznamenaný úbytok hmotnosti po korózii 12,6% po ôsmich hodinách. Zvýšená odolnosť sialonu bola spôsobená vytvorením ochrannej vrstvy Al₂O₃, ktorá na povrchu materiálu vzniká v počiatočných štádiách korózie. Hlavným koróznym produktom v prípade Si₃N₄ a SiAlONu boli silicidy železa a oxid hlinitý. Najodolnejším materiálom voči pôsobeniu taveniny železa pri daných podmienkach je korund pripravený spekaním bez prídavkov spekania (Al₂O₃-A), na ktorom nebol zaznamenaný výraznejší vplyv korozného účinku taveniny železa. V prípade polykryštalického korundu s prídavkom spekacích prísad (Al₂O₃-AH) vo forme CaO \cdot 5SiO₂ (5 hm%) došlo k výraznejším zmenám v porovnaní s Al₂O₃-A (nárast pórovitosti smerom od stredu vzorky). Príčinou je prítomnosť anorthitu Ca(Al₂Si₂O₈) na hraniciach zŕn a v trojných bodoch s teplotou tavenia 1550 ± 10°C. V práci bol stanovený vplyv doby korózie (2, 4, 8 hod.) na pevnosť jednotlivých polykryštalických materiálov.

Kľúčové slová: korózia, Si₃N₄, SiAlON, Al₂O₃, železo

ÚVOD

V mnohých priemyselných odvetviach je najviac limitujúca vlastnosť materiálu jeho odolnosť voči pôsobeniu korozívneho prostredia, ktoré môže byť plynné (inertné alebo chemicky aktívne plyny) alebo kvapalné (roztoky kyselín, zásad, solí, taveniny solí, sklovín, trosiek a kovov, vody atd.) [1-7]. Faktory ovplyvňujúce koróznu odolnosť materiálov sa obyčajne rozdeľujú na vnútorné (termodynamická stabilita, charakter povrchu, štruktúra a zloženie) a vonkajšie (teplota média, agresivita média, rýchlosť toku, pomer medzi objemom média a povrchom materiálu, zloženie agresívneho média a iné). Chemická odolnosť keramiky je chápaná ako schopnosť odolávať deštruktívnemu pôsobeniu agresívneho prostredia. Závisí nielen od vlastností média a jeho chemického zloženia, ale aj od mikroštruktúry keramického materiálu, od podmienok procesu korózie špeciálne



v kontakte média s materiálom. Rozlišujeme dva hlavné typy chemickej odolnosti keramických materiálov: odolnosť voči kyselinám a zásadám. Štúdie týkajúce sa koróznej odolnosti keramických materiálov v kyselinách a zásadách umožňujú predpovedať ich úžitkové vlastnosti v týchto médiách. Zaujímavou oblasťou (a to nielen z hľadiska výskumu a vývoja nových materiálov, ale aj z hľadiska už existujúceho metalurgického priemyslu a prudko sa rozvíjajúceho sa automobilového priemyslu na Slovensku) je štúdium a vývoj keramických materiálov určených do prostredia výroby hliníka alebo železa [8-11]. Zavádzanie nových technológii si vyžaduje vývoj lepších materiálov a s tým je spojená potreba správneho výberu vhodného modelu testovania materiálov. V rámci tejto štúdie sa korózne testy vykonávali na polykryštalických keramických materiáloch vo forme trámčekov (Al₂O₃, Si₃N₄, SiAlON) pričom sa stanovoval vplyv taveniny železa na koróznu odolnosť týchto materiálov pri teplote 1600°C v atmosfére dusíka. Všetky keramické materiály boli korodované pri rovnakých podmienkach s cieľom porovnať ich koróznu odolnosť. Je nutné poznamenať, že progres vo výskume v tejto oblasti určuje novú výzvu akou je vývoj keramických materiálov s riadenou chemickou odolnosťou. V súčasnosti sa tento problém stáva oveľa komplikovanejším a to z hľadiska prípravy keramických materiálov so súčasnou odolnosťou voči rôznym taveninám.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Príprava keramických materiálov

Vplyv taveniny železa na koróznu odolnosť polykryštalických keramických materiáloch sa študoval na následovných vybraných materiáloch:

- nitrid kremičitý spekaný s prídavkom Y₂O₃,
- sialon,
- polykryštalický korund spekaný bez prídavkov,
- polykryštalický korund spekaný s prídavkom prísady na podporu spekania so zložením CaO·5SiO₂.

Chemické zloženie jednotlivých východiskových zmesí je uvedené v Tabuľke č. 1.

	/	/			
ZMES	Si ₃ N ₄	Y_2O_3	α -Al ₂ O ₃	AIN	$CaO \cdot 5SiO_2$
	[hmot. %]	[hmot. %]	[hmot. %]	[hmot. %]	[hmot. %]
SNY	95	5	-	-	-
Sialon	32,9	-	47,9	19,2	-
Al ₂ O ₃ (A)	-	-	100	-	-
Al ₂ O ₃ (AH)	-	-	95	-	5

Tab. 1 Chemické zloženie východiskových zmesí.

 α -Si₃N₄ (grade SN-E10, Ube Industries Ltd., Japan),

Y₂O₃ (PIDC, 4N s označením LOT# 600101-024, An Arbor, MI, USA),

 α -Al₂O₃ (Taimicron TM DA, RTaimei Ltd., Japonsko, d₅₀ = 150 nm, 99,995%.

AIN - Grade C, H.C. Starck, Germany



 $TEOS-(C_2H_5O)_4Si$ - Merck, Germany $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ - p.a., Slavus s.r.o., Slovakia

Postup prípravy jednotlivých vzoriek bol následovný:

Si₃N₄, SiAlON

Zmes východiskových práškov bola homogenizovaná atritorovým mletím v izopropylalkohole (SLAVUS s.r.o, Bratislava) po dobu štyroch hodín za použitia mlecích teliesok v podobe guličiek z nitridu kremičitého. Suspenzia bola následne vysušená v rotačnej odparke a presitovaná (odstránenie veľkých aglomerátov) cez sito s otvormi o veľkosti 25 µm (Si₃N₄) resp. 71 µm (SiAlON). Hutné vzorky o rozmere 60mm x 60mm x 5mm boli pripravené horúcim lisovaním pri teplote 1750°C (1 hodina) v atmosfére dusíka (mierny pretlak 0.15MPa) pri mechanickom zaťažení 30 MPa. Hustota pripravených vzoriek bola stanovená vážením v Hg (hodnoty relatívnych hustôt boli nad 98%).

Al₂O₃ (A)

Suspenzia sa pripravila z korundového prášku a destilovanej vody s prídavkom disperzantu DARVAN C-N (amónna soľ kyseliny polymetylmetakrylovej, 25 hm %, $\rho = 1,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$) a spolu s mlecími telieskami z vysoko čistého polykryštalického Al₂O₃ (Ø ~ 3 – 5 mm) sa homogenizovala 24 h. Suspenzia sa ďalej homogenizovala ultrazvukovou sondou (sonotróda KE 76) cca 1-2 min. Pred odlievaním na sadrovú formu s rozmermi 60 x 60 x 10 mm sa vzduchové bublinky zo suspenzie odstránili vákuovaním v exsikátore. Odliatok sa voľne sušil pri laboratórnej teplote ~ 7 dní, ďalšie sušenie prebiehalo v sušiarni pri nasledovných teplotách a časoch 40°C (4 – 5 h), 60°C (4 – 5 h), 70°C (3 h), 80°C (3 h) a dosušenie pri teplote 105°C (1 h). Po dosušení sa vzorky spekali bez použitia tlaku 1 h pri teplote 1350°C, pričom dosiahnutá relatívna hustota bola 99,8 %.

Al₂O₃ (AH)

AH sa pripravil zmiešaním prášku Taimicron TM DAR s potrebnými množstvami TEOS $((C_2H_5O)_4Si - Merck, Nemecko)$ ako prekurzorom SiO₂ a roztokom Ca $(NO_3)_2$ ·4H₂O (p.a., Slavus s.r.o., Slovenská republika) v izopropanole, ako prekurzorom CaO tak, aby výsledný prášok obsahoval 5 hm % prísad so zložením CaO·5SiO₂. Suspenzia sa homogenizovala 24 h v guľovom mlyne. Prídavkom NH₄OH cca 20 % (AFT s.r.o., Slovenská republika) a následnou homogenizáciou po dobu 2 h sa dosiahla kompletná hydrolýza TEOS a precipitácia vápnika vo forme Ca $(OH)_2$. Ďalšie kroky zahŕňali sušenie pod IČ lampou a sitovanie cez 100 µm PE sito. Kalcináciou pri teplote 700°C po dobu 1 h vznikli v zmesi príslušné oxidy CaO a SiO₂. V záverečnej fáze sa prášok ešte pred samotným zhutnením presitoval cez 100 µm PE sito. Samotný materiál používaný pre korózne testy bol pripravený žiarovým lisovaním v grafitovej forme pri teplote 1450°C a pri zaťažení 20 MPa vo vákuu počas 30 min.



Podmienky korózneho testu

Korózne médium

Ako korózne médium bol použitý Fe drôt na plameňové zváranie s priemyselným označením G-104 resp. G-114 o priemere \mathbb{P} = 2,5 mm. Jeho chemické zloženie stanovené výrobcom je uvedené v Tabuľke č. 2. Výsledky EDX analýzy po roztavení Fe drôtu (Tt_{Fe} = 1538°C) v korundovom tégliku pri teplote 1600°C (30 min) v atmosfére argónu (napustený pri teplote 1000°C) sú uvedené v Tabuľke č.3.

	С	Si	Mn	Ni
obsah [hmot. %]	0,08	0,15	1,0	0,5
Tab. 3 EDX analýza r	oztaveného Fe (1	600°C, 30min, Ar)		
	Fe	Ν	Mn	
obsah [At. %]	89,98	9,49	0,53	

Tab. 2 Chemické zloženie uvádzané výrobcom

Experimentálne usporiadanie koróznych testov

Vzorky v tvare trámčekov sa narezali diamantovou pílou (3 x 4 x 60 mm³). Plochy narezaných trámčekov boli následne brúsené diamantovým kotúčom so zrnitosťou 20 μm. Na konci každého trámčeka bol urobený zárez pre jeho jednoduché uchytenie v grafitovom držiaku (Obr. č. 2). Experimentálne usporiadanie je schématicky znázornené na Obr. č. 1. Železo vo forme nastrihaného drôtu bolo vložené do korundového téglika (s vnútorným priemerom 62 mm). Množstvo Fe bolo volené tak (hustota Fe = 7,874 g.cm⁻¹), aby po jeho roztavení bola výška hladiny v intervale od 45 do 50 mm, v závislosti od dĺžky trámčekov. Korundový téglik s taveninou železa bol z bezpečnostných dôvodov uložený vo väčšej grafitovej nádobe.

Všetky korózne testy boli vykonané v grafitovej odporovej peci pri teplote 1600°C po dobu 120, 240 resp. 480 minút v atmosfére dusíka. Aby sme odstránili prípadný vznik plynných produktov spojený s procesom tavenia korózneho média (Fe), záhrev na teplotu korózie (plus 10 min. po dosiahnutí teploty) bol robený vo vákuu (rýchlosť záhrevu 20°C/min.), až potom bol do systému napustený dusík (pretlak 0,15 MPa). Vzorky boli vtlačené do taveniny hydraulickým zásuvným systémom do hĺbky od 40 do 45 mm. Údaje o korodovanej ploche vzoriek a objeme korózneho média v jednotlivých testoch sú zhrnuté v Tabuľke č. 4.





Obr. 1 Schématicky znázornené experimentálne usporiadanie koróznych testov v tavenine Fe.



Obr. 2 Grafitový držiak keramických vzoriek a systém ich uchytenia.

Tab. 4	
--------	--

	SNY	SiAION	Α	AH
Korodovaná plocha S [cm ²]	6.2	36.0	34.3	36.6
Objem korózneho media V [cm ³]	125	125	107	125
Pomer S/V [cm ⁻¹]	5.0 x 10 ⁻²	28.8 x 10 ⁻²	32.1 x 10 ⁻²	29.3 x 10 ⁻²

SNY - korodovaný jeden trámček (2,94 x 4 x 45 mm³)

SiAION - korodovaných 6 trámčekov naraz 6 x (2,66 x 4 x 45 mm³)

A - korodovaných 6 trámčekov naraz 6 x (3 x 4 x 40.8 mm³)

AH - korodovaných 6 trámčekov naraz 6 x (2,8 x 4 x 45 mm³)

Charakterizácia vzoriek a produktov korózie

Pre zvýraznenie celkovej štruktúry a tvaru zŕn boli povrchy vzoriek leštené diamantovými pastami, pričom konečná jemnosť zŕn pasty bola 1 µm. Mikroštruktúra sa analyzovala pomocou SEM (Carl Zeiss EVO–40). Leštené povrchy Si₃N₄ vzoriek sa leptali plazmou, použitím zmesi plynov CF₄:O₂ v pomere 1:1. Povrchy SiAlONových vzoriek boli leptané chemicky 85% koncentrovaným roztokom H₃PO₄. Vzorky na báze Al₂O₃ boli leptané tepelne (1300°C/1h). Jednotlivé kryštalické fázy prítomné vo vzorkách sa identifikovali pomocou RTG difrakčnej analýzy (STOE Stadi-P práškový difrakčný systém s CoK_α žiarením resp. PHILIPS s usporiadaním na odraz pod rôznym uhlom dopadu žiarenia na povrch vzorky, α =1° hĺbka analýzy do 30 µm). Distribúcia prvkov vo vzorkách bola sledovaná pomocou elektrónovej disperznej röntgenovej spektroskopie (EDX – energy disperse X-ray spectrometry). Tvrdosť a lomová húževnatosť sa merala indentačne,



pomocou Vickersovho indentora na prístroji LECO Hardness tester Model LM–700, USA. Tvrdosť sa merala pri zaťažení 9,8 N, lomová húževnatosť pri 98,1 N. Priemerná hodnota tvrdosti a lomovej húževnatosti sa určila z 10 nameraných hodnôt z každej vzorky. Na vzorkách bola stanovovaná pevnosť v usporiadaní na štvorbodový ohyb na univerzálnom testovacom zariadení (rýchlosť zaťažujucého piestu bola 0.5 mm min⁻¹).

VÝSLEDKY

Mikroštruktúra a fázové zloženie základných keramických materiálov

SNY

Mikroštruktúra polykryštalickej Si₃N₄ keramiky (Obr. č. 3) pozostáva prevažne s predĺžených homogénne distribuovaných β -Si₃N₄ zŕn s nízkym pomerom dĺžok strán (aspect ratio). Priemerná veľkosť zŕn je medzi 150 nm a 500 nm s náhodne sa vyskytujúcimi zrnami o veľkosti až 2 µm. Hlavnou fázou je β -Si₃N₄ s malým množstvom α -Si₃N₄. Okrem Si₃N₄ boli detegované ďalšie kryštalické fázy, najmä YSiO₂N a Y₂Si₃O₃N₄.



Obr. 3 Mikroštruktúra vzorky SNY (30 000x)



Obr. 4 Mikroštruktúra vzorky SiAlON (10 000x)

SiAlON

Mikroštruktúra pripraveného sialonu (Obr. č. 4) je relatívne hrubozrnná v porovnaní s ostatnými materiálmi a je charakteristická pre tento druh neoxidovej keramiky. Priemerná veľkosť zŕn sa pohybuje v intervale od 1 do 1,5 µm, ale pomerne často je možné pozorovať aj oveľa väčšie zrná nad 3 µm. Materiál sa vyznačuje relatívne vysokou pórovitosťou a nehomogenitou rozloženia jednotlivých fáz. RTG difrakčná fázová analýza potvrdila okrem prítomnosti β-SiAlONu aj prítomnosť nezreagovaného α -Al₂O₃, pravdepodobne v dôsledku nedokonalej homogenizácie východiskových práškov.

Východisková zmes práškov bola pripravená z komerčne dostupných Si₃N₄, AlN a Al₂O₃ práškov (Tabuľka č. 1) tak, aby sa získal SiAlON s hodnotou z = 4. Avšak RTG analýza potvrdila posun difrakcií, ktorý prislúcha hodnote z = 3,7 (nadbytok Al₂O₃).



Al₂O₃ (A)

Mikroštruktúra materiálu A (vysoko čistej polykryštalickej korundovej keramiky) sa skladá prevažne z rovnoosých zŕn s priemerom okolo 0,5 μ m (Obr. č. 5). Póry sú menšie a v porovnaní s materiálom AH (LPS-Al₂O₃) je ich výskyt zriedkavejší.

Al₂O₃ (AH)

Mikroštruktúra materiálu AH (Obr. č. 6) pozostáva z matrice jemných rovnoosých korundových zŕn s priemerom menším než 1 μ m. Miestami sa vyskytujú veľké zrná platničkovitého tvaru s dĺžkou niekoľko desiatok mikrometrov. K ich rastu dochádzalo v podmienkach spekania žiarovým lisovaním zrejme v dôsledku lokálnej tvorby taveniny ako výsledku nehomogénnej distribúcie prímesí/nečistôt v materiáli.





Obr. 5 Mikroštruktúra vzorky Al_2O_3 (A)**Obr. 6** Mikroštruktúra vzorky Al_2O_3 (AH)
(30 000x)

SEM, chemická a fázová analýza produktov korózie

Na obrázkoch 6 až 13 sú znázornené SEM analýzy priečnych rezov korodovaných vzoriek (pri zväčšení 500x) a ich povrchy (pri zväčšení 2 000x). Uvedené SEM analýzy sú z keramických materiálov, ktoré boli korodované v tavenine železa pri teplote 1600°C po dobu 8 hodín (v atmosfére N₂), s výnimkou vzorky SNY. Na Obrázku č. 6 je uvedený priečny rez vzorky SNY, ktorá bola z taveniny železa vytiahnutá už po 30 minútach, pretože Si₃N₄ reagoval s taveninou príliš prudko a už po 60 minútach sa v tavenine úplne rozpustil.

Výsledky chemickej a fázovej analýzy korodovaných povrchov vzoriek sú zhrnuté v Tabuľke č. 5. Aby sme vedeli bližšie špecifikovať zmeny fázového zloženia v rôznej vzdialenosti od povrchu, rtg fázová analýza sa robila v usporiadaní na odraz pod dvoma rôznymi uhlami dopadu rtg žiarenia (α =1° hĺbka analýzy do 3 μ m, α = 12° hĺbka analýzy do hĺbky 30 μ m). Uvádzané výsledky EDX prvkovej analýzy boli získané z priečnych rezov korodovaných vzoriek. Analýzy boli robené v miestach tesne pod povrchom vzorky prednostne na fázach, ktoré sa nejakým spôsobom odlišovali (farebne alebo štruktúrou) od pôvodnej, nekorodovanej matrice keramického materiálu.





Obr. 6 Priečny rez korodovanou vzorkou (500x): **SNY** - 0,5h / 1600°C N₂



Obr. 10 Povrch korodovanej vzorky (2000x): **SNY** - 0,5h / 1600°C N₂



Obr. 7 Priečny rez korodovanou vzorkou (500x): **SiAION** - 8h/1600°C/ N₂



Obr. 11 Povrch korodovanej vzorky (2000x): **SiAION** - 8h/1600°C/ N₂



Obr. 8 Priečny rez korodovanou vzorkou (500x): **Al₂O₃-A** - 8h/1600°C/ N₂



Obr. 9 Priečny rez korodovanou vzorkou (500x):

Al2O3-AH - 8h/1600°C/ N2



Obr. 12 Povrch korodovanej vzorky (2000x): Al₂O₃-A - 8h/1600°C/ N₂



Obr. 13 Povrch korodovanej vzorky (2000x): **Al₂O₃-AH** - 8h/1600°C/ N₂

Vzorko	Rtg fázová analýza		EDX prvková	noznámky
VZUIKa	α=1° (3μm)	α = 12° (30μm)	analýza	μοεπατικγ
SNY	82-695 β-Si ₃ N ₄ ,	71-623 β-Si₃N₄,		
	45-1207 Fe₃Si,	45-249 Y ₂ Si ₃ O ₃ N ₄ ,		T=1600°C,
	86-1105 Y ₂ Si ₃ O ₃ N ₄ ,	86-1106 Y ₂ Si ₃ O ₃ N ₄ ,	re, 1, 31, 11, 0, C	0,5 hod., N₂ atm.
	43-661 Y ₂ O ₃	65-994 Fe₃Si,		
SiAlON	36-1333 SiAlON z=3,	36-1333 SiAlON z=3,		T=1600°C,
	89-7716 α-Al ₂ O ₃	89-7717 α-Al ₂ O ₃	U, AI, N, SI, C	8 hod., N ₂ atm.
Al ₂ O ₃ -A	71-1241 α-Al ₂ O ₃ ,	89-7716 α-Al ₂ O ₃		T=1600°C,
	1-1267 Iron		0, AI	8 hod., N ₂ atm.
Al ₂ O ₃ -AH	84-1613 CaAl ₁₂ O ₁₉ ,	84-1613 CaAl ₁₂ O ₁₉ ,		T-1600°C
	65-4899 α-Fe	65-4899 α-Fe,	Fe, Al, O, Ca,	1-1000 C,
		89-7716 α -Al ₂ O ₃		8 1100., N ₂ atm.

Tab. 5 Chemická a fázová analýza korodovaných povrchov vzoriek

Mechanické vlastnosti základných keramických materiálov

Hodnoty tvrdosti určené Vickersovou metódou, hodnoty indentačnej lomovej húževnatosti a hodnoty pevnosti určené štvorbodovým ohybom pre skúmané experimentálne materiály sú zhrnuté v Tab. č. 6.

Hodnoty tvrdosti u oboch skúmaných Al₂O₃ materiálov sú približne rovnaké. Väčší rozptyl nameraných hodnôt v Al₂O₃-A materiáli môže súvisieť v vyššou pórovitosťou tohto materiálu. Nameraná mikrotvrdosť nitridu kremičitého je v porovnaní s mikrotvrdosťou oboch skúmaných systémov Al₂O₃ nižšia. Lomová húževnatosť nitridu kremičitého bola určená so Shettyho vzťahu, ktorý je z množstva vzťahov používaných na určenie hodnôt indentačnej lomovej húževnatosti najvhodnejší pre materiály na báze Si₃N₄. U materiáloch Al₂O₃ bol



použitý Anstisov vzťah pre polkruhový tvar trhlín. Vychádzali sme s Niiharovho predpokladu, že pri pomere uhlopriečky vtlačku a trhliny väčšom ako 2,5 je trhlina polkruhová. Vyššia hodnota lomovej húževnatosti Al₂O₃-AH môže súvisieť s veľkými zrnami Al₂O₃ nachádzajúcimi sa v mikroštruktúre Al₂O₃-AH, ktoré umožňujú aktiváciu niektorých mechanizmov zhúževnatenia.

Pevnosť skúmaných materiálov pred koróznym testom bola určená štandardnou skúškou v štvorbodovom ohybe. Vypočítané lomové napätia určené z hodnôt síl, pri ktorých došlo k porušeniu vzorky namáhanej v štvorbodovom ohybe boli vyhodnotené linearizačnou metódou Weibullovho dvoj-parametrického rozdelenia. Zo smernice závislosti dvakrát zlogaritmovaného výrazu $1/1-P_f$ na logaritme pevnosti získame Weibullov koeficient *m* a charakteristickú pevnosť σ_0 odčítame z vertikálnej osi v bode, kde bol dvakrát zlogaritmovaný výraz rovný nule. Hodnoty charakteristickej pevnosti oboch skúmaných materiálov Al₂O₃ sú okolo 360 MPa pričom nitrid kremíka SNY má charakteristickú pevnosť v ohybe nad 700 MPa. Najnižšie hodnoty pevnosti vykazuje SiAION, ktoré sa pohybujú okolo 190 MPa.

	Tvrdosť podľa Vickersa [GPa]	Indentačná lomová húževnatosť [MPa.m ^{-1/2}]	Pevnosť [MPa]
SNY	15,7 ± 0,2	5,2 ± 0,6	699 ± 64
SiAlON	$15,7\pm0,5$	$4,2\pm0,1$	189 ± 18
Al ₂ O ₃ -A	17,6 ±1,4	3,7 ± 0,7	360 ± 43
Al ₂ O ₃ -AH	17,3 ±0,3	4,5 ± 0,3	358 ± 71

Tab. 6 Hodnoty tvrdosti, indentačnej lomovej húževnatosti a pevnosti základných materiálov.

Hodnoty Weibullovho koeficienta sú pre materiál Al_2O_3 -AH veľmi nízke m = 5. Fraktografická analýza lomových povrchov odhalila okrem technologických defektov prítomných v materiáli Al_2O_3 -AH aj vady súvisiace s opracovaním vzoriek. Tie sa menej často vyskytovali aj v materiáli Al_2O_3 -AH aj vady súvisiace s opracovaním vzoriek. Tie sa menej často vyskytovali aj v materiáli Al_2O_3 -A (m = 9). Weibullov koeficient m v prípade SNY (m = 13) a SiAlONu (m = 13) sú o niečo vyššie, čo je v súlade z fraktografickou analýzov lomových povrchov týchto materiálov.

Pevnosti korodovaných materiálov

Aby sme stanovili vplyv doby korózie na pevnosť keramického materiálu, boli na všetkých sériach korodovaných vzoriek (korózia po 2, 4, 8 hodinách) stanovené hodnoty pevnosti (s výnimkou SNY, na ktorej to nebolo možné). Hodnoty pevnosti stanovené štvorbodovým ohybom sú zhrnuté v Tabuľke č. 7.

rab. 7 vyvoj pevnosti jeunotnivytni materialov v zavislosti ou doby korozle v tavenine re.						
Vzorka	Pevnosť [MPa]					
VZUIKa	SNY	SiAION	Al ₂ O ₃ -A	Al ₂ O ₃ -AH		
Pred koróziou	699 ± 64	189 ± 18	360 ± 43	358 ± 71		
2 hod.	-	106 ± 29	240 ± 29	187 ± 11		
4 hod.	-	40 ± 3	201± 28	178 ± 11		
8 hod.	-	33 ± 2	192 ± 23	169 ± 10		

Tab. 7 Vývoj pevnosti jednotlivých materiálov v závislosti od doby korózie v tavenine Fe

DISKUSIA

Systém Fe-Si₃N₄ - (N₂)

F. Weitzer a kolektív [12] vo svojej práci uvádzajú, že pri teplote 1150°C železo spôsobuje rozklad Si₃N₄ za vzniku α -Fe obsahujucého Si vo forme tuhého roztoku. Prudký nábeh tejto rozkladnej reakcie je pozorovaný pri teplote 1120°C. Všetky binárne fázy stabilné pri teplote 1150°C (Fe₂Si₅, FeSi, Fe₅Si₃, α -Fe₃Si,) boli pozorované v koexistencii s Si₃N₄. Taveniny na báze Fe–Si sú charakteristické mikro-nehomogenitou vo svojej štruktúre. Celý koncentračný rozsah systému Fe–Si možno rozdeliť do štyroch intervalov, ktoré sú od seba oddelené taveninami so zložením korešpodujúcim so stechiometriou zlúčenín Fe₂Si₅, FeSi and Fe₃Si [13].

TD analýza korózneho správania sa Si₃N₄ v tavenine železa, pri teplote 1650°C, tlaku 1 atm a v inertnej atmosfére N₂, poukazuje na prakticky úplný rozklad Si₃N₄ v tomto koróznom médiu [14 - 16]. Tvorí sa pritom tavenina Fe-Si, ktorá je v termodynamickej rovnováhe s precipitovanou fázou FeSi (silicid železa); k precipitácii môže dochádzať jednak pri presýtení taveniny železa kremíkom ako aj pri chladení taveniny Fe-Si [17]. Vzhľadom na lokálne pomery na povrchu korodovanej vzorky však nie je vylúčená tvorba silicidov rôznej stechiometrie, napr. aj Fe₃Si, ktorá bola zistená experimentálne na povrchu korodovanej vzorky. Možno teda konštatovať, že z termodynamického hľadiska je preferovaný úplný rozklad Si₃N₄ v tomto koróznom médiu a korózia bude zasahovať predovšetkým matricu (teda Si₃N₄) a nie hranice zŕn obsahujúce sklenú fázu. Rozkladnú reakciu Si₃N₄ v tavenine železa možno všeobecne vyjadriť rovnicou,

$$\begin{split} xFe(I) + y/3 \; Si_3N_4(s) &= Fe_xSi_y(I, s) + y/6 \; N_2(g), \\ Si_3N_4(s) &= 3 \; Si(I, \; soI) + 2N_2(g) \end{split}$$

ktorá poukazuje na úplný rozklad nitridu kremičitého a tvorbu silicidov železa rôznej stechiometrie. Spekacia prísada vo forme Y_2O_3 je v kontakte s taveninou železa pomerne stabilná čo potvrdzujú aj TD údaje reakcie,

$$Y_2O_3 + 2Fe = Fe_2O_3 + 2Y,$$

 $\triangle G^{\circ}_{(1000^{\circ}C)} = 1046 \text{ kJ}, \qquad \triangle G^{\circ}_{(1600^{\circ}C)} = 1026 \text{ kJ}.$

Uvedené závery dobre korešpondujú s experimentálnou skutočnosťou značnej korózie povrchu vzoriek Si₃N₄ v tavenine železa. Už po 30 minútach v agresívnom prostredí taveniny



došlo k výraznému úbytku hmotnosti (\square m = 46%), povrch vzorky bol po korózii členitý a značne pórovitý (po 60 minútach došlo k úplnému rozpusteniu trámčeka v tavenine). SEM analýza priečného rezu vzorky dokazuje prítomnosť dvoch základných oblastí (Obr.č.6). Svetlá (povrchová) oblasť je bohatá na produkty chemickej reakcie Si₃N₄ s taveninou železa Fe₃Si a na Y₂O₃ (spekacia prísada). Toto tvrdenie podporujú aj výsledky EDX analýzy z tejto oblasti (výrazný podiel Fe - 60%, Si - 25%, minoritný podiel N- 5%, Y – 2%). Smerom k pôvodnej matrici sa zvyšuje podiel fáz, ktoré obsahujú dusík (Y₂Si₃O₃N₄), čo dokazujú aj výsledky rtg analýzy (Tabuľka č. 5). Tmavý stred vzorky obsahuje rovnaké fázy ako vzorka pred koróziou (β -Si₃N₄,YSiO₂N, Y₂Si₃O₃N₄).

Mechanizmus korózie vzorky SNY

Roztavené železo reaguje s nitridom kremičitým pri teplote 1600°C veľmi prudko za vzniku silicidov, pričom sa tvorí veľké množstvo plynnej fázy (N_{2(g)}). Táto nová fáza je v počiatočných štádiách korózie ostrovčekovito distribuovaná jak na povrchu vzorky (Obr. č. 10), tak aj v určitej, tesnej vzdialenosti pod jej povrchom, čo je dokumentované SEM analýzou lomovej plochy Obr. č. 14. Na tomto obrázku je vidieť novú, kompaktnú fázu (silicid železa), ktorá sa značne odlišuje od svojho okolia a je lokalizovaná v objeme vzorky. EDX analýza tohto útvaru (analýza v bode 1 a 2) jasne dokazuje prítomnosť veľkého množstva Fe (50 At.%) a Si (15 At.%) a naopak nízky obsah N (5 At.%). Na povrchu tohoto útvaru je vidieť niekoľko monokryštálov železa, ktoré z presyteného roztoku vykryštalizovali v procese chladenia systému a akési vlákno (analýza v bode 3, Obr. č. 14). EDX analýza vlákna ukazuje naopak na vysoký obsah N (35 At.%) a Si (30 At.%) v porovnaní s bodom 1 a 2 a znížený obsah Fe (20 At.%). Omnoho viac týchto bližšie nešpecifikovaných vlákien vyrastajúcich zo silicidu železa, bolo dokumentovaných na povrchu vzorky (Obr. č. 15). S vysokou pravdepodobnosťou ich vznik súvisí s únikom veľkého množstva dusíka skrz póry novovzniknutého silicidu železa. V momente, keď vznikne súvislá vrstva produktu, tlak vytváraného sa plynu a vysoká pórovitosť vzorky (nízka pevnosť) na reakčnom rozhraní spôsobuje jej odtrhnutie. Tieto produkty korózie sa neskôr rozpúšťajú v objeme korózneho média. Preto sa paralelne s analýzou vzorky urobila EDX analýza korózneho média (malý objem z okrajovej časti), ktorá potvrdzuje vo svetlejších oblastiach (plocha č. 1 a 2, Obr. č. 16) zvýšený obsah Si (3 – 4 At.%) v porovnaní s údajmi, ktoré udáva výrobca (0,15 At.%, Tabuľka č. 2) resp. údajmi, ktoré boli namerané na vzorke roztaveného železa bez prítomnosti keramického materiálu (Tabuľka č. 3). Korózne médium po korózii obsahuje zvýšený obsah C – 16 At.% (grafitová pec - vysoká aktivita uhlíka) a Al – nad 30 At.% (zdrojom je pravdepodobne korundový téglik). V minoritných množstvách bola zaznamenaná prítomnosť Cr, Ni a Ag.









Obr. 14 Mikroštruktúra z lomovej plochy vzorky SNY, (5000x)

Obr. 15 Mikroštruktúra z korodovaného povrchu vzorky SNY, (3000x)

Obr. 16 Korózne médium Fe (SNY / 1600°C / 0,5h / N_2 atm.), (1000x)

Analýzou sa nepodarilo zachytiť prítomnosť yttria, pravdepodobne v dôsledku jeho veľmi nízkej koncentrácie v celkovom objeme korozného média (125 cm³). Obsah Y₂O₃ ako spekacej prísady vo vzorke SNY bol na úrovni 5 hm%, úbytok hmotnosti na vzorke po korózii bol 46 hm%, navyše pomer korodovanej plochy k celkovému objemu korózného média bol S/V = 5.0 x 10⁻² (Tabuľka č. 4, bol korodovaný len jeden trámček o objeme 2,94 x 4 x 45 mm³). Z týchto údajov sa dá jednoducho vypočítať, že obsah rozpusteného yttria vo forme Y₂O₃ v tavenine železa je na úrovni približne 0,04 g (na 981 g Fe).

Systém Fe - SiAION - N₂(g)

β-sialonová keramika je vďaka dobrým mechanickým vlastnostiam v priemysle často používaný materiál. Pri konštrukčných aplikáciách v oceliarskom priemysle je nevyhnutná znalosť korozného chovania tejto keramiky v roztavenom železe. Informácie v literatúre z tejto oblasti sú doposiaľ pomerne vzácne, avšak zmáčavosť keramiky na báze sialonu už bola v minulosti študovaná [18].

β-sialony je možné popísať všeobecným vzorcom Si_{6-z} Al_z O_z N_{8-z}, kde 0 < z < 4,2. Vznik tejto fázy vysvetlili autori [19] substitúciou atómov kremíka za atómy hliníka a súčasnou substitúciou atómov dusíka za atómy kyslíka (hodnota koeficienta z udáva mieru tejto substitúcie).

Ide o tuhý roztok v systéme Si₃N₄-Al₂O₃ a z pohľadu fázového zloženia, je možné TD analýzu korózneho správania sa sialonu v tavenine železa rozdeliť na dva podsystémy. Systém Si₃N₄ – Fe(I) bol popísaný vyššie a poukazuje na prakticky úplný rozklad Si₃N₄. Dalo by sa predpokladať, že rýchlosť korózie sialónu bude určovaná práve prítomnosťou Si₃N₄, nakoľko v systéme Al₂O₃ – Fe sa korund z termodynamického hľadiska správa inertne:

$$\label{eq:2.1} \begin{aligned} AI_2O_3 + 2Fe &= Fe_2O_3 + 2AI, \\ \triangle G^\circ_{(1000^\circ C)} &= 780 \ \text{kJ}, \qquad \triangle G^\circ_{(1600^\circ C)} &= 730 \ \text{kJ}. \end{aligned}$$

Experimentálna skutočnosť však bola úplne odlišná v porovnaní s predchádzajúcim prípadom (SNY). Na obrázku č. 17 je fotografia korodovaných trámčekov SiAlONu (1600°C / 8h / N_2 atm.) upevnených v grafitovom držiaku. Ani po ôsmich hodinách nedošlo k úplnému



rozkladu sialonu ako tomu bolo v prípade Si₃N₄ (úplný rozklad po 60 minútach). Po ôsmich hodinách v agresívnom prostredí taveniny došlo v prípade sialonu k úbytku hmotnosti len na úrovni rianglem = 12,6 % (Tabuľka č. 8). Povrch vzoriek bol pokrytý súvislou tenkou vrstvou materiálu, ktorý sa pri dotyku odlupoval Obr. č. 17 a 18 (úbytok hmotnosti bol stanovený vážením všetkých šiestich korodovaných trámčekov spolu, po odstránení povrchovej vrstvy). Pod touto tenkou vrstvou bol povrch vzorky bielej farby, mierne členitý a pomerne pórovitý (Obr. č. 11).

Tab. 8 Hmotnostné úbytky Δm a hĺbka porušenia štruktúry SiAlONu H po korózii v tavenine železa (1600°C / N_2 atm).

	△m [%]	Η [μm]
120 min.	6,8	50
240 min.	9,9	130
480 min.	12,6	250



v tavenine Fe / 1600° C / 8h / N₂ atm.



Obr. 17 Trámčeky SiAlONu po korózii Obr. 18 Súvislá tenká vrstva materiálu, ktorá vznikala povrchu korodovaných na trámčekov sialonu.

SEM analýza priečného rezu vzorky korodovanej 8 hodín (Obr. č. 7) potvrdzuje zmenu štruktúry materiálu (charakteristická vyšia pórovitosť materiálu) v niektorých miestach až do hĺbky H = 250 μ m (Tabuľka č. 8). EDX analýza urobená v týchto miestach potvrdzuje prítomnosť základných prvkov sialonu (O - 40 at. %, Al – 20 at. %, N – 25 at. %, Si – 10 at. % a stopy C – 2 at. %) bez prítomnosti železa. Prítomnosť železa nepotvrdila ani EDX analýza povrchu korodovaných vzoriek sialonu (Obr. č. 19). Korodovaný povrch vzoriek vyzerá ako lomová plocha (prípadne ako chemicky preleptaný povrch) s jasne viditeľnými monokryštálmi sialonu (analýza v bode 1 a 2, Obr. č. 19: O - 40 at. %, Al - 30 at. %, N – 17 at. %, Si – 10 at. %) a oxidu hlinitého (analýza v bode 3, 4, a 5, Obr. č. 19: O - 66 at. %, Al – 30 at. %, N – 0 at. %, Si – 1 at. %). Výsledky rtg analýzy v hĺbke 3 μ m (α =1°) a 30 μ m



 $(\alpha=12^{\circ})$ potvrdzujú prítomnosť sialónu a korundu (Tabuľka č. 5), čo je v zhode s EDX analýzami z korodovaného povrchu a priečného rezu vzorky sialonu. V porovnaní s rtg analýzou nekorodovaného sialonu sa zvýšila intenzita píkov, ktoré prislúchajú Al₂O₃, na základe čoho sa dá predpokladať zvýšený obsah korundu v korodovanej vrstve sialonu.

EDX prvková analýza tenkej vrstvy materiálu (Obr. č. 18) vzniknutého na povrchu sialonových trámčekov v bodoch 2, 3, 4 a 5 (Obr. č. 20) dokazuje prítomnosť veľkého množstva O - 60 at. %, Al – 35 at. % a malé množstvo Fe – 5 at. % a Si – 0,3 at. %. Vyšší obsah železa (Fe - 30 at. %) a kremíka (Si – 8 at. %) bol detegovaný v globulárnej častici (analýza v bode 1, Obr. č. 20), ktorých bolo v tejto tenkej vrstve vykryštalizovaných pomerne veľa. Obsah kyslíka v globulárnej častici, v porovnaní s okolitou fázou, výrazne klesol (O - 20 at. %) a obsah hliníka mierne stúpol (Al - 40 at. %). Prášková difrakčná rtg analýza tejto tenkej vrstvy dokazuje prítomnosť korundu (76-144), železa (87-721), Fe₃Si (65-994) a SiO₂ (76-933). Na základe týchto skutočností je možné konštatovať, že počas korózie sialónu sa na povrchu trámčeka, vytvára tenká vrstva oxidu hlinitého, ktorá obsahuje okrem silicidov železa (Fe₃Si) aj oxid kremičitý (SiO₂). Táto vrstva oxidu hlinitého plní v priebehu korózie ochrannú úlohu a výrazným spôsobom spomaľuje rýchlosť korózie sialonu.



korodovaných vzoriek sialonu.

Obr. 19 EDX analýza povrchu Obr. 20 EDX prvková analýza Obr. 21 Sialonový trámček tenkej vrstvy materiálu vzniknutého povrchu na sialonových trámčekov ро korózii.

v mieste tesne nad hladinou roztaveného železa.

Mechanizmus korózie vzorky SiAION

Celý mechanizmus korózie sialonu (Si2.3Al3.7O3.7N4.3) možno rozdeliť pri daných experimentálnych podmienkach do dvoch základných etáp. V prvej etape dochádza k prudkej reakcii sialonu s roztaveným železom pričom vznikajú, rovnako ako v prípade Si₃N₄, predovšetkým silicidy železa a značné množstvo plynných produktov vo forme N₂, SiO, Al₂O, AlO a AlO₂ (rozklad sialonu je sprevádzaný aj vznikom AlN, ktorý sa neskôr rozkladá na Al a N). Vysoká koncentrácia oxidov hliníka v plynnom skupenstve spôsobí na reakčnom rozhraní Fe – sialon vznik tenkej vrstvy 2-Al₂O₃ s prímesou železa, silicidov železa a oxidu kremičitého


(rtg analýza). Tento mechanizmus tvorby tenkej Al₂O₃ vrstvy z plynnej fázy dokumentuje aj Obr. č. 21 (trámček upevnený v grafitovom držiaku po korózii), na ktorom vidieť akýsi vejár okolo sialonového trámčeka v mieste tesne nad hladinou roztaveného železa. Po určitom čase vzniká na povrchu celého trámčeka súvislá tenká vrstva Al₂O₃, ktorá výrazným spôsobom spomalí chemickú reakciu železa so sialonom. Keďže hrúbka tejto vrstvy je vo všetkých troch prípadoch (2, 4, 8 hod.) približne rovnaká (tento mechanizmus tvorby Al₂O₃ vrstvy trvá len určitý rovnaký čas), a v povrchovej časti korodovaného sialonu nebolo pozorované železo (vznik vrstvy korundu zamedzil ďalšej reakcii železa so sialonom), možno vysloviť predpoklad, že v druhej etape dochádzalo už len k rozkladu sialonu, ktorý bol spôsobený vysokou teplotou (1600°C) a vysokou aktivitou CO v systéme. Celý systém produktov korózie, vrátane tenkej, krehkej Al₂O₃ vrstvy sa zachoval hlavne vďaka jemnému, hydraulickému vysunutiu vzoriek z roztaveného železa. V prípade, že by podmienky korózie boli agresívnejšie (silné prúdenie taveniny okolo vzoriek – dynamická korózia) došlo by ku korózii pravdepodobne iným mechanizmom a vo väčšom rozsahu (ochranná vrstva Al_2O_3 by bola strhávaná tokom taveniny). V práci [20] bolo experimentálne usporiadanie veľmi podobné s tým, že teplota korózie bola 1750°C (2 hod., Ar-atmosféra) a bola použitá oceľ (CSN 11523) s vyšším obsahom C (0,20%), Mn (1,6%) a Si(0,55%). Vzorka sialonu vo forme trámčeku nebola po korózii vytiahnutá z taveniny železa a všetky analýzy boli uskutočnené na priečnom reze vzorky. Výsledkom bol vznik troch hlavných oblastí. Povrchovú časť tvorila, rovnako ako v našom prípade, kompaktná vrstva Al₂O₃ (o hrúbke 30 I m) smalým množstvom silicidu železa pod ktorou bola pórovitá štruktúra sialonu s prítomnosťou silicidov železa. Treťou vrstvou bol pôvodný sialón so zvýšenou pórovitosťou. Výsledok bol veľmi podobný, jediným rozdielom bol vznik gama modifikácie Al₂O₃ a nie alfa Al₂O₃ ako tomu bolo v našom prípade.

Mechanické vlastnosti sialonu po korózii

Korózia SiAlONu v tavenine železa výrazne znížila pevnosť materiálu ako to dokumentujú výsledky pevnosti zhrnuté v tabuľke č. 7. Po 8 hodinovej korózií pevnosť dosahovala necelých 20% z pôvodnej pevnosti (33 MPa). Je to dôsledkom rozkladných reakcii sialónu a následnej tvorby výrazne pórovitej povrchovej oblasti Obr. č. 7.

Systém Fe - Al₂O₃ – N₂(g) - (CaO, SiO₂)

Z termodynamického hľadiska je korund voči tavenine železa prakticky inertný, čo dokumentuje aj hodnota \mathbb{Z} G°_(1600°C) reakcie Al₂O₃ + 2Fe = Fe₂O₃ + 2Al, (+730 kJ). Aj z toho dôvodu sa Al₂O₃ vo veľkej miere využíva v oceliarskom priemysle ako zložka žiaruvzdorných hlinitokremičitých materiálov vo výmurovkách vysokých pecí pri výrobe železa a ocele. Jedinou hlinitokremičitou zlúčeninou stálou pri vysokých teplotách je mulit (3Al₂O₃.2SiO₂) s premenlivým zložením v oblasti tuhých roztokov. Podľa [21] sa mulit taví inkongruentne pri



teplote 1828 +- 10°C za vzniku taveniny bohatej na SiO₂ a tuhého Al₂O₃. Okrem týchto dvoch základných zložiek sa v reálnych hlinitokremičitých žiaruvzdorných výrobkoch nachádzajú v malom množstve (do 5 hm%) aj ďalšie oxidy, tvoriace so základnými zložkami taveniny pri nižších teplotách. Sú to predovšetkým oxidy železa, CaO, MgO, TiO₂, K₂O a Na₂O. Vplyv prítomnosti jednotlivých oxidov na vznik kvapalnej fázy ozrejmujú teploty eutektík ternárnych sústav, ktoré sú podstane nižšie ako teplota topenia mulitu. V prípade sústavy CaO - Al₂O₃ - SiO₂ (oblasť stability CaO.Al₂O₃.2SiO₂ - SiO₂ - 3Al₂O₃.2SiO₂) je hodnota teploty eutektika na úrovni 1 345°C.

Aj v súvislosti s vyššie uvedeným bola v rámci tejto práce urobená štúdia koróznej odolnosti oxidu hlinitého, pričom pre porovnanie boli pripravené dva rôzne systémy hutnej korundovej keramiky:

- polykryštalický korund voľne spekaný bez prídavkov (Al₂O₃-A),
- polykryštalický korund spekaný horúcim lisovaním s prídavkom prísady na podporu spekania so zložením CaO·5SiO₂ (Al₂O₃-AH).

Al₂O₃-A

V prípade vzorky Al₂O₃-A (bez spekacích prídavkov) nedošlo k viditeľnému porušeniu povrchu ani po ôsmich hodinách korózie. Na Obr.č.8 je priečny rez vzorky Al₂O₃-A (1600°C, 8hod.), na ktorom sú zreteľne vidieť pôvodné ostré hrany trámčeka bez porušenia štruktúry smerom do jeho objemu (bez prítomnosti nových fáz a pórovitosti). O vysokej odolnosti voči korózii svädčia aj nízke úbytky hmotnosti (Tabuľka č. 9), ktoré sa pohybujú na úrovni niekoľkých desatín percenta, a ktoré časom nenarastajú. SEM analýza povrchu vzorky (Obr.č. 12) po korózii, naznačuje výraznú zmenu.

Čas korózie [min.]			
	Al ₂ O ₃ -A	Al ₂ O ₃ -AH	
120	0,2	0,8	
240	0,4	0,7	
480	0,2	1,0	

Tab. 9 Hmotnostné úbytky ℤ *m*korundových vzoriek po korózii (Fe, 1600°C / N₂ atm).

Pôvodne rovný, vyleštený povrch vzoriek je akoby tepelne naleptaný a po korózii je na povrchu zreteľne vidieť jednotlivé Al_2O_3 zrná pomerne veľkých rozmerov. Mikroštruktúra pôvodného materiálu sa skladala prevažne z rovnoosých zŕn s priemerom okolo 0,5 µm (Obr. č. 5). Po ôsmich hodinách je možné nájsť v mikroštruktúre aj zrná o veľkosti viac ako 10 µm. Chemická (EDX) a fázová (RTG) analýza potvrdzujú prítomnosť čistého korundu a v povrchovej časti stopy železa (Tabuľka č. 5). Na základe výsledkov sa dá konštatovať, že v prípade hutných korundových vzoriek bez prídavku spekacích prísad nedochádza



v tavenine železa ku korózii ani po ôsmich hodinách a jedinou zmenou oproti pôvodnému stavu je nárast veľkosti častíc v mikroštruktúre materiálu.

Al₂O₃-AH

V prípade polykryštalického korundu s prídavkom spekacích prísad (Al₂O₃-AH) vo forme CaO·5SiO₂ (5 hm%) došlo k výraznejším zmenám v porovnaní spredchádzajúcim materiálom (Al₂O₃-A). Na Obr. č. 9 je SEM analýza priečného rezu vzorky Al₂O₃-AH (okraj trámčeka, 1600°C, 8hod.). Pri danom zväčšení je vidieť hlavne nárast pórovitosti smerom od stredu vzorky smerom k jej okraju. O znížení koróznej odolnosti Al₂O₃-AH v porovnaní s materiálom bez spekacích prísad (Al₂O₃-A) svädčia aj úbytky hmotnosti (Tabuľka č.9), ktoré s časom mierne narastajú na úroveň jedného percenta. Tieto údaje sú však skreslené a nekorešpondujú s vysokou pórovitosťou vzoriek po korózii. Stratu hmotnosti keramického materiálu značne kompenzuje nainfiltrované železo, ktoré je pri väčšom zväčšení možné pozorovať na priečnom reze (Obr. č. 22) v štruktúre tesne pod povrchom vo forme svetlých globulárnych oblastí. EDX prvková analýza z týchto oblastí (analýza v bode 1, Obr.č.22) dokazuje vysoký podiel Fe (72 At.%), minoritu tvoria prvky O (9%), Al (7%), N (5%) a C (3%). Zloženie matrice (analýza v bode 2, Obr. č. 22) je podľa očakávania bohaté na obsah Al (30%) a O (61%), obsah Fe je nulový a minoritu tvoria prvky C (5%) a Ca (3%). Chemické zloženie hexagonálnych, platničkovitých útvarov vytvorených na povrchu (analýza v bode 3, Obr. č. 22) korodovanej vzorky, dokazuje prítomnosť Al (20%) a O (47%), ktorých podiel je v porovnaní s matricou znížený, ďalej zvýšený obsah C (22%) a minoritu prvkov N (5%) a Ca (2%).



Obr. 22 EDX prvková analýza z priečneho rezu vzorky Al_2O_3 -AH (1600°C/4hod./N₂)



Obr. 23 EDX prvková analýza z povrchu vzorky Al_2O_3 -AH (1600°C/8hod./N₂)

Povrch vzoriek bol po korózii pokrytý kryštalickou fázou sivej farby, bol mierne členitý a pórovitý (Obr. č. 13). Členitosť povrchu (ktorá je na mikro úrovni) korodovaných vzoriek dokumentuje aj Obr. č 23. EDX analýzy povrchu korodovanej vzorky v bodoch 1 a 3 (Obr. č



23) sú v súlade s výsledkami, ktoré boli namerané na priečnom reze v rovnako označených bodoch (Obr. č 22). Analýza v bode 2 (Obr. č 23) dokazuje vysoký podiel O (67%), Al (25%) a v porovnaní s ostatnými oblasťami aj vysoký podiel Ca (7%). Napriek tomu, že systém obsahoval SiO₂ ako prídavok spekania, prítomnosť kremíka sa na priečnom reze pod povrchom a ani na povrchu korodovaných vzoriek nepodarilo potvrdiť (ak, tak len na úrovni do dvoch desatín percenta). Jeho prítomnosť na úrovni 3.5 At.% bola dokázaná len v malých oblastiach bielej farby (segregácia fázy bohatej na Si v trojných bodoch) pozorovaných na lomovej ploche korodovaných vzoriek. Výsledky rtg analýzy (Tabuľka č. 5) v hĺbke do 3 \square m (\square =1°) potvrdzujú prítomnosť fázy CaAl₁₂O₁₉ – hibonite (84-1613) [22] a \square -Fe (65-4899), čo je v zhode s EDX analýzami korodovaného povrchu. Prítomnosť CaAl₁₂O₁₉, (resp. CaO.6Al₂O₃, resp. CA6) vysvetľuje prítomnosť veľkých, sivých kryštálov na povrchu korodovaných vzoriek (CA6 - hexagonal plate like grain morphology). Ich sivá farba je pravdepodobne spôsobená prítomnosťou uhlíka (EDX analýza v bode 3 Obr.č. 22: C - 22%), ktorý bol so vzorkou v kontakte po jej vytiahnutí z korózneho média v procese chladnutia (vysoká aktivita CO v grafitovej peci). V hĺbke do 30 \square m (\square =12°) bola potvrdená už aj prítomnosť $\frac{1}{2}$ O₃ (89-7716).

Mechanizmus korózie materiálu Al₂O₃-AH

Výsledky analýz korodovaných vzoriek jasne dokazujú, že najslabším miestom v prípade polykryštalického Al₂O₃-AH sú hranice zŕn. Podrobná analýza chemického a fázového zloženia hraníc zŕn pôvodného materiálu je opísaná v práci [23]. Autori okrem iného, popisujú vplyv prídavku 5 hm% CaO:SiO₂ s rôznym molárnym pomerom týchto oxidov v rozsahu 1:5 až 10:1 na chemické zloženie skelnej fázy v trojných bodoch a na hraniciach zŕn. Zistili, že po spekaní (horúce lisovanie, 1450°C, 20MPa, 10min.) dochádza na hraniciach zŕn a v trojných bodoch k tvorbe rôznych minoritných fáz (anorthite, grossite, gehlenite), ktorých zloženie sa výrazne mení v závislosti od molárného pomeru spekacích prísad. V prípade polykryštalického korundu s molárnym pomerom CaO:SiO₂ - 1:5 (korodovaná vzorka) bola detegovaná fáza anorthite Ca(Al₂Si₂O₈), ktorej teplota topenia je 1550 \pm 10°C. Teplota korózie je o 50°C vyšia čo znamená, že hranice zŕn sú pri teplote 1600°C natavené. V prvej fáze celého procesu dochádza v dôsledku natavenia hraníc zŕn k vytesneniu tejto fázy z objemu vzorky na jej povrch (nárast objemu fázy spojený s prechodom solidus - liquidus). Na rozhraní korózného média a povrchu vzorky dochádza následne k chemickej reakcii železa s anorthitom - Ca(Al₂Si₂O₈) za vzniku silicidov železa. Vznikajúce silicidy sú v dôsledku koncentračného gradiendu vyplavované do objemu korózného média a na povrchu začína vznikať, v dôsledku znižovania koncentrácie Si, rtg analýzou detegovaný hibonite (CaO.6Al₂O₃ - Tabuľka č.6), ktorého teplota tavenia je 1860°C. Fáza na hraniciach zŕn postupne difunduje z objemu vzorky na rozhranie čím dochádza v štruktúre vzorky k tvorbe pórov (Obr. č. 9).

V druhej fáze dochádza k infiltrácii Fe_(I) po hraniciach zŕn do objemu vzorky. Tento proces začína pravdepodobne prebiehať o dosť neskôr, pretože na priečnom reze vzoriek



korodovaných dve hodiny, neboli pozorované tesne pod povrchom žiadne svetlé globulárne oblasti bohaté na Fe, ako tomu bolo v prípade vzoriek korodovaných štyri hodiny (Obr. č. 22 analýza v bode 1 - 72 At.%). Difúzia (tok) anorthitu po hraniciach zŕn smerom k povrchu pravdepodobne nedovoľuje v prvej fáze procesu korózie, aby dochádzalo k infiltrácii Fe smerom do objemu vzorky. K infiltrácii dochádza pravdepodobne až po ustálení difúzie anorthitu smerom k povrchu trámčeka a po vytvorení dostatočne veľkých pórov v štruktúre korodovanej vzorky.

Z pohľadu výsledkov uvedených v práci [23] by bolo zaujímavé porovnať koróznu odolnosť rovnakých materiálov so spekacími prísadami v rôznych molárnych pomeroch CaO:SiO₂. V prípade pomeru 10:1 (vysoký obsah CaO) bola namiesto anorthitu detegovaná fáza CaO.2Al₂O₃ – grossit s teplotou tavenia 1750°C, naopak vo vzorkách s pomerom 1:1, 2:1, a 3:1 bola detegovaná na hraniciach zŕn a v trojných bodoch fáza 2CaO.Al₂O₃.SiO₂ – gehlenit s teplotou tavenia 1388°C.

Mechanické vlastnosti korundových vzoriek po korózii

Napriek rovnakej východzej pevnosti oboch oxidov hlinitých, degradácia pevnosti po koróznych testoch v tavenine železa je miernejšia u Al₂O₃ pripraveného bez spekacích prísad (Al₂O₃-A) Tabuľka č. 7. V prípade materiálu Al₂O₃-A nebola na lomovej ploche pozorovaná oblasť ovplyvnená koróznym médiom (Obr. č. 24). Pôsobenie korózie sa prejavilo na charaktere lomových povrchov, keď oblasť transkryštalického lomu je pri dlhších časoch pôsobenia väčšia. Tento jav súvisí hlavne so zmenou veľkosti časíc, ktorá v prípade vzoriek korodovaných 8 hodín je na úrovni 10 μ m (Obr. č. 12).

Pri Al₂O₃–AH bola po 8 hodinách nakorodovaná takmer celá vzorka. Postupný nárast pórovitosti a prienik korodujúceho média smerom do stredu vzorky je vidieť na obrázkoch z SEM vytvoreného použitím spätne odrazených elektrónov (Obr. č. 25). Najväčší vplyv na znižovanie pevnosti v tomto prípade bola narastajúca pórovitosť.



Obr. 24 Charakter lomových povrchov Al_2O_3 -A pri 2,4 a 8 hodinách pôsobenia taveniny železa





Obr. 25 Prienik korodujúceho média do materiálu Al_2O_3 -AH pri 2,4 a 8 hodinách pôsobenia **ZÁVER**

V rámci tejto práce boli úspešne pripravené hutné keramické materiály na báze Si₃N₄, SiAlONu a Al₂O₃ s cieľom porovnať ich koróznu odolnosť voči pôsobeniu taveniny železa pri teplote 1600°C v atmosfére dusíka. Výsledky možno zhrnúť do nasledujúcich záverov:

- Si₃N₄ reaguje s taveninou železa pri danej teplote veľmi prudko a už po 30 minútach dochádza k úbytku hmotnosti na úrovni 46%. Mechanické vlastnosti nebolo možné na korodovaných vzorkách stanoviť. Hlavným koróznym produktom v prípade Si₃N₄ boli silicidy železa.
- SiAION je odolnejším materiálom v porovnaní s Si₃N₄ a to vďaka ochrannej vrstve Al₂O₃, ktorá na povrchu materiálu vzniká v počiatočných štádiách korózie. Úbytok hmotnosti po osem hodinovej korózii v tavenine železa bol 12,6%. Korózia SiAIONu v tavenine železa výrazne znížila pevnosť materiálu, pričom po ôsmich hodinách pevnosť dosahovala necelých 20% z pôvodnej pevnosti (33 MPa).
- Korund pripravený spekaním bez prídavkov spekania (Al₂O₃-A) bol najodolnejším materiálom voči pôsobeniu taveniny železa pri daných podmienkach (úbytok hmotnosti na úrovni desatin percenta). Na korodovaných vzorkách nebol zaznamenaný výraznejší vplyv korozného účinku taveniny železa. Degradácia pevnosti po koróznych testoch v tavenine železa je u Al₂O₃-A na úrovni 53% z pôvodnej hodnoty. Pôsobenie korózie sa prejavilo na charaktere lomových povrchov, keď oblasť transkryštalického lomu je pri dlhších časoch pôsobenia väčšia. Tento jav súvisí hlavne so zmenou veľkosti časíc, ktorá v prípade vzoriek korodovaných 8 hodín je na úrovni 10 ^[2] m.
- Pri Al₂O₃–AH s prídavkom spekacích prísad vo forme CaO·5SiO₂ (5 hm%) bola po 8 hodinách nakorodovaná takmer celá vzorka (nárast pórovitosti smerom od stredu vzorky). Príčinou je prítomnosť anorthitu Ca(Al₂Si₂O₈) na hraniciach zŕn a v trojných bodoch s teplotou tavenia 1550 ± 10°C. Hlavným koróznym produktom v tomto prípade boli silicidy železa a na povrchu vzorky sa tvorila vrstva hibonitu CaO.6Al₂O₃, ktorého teplota tavenia je 1860°C. Degradácia pevnosti po koróznych testoch v tavenine železa je u Al₂O₃-AH na úrovni 47% z pôvodnej hodnoty. Najväčší vplyv na znižovanie pevnosti v tomto prípade bola narastajúca pórovitosť.



POĎAKOVANIE:

Tento článok vznikol vďaka podpore v rámci OP Výskum a vývoj pre projekt Kompetenčné centrum pre nové materiály, pokročilé technológie a energetiku ITMS 26240220073, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

LITERATÚRA

- B.L. Krasnyi, V.P. Tarasovskii, E.V. Rakhmanova, and V.V. Bondar, "Chemical resistance of ceramic materials in acid and alkalis," *Glass and Ceramics*, Vol. **61**, [9-10], pp. 337-39 (2004).
- [2] V.A. Lavrenko and Yu. G. Gogotsi, *Corrosion of Construction Ceramics*, Metallurgiya, Moscow (1989).
- [3] T. Sato, S. Sato, A. Okuwaki, "The Corrosion Behaviour of Ceramic Materials in Caustic Alkaline Solutions at High Temperature," *Corrosion Sci.*, **33** [4] 591-603 (1992).
- [4] M.W. Johnston, J.A. Little, "Oxidation and Liquid Aluminium Degradation of a Nitride-Bonded SiC ceramic," *Corrosion Sci.*, **35** [5-8] 931-38 (1993).
- [5] R.A. McCauly, *Corrosion of Ceramics*, Dekker Corrosion Technology Series/7, Nov. 1994, Elsevier Science Ltd., UK
- [6] S.W. Sharkawy, A.M. El-Aslabi, "Corrosion of Silicon Nitride Ceramics in Aqueous HCl and HF Solutions at 27-80°C," *Corrosion Sci.*, **40** [7] 1119-29 (1998)
- [7] G. Laudisio, B. Seipel, A. Ruffini, K.G. Nickel, Corrosion behaviour of Si₃N₄-TiN Comosite in Sulfuric Acid," *Corrosion Sci.*, 47, 1666-77 (2005).
- [8] M. Hnatko, D. Galusek, P. Šajgalík: Low Cost Preparation of Si₃N₄-SiC Micro/Nano Composites by *in-situ* Carbothermal Reduction of Silica in Silicon Nitride Matrix, *Journal* of the European Ceramic Society, 24 [2] (2004) 189-96.
- [9] J. Křesťan, P. Šajgalík, Z. Pánek: Carbothermal Reduction and Nitridation of Powder Pyrophyllite Raw Material, *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 2004, 791-796.
- [10] M. Balog, P. Šajgalík, Z. Lenčéš, J. Kečkéš, J.-T. Huang, "Liquid phase sintering of SiC with AlN and Rare-earth oxide additives" in *Silicon-Based Structural Ceramics for the New Millennium*, Eds. M.E. Brito, H.-T. Lin, K. Plucknett, *Ceramic Transactions* **142** (2003) 191-202.
- [11] Z.Lenčéš, P. Šajgalik, E. Roncari, K. Hirao: "Design of Si₃N₄ Based Layered Composites for Multifunctional Application," *Key Engineering Materials*, **175-176** (2000) 173-182.
- [12] F. Weitzer and J. C. Schuster,: Phase Diagrams of the Ternary Systems Mn, Fe, Co, Ni-Si-N, Journal of Solid State Chemistry 70, 178-184 (1987)



- [13] A. Il'inskii, S. Slyusarenko, O. Slukhovskii, I. Kaban, W. Hoyer,: Structural properties of liquid Fe–Si alloys, *Journal of Non-Crystalline Solids* 306 (2002) 90–98
- [14] G. A. YASINSKAYA, Porosh. Met. 7, 53 (1966).
- [15] H. FELD, E. GUGEL, AND H. G. NITZSCHE, Werkstoffe Korros. 20, 571 (1969)
- [16] K. MILLER AND H. REBSCH, Silikattechnik 17, 279 (1966)
- [17] GLEMSER, K. BELTZ, AND P. NAUMANN, Anorg. A&. Chem. 291, 51 (1957)
- [18] Amadeh A. A., Labbe J. C., Quintard P. E.: J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005), pp. 1041-1048
- [19] Oyama Y.: Jap. J. Appl. Phys. 11 (1972), pp. 1572
- [20] J. Křesťan, O. Pritula, L. Smrčok, P. Šajgalík, Z. Lenčéš, A. Wannberg, F. Monteverde,: Corrosion of β-sialon-based ceramics by molten steel, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 2137–2143).
- [21] Aksay I.A., Pask J.A.:Stable and metastable equilibria in the system SiO₂-Al₂O₃. *Journal Am.Ceram.Soc.* 58 (1975), 507-512.
- [22] Utsunomiya, K. Tanaka, H. Morikawa, F. Marumo, H. Kojima, *J. Solid State Chem.* 75 (1988) 197.
- [23] Švančárek P., Galusek D., Loughran F., Brown A., Brydson R., Atkinson A., Riley F.: Microstructure–stress relationships in liquid-phase sintered alumina modified by the addition of 5 wt.% of calcia–silica additives, Acta Materiala 54 (2006) 4853 – 4863.



INTERAKCIA METYLÉNOVEJ MODREJ SO SÉRIOU MONTMORILLONITOV S REDUKOVANÝM NÁBOJOM NA VRSTVÁCH

Adriana Czímerová, Jana Madejová

Ústav anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta č. 9, 845 36 Bratislava

ÚVOD

Ílové minerály môžeme považovať za jednu z najvýznamnejších skupín anorganických prírodných látok. Tvoria podstatnú zložku ílových hornín a rôznych pôdnych a riečnych sedimentov. Medzi najčastejšie sa vystkytujúce ílové minerály patria smektity, ktoré tvoria hlavnú zložku horniny bentonitu. Vzhľadom na výnimočné fyzikálne a chemické vlastnosti ako sú vysoký merný povrch, schopnosť výmeny iónov, napučiavanie, sorpčné a katalytické vlastnosti sa tieto minerály využívajú v najrozličnejších odvetviach keramického, hutníckeho, chemického a farmaceutického priemyslu. Táto skupina ílových minerálov má niektoré dôležité vlastnosti, medzi ktoré patria hlavne Vlastnosti smektitov vyplývajú z ich štruktúry. Základnú štruktúrnu jednotku tvorí vrstva, ktorá pozostáva z dvoch nepretržitých sietí tetraédrov, medzi ktorými je sendvičovo uložená jedna nekonečná sieť oktaédrov. Tento typ štruktúry je označený v literatúre ako štruktúrny typ 2 : 1, kde čísla predstavujú počet sietí vo vrstve (1). V sieti oktaédrov a tetraédrov často dochádza k neekvivalentným izomorfným substitúciám. Jednotlivé centrálne atómy kremíka v sieti tetraédrov môžu byť čiastočne nahradené atómami s nižším iónovým mocenstvom, najčastejšie atómami hliníka. Podobná situácia nastáva aj v sieti oktaédrov, kde centrálne atómy hliníka sa môžu čiastočne nahradiť atómami s nižším iónovým mocenstvom, najčastejšie atómami Mg(II), Fe(II). V sieti oktaédrov trioktaedrického smektitu, hectoritu dochádza k substitúcii atómov Mg(II) atómami Li(I). V dôsledku týchto neekvivalentných substitúcií vzniká v štruktúre nábojová nevyváženosť, ktorá vedie k celkovému zápornému náboju vrstiev. Záporný náboj vrstiev kompenzujú hydratované katióny, ktoré vypĺňajú priestor medzi vrstvami. V smektitoch sú to najčastejšie katióny vápenaté, sodné, horečnaté a draselné.

Veľkosť a distribúcia záporného náboja vrstiev predstavuje jeden z najdôležitejších parametrov, ktoré ovplyvňujú vlastnosti a reaktivitu minerálu s rôznymi chemickými látkami. Náboj vrstiev smektitov je možné charakterizovať pomocou chemických reakcií napr. s lineárnymi alkylamónnymi katiónmi alebo s katiónovými farbivami (2, 3, 4).

Záporne nabitý povrch smektitov vykazuje vysokú afinitu k organickým katiónovým farbivám. Po pridaní vodného roztoku farbiva k vodnej disperzii smektitu okamžite prebehne adsorpčný dej (5). Adsorpcia katiónových farbív na povrchu ílových minerálov prebieha mechanizmom iónovej výmeny. Okrem elektrostatických príťažlivých síl sa na adsorpcii podiela aj agregácia katiónov farbív. Ich agregácia na povrchu smektitov pravdepodobne závisí od mnohých faktorov, napr. od veľkosti častíc a schopnosti napučiavania minerálu,



typu vymeniteľných katiónov v medzivrstvových priestoroch, hodnoty pH disperzie smektitu, od pomeru množstva ílového minerálu a farbiva a mení sa aj so stárnutím disperzie smektit – farbivo. Najväčší vplyv na vznik jednotlivých foriem farbiva má hustota a distribúcia náboja na vrstvách smektitu. Preto interakcia katiónových farbív s ílovými minerálmi v disperzii môže perspektívne slúžiť ako jednoduchá metóda na charakterizáciu distribúcie záporného náboja vrstiev minerálu. Keďže rôzne formy (molekulové agregáty, monoméry) majú odlišné optické vlastnosti, možno ich detegovať pomocou spektroskopie vo viditeľnej oblasti spektra (Vis). V prípade nízkej nábojovej hustoty vrstiev smektitu je vzdialenosť medzi susednými centrami náboja relatívne veľká, čo spôsobuje, že katióny farbiva sú nasorbované na povrchu smektitu hlavne vo forme monomérov (Obrázok 1A). Keď sú dve miesta neekvivalentných izomorfných substitúcií blízko seba (lokálne vyššia hustota náboja), tak dva katióny farbiva vytvoria na takomto mieste dimér (Obrázok 1B). Katióny v diméroch sú držané van der Waalsovými silami medzi rovinnými aromatickými časťami katiónov. Pri plnom prekrytí katiónov ide o tzv. sendvičový typ interakcie medzi katiónmi farbiva a takéto formy sa nazývajú H-diméry (5). V takomto prípade sa zvyšuje energia 1. excitovaného stavu oproti energii izolovaných katiónov. Tým sa zvyšuje aj energia potrebná na prechod elektrónu zo základného do excitovaného stavu a absorpčný pás elektrónových spektier sa posúva k nižším vlnovým dĺžkam. V prípade vysokej nábojovej hustoty vzdialenosti medzi viacerými susednými katiónmi farbiva sú natoľko malé, že vznikajú agregáty troch a viacerých katiónov. V prípade, že interakcia katiónov v agregáte je rovnakého typu ako vo vyššie uvedenom Hdimére, ide o H-agregátoch (Obrázok 1C). Okrem H-agregátov existujú aj tzv. J-agregáty, ktoré sú však menej časté (Obrázok 1D).



Obr. 1 Schematické znázornenie jednotlivých foriem katiónov farbiva (A: monomérnaforma, B: H-diméry, C: H – agregáty, D: J – agregáty).



EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

PRÍPRAVA SODNEJ FORMY Z PRÍRODNEJ VÁPENATEJ FORMY SMEKTITOV

Prírodné vzorky smektitov sú prevažne vápenaté formy, resp. sodno-vápenaté formy. Z týchto vzoriek sa pripravili sodné formy sýtením roztokom sodnej soli. K vodnej suspenzii vzorky sa opakovane pridával roztok chloridu sodného o koncentrácii 2 mol dm⁻³, ktorý bol v niekoľkonásobnom nadbytku voči katiónovýmennej kapacite vzoriek. Po pridaní roztoku NaCl sa suspenzia premiešala a nechala sedimentovať. Po 24 hodinách sa roztok nad suspenziou zlial. Celý proces sa opakoval 5-krát. Prebytočné soli sa vymývali v dialyzačných črevách destilovanou vodu až dovtedy, kým reakcia s roztokom dusičnanu strieborného nebola negatívna na chloridové anióny. Po premytí suspenzií sa vzorky vysušili v sušiarni pri 65 °C, zomleli a presitovali cez sito s veľkosťou otvorov 0,2 mm.

PRÍPRAVA SÉRIE VZORIEK S REDUKOVANÝM NÁBOJOM NA VRSTVÁCH

K pôvodnej Na-forme vzorky (montmorillonit Nanocore od spoločnosti Nanocor Inc., označenie: NAN) sa pridal roztok chloridu lítneho o koncentrácii 2 mol dm⁻³. Suspenzia sa nechala miešať a po 48 hodinách sa roztok nad suspenziou stiahol. Potom sa k suspenzii pridala destilovaná voda a po premiešaní sa nechala opäť sedimentovať. Toto sa zopakovalo 3-krát. Po troch premytiach destilovanou vodou sa k vzorke pridal roztok LiCl s rovnakou koncentráciou ako na začiatku. Celý postup sýtenia roztokom chloridu lítneho a premývanie destilovanou vodou v dialyzačných črevách sa zopakoval 5-krát. Pripravená lítna forma sa vysušila pri teplote 60 °C. Suchá vzorka sa zomlela na jemný prášok a preosiala cez sito o veľkosti otvorov 0,2 mm. Séria vzoriek montmorillonitov s redukovaným nábojom na vrstvách sa pripravila zahrievaním lítnej formy na 100 až 130 °C počas 24 hodín. Označenie týchto vzoriek je NAN₆₀, NAN₁₀₀, NAN₁₁₀, NAN₁₂₀, NAN₁₃₀, pričom čísla označujú teplotu zahrievania.

Táto séria vzoriek je vhodná na štúdium veľkosti záporného náboja na vrstvách, pretože pri takejto príprave vzoriek väčšina parametrov zostáva zachovaná, ako napr. typ medzivrstvového katiónu, obsah prítomných prímesí, chemická štruktúra, veľkosť častíc. Mení sa veľkosť záporného náboja a s ňou súvisiace vlastnosti, ako napr. napučiavanie (6, 7).

STANOVENIE KATIÓNOVÝMENNEJ KAPACITY (KVK):

Na stanovenie KVK sa použil 0,01 mol.dm⁻³ roztok Cu(II)-trietyléntetramínu, ktorý bol pripravený zmiešaním 0,01 mol.dm⁻³ roztoku CuSO4 a 0,01 mol.dm⁻³ roztoku trietyléntetraamínu. Zo vzoriek smektitov bolo pripravených 50 ml vodnej disperzie a ku každej sa pridalo 10 ml roztoku meďnatého komplexu trietyléntetramínu. Obsah skúmaviek sa rozdispergoval a odstredil na centrifúge. Obsah nenasorbovaného komplexu sa stanovil fotometricky pri vlnovej dĺžke 578 nm (ε = 0,245 mol⁻¹.dm³.cm⁻¹). Množstvo nasorbovaného trietyléntetraamínu sa vypočítalo z rozdielu pridaného a nenasorbovaného množstva



trietyléntetraamínu. Z podielu nasorbovaného množstva trietyléntetraamínu a hmotnosti vysušenej vzorky smektitu sa vypočítala hodnota KVK.

ELEKTRÓNOVÉ SPEKTRÁ METYLÉNOVEJ MODREJ:

Elektrónové spektrá metylénovej modrej (MM) v disperziách smektitov sa merali na absorpčnom spektrometri Cary 100 (Varian) pri vybraných štandardných podmienkach, finálna koncentrácia smektitu v disperzii bola 0,05 g l⁻¹. K vodným disperziám sa pridal roztok príslušného farbiva pričom koncentrácia farbiva bola 5×10⁻⁶ mol dm⁻³. Elektrónové spektrá sa zmerali 1 minútu po pridaní roztoku farbiva k disperziám smektitov a po 18 hodinách miešania. Sledovali sa zmeny optických vlastností farbív v závislosti od záporného náboja vrstiev a iných vlastností smektitov.

VÝSLEDKY A DISKUSIA:

Stanovenie katiónovýmennej kapacity série montmorillonitov s redukovaným nábojom na vrstvách

Hydratované katióny kompenzujúce záporný náboj vrstiev smektitov sú v medzivrstvovom priestore viazané slabými elektrostatickými silami. Ak sa minerál dostane do prostredia s dostatočne vysokou koncentráciou iných katiónov, môže dôjsť k výmene pôvodných katiónov za nové. Schopnosť katiónovej výmeny sa najčastejšie vyjadruje hodnotou katiónovýmennej kapacity (8). Keďže množstvo vymeniteľných katiónov zodpovedá počtu centier záporného náboja na vrstvách smektitu, KVK je vlastne mierou záporného náboja daného minerálu. Na stanovenie hodnoty KVK, sa využila metóda Cu(II)trietyléntetramínu. V tabuľke 1 sú uvedené vypočítané hodnoty KVK aj so štandardnými odchýlkami. Ako vidieť z hodnôt, KVK sa postupne znižuje so zvyšovaním teploty zahrievanie vzoriek. Lítne katióny prednostne migrujú do neobsadených oktaédrov nachádzajúcich sa v blízkosti oktaédrov s izomorfne substituovaným centrálnym atómom, napr. Mg a náboj vrstiev sa znižuje (7).

	NAN ₆₀	NAN ₁₀₀	NAN ₁₁₀	NAN ₁₂₀	NAN ₁₃₀
KVK [mmol.g ⁻¹]	1,35	1,24	1,18	1,14	1,05
δ	0,05	0,03	0,02	0,04	0,03

Tab.1: Hodnoty KVK a štandardné odchýlky δ vzoriek NAN_{60} – NAN_{130}.



Sledovanie zmien náboja pomocou interakcie metylénovej modrej so vzorkami montmorillonitu s redukovaným nábojom na vrstvách

Zmena náboja montmorillonitov vplyvom zahrievania sa sledovala aj pomocou sorpcie metylénovej modrej. Na obrázku 2 sú znázornené elektrónové spektrá MM v disperzii série vzoriek montmorillonitov s redukovaným nábojom na vrstvách zoradené podľa vzrastajúcej teploty prípravy vzoriek a klesajúceho náboja vrstiev. Spektrá sú merané 1 minútu po pridaní farbiva k disperzii smektitov. Elektrónové spektrá MM v prítomnosti vzoriek s vysokým resp. stredným nábojom (NAN₆₀ – NAN₁₁₀) sú charakterizované pásom H-agregátov pri 570 nm, čo súvisí s relatívne malou vzdialenosťou centier záporného náboja na vrstvách. Intenzita pásu H-agregátov sa znižuje so zvyšovaním teploty prípravy vzoriek a v prípade NAN₁₂₀ – NAN₁₃₀ sa pás posúva až k hodnote 606 nm. Posun tohto pásu sa dá vysvetliť znižovaním hustoty záporného náboja na vrstvách . Pri stanovení KVK bolo zistené, že najväčší pokles záporného náboja nastáva pri vzorke NAN₁₃₀. Na elektrónových spektrách sa tento pokles náboja prejavuje tým, že sa postupne stráca pás H-agregátov a objaví sa pás prislúchajúci dimérnym formám farbiva (okolo 600 nm). Monomérne formy farbiva absorbujú viditeľné svetlo približne pri 665 nm. Tie sa vytvárajú na povrchu s nižším nábojom a v prípade vzoriek NAN₁₂₀, NAN₁₃₀ je ich množstvo porovnateľné s množstvom H-agregátov. Monoméry sa objavujú v nízkej koncentrácii už na spektrách MM v prítomnosti vzorky NAN₁₀₀ a ich množstvo sa postupne zvyšuje so znižovaním náboja, čo sa vysvetľuje tým, že sa zväčšujú vzdialenosti medzi centrami záporného náboja a tým je agregácia katiónov farbiva potlačená. V prítomnosti vzoriek NAN₁₁₀ – NAN₁₃₀ je detegovateľný nový pás približne pri 770 nm, ktorý prislúcha J-agregátom. J-agregáty sú zvláštnym typom molekulových agregátov v ktorých dochádza len k čiastočnému prekryvu agregujúcich molekúl ("head-to-tail association").

Na obrázku 2B sú znázornené elektrónové spektrá MM v disperzii vzoriek NAN₆₀ – NAN₁₃₀ namerané 18 hodín po zmiešaní disperzií a roztoku farbiva. Trendy sú veľmi podobné ako v prípade elektrónových spektier MM čerstvých disperzií. Na povrchu vzorky s najvyšším nábojom –SAz₆₀ – sa vytvorili H-agregáty absorbujúce pri 575 nm. Rameno približne pri 670 nm naznačuje prítomnosť len malého množstva monomérov . Postupným zvyšovaním teploty prípravy vzoriek, t.j. redukciou záporného náboja na vrstvách, sa zvyšuje množstvo monomérov. Porovnaním intenzity pásov monomérnych foriem farbiva na spektrách nameraných 1 minútu a 18 hodín po pridaní farbiva k disperzii smektitov je možné skonštatovať, že intenzita pásu prislúchajúceho monomérnym formám farbiva sa s časom zväčšila. Súvisí to s tým, že v priebehu reakcie dochádza k čiastočnému rozkladu H-agregátov. Agregácia katiónov farbiva je kineticky riadený dej a na začiatku reakcie prebieha veľmi rýchlo. Takto vzniknuté H-agregáty sú často termodynamicky nestále a dochádza k ich redistribúcii a premene na iné formy, ako napríklad H-diméry, monoméry, resp. J-agregáty.









ZÁVER:

- 1. Počas zahrievania vzoriek montmorillonitu na rôznu teplotu dochádza k redukcii záporného náboja, ktorá je spôsobená migráciou lítnych katiónov do štruktúry montmorillonitu.
- 2. Katiónovýmenná kapacita vzoriek sa znižuje so zvyšovaním teploty zahrievania.
- 3. Interakcia metylénovej modrej s montmorillonitom môže perspektívne slúžiť ako jednoduchá metóda na charakterizáciu distribúcie záporného náboja vrstiev montmorillonitu.



POĎAKOVANIE:

Tento článok vznikol vďaka podpore v rámci OP Výskum a vývoj pre projekt "Kompetenčné centrum pre nové materiály, pokročilé technológie a energetiku" ITMS 26240220073, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

LITERATÚRA:

- 1. Newman A.C.D., (1987) Chemistry of Clays Clay Miner., Mineralogical Society, Monograph No. 6, New York.
- Lagaly G. (1979) The "layer charge" of regular interstratified 2/1-clay minerals. Clays Clay Miner., 27, 1 – 10.
- 3. Lagaly G., Weiss A. (1975) The layer charge of smectic layer silicates. In: Proc. Int. Clay Conf., Mexico, Applied Publ. Ltd., 157 172.
- Bujdák J., Janek M., Madejová J., Komadel P. (1998) Influence of the layer charge density of smectites on the interaction with methylene blue. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94, 3487 – 3492.
- 5. Schoonheydt R. A., Heughebaert L. (1992) Clay adsorbed dyes : Methylene blue on Laponite. Clay Miner., 27, 91 100
- 6. Hoffmann U., Klemen R., (1950) Verlust der Austauschfähigkeit von Lithium-ionom an Bentonit durch Erhitzung., Zeit. Anorg. Chem., 262, 95 99
- 7. Komadel P., Madejová J., Bujdák J. (2005) Preparation and properties of reduced-charge smectites a review, Clays Clay Miner., 53, 313 334.
- 8. Bujdák J., Janek M., Madejová J., Komadel P. (2001) Methyelene blue interactions with reduced-charge smectites. Clays Clay Miner. 49, 244-254.
- 9. Helfferich F. (1962) Ion exchange, McGraw-Hill, New York



NÁVRH TECHNICKÉHO RIEŠENIA ZARIADENIA PRE STANOVENIE HYDRAULICKÝCH VLASTNOSTÍ PARTIKULÁRNYCH LÁTOK S NÍZKOU HYDRAULICKOU PRIEPUSTNOSŤOU

Karol Jesenák, Martin Daňo, Matej Kurek

Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina CH-2, 2842 15 Bratislava

jesenak@fns.uniba.sk

ÚVOD

Hydraulické vlastností látok sa stanovujú metódami, pri ktorých sa zisťuje prietok kvapaliny cez vrstvy týchto látok pri známom rozdiele tlakov na začiatku a na konci vrstvy, pričom začiatok a koniec vrstvy je tu chápaný z pohľadu smeru toku kvapaliny. Najbežnejším spôsobom charakterizácie hydraulických vlastností látok je súčiniteľ filtrácie *k*, filtračná rýchlosť v a filtračný prietok *Q*. Súčiniteľ filtrácie je pomer filtračnej rýchlosti a tzv. hydraulického sklonu *i*:

k = v/i

kde hydraulický sklon je rozdiel tlakov meraných napr. výškou hladiny vody na začiatku a konci kolóny s partikulárnou látkou. Filtračná rýchlosť v je definovaná ako objem vody pretečený cez kolónu vzhľadom na jednotkový prierez kolóny za jednotkový časový interval:

v = V/A.t

V súčasnosti používaná normalizovaná metóda stanovenia prietoku vody cez vrstvy rôznych partikulárnych látok pochádza ešte z roku 1990 [1]. Najrôzšírenejšia metóda stanovenia hydraulického odporu partikulárnych látok prírodného pôvodu pre stavebné aplikácie využíva triaxiálnu komoru. Táto metóda je v súčasnosti na Slovensku jedinou akceptovanou metódou charakterizácie hydraulických vlastností partikulárnych látok pre dôležité stavebné a environmentálne aplikácie a najvýznamnejšími pracoviskami, na ktorých sa táto metóda využíva, je Štátny geologický ústav Dionýza Štúra v Bratislave a Stavebná fakulta Slovenskej technickej univerzity v Bratislave. Aplikácii tejto metódy sa venujú najmä práce Frankovskej a Dananaja [2 – 8].

Napriek tomu, že použitie triaxiálnej komory je najvyužívanejšou metódou stanovenia hydraulických vlastnosti partikulárnych látok, v mnohých prípadoch túto metódu nemožno považovať za optimálnu. K takýmto prípadom patrí predovšetkým charakterizácia hydraulických vlastností veľmi jemnozrnných materiálov. U experimentov s triaxiálnou komorou navyše existuje veľmi úzky priestor pre zmenu takých parametrov, aké sú napr. prietoková plocha vrstvy, jej výška a hydraulický tlak nad vrstvou.



Nemožnosť realizácie neštandardných prietokových experimentov s triaxiálnou komorou bol hlavný dôvod pre využívanie iných metód na autorskom pracovisku. Vo väčšine prípadov sa jednalo o prietokové experimenty cez vrstvy bentonitov pochádzajúce z najvýznamnejších slovenských lokalít. Problémom takýchto experimentov sa však ukázali obmedzenia vyplývajúce z veľmi nízkych prietokov cez takéto vrstvy. Tie boli vo väčšine prípadov hlboko pod hranicou použitia bežných elektronických prietokomerov. Nasledujúci text je opisom riešenia tohto problému.



Obr. 1. Schéma prietokového zariadenia na stanovenie hydraulických vlastností látok s nízkou hydraulickou priepustnosťou

POPIS ZARIADENIA

Stanovenie hydraulických vlastností látok s vysokým hydraulickým odporom je založené na kontinuálnej registrácii počtu kvapiek vytekajúcej z prietokovej kolóny. Schému celého prietokového zariadenia ukazuje obr. 1. Jeho hlavnú časť tvorí kolóna s vrstvou



analyzovanej práškovej látky. Táto látka sa do kolóny plní v podobe vodnej suspenzie, pričom spôsob plnenia sa volí tak, aby v čo najväčšej miere obmedzoval frakcionáciu častíc v kolóne. Existuje aj možnosť plnenia kolóny suchou vzorkou, avšak táto je spojená s vysokým rizikom následného nerovnomerného prietoku vody celým prierezom vrstvy v dôsledku tvorby rôznych nehomogenít. Spodná časť kolóny je riešená tak, aby sa na jednej strane zabránilo úniku častíc z kolóny, a na druhej strane, aby hydraulický odpor tejto časti bol výrazne nižší ako hydraulický odpor práškovej látky. Riešenie spočíva vo vytvorení sendvičovej štruktúry s postupne zmenšujúcimi sa pórmi smerom k výstupu z kolóny. Hornú časť vrstvy uzatvára vrstva sklennej vaty, ktorá výrazne zabraňuje cirkulácii vody spôsobenej diskontinuálnym doplňovaním vody z nádoby zabezpečujúcej rovnomerný hydrostatický tlak nad vrstvou. Prietok vody sa kontinuálne meria registráciou počtu kvapiek vytekajúcich z kolóny, pričom sa zaznamenáva elektrický signál v dôsledku absorbcie a rozptylu laseroveho lúča odpadávajúcou kvapkou. Pre spoľahlivú činnosť zariadenia je v dolnej časti kolóny mechanická časť, určená pre vzájomnú precíznu fokusáciu svetelného zdroja, svetelného detektora a ústia kólóny. Pri veľmi nízkych prietokoch sa doba tvorba kvapky pohybuje od niekoľkých minút až po niekoľko hodín. Aby sa zamedzilo odparovaniu kvapky, je ústie kolóny umiestené v úzkej trubici so stabilnou vlhkosťou vzduchu.

PREDNOSTI A OBLASTI VYUŽITIA ZARIADENIA

Hlavnou výhodou navrhnutého riešenia je možnosť realizácie neštandardných prietokových experimentov s látkami s vysokým hydraulickým odporom. K takýmto látkam patria najmä mikrokryštalické silikáty, predovšetkým však ílové horniny, ktoré vďaka tejto vlastnosti majú aj veľmi široké uplatnenie v podobe rôznych bariérových štruktúr využiteľných napríklad v stavebníctve. Experimenty s využitím zariadenia sú realizovateľné pri nízkych hodnotách hydraulického tlaku, pričom maximálny použiteľný tlak je 2 000 mm vodného stĺpca. Zároveň existuje široká variabilita v možnostiach tvorby vrstiev. Výhodou sú nízke požiadavky na požadované množstvo testovaných vzoriek, ktoré sa pohybujú v rozsahu 10 – 200 g.

Týmto zariadením možno plynule záznamenávať úroveň prietoku vody počas dlhodobých experimentov. To umožňuje identifikovať aj krátkodobé diskontinuity prietoku. I keď hlavná fáza prietokových experimentov je zvyčajne charakterizovaná stabilnou úrovňou prietoku, zmeny prietoku možno očakávať najmä v počiatočných fázach experimentu, v ktorých dochádza k transportu častíc vo vrstve. Druhým prípadom je zmena prietoku v dôsledku zmeny koloidných vlastností vrstiev. K nej dochádza napríklad v dôsledku prídavku rozpustných solí do kvapaliny na vstupe do kolóny. Identifikácia týchto zmien prietoku má význam predovšetkým pri riešení environmentálnych problémov spojených s priepustnosťou sedimentarnych hornín s vysokým obsahom ílových minerálov.



LITERATÚRA

- [1] Československá státní norma ČSN 72 10 20, Laboratorní stanovení propustnosti zemin, 14. 5. 1990.
- [2] Frankovská J.: Inžinierska geológia a geotechnika v normotvorbe, Zborník vedeckých prác: Geológia a životné prostredie, ŠGÚDŠ, Bratislava, s. 23, 2004, ISBN 80-88974-54-2.
- [3] Frankovská, J., Slaninka, I., Kordík, J., Jurkovič, Ľ., Šottník, P., Greif, V., Dananaj, I., Mikita,
 S., Dercová, K., Jánová, V.: Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží. Bratislava:
 Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, 2010, s 360, ISBN 978 80 89343 39 3.
- [4] Klukanová, A., Frankovská, J.: Monitoring of collapsible soils in Slovakia. Slovak Geological Magazine, č. 3/95, Dionýz Štur Publisher, Bratislava, p. 179, 1995, ISSN 1335-096X.
- [5] Frankovská, J. 2010: Aktuálne európske a slovenské normy v geotechnike: Statika stavieb 2010. In: Statika stavieb 2010 : Zborník príspevkov z 15. konferencie, Piešťany, Bratislava: Spolok statikov Slovenska, s. 77, 2010, ISBN 978-80-970037-3-9.
- [6] Dananaj, I., Frankovská, J.: Permeability of fine-grained soils. Slovak Geological Magazine, 10, 4, Dionýz Štur Publisher, Bratislava, p. 305, 2004, ISSN 1335-096X.
- [7] Frankovská, J., Andrejkovičová, S., Janotka, I.: Effect of NaCl on hydraulic properties of bentonite and bentonite - palygorskite mixture. Geosynthetics International., Vol.17, No. 4, , p. 250, 2010, ISSN 1072-6349.
- [8] Dananaj, I., Frankovská, J., Janotka, I.: The Influence of Smectite Content on Microstructure and Geotechnical Properties of Calcium and Sodium Bentonites. Applied clay Science, Vol. 28. issues 1- 4, p. 223, 2005, ISSN 0169-1317.



NANOINDENTAČNÉ METÓDY SKÚŠANIA MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ KREHKÝCH MATERIÁLOV

M. Bľanda^{1,2}, P. Hvizdoš², J. Dusza²

¹⁾ Ústav materiálov, Katedra materiálového inžinierstva, MTF STU Trnava
 ²⁾ Ústav materiálového výskumu, SAV Košice

ABSTRAKT

Mechanické vlastnosti nitridu kremičitého a oxidu zirkoničitého boli merané použitím nanoindentačných metód. Meranie bolo realizované použitím diamantového hrotu typu Berkovich. Hodnoty indentačnej tvrdosti a modulu pružnosti boli merané technikou kontinuálnych multicyklov (Continuous Multicycle). Skúmaný bol vplyv indentačného zaťaženia v rozsahu 5 až 100 mN na charakter vybraných vlastností. Namerané hodnoty boli následne porovnávané s literárnymi údajmi. Charakteristická krivka zaťaženie vs. hĺbka vpichu bola analyzovaná použitím metódy Olivera a Pharra. Pre použité experimentálne materiály nebol zistený výrazný vplyv veľkosti zaťaženia na skúmané vlastnosti.

ÚVOD

Nové materiály sú často pripravované náročnými technologickými metódami v laboratórnych podmienkach, to znamená, že sú vyrábané vo veľmi malých objemoch. V tomto prípade sú indentačné skúšky veľkým prínosom, pretože tu nie sú potrebné objemovo veľké vzorky. Indentačné skúšky je možné vykonať na malej ploche. Sú nedeštruktívne, lebo aplikované zaťaženie sa pohybuje už od niekoľkých milinewtonov. Technika inštrumentálnej indentácie je založená na zázname zaťaženia a hĺbky vpichu, čo umožňuje rýchle a presné meranie mechanických vlastností materiálov ako sú tvrdosť, Youngov modul pružnosti, tuhosť, a pod. Na meranie sa používajú rôzne druhy indentorov ako sférické, kužeľové a ihlanové.

Keramika má v súčasnosti veľké zastúpenie v konštrukčných materiáloch, ako aj v oblasti elektro- a biomateriálov. Nitridová keramika je predurčená na vysokoteplotné aplikácie až do 1500°C a na relatívne vysoké zaťaženia presahujúce 100 MPa. Vyznačuje sa dobrou odolnosťou voči tepelným rázom, nízkou tepelnou vodivosťou a rozťažnosťou, vysokou tvrdosťou a korozivzdornosťou. Využíva sa na výrobu rezných nástrojov, ložísk a pružín, používa sa v spaľovacích motoroch a plynových turbínach, výmenníkoch tepla, a pod. Nitrid kremičitý existuje v dvoch základných kryštalografických modifikáciách: α (nízkoteplotná) a β (vysokoteplotná, ale mäkšia, s vyššou pevnosťou a lomovou húževnatosťou). β -Si₃N₄ je stabilná pri teplotách nad 1420°C. Obe sú hexagonálne s iónovou a kovalentnou väzbou [1,2].

Keramické materiály na báze ZrO_2 sú charakteristické vysokou pevnosťou, lomovou húževnatosťou a chemickou odolnosťou. Používajú sa na rezanie náročných materiálov,



v chemických a kalových čerpadlá, ako materiál do keramických ložísk, a tiež ako materiál pre náhrady bedrových alebo kolenných kĺbov. Monokryštál c-ZrO₂ sa využíva ako náhrada diamantu pri výrobe šperkov. Medzi funkčné aplikácie patria tepelno-izolačné povlaky, materiál pre palivové nádrže, kyslíkové senzory [1-3]. Vyskytuje sa v troch modifikáciách: monoklinickej (m-ZrO₂) nízkoteplotnej fázy pod stabilnej do 1000°C, tetragonálnej (t-ZrO₂) stredneteplotnej fázy 1000-2200°C a kubickej (c-ZrO₂) vysokoteplotnej fázy nad 2200°C. Tetragonálnu fázu možno však pomocou prídavku rôznych oxidov (napr. MgO, Y₂O₃, CaO) stabilizovať aj pri izbových teplotách. V tomto prípade je t-ZrO₂ metastbilnou fázou, ktorá sa pri vnesení energie do mikroštruktúry (napr. deformačnej energie pri mechanickom namáhaní) môže samovoľne transformovať na stabilný m-ZrO₂. Táto fázová transformácia t-ZrO₂ na m-ZrO₂ má bezdifúzny martenzitický charakter a je sprevádzaná nárastom objemu o 3–5%, čím vyvoláva v štruktúre tlakové napätia. Takto dochádza napr. pri šírení sa trhlín k transformačnému zvýšeniu húževnatosti, ktorej hodnoty môžu dosiahnuť 14–20 MPa.m^{1/2} [3-6].

Cieľom tejto práce je meranie základných mechanických vlastností (tvrdosť a Youngov modul pružnosti) Si₃N₄ a ZrO₂ pomocou inštrumentálnej indentácie na nanometrickej úrovni pri rôznych zaťaženiach.

Indentačná tvrdosť a modul pružnosti

Tvrdosť je mechanická vlastnosť materiálov definovaná ako odolnosť materiálu proti prenikaniu geometricky definovaného telesa do jeho povrchu. Tvrdosť nie je materiálovou konštantou, ale v praxi je jednou z najdôležitejších mechanických vlastností materiálov. Tvrdosť keramických materiálov je zvyčajne väčšia, než tvrdosť kovov.

Najdôležitejšími veličinami meranými pri nanoindentačných skúškach sú zaťaženie, hĺbka a plocha vtlačku indentora do povrchu vzorky. V nanoindentačných skúškach sa súčasne s aktuálnou hladinou zaťaženia meria posunutie indentora (hĺbka vpichu) a z hĺbky vpichu geometricky definovaného telesa (indentora) sa stanovuje veľkosť plochy vtlačku. Indentačná tvrdosť (H_{IT}) je potom obvykle definovaná ako stredný kontaktný tlak pri stanovených podmienkach plasticity vzorky.

Modul pružnosti vzoriek pri indentačných skúškach sa stanovuje z postupného odľahčovania indentora. Tento modul nazývame aj Indentačný modul (E_{IT}) materiálov. Hodnoty indentačného modulu sa môže podstatne líšiť od správania materiálov. Napr. hromadenie materiálu okolo vpichu nie je vysvetlené v analýze dát. Z toho dôvodu, je potrebné vykonávať viaceré skúšobné postupy na viacerých vzorkách, na presnejšie pochopenie indentačného modulu [7].



EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Experimentálne materiály

Experimentálnou keramikou na báze nitridu kremičitého bol materiál, definovaný Európskou spoločnosťou pre štruktúrnu integritu (European Structural Integrity Society – ESIS) ako referenčný Si₃N₄ - označenie ESIS Si₃N₄ [8]. Ide o komerčne vyrábaný materiál firmy CeramTec (Plochingen, Nemecko) označovaný aj SL200 B. Pripravuje sa spekaním pri pretlaku plynu (Gas pressure sintering) a okrem Si₃N₄ obsahuje 3 hm.% Al₂O₃ a 3 hm.% Y₂O₃ ako spekacie a zhusťovacie prísady. Stredná veľkosť zŕn je v priemere 3 µm.

Ako druhý materiál bol vybraný t-ZrO₂ stabilizovaný 3 mol.% Y_2O_3 (3Y-TZP). Bol pripravený použitím prášku TZ-3Y-SB od TOSOH Corp. Prášok bol izostaticky lisovaný za studena pri 200 MPa 3 – 5 min, potom beztlakovo spekaný pri 1450°C 2 hodiny na vzduchu [9]. Výsledné vzorky mali valcovitý tvar s priemerom 9 mm a dĺžkou asi 60 mm. Hustota materiálu bola viac ako 99%, čo potvrdilo len veľmi malý podiel pórov pod 200 nm. Z materiálu boli narezané disky o hrúbke 2 mm.

Všetky vzorky boli rezané, zalievané do dentakrylovej živice a následne brúsené a leštené na diamantových diskoch s použitím diamantových suspenzií od 15 µm až po finálnu suspenziu a leštiaci kotúč s veľkosťou zŕn 1 µm na aparáte TEGRAMIN-30 firmy Struers.

Experimentálne metódy

Pri experimente bola použitá metóda inštrumentálnej indentácie, ktorá je založená na meraní hĺbky vpichu indentora do skúšanej vzorky daným zaťažením (obr. 1), kde F_{max} je maximálne zaťaženie, h_{max} je maximálna hĺbka vpichu, h_r je reziduálna (zvyšková) hĺbka vpichu, h_c je kontaktná hĺbka vpichu a dF/dh (S) je tuhosť materiálu.



Obr. 1 Typická krivka zaťaženie - odľahčenie



Berkovichov indentor je diamantový trojboký ihlan. Keďže jeho tri bočné strany sa stretávajú v jednom bode a tak vytvára presný ostrý vpich, je najčastejšie používaným typom hrotu pri indentačných skúškach pri veľmi nízkych zaťaženiach. V použitom zariadení je nominálny polomer zakrivenia hrotu Berkovichovho indentora menší ako 50 nm. Meranie indentačnej tvrdosti a indentačného modulu bolo realizované na nanoindentore (obr. 2).



Obr. 2 Nanoindentor TTX/NHT2 firmy CSM Instrument

Z parametrov nameraných pri nanoindentačných skúškach sa počítal Youngov modul pružnosti E_{IT} , kontaktná plocha $A(h_c)$ a tvrdosť H [7]. Dáta získané z merania boli vyhodnotené metódou Olivera a Pharra [10] podľa vzťahov (1).

$$E_{IT} \approx \frac{S}{\sqrt{A(h_c)}}$$

$$A(h_c) = 24,56h^2$$

$$H = \frac{P_{\text{max}}}{A(h_c)}$$
(1)

Keďže pri odľahčovaní dochádza výlučne k elastickej deformácii (obr.1) je po čiastočnom odľahčení možné pokračovať v ďalšom zaťažovaní a získavať tak všetky merané veličiny zo vzťahov (1) pre rôzne hodnoty zaťaženia a hĺbky vpichu. Toto využíva tzv. technika kontinuálnych multicyklov (Continuous Multicycle). Takto sa jedným meraním získajú výsledky pre celý špecifický interval zaťažujúcich síl.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Typická mikroštruktúra materiálu ESIS Si₃N₄ je znázornená na obr. 3. Materiál má bimodálnu štruktúru tvorenú dvomi typmi zŕn, a to jednak predĺženými zrnami, ktorých rozmery sú 3 – 10 μ m a štíhlosť 5-6, a jednak menšími zrnami s rozmermi pod 3 μ m. Okrem



toho obsahuje štruktúra okolo 12 obj.% amorfnej fázy, ako aj zvyškovú pórovitosť a defekty (pod 1 obj.%).

Štruktúra materiálu ZrO_2 je tvorená dvoma rozdielnymi veľkosťami zŕn (obr. 4). Väčšiu časť (66 obj.%) tvoria zrná s veľkosťou do 0,5 µm, zvyšok je tvorený zrnami o veľkosti 0,5 – 1,5 µm.



Obr. 3 Materiál ESIS Si₃N₄ [8]



Obr. 4 Mikroštruktúra ZrO₂ [11]

Nanoindentačné skúšky boli robené v móde kontinuálnych multicyklov pri zaťažení v rozsahu 5 až 100 mN. Príklad vpichov v materiáli ZrO_2 je uvedený na obr. 5. Namerané hodnoty tvrdosti (obr. 6) pre materiál Si₃N₄ sú priemerne 19,2 GPa sú v súlade s literárnymi (21 GPa pre predĺžené a 16 GPa pre ostatné zrná), čo zodpovedá materiálu tvorenému prevažne predĺženými zrnami *Si₃N₄* s podielom ďalších fáz. Hodnoty Youngovho modulu (obr. 7) sú mierne nadsadené oproti literárnym údajom (310 GPa) [12], nami namerané hodnoty sú v priemere 400 GPa. Pre materiál ZrO₂ boli namerané hodnoty tvrdosti v priemere 16,5 GPa, čo sú mierne zvýšené od literárnych hodnôt 10 – 13 GPa [12]. Hodnoty Youngovho modulu sú pomerne dosť nadsadené od literárnych hodnôt (200 – 250 GPa). Hodnoty získané z našich meraní sú v priemere 345 GPa.



Obr. 5 Vpichy v materiáli ZrO₂





Obr. 6 Závislosť indentačnej tvrdosti od zaťaženia



Obr. 7 Závislosť indentačného modulu od zaťaženia

ZHRNUTIE

V práci sme študovali mechanické vlastnosti, indentačnú tvrdosť a modul s použitím nanoindentačných metód. Skúšky boli robené na keramických materiáloch ESIS Si₃N₄ a ZrO₂. Namerali sme hodnoty tvrdosti 19,2 GP pre ESIS Si₃N₄ a 16,5 GPa pre ZrO₂. Pre modul sme namerali hodnoty 400 GPa ESIS Si₃N₄ a 345 GPa ZrO₂. Namerané výsledky sú v dobrej zhode s literárnymi údajmi. Lepšie výsledky sme dosiahli pri ESIS Si₃N₄. Pri ZrO₂ mali získané údaje väčší rozptyl a mali mierny odklon od literárnych hodnôt, čoho dôvodom mohla byť menej



homogénna mikroštruktúra. V rámci podmienok merania nebola zistená výrazná závislosť nameraných hodnôt od aplikovaného zaťaženia.

Z nameraných výsledkov sme zistili, že pre niektoré stabilnejšie materiály je postačujúce urobiť iba jeden vpich, v našom prípade pre ESIS Si₃N₄. Pre materiál ZrO₂ je potrebné urobiť sériu minimálne 5 vpichov a z nich urobiť priemer s rozptylom. Ale vo všeobecnosti je vhodné robiť sériu vpichov pre každý materiál.

POĎAKOVANIE

Práca bola realizovaná prostredníctvom projektu NanoCEXmat II: ITMS 262201120035 a CEKSIM: ITMS 2622012056.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Pánek, Z. a kolektív, Konštrukčná keramika, Bratislava, 1992, 163 s., ISBN 80-85488-00 0
- [2] Lofaj, F. a kolektív: Teória a technológia spracovania keramických materiálov, ÚMV SAV Košice, 2010, 194 s., ISBN 978-80-8096-126-8
- [3] R. Stevens: Engineering properties of zirconia, in Engineering Materials Handbook "Ceramics and Glasses", ASM International, 1991, p. 775
- [4] A.G. Evans, A.H. Heuer: Review transformation toughening in ceramics: martensistic transformations in crack-tip stress fields, J. Am. Ceram. Soc., 1980, Vol. 63, p. 241 248
- [5] R.C. Garvie, R.H. Hannink, R.T. Pascoe: Ceramic steel?, Nature, 1975, 258, p. 703 704
- [6] Green, J Hannink, R.H. Swain, M.V.: Transformation toughening of ceramics, Boca Raton (Florida), CRC Press Inc., 1989
- [7] Fischer-Cripps Anthony, C., Nanoindentation, 2004, ISBN 0-387-22045-3
- [8] Lube, T. Dusza, J.: A Silicon Nitride Reference Material –A Testing Program of ESIS TC6. Journal of the European Ceramic Society, 27, 2007, p. 1203 - 1209
- [9] Hvizdoš, P. Chintapalli, R. Valle, J. Anglada, M.: Effect of ageining on scratch resistance of 3Y-TZP, Kovove Mater., 2009, Vol. 47, p. 1203 1209
- [10] Oliver, W.C.–Pharr, G.M.: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, Journal of Materials Research, Vol. 7, No. 6, p. 1564 – 1583, 1992, ISSN: 0884-2914 (DOI:10.1557/JMR.1992.1564)
- [11] Duszová, A. Dusza, J. Tomášek, K. Blugan, G.S. Kübler, J.: Microstructure and Properties of Carbon Nanotube/Zirkonia Composite. Journal of the European Ceramic Society, 28, 2008, p. 1023 – 1027
- [12] <u>www.matnet.sav.sk</u>



TRIBOLOGICKÉ SKÚŠANIE KERAMIKY 3Y-TZP MERANÉ METÓDOU BALL-ON-DISC

Ján Balko, Pavol Hvizdoš

Ústav materiálového výskumu, SAV Košice

ABSTRAKT

Tribologické merania boli vykonané na vzorkách tetragonálneho oxidu zirkoničitého stabilizovaného oxidom ytritým. Na meranie koeficientu trenia bola použitá metóda ball-ondisc. Testy boli realizované pri izbovej teplote na vzduchu bez použitia maziva s rôznymi materiálmi guľôčok. Koeficient trenia bol meraný pri rôznych hodnotách zaťaženia. Úbytok materiálu bol vypočítaný pomocou konfokálneho mikroskopu, odobratý objem materiálu bol použitý na výpočet špecifickej rýchlosti opotrebenia podľa medzinárodnej normy. Namerané hodnoty koeficientu trenia sú v zhode s literárnymi prameňmi pre dané kombinácie materiálov. Nižšie koeficienty (0,5 – 0,6) pre guľôčky WC-Co a Al₂O₃ a vyššie (~ 0,7) pre guľôčky Si₃N₄ a ZrO₂. Pre tribologický pár ZrO₂/ZrO₂ boli zistené najväčšie hodnoty koeficientu trenia a špecifickej rýchlosti opotrebenia z dôvodu chemickej príbuznosti. Opotrebenie bolo zisťované aj na guľôčkach, merania vykonané pomocou stereolupy ukázali, že najväčsie opotrebenie vzniklo pri guľôčka ZrO₂, veľmi podobné opotrebenie mali WC-Co a Si₃N₄, najmenšie opotrebenie vykazovala guľôčka Al₂O₃.

ÚVOD

Oxid zirkoničitý (ZrO₂) je keramický materiál vyznačujúci sa vysokými hodnotami lomovej húževnatosti, pevnosti a chemickej a chemickej odolnosti. Čo umožňuje jeho použitie v extrémnych podmienkach. Používa sa ako žiaruvzdorný materiál na výmurovky taviacich pecí, matrica pri ťahaní drôtov, rezný materiál a ako náhrada kĺbov.

ZrO₂ sa vyskytuje troch alotropických modifikáciách: monoklinickej (m-ZrO₂) nízkoteplotnej fázy pri teplotách pod 1000 °C, tetragonálnej (t-ZrO₂) stredneteplotnej fázy pri teplotách 1000-2200 °C a kubickej (c-ZrO₂) vysokoteplotnej fázy pri teplotách nad 2200 °C. Pri fázovej transformácii z m-ZrO₂ na t-ZrO₂ dochádza ku zmene objemu 3-5%, čo je sprevádzané vznikom napätí a následne zárodkom trhlín. ZrO₂ sa stabilizuje prídavkom oxidov (Y₂O₃, MgO, CaO), čím je možné dosiahnuť K_{IC} 14-20 MPa.m^{1/2}[1–4].

Tribológia je vedný odbor zaoberajúci sa štúdiom procesov trenia a opotrebenia. V reálnych podmienkach dochádza ku treniu materiálov čím dochádza k ich opotrebeniu. Štúdiom a porozumením mechanizmov opotrebenia je možné predvídať správanie sa materiálu v rôznych aplikáciách. Meranie je založené na trení guličky o vzorku na kruhovej dráhe, čím vznikne ryha, pomocou ktorej študujeme opotrebenie, meraním jej geometrie a objemu. Na základe získaných hodnôt je možné vypočítať základné tribologické



charakteristiky materiálu ako veľkosť opotrebenia, rýchlosť opotrebenia, súčiniteľ trenia, a pod.

Cieľom práce je meranie základných tribologických charakteristík (koeficient trenia, rýchlosť opotrebenia) ZrO₂ pri použití guličiek z rôznych materiálov a rôznych zaťaženiach.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Experimentálne materiály

Ako experimentálny materiál bol použitý ZrO₂ stabilizovaný 3 mol.% Y₂O₃ (3Y-TZP). Na prípravu bol použitý prášok TZ-3Y-SB od TOSOH Corp. Prášok bol izostaticky lisovaný pri tlaku 200 MPa po dobu 3 – 5 min., následne beztlakovo spekaný pri teplote 1450 °C 2 hodiny[5,6]. Vzniknuté vzorky boli valcovitého tvaru s dĺžkou 60 mm a priemerom 9 mm. Materiál mal hustotu >99%, čo potvrdil malý podiel pórov <200nm. Z materiálu boli narezané disky s hrúbkou 2 mm. Vzorky boli zaliate do dentakrylovej živice, brúsené a leštené. Brúsenie a leštenie bolo realizované od 15 μ m až po konečnú emulziu a leštiaci kotúč o veľkosti diamantového zrna 1 μ m[7,8].

Experimentálne metódy

Na experiment bola použitá metóda ball-on-disc (obr. 1), ktorá je založená na trení fixne upevnenej guľôčky s priemerom 6 mm, o vzorku, ktorá vykonáva rotačný pohyb. Na testovanie bol použitý tribometer THT od CSM instruments (obr. 2). Parametre merania sú v tabuľke 1.



Obr. 1 Schéma metódy ball-on-disc

Obr.2 Tribometer THT



Na experiment bolo použité zaťaženie 3, 4, 5 a 6 N, s rôznymi materiálmi guľôčky (Si₃N₄, ZrO₂, WC, Al₂O₃) od spoločnosti SPHERIC-TRAFALGAR Ltd. Ryha, ktorá vznikla po teste, bola vyhodnotená pomocou konfokálneho mikroskopu SENSOFAR softvérom SENSOMAP podľa normy ISO 20808[10]. Špecifická rýchlosť opotrebenia W bola vypočítaná ako strata objemu vytiahnutá k dĺžke dráhy L a aplikovanému zaťaženiu F_p:

$$W = \frac{V}{L.F_p} \left[\frac{mm^3}{m.N} \right]$$
(1)

3D fotografia a profil ryhy, ktorá vznikne po teste a následne získaný profil a jeho plocha Obr. 3.



Obr. 3 3D fotografia tribostopy a vyexportovaný profil ryhy

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Tetragonálnu štruktúru materiálu (t-ZrO₂) tvoria zrná o dvoch veľkostiach. 66 % objemu tvoria zrná s veľkosťou 0,5 – 1,7 μ m, zvyšok tvoria zrná o veľkosti 2,5- 5 μ m (obr. 4).





Obr. 4 Štruktúra materiálu ZrO2

Z testu boli získane hodnoty koeficientu trenia (μ) pri rôznych materiáloch, ktoré sú usporiadané v tabuľke 2. Pri spustení tribologického merania je pozorovateľný nábehový stav krivky koeficientu trenia z dôvodu počiatočného ustaľovania systému. Po ustálení sa krivka stabilizuje a hodnoty koeficientu trenia sa menia už iba v úzkom intervale (obr. 5). Najväčší koeficient trenia bol pozorovaný pri ZrO₂ guľôčke, následne Si₃N₄, nakoniec Al₂O₃ a WC-Co.

F[N]	Si_3N_4	ZrO ₂	WC	AI_2O_3
3	0,74 - 0,78	0,73 - 0,92	0,41 - 0,51	0,55 - 0,66
4	0,73 - 0,79	0,71 - 0,88	0,54 - 0,59	0,52 - 0,56
5	0,71 - 0,74	0,73 - 0,89	0,51 - 0,56	0,53 - 0,61
6	0,76 - 0,79	0,72 - 0,85	0,51 - 0,57	0,54 - 0,61

Tab. 2 hodnoty koeficientu trenia



Obr. 5 Typické krivky koeficientu trenia



Merania s rôznymi materiálmi pri rôznych zaťaženiach ukázali závislosti: pri zvyšovaní zaťaženia rastie rýchlosť špecifického opotrebenia (obr. 6). Tribologické merania ukázali, že najväčšie opotrebenie vzniká pri guľôčke zo ZrO₂ následne Si₃N₄ a hodnoty WC a Al₂O₃ sú si veľmi podobné. Pri ZrO₂ guľôčke bolo pozorované najväčšie špecifické opotrebenie, ktoré vzniká v dôsledku chemickej príbuznosti materiálov a teda je možné predpokladať tribochemickú reakciu medzi materiálmi[10]. Si₃N₄ opotrebovával vzorku, najmenej opotrebovávali vzorku Al₂O₃ a WC-Co.



Obr. 6 Závislosť špecifického opotrebenia od zaťaženia vzorky

Pri pozorovaní opotrebenia guľôčok (obr.11) merania ukázali najväčšie opotrebenie vykazovali guľôčky ZrO₂ (obr.6)v dôsledku už spomínanej chemickej príbuznosti materiálov a predpokladanej tribochemickej reakcie.



Obr. 7 Opotrebenie guľôčky ZrO₂



Obr. 8 Opotrebenie guľôčky WC – Co





Obr. 9 Opotrebenie guľôčky Si₃N₄

Obr. 10 Opotrobenie guľôčky Al₂O₃

Guľôčky z materiálov WC-Co a Si₃N₄ sa opotrebováli podobne. Guľôčka Al₂O₃ sa opotrebila najmenej z dôvodu vyššej tvrdosti ako materiál vzorky (obr. 7 - 10).



Obr. 11 Závislosť špecifického opotrebenia od zaťaženia guľôčky



Základný materiál aj materiály guľôčok vykazujú lineárny mierne stúpajúci charakter so zvyšujúcim sa zaťažením.

ZHRNUTIE

V práci sme študovali tribologické vlastnosti: koeficient trenia, špecifická rýchlosť opotrebenia. Testy boli vykonané na ZrO_2 s Si_3N_4 , ZrO_2 , WC, Al_2O_3 . Namerané hodnoty koeficientu trenia a vypočítané hodnoty rýchlosti špecifického opotrebenia sú v zhode s literárnymi údajmi. V rámci podmienok experimentu boli zistené lineárne závislosti medzi zaťažujúcou silou a rýchlosťou špecifického opotrebenia. Najväčšie opotrebenie vzniklo pri teste s guľôčkou zo ZrO_2 , z dôvodu chemickej príbuznosti materiálov a vzniknutej tribochemickej reakcie. Následne Si₃N₄ a najmenšie s WC a Al_2O_3 . Najväčšie opotrebenie mal Al_2O_3 .

POĎAKOVANIE

Práca bola realizovaná s podporou projektov NanoCEXmat II: ITMS 26220120035; and CEKSIM: ITMS 26220120056

LITERATÚRA

- [1] Lofaj, F, a kolektív: Teória a technológia spracovania keramických materiálov, ÚMV SAV Košice, 2010, 194 s., ISBN 978-80-8096-126-8
- [2] J. Hidvégy, J. Dusza, Nekovové konštrukčné materály, Technická Univerzita Košice (1998)
- [3] Pánek, Z. a kol., Konštrukčná keramika, Bratislava, 1992, 163 s., ISBN 80-85488-00-0
- [4] Hvizdoš, P., Maestra Á., Anglada M.: Effect of heat treatment on wear damage mechanisms in 3Y–TZP ceramics, Wear, Vol. 269, No. 1–2, p. 26–30, 2010, ISSN 0043–1648
- [5] F.L. Riley, "Silicon Nitride and Related Materials", Journal of the American Ceramics Society, 83 (2000) 245-65.
- [6] B.H. Mussler, W.C. Jonson, "Advanced Materials and Powders", American Ceramics Society Bulletin, 6 (2000) 45-56.
- [7] G. Petzow, M. Herrmann, Structure and Bonding, 102 (2002) 47-167.
- [8] R.Raj, Journal of the American Ceramic Society, 76 [9] (1993) 2147-74.
- [9] ISO 20808:2004, Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) Determination of friction and wear characteristics monolithic ceramics by ball-on-disc method
- [10] Pavol Hvizdoš, Viktor Puchý, Annamária Duszová, Ján Dusza, Csaba Balázsi, Tribological and electrical properties of ceramic matrix composites with carbon nanotubes, Ceramics International 38 (2012) 5669–5676



POVLAKY KARBIDU VOLFRÁMU PRÍPRAVOVANÉ ROZKLADOM W(CO)₆ METÓDOU PE CVD

Milan Ferdinandy¹, František Lofaj¹, Ján Dusza¹, Daniel Kottfer²

¹Ústav materiálového výskumu Slovenskej akadémie vied, Košice ²Technická univerzita v Košiciach, Slovenská republika

ÚVOD

Karbid volfrámu je často používaný vo forme povlakov. Vyznačuje sa vysokou tvrdosťou, stabilitou pri zvýšených teplotách a vysokou odolnosťou voči abrazívnemu opotrebeniu. Povlaky WC/C sú známe nízkym koeficientom trenia. Vzhľadom na vysokú teplotu topenia WC (2870°C), je preferovaná príprava povlakov metódami nanášania z pár. [1,2,3].

Povlaky WC sú aplikované na súčiastky tribologických uzlov z konštrukčných ocelí a na nástroje z nástrojových ocelí a tvrdokovov. Vrstvy WC často bývajú súčasťou povlakov. Pri metódach CVD (Chemical Vapour Deposition) a PE CVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) je ako prekurzor často používaný WF₆ s nosným plynom Ar a uhľovodík. Metódy PVD (Physical Vapour Deposition) najčastejšie magnetrónové naprašovanie, využívajú reaktívny spôsob s odprašovaním W z terča za prítomnosti uhľovodíka, alebo odprašovanie z terča WC, prípadne odprašovanie z terčov WC a C.Nevýhodou CVD a PE CVD metód pri príprave povlakov WC heterogénnou reakciou WF₆ s uhľovodíkom je vznik HF ako odpadového produktu, ktorý môže byť spolu s Ar ako nosným plynom, zabudovaný do rastúceho povlaku. Takto pripravené povlaky ďalej obsahujú vodík.

Ďalšou nevýhodou metódy CVD je nutnosť vysokej teploty podložiek 800°C až 1200° C, čo vylučuje z povlakovania napr. hliníkové zliatiny. Po povlakovaní ocelí je často nutné ich následné tepelné spracovanie. Nevýhodou PVD metód je nízka rýchlosť rastu povlaku, problémy s homogenitou povlaku na členitých súčiastkach, ako aj prítomnosť Ar v povlakoch. Pri reaktívnych spôsoboch PVD s uhľovodíkom povlaky obsahujú vodík. Z hľadiska prípravy WC, WC/a-C, WC/a-C:H, a WC/DLC vo forme povlaku, alebo ako vrstvy vo viacvrstvových povlakoch sa ako vhodná javí kombinácia metód PVD a PECVD v jednom technologickom procese v rámci jedného zariadenia s použitím prekurzora W(CO)₆. V príspevku je stručne popísaná konštrukcia prídavného zariadenia sublimátor k PVD zariadeniu, spôsob prípravy povlakov WC rozkladom W(CO)₆ a ich vlastnosti.

ZARIADENIE A SPÔSOB PRÍPRAVY POVLAKOV WC

Pre prípravu povlakov WC bolo použité PVD zariadenie vlastnej konštrukcie ku ktorému bolo pripojené prídavné zariadenie sublimátor schematicky znázornené na obr. 1. Toto prídavné zariadenie sa cez prírubu 2 a doskový ventil 4 pripája na vákuovú komoru 1 PVD zariadenia. V sublimačnej komore 3 je ohrievaná nádoba 5 s W(CO)₆. Komora sublimátora 3



je po vložení karbonylu, čerpaná vákuovým systémom 7 cez ventil 6. Tok pár karbonylu do komory PVD zariadenia možno regulovať po uzavretí ventilu 6 a otvorení ventilu 4 jeho teplotou, od ktorej závisí tlak pár karbonylu.



Obr. 1 PVD zariadenie a prídavné zariadenie sublimátor.

Závislosť tlaku pár W(CO)₆ na teplote je podľa [4, 5], daná rovnicou log p = 10,65 - (3872/T), kde p je tlak pár v kPa a T je absolútna teplota v K. Z rovnice vyplýva, že tlak pár W(CO)₆ pri teplotách 20°C až 40°C je z intervalu 2,7 Pa až 19 Pa, čo umožňuje pri pracovných tlakoch v komore PVD zariadenia z intervalu 0,01 Pa až 10 Pa dosahovať pomerne vysoké rýchlosti sublimácie. Z uvedeného taktiež vyplýva, že nie je nutné použitie nosného plynu. Teplota rozkladu W(CO)₆ je 170° C.

Samotné nanášanie povlakov WC prebieha analogicky ako pri PE CVD metóde s jednosmerným elektrickým napätím, kde na elektricky vodivé podložky je pripojený záporný elektrický potenciál oproti kovovej vákuovej komore PVD zariadenia čím sa v parách W(CO)₆, alebo v zmesi týchto pár s Ar, alebo aj s C₂H₂, prípadne s N₂ vytvára plazma. Je možné použiť aj napätia pulzné a vysokofrekvenčné. K rozkladu W(CO)₆ \rightarrow W + 6 CO a k reakcii 2 CO \rightarrow C + CO₂ za tvorby WC dochádza v priestore plazmy a na povrchu podložky. Reálny mechanizmus rozkladu zrážkami molekúl W(CO)₆ s elektrónmi a iónmi je značne zložitejší a dá sa pri ňom predpokladať existencia fragmentov rozkladu W(CO)₆, a to aj v exitovanom a ionizovanom stave.

EXPERIMENTÁLNE OVERENIE SPÔSOBU PRÍPRAVY POVLAKOV WC

Povlaky WC boli pripravené na zariadení ZIP 12 s prídavnou sublimačnou komorou. Ako prekurzor bol použitý hexakarbonyl volfrámu. Boli použité kruhové podložky z tepelne spracovanej ocele STN 12060 o priemere 50 mm a hrúbke 4 mm. Podložky po čistení v acetóne v ultrazvukovej čističke boli vložené do držiaka vákuovej komory. Komora bola odčerpaná na medzný tlak 5 . 10⁻³ Pa. Pre odstránenie kontaminácie povrchu podložiek vo forme adsorbovaných vrstiev, bolo použité odprašovanie iónmi Ar. Na držiak vzoriek bol pripojený záporný elektrický potenciál 5 kV oproti uzemnenej kovovej vákuovej komore a do komory bol napúšťaný Ar s prietokom 65 cm³.min⁻¹. Po 15 min., bola vákuová komora spätne odčerpaná na medzný tlak a bol otvorený ventil sublimačnej komory. Boli pripravené



vzorky s povlakmi pre totálne tlaky z intervalu 0,02 Pa až 4 Pa pri záporných elektrický potenciáloch na podložkách 0,5 kV a 5 kV pri prúdových hustotách na podložke 0,8 mA.cm⁻² a 1 mA.cm⁻². Povlaky boli pripravované v režimoch bez napúšťania plynu a s napúšťaním Ar, alebo Ar + C₂H₂, alebo H₂, alebo N₂. Parametre pre vybrané vzorky sú uvedené v tab . 1.

	Zloženie		Prúdová
Číslo	atmosféry	Celkový	hustota
		tlak	
vzorky	v komore	[Pa]	i [mA/cm2]
WC			
10	W(CO)6 + Ar	0,2	1
WC	W(CO)6 + Ar +		
11	C2H2	0,2	1
WC			
12	W(CO)6 + Ar	3	0,8
WC	W(CO)6 + Ar +		
13	C2H2	3	0,8
WC			
14	W(CO)6	3	0,8
WC			
17	W(CO)6 + C2H2	4	1
WC			
18	W(CO)6	2	1
WC21	W(CO)6 + H2	3	1
WC22	W(CO)6 + H2	2	1
WC23	W(CO)6 + H2	1	1
WC26	W(CO)6 + N2	2	1
WC27	W(CO)6 + Ar	2	1

Tab. 1 Hlavné podmienky prípravy povlakov WC.

VLASTNOSTI POVLAKOV WC

Chemické zloženie pripravených povlakov bolo určené metódami EDX (Energydispersive X-ray spectroscopy) a meraním hĺbkového koncentračného profilu metódou GDOS (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy). Z meraní vyplynulo, že zmenou parametrov obzvlášť totálneho tlaku je možno pripravovať povlaky s pomerom W/C z intervalu 0,43 až 23. Na obr. 2 je dokumentovaný chemický hĺbkový koncentračný profil povlakov pripravených pri tlakoch WC 10 – 0.2 Pa a WC14 – 2 Pa.




Obr. 2 Chemický hĺbkový koncentračný profil povlakov WC pripravených pri tlakoch 0.2 Pa a 2 Pa meraný metódou GDOS

Fázové zloženie bolo testované metódou XRD. Bola zistená FCC β - WC_{1-x} fáza, kde 0,2 < x < 0,4. Metódou TEM bola potvrdená nanokryštalická štruktúra a elektrónovou difrakciou bola potvrdená fáza β - WC_{1-x}. x = 0,82.



Obr. 3 Mikrodifrakcia z vybranej oblasti povlaku.

Metóda REM (Rastrovacia elektrónová mikroskópia) bola použitá pre štúdium štruktúr povlakov na lomoch. Bola zistená jemnozrnná štruktúra povlakov WC, čo zodpovedá vysokej pohyblivosti častíc na povrchu povlaku počas jeho rastu. Morfológia povlaku WC o zložení W 70 at. %, C 30 at. % pripraveného na oceľovej podložke je dokumentovaná na obr. 4.



Obr. 4 Morfológia povlaku WC na oceľovej podložke





Tvrdosť povlakov WC meraná nanoindentačne pri zaťažení 10 mN v sínusovom móde s amplitúdou 1 mN, vykazovala hodnoty 8 GPa až 28 GPa. Povlaky WC pripravené pri tlakoch 2 Pa až 4 Pa vykazovali pri tribotestoch metódou ball-on-disc oproti guličke z ložiskovej ocele 100Cr priemeru 6 mm a rýchlostiach 5 cm.s⁻¹, 10 cm.s⁻¹, a 15 cm.s⁻¹, koeficienty trenia 0,16 až 0,20.



Obr. 5 Závioslosť koeficientu trenia na vzdialenosti .

ZÁVER

Z predkladanej práce vyplýva:

- Bolo potvrdené, že popísanou metódou založenou na sublimácii a následnom rozklade W(CO)₆ je možné pripravovať povlaky WC.
- Bol potvrdený predpoklad možnosti získavania uhlíka pre tvorbu povlakov WC reakciou 2CO → CO₂ + C, pričom CO sa získava rozkladom W(CO)₆ → W + 6CO, z čoho vyplýva, že pre prípravu povlakov WC nie je nutné požiť uhľovodík.
- Bola preukázaná nanokryštalická fáza β-WC_{1-x}. v pripravovaných povlakov.
- Bolo potvrdené, že je možné v závislosti na parametroch prípravy vytvárať povlaky s rôznou koncentráciou C a W na základe čoho možno predpokladať, že metóda umožní pri atomárnych koncentráciách C/W >1 vytvárať povlaky s nanokompozitnou štruktúrou typu nc-WC/a-C, nc-WC/C:H a nc-C/DLC.
- Ako hlavný parameter určujúci tribologické vlastnosti povlakov, v rámci doposiaľ overených parametrov prípravy, sa javí celkový tlak v komore, pričom najnižšie koeficienty trenia 0,16 až 0,20 boli na povlakoch WC pripravených pri tlakoch 2 Pa až 4 Pa.

Na základe realizovaných experimentov je možno predpokladať, že popísaný spôsob prípravy povlaku WC rozkladom W(CO)₆, kombinovanou metódou PE CVD – PVD bude možné analogicky použiť pre prípravu povlakov kovov, nitridov, karbidov, silicidov a boridov, rozkladom Cr(CO)₆, Mo(CO)₆, Os₃(CO)₁₂, Rh₆(CO)₁₆, Ru₃(CO)₁₂, Re₂(CO)₁₀, ktoré sú pri izbových



teplotách a atmosferickom tlaku v tuhom stave, majú dostatočne vysoký tlak nasýtených pár a dostatočne nízku teplotu rozkladu.

POĎAKOVANIE

Ďakujeme týmto G. Czempurovi a T. Moskalewiczovi (AG-UST, Krakow Poland) za analýzy TEM a M.. Mikulovi za analýzy GDOS. Táto práca vznikla za podpory projektov MNT-ERA.NET HANCOC, VEGA 2/0108/11, APVV-00520-10, Vega 1/0279/11.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, 2nd ed., edited by R. F. Bunshah (Noyes, Park Ridge, NJ, 1994), p. 591, (1994).
- [2] Advanced Surface Coatings: A Handbook of Surface Engineering, edited by D. S. Rickerby and A. Matthews (Chapman and Hall, New York, 1991), pp. 217 and 244, (1991)
- [3] Bhushan B., Gupta B.K., Handbook of Tribology: Materials, Coatings, and Surface Treatments (McGraw–Hill, New York, 1991), pp. 8.1, 8.3 and 14.4.
- [4] Garner M.L., Chandra D., J. Phase Equilibria 16, 24, (1995).
- [5] Chellappa R., Chandra D., The Journal of Chemical Thermodynamics 37, 4, (2005), 377



ELEKTRICKÁ VODIVOSŤ TAVENÍN NA BÁZE Na₃AlF₆–SiO₂

Michal Korenko, Jozef Priščák

Ústav anorganickej chémie, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9,845 36 Bratislava

Vážnou prekážkou akejkoľvek priemyselnej aplikácie súvisiacou s taveninovou chémiou býva nedostatok a neúplnosť informácii o fyzikálno-chemických, termodynamických a elektrochemických vlastnostiach uvažovaných systémov. Predložená práca sa preto zaoberá štúdiom elektrickej vodivosti základného elektrolytu pre elektrolytické vylučovanie kremíka na báze roztaveného systému kryolit (Na₃AlF₆) – silika (SiO₂). Štúdium fyzikálno–chemických parametrov tavenín, ktoré obsahujú oxid kremičitý, keďže ide o jednu z naj rozšírenejších zlúčenín zemskej kôry, je ale zaujímavý aj z pohľadu celého spektra aplikácií, ktoré súvisia s geológiou a geochémiou.

Keywords: roztavené soli, elektrická vodivosť, solar grade kremík (SOG–Si), kryolit (Na₃AlF₄), silika (SiO₂)

Výskum a vývoj čistých zdrojov energie ako alternatívy k fosílnym palivám sa stáva veľkou vedeckou a technologickou výzvou v dnešnom svete. Fosílne palivá sú kvôli svojej zatiaľ bezkonkurenčnej cene naďalej hlavným zdrojom výroby elektrickej energie. No ich nespochybniteľnými nevýhodami sú predovšetkým emisie oxidu uhličitého (CO₂) a ostatných skleníkových plynov do atmosféry, ktoré spôsobujú globálne otepľovanie a skutočnosť, že ich extenzívna ťažba je dlhodobo neudržateľná, keďže skôr či neskôr dôjde k ich vyčerpaniu. S ohľadom na všetky tieto nevýhody sa do úvahy natíska otázka, ktoré zdroje budú primárne pre výrobu elektrickej energie v budúcnosti. Pričom tzv. obnoviteľné zdroje energie, a z nich predovšetkým solárna, má tú výhodu, že sľubuje trvalo udržateľnú spotrebu energie, bez produkcie emisií skleníkových plynov.

Slnečná energia je najrozšírenejšou dostupnou formou energie z obnoviteľných zdrojov a to v celej slnečnej sústave. Zatiaľ nie je jasné, aká časť našej energetickej spotreby budúcnosti bude založená na tejto energetickej báze, no je zjavné, že jej teoretický potenciál presahuje akýkoľvek reálny celosvetový dopyt po energii. Hlavnou prekážkou pre dominantne využívanie slnečnej energie je aktuálna cena fotovoltaických článkov. Kremík sa ako hlavný fotovoltaický materiál podieľa svojou celosvetovou cenou až 25–50% na celkových nákladoch za solárne panely (**Istratov** *et al.* (2006), **Mints** (2011)), pričom pre fotovoltaické aplikácie nie je nutné používať drahý kremík polovodičovej čistoty (99,99999 %). Je preto viac ako žiaduce vyvinúť alternatívne metódy pre výrobu kremíka s dostatočnou čistotou pre fotovoltaické aplikácie (tzv. solar grade silikon – SOG–Si) a s optimálnou cenou.

Aj keď svetové ceny fotovoltaických článkov a modulov dlhodobo klesajú, cena solárne produkovanej elektrickej energie je stále výrazne drahšia v porovnaní s konvenčnými



spôsobmi výroby elektriny hlavne z fosílnych palív. Pozoruhodné zníženie cien solárnych článkov a modulov (od 4,66 USD do 2,01 USD za tzv. Watt–peak) bol zaznamenaný v rokoch 2004 až 2010 (**Mints** (2011)). Toto zaujímavé zníženie cien je spôsobené viacerými dôvodmi, jednak je to samotné zvýšenie účinnosti solárnych modulov (od 10% v roku 1956 na 19,5% v roku 2010 s cieľom dosiahnuť 23% v roku 2020), ďalej použitie účinnejších tenkých vrstiev (180 -200 µm dnes s cieľom menej ako 100µm v roku 2020) a využívanie materiálov ktoré dokážu nahradiť vzácne striebro, indium, telúr, olovo a kadmium. Stále vysoké ceny solárnych článkov a modulov súvisia s vysokými nákladmi na výrobu polovodičového kremíka (99,99999 %), ktorý sa doteraz používa ako jediný zdroj kremíka aj pre fotovoltaické aplikácie.

Prehľad súčasných procesov v rámci výskumu a vývoja výroby kremíka čistoty dostatočnej pre fotovotaické aplikácie (tzv. solar grade kremík, SOG–Si) uvádza práca **Braga** *et al.* (2008). Tieto procesy sú založené na (a) modifikácií Siemens CVD procesu, (b) použití veľmi čistých surovín SiO2 a uhlíka s cieľom produkovať kremík s nízkym obsahom nečistôt a (c) využití rôznych hutníckych techník čistenia bežného kremíka metalurgickej čistoty (matallurgical grade silicon). Niekoľko štúdií zaoberajúcich sa elektrolytickou výrobou kremíka bolo publikovaných v osemdesiatych rokoch. Podrobný prehľad uvedenej problematiky poskytujú práce **Elwell & Feigelson** (1982) a **Elwell & Rao** (1988), pričom poukazujú na veľký potenciál tejto elektrolytickej technológie pre výrobu SOG-Si pri optimálnych nákladoch. **Elwell & Rao** (1988) odhaduje, že spotreba energie pre elektrolytickú výrobu kremíka je približne na úrovni 17 kWh/kg, čo je výrazne nižšia úroveň ako v súčasnej dobe dominantné CVD techniky so spotrebu energie 120-160 kWh/kg [**7**].

Od polovice 19. storočia prebehlo viacero pokusov a štúdií zaoberajúcich sa elektrolytickým vylučovaním kremíka **Monier & Barakat** (1957). Napriek tomu tento spôsob výroby nebol doteraz úspešne realizovaný na komerčnej báze. Zásadným problémom sa javí vysoký bod topenia kremíka (1412 °C), ktorý neumožňuje elektrodepozíciu tekutého kremíka pri teplotách typických pre elektrolýzu fluoridových elektrolytov (cca 1000 °C). Vylučovanie kremíka v tuhom stave je pomalý proces, pričom sa účinnosť takto koncipovanej elektrolýzy výrazne znižuje eróziou depozitu a jeho spätným rozpúšťaním do elektrolytu. Práce, ktoré podrobne študovali potenciál jednotlivých taveninových systémov uvádzajú, že najsľubnejšie elektrolyty pre vylučovanie SOG–Si by mohli byť roztavené systémy na báze kryolitu. A to jednak s ohľadom na čistotu produktu, ako aj s ohľadom na účinnosť elektrolýzy **Monier & Barakat** (1957).

Kľúčovou úlohou z hľadiska komerčnej aplikácie kryolitových elektrolytov pre vylučovanie kremíka je ale nedostatok a neúplnosť informácii o ich fyzikálno-chemických, termodynamických a elektrochemických vlastnostiach. Existuje len niekoľko prác, ktoré sa zaoberajú vodivosťou taveninových systémov na báze kryolit – oxid kremičitý (**Belyaev** (1947), **Grjotheim** *et al.* (1971)). Nedávno elektrickú vodivosť tohto systém (Na₃AlF₆–SiO₂)



študovali pomocou impedančnej spektroskópie autori **Sokhanvaran** *et al.* Uvedené dáta sú síce v zhode s hodnotami, ktoré uvádza **Belyaev** (1947), avšak hodnoty elektrickej vodivosti pre čistý kryolit, ktoré namerali uvedený autori sú príliš nízke (ca 2.42 S.cm⁻¹) čo vytvára pochybnosti o čistote prírodného kryolitu, ktorý sa použil na toto meranie.

Možne chemické reakcie, ktoré by mohli prebiehať medzi kryolitom a oxidom kremičitým v roztavenom stave môžu výrazným spôsobom ovplyvňovať fyzikálno–chemické správanie sa elektrolytov na báze kryolitu. Podľa **Abramova** *et al.* (1953) a **Belyaeva** *et al.* (1957) oxid kremičitý reaguje s Na₃AlF₆ a s AlF₃ za vzniku prchavého SiF₄:

$$4 \operatorname{AlF}_4(dis) + 3 \operatorname{SiO}_2(dis) \leftrightarrow 3 \operatorname{SiF}_4(g) + 2 \operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3(dis)$$
(1)

$$4 \operatorname{Na_3AlF_6}(I) + 3 \operatorname{SiO_2}(dis) \leftrightarrow 3 \operatorname{SiF_4}(g) + 12 \operatorname{NaF}(dis) + 2 \operatorname{Al_2O_3}(dis)$$
(2)

$$2 \operatorname{Na_3AlF_6}(I) + 2 \operatorname{SiO_2}(dis) \leftrightarrow 2 \operatorname{SiF_4}(g) + 4 \operatorname{NaF}(dis) + 2 \operatorname{NaAlO_2}(dis)$$
(3a)

 $2 \operatorname{NaAlO}_2(dis) + 2 \operatorname{SiO}_2(dis) \leftrightarrow \operatorname{Na}_2\operatorname{O}_2 \operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3 \cdot 2\operatorname{SiO}_2(dis) + 12 \operatorname{NaF}(dis)$ (3b)

Zmena voľnej Gibbsovej energie súvisiaca s uvedenými reakciami (pri 1300 K) je ale podľa **Grjotheima** *et al.* (1971) veľmi malá. V súvislosti s termodynamickou pravdepodobnosťou reakčných mechanizmov (1) a (2) rovnako aj **Monier** & **Barakat** (1958), ako aj **Weill** & **Fyfe** (1964) predpokladajú, že nedochádza k zmenám zloženia roztaveného systému Na₃AlF₆–SiO₂ vplyvom uvedených reakcií (1) a (2), resp. zmeny sú zanedbateľné.

Na druhú stranu, mechanizmus navrhnutý **Monierom** & **Barakatom** (1957) počíta s disociáciou SiO₂ na ióny Si⁴⁺ a O²⁻ ktoré budú v kryolitovej tavenine vysoko pravdepodobne tvoriť komplexné koordinačné zlúčeniny, ktorých tvorba môže výrazným spôsobom redukovať aktivitu kremíka v tavenine (**Grjotheim** *et al.* 1971). Navyše neskôr **Fellner** & **Matiašovsky** (1973) skutočne vo svojej štúdii, ktorá sa zaoberá sústavou Na₃AlF₆–SiO₂– Al₂O₃–AlF₃ uvádzajú potvrdenie tvorby prchavého SiF₄.

Keďže publikované dáta elektrickej vodivosti základného kryolitového elektrolytu pre vylučovanie SOG–Si sú obmedzené, niektoré aj v rozpore a navyše nepokrývajú celú koncentračnú oblasť potenciálne priemyselne zaujímavú, cieľom tejto práce je zmeranie elektrickej vodivosti uvedeného systému pomocou konduktometrickej cely na báze pyrolytického nitridu bóru (pBN) a impedančnej spektroskópie. Pyrolitický nitrid bóru požadovanej čistoty, ktorý v minulosti nebol komerčne dostupný, sa v posledných dvoch dekádach osvedčil ako výborný izolačný materiál pre vysokoteplotné elektrochemické merania v taveninovej chémii (**Oishi** *et al.* (2011), **Kim & Sadoway** (1992), **Híveš** *et al.* (1996), **Wang** *et al.* **(1992), Fellner** *et al.* (1993)).

V predloženej práci sme použili konduktometrickú celu pozostávajúcu z kapiláry z pBN (Boralloy, Momentive[™], USA) s vnútorným priemerom 4 mm, dĺžky 100 mm. Elektródu tvoril



drôt zo zliatiny platiny a ródia (1mm vonkajší priemer), ktorý bol fixovaný v pBN kapiláre (Obr. 1). Kontajner na meranú taveninovú zmes tvorí téglik z rovnakej zliatiny ako meracia elektróda, pričom uvedený téglik pracuje aj ako proti–elektróda. Vzorka pozostávala z 35 g naváženej soľnej zmesi umiestnenej v tégliku a ten bol umiestnený následne v laboratórnej vertikálnej odporovej peci s uzavretou ochrannou atmosférou argónu s jemným pretlakom oproti atmosférickému tlaku. Na meranie teploty sa použil termočlánok na báze Pt–Pt10Rh (Obr. 1). Na samotné meranie impedancie sme použili viac–komponentný šasi modul (impedance/gain-phase analyzer) od výrobcu National Instruments[™] pričom zber dát a ich spracovanie prebiehalo *on–line* v softwarovom prostredí Labview[™]. Meraná amplitúda bola 10 mV, frekvenčný rámec 3 kHz–100 kHz. Reálna zložka impedancie cely v závislosti od obrátenej hodnoty frekvencie a po aproximácii na nulovú os dáva hodnotu odporu cely pri



Obr. 1. Konduktometrická cela: 1 – elektróda zo zliatiny na báze Pt–Pt10Rh, 2 – radiačné krúžky z aluminy, 3 – odporová pec, 4 – hot-press BN telo, 5 – termočlánok, 6 – kontaktný drôt, 7 – pBN kapilára, 8 – tavenina, 9 – téglik zo zliatiny na báze Pt–Pt10Rh.

nekonečnej frekvencii (**Hills & Djordjevic**, 1968; **Robbins**, 1969; **Tomkins** *et al.* 1970). Pričom sme zistili, že pre všetky nami vykonané merania vo všetkých koncentračných a teplotných intervaloch je hodnota frekvencie na úrovni 100 kHz dostatočná pre udržanie frekvenčnej nezávislosti meranej impedancie. Na základe tohto zistenia, boli potom nami študované systémy merané kontinuálne pri pomalých zmenách teploty taveniny (5 K za minútu).



Konduktometrická cela bola štandardizovaná na roztavený NaCl a KCl (820 °C–1000 °C). Pričom ako známe hodnoty vodivosti uvedených čistých solí boli uvažované hodnoty publikované v práci **Janz et al.** (1979). Konštanta cely (16,1792 cm⁻¹ pri 1000 °C) len veľmi jemne variovala s teplotou. Zmena bola na úrovni 2 % za 200 °C. Toto variovanie súvisí s rozdielnou teplotnou rozťažnosťou jednotlivých komponentov konduktometrickej cely. Hodnota konštanty cely vypočítaná na základe známych hodnôt vodivosti čistej soli NaCl bola následne reštandardizovaná na známe hodnoty vodivosti KCl. Chyba merania elektrickej vodivosti sa na základe uvedeného postupu stanovila na úrovni ± 2.5 %. Konštanta cely zostala nezmenená po prebehnutí merania všetkých sústav, čo naznačuje, že nedochádzalo počas experimentov k penetrácii elektrolytu do základných komponentov konduktometrickej cely.

Na prípravu vzoriek sa použili nasledujúce chemikálie; syntetický kryolit (zmes NaF a AlF₃ eutektického zloženia), pričom AlF₃ bol resublimovaný pri nízkom tlaku (cca 100 Pa) a teplote 1000 °C, NaF analytickej čistoty (FlukaTM) a SiO₂ spektrálnej čistoty (Johnson Mathey ChemicalsTM, U.K.). Na štandardizáciu sa použili chemikálie (NaCl, KCl – Johnson Mathey ChemicalsTM, U.K.) spektrálnej čistoty ("specpure"). Všetky reagenty (okrem AlF₃) boli pred použitím niekoľko dní sušené v ochrannej atmosfére pri 400 °C.

Ako vidno na Obr. 2, namerané hodnoty vodivosti pre všetky systémy lineárne variujú s teplotou. Sklon závislosti je až na jednu sústavu (46,67 mole % Na₃AlF₆ + 50 mole % AlF₃ + 3,33 mole % SiO₂) vo všetkých prípadoch rovnaký. Možno na základe uvedených výsledkov konštatovať, že vo všeobecnosti má prídavok SiO2 negatívny efekt na elektrickú vodivosť kryolitových elektrolytov. Výnimku z uvedeného tvrdenia tvoria sústavy s minimálnym obsahom SiO₂ (5 a 10 mol %). Na Obr. 2 je taktiež znázornený vplyv prídavku AlF₃ na elektrickú vodivosť systému Na₃AlF₆–SiO₂. Kryolitové systémy s prídavkom AlF₃ sú v súčasnosti považované za hlavné zložky nových, tzv. kyslých elektrolytov pre Hallov-Héroultov proces priemyselnej elektrolytickej výroby primárneho hliníka (Thonstad et al., (2001), Šimko (2012), Šimko et al. (2011), Hiveš et al. (1996), Fellner et al. (1993)). Hlavným dôvod pre testovanie týchto systémov spočíval v otázke, či malý prídavok SiO₂ (do 10 mol %) do systému s kyslým elektrolytom (46,67 mole % Na₃AlF₆ + 50 mole % AlF₃ + 3,33 mole % SiO₂) bude mať rovnaký vplyv na elektrickú vodivosť tak ako sme to zaznamenali u neutrálnych elektrolytov (systém Na₃AlF₆–SiO₂). Ako je evidentné z Obr. 2 prídavok SiO₂ nemá ten účinok, práve naopak prídavok SiO2 do systému kyslých elektrolytov (systémy s prídavkom AIF₃) znižuje hodnotu ich elektrickej vodivosti.





Obr. 2. Elektrická vodivosť systémov na báze Na₃AlF₆–AlF₃–SiO₂ vs. teplota.

Zloženie v mol %: Táto práca – (1, -) čistý kryolit; (2, *) 95 mol% Na₃AlF₆ + 5 mol% SiO₂; $(3, \Delta)$ 90 mol% Na₃AlF₆ + 10 mol% SiO₂; (4, +) 75 mol% Na₃AlF₆ + 25 mol% SiO₂; (5, 0) 65 mol% Na₃AlF₆ + 35 mol% SiO₂; $(6, \Box)$ 60 mol% Na₃AlF₆ + 40 mol% SiO₂; $(7, \blacksquare)$ 48.29 mol% Na₃AlF₆ + 51,71 mol% AlF₃; $(8, \blacktriangle)$ 46,67 mol% Na₃AlF₆ + 50 mol% AlF₃ + 3,33 mol% SiO₂; prerušované čiary – formálne krivky.

(□ Hiveš *et al.*(1996)) 48,29 mol% Na₃AlF₆ + 51,71 mol% AlF₃.

Transportné vlastnosti systémov sa zvyčajne znázorňujú vo forme izoteriem. Elektrická vodivosť vyšetrovaných systémov ako funkcia koncentrácie SiO₂ v systéme je znázornená na **Obr. 3** (binár na báze Na₃AlF₆–SiO₂). Ako je z uvedeného obrázku evidentné, znázornenú závislosť môžeme rozdeliť do dvoch častí. Prvú časť tvorí región v koncentračnom intervale SiO₂ do 10 mol %, druhú časť región v koncentračnom intervale od 10 mol % do 40 mol %. Kým v druhej časti uvedenej závislosti elektrická vodivosť výrazným spôsobom klesá so stúpajúcou koncentráciou SiO₂ (v zhode s prácami **Belyaeva** (1947); **Grjotheima** *et al.* (1971) a **Sokhanvarana** *et al.* (2012)), naopak v prvej časti (do 10 mol %) sme zaznamenali opačný trend; malý prídavok SiO₂ prekvapujúco jemne zvyšuje elektrickú vodivosť roztaveného kryolitu. Na tomto mieste treba poznamenať, že tento trend závislosti elektrickej vodivosti v nízkom koncentračnom intervale SiO₂ je v rozpore s predchádzajúcou literatúrou (**Belyaev** (1947); **Grjotheim** *et al.* (1971) a **Sokhanvaran** *et al.* (2012)).

Vo všeobecnosti možno konštatovať, že sa nami namerané hodnoty elektrickej vodivosti líšia od predchádzajúcich prac nasledujúcou mierou; v prípade práce **Grjotheim** *et*



al. (1971) ide o rozdiel na úrovni do 6 %, v prípade práce **Belyaev** (1947) do 20 %, v prípade práce **Hiveš** *et al.* (1996) približne na úrovni 5 % a v prípade práce **Sokhanvaran** *et al.* (2012) je to do úrovne približne 20 %.



Obr. 3. Izotermy vodivosti systému Na₃AlF₆–SiO₂.
Táto práca: (□) 1000 °C; (△) 1070 °C; (o) 1100 °C; (*) 1120 °C.
(♦) Grjotheim *et al.* (1971), 1000 °C; (▲) Belyaev (1947), 1000 °C, (●) Sokhanvaran *et al.* (2012), 1000 °C

Najviac sa nami namerané dáta líšia v prípade prác **Belyaev** (1947) a **Sokhanvaran** *et al.* (2012). Tento rozdiel možno vo všeobecnosti vysvetliť v rozdielnostiach v experimentálnych postupoch a snáď aj v nedostatočnej čistote chemikálií a materiálov použitých v uvedených prácach. Netreba zdôrazňovať, že hlavne v prípade starších prác **(Belyaev** (1947) a **Grjotheim** *et al.* (1971)) v tej dobe neboli dostupné niektoré techniky, či pokročilé materiály (pyrolitický nitrid bóru).

V prípade práce **Sokhanvaran** *et al.* (2012) treba ale upozorniť, že uvedení autori uvádzajú (pri 1000 °C) neprimerane nízku hodnotu elektrickej vodivosti čistého kryolitu (cca 2,42 S.cm⁻¹). V taveninovej chémii kryolitových elektrolytov sa pritom už dlhší čas považuje za najpresnejšiu hodnota na úrovni 2,80 \pm 0,02 S.cm⁻¹ (**Grjotheim** *et al.* 1982, strana 153; **Fellner** *et al.* (1993); **Híveš** *et al.* (1996); **Thonstad** *et al.* (2001), str. 118). Rovnako aj hodnota teploty topenia čistého kryolitu uvádzaná v práci **Sokhanvaran** *et al.* (2012) je veľmi nízka (998,3 \pm 2 °C) v porovnaní s v literatúre najviac citovanou hodnotou 1011,6 °**C** (**Solheim** *&* **Sterten** (1997); **Thonstad** *et al.* (2001), str. 10). Všetky tieto fakty naznačujú možné problémy s čistotou použitého prírodného kryolitu v uvedenej práci autorov **Sokhanvaran** *et al.* (2012).

Najviac zaujímavým bodom predloženej práce, je zistenie o jemnom pozitívnom vplyve malých prídavkov SiO₂ (do 10 mol %) do kryolitu na hodnoty elektrickej vodivosti systému. Tento na prvý pohľad prekvapujúci trend sa dá vysvetliť reakciou medzi roztaveným



kryolitom a oxidom kremičitým (podľa reakčných schém 2, 3a, 3b) za vzniku NaF (**Abramov** *et al.* (1953), **Belyaev** *et al.* (1957), **Fellner & Matiašovsky** (1973)). To znamená, že malé prídavky SiO₂ do kryolitu zvyšujú koncentráciu NaF v tavenine a tým posúvajú kryolitový pomer (molový pomer NaF/AlF₃) k vyšším hodnotám. Pričom je známe, že práve kryolitový pomer (CR) výrazným spôsobom ovplyvňuje elektrickú vodivosť roztavených kryolitových elektrolytov (pre CR = 1 \approx 1.2 S.cm⁻¹; pre CR = 3 \approx 2.8 S.cm⁻¹ a pre CR = 9 \approx 4.2 S.cm⁻¹ – **Grjotheim** *et al.* (1971), str. 154). Týmto spôsobom môže malý prídavok SiO₂ do kryolitu viesť k malému zvýšeniu jeho elektrickej vodivosti. Ďalšie zvyšovanie koncentrácie SiO₂ v systéme má ale opačný efekt na vodivosť, keďže vyššia koncentrácia SiO₂ v tavenine je zodpovedná za klasterizáciu a tvorbu sklotvorných sietí na báze [SiO₄], ktoré sú zodpovedné za výrazný pokles transportných vlastností (elektrická vodivosť, viskozita) vo vnútri taveniny.

Toto tvrdenie nepriamo podporujú aj namerané hodnoty elektrickej vodivosti kyslého kryolitového elektrolytu (systém na báze Na₃AlF₆–SiO₂–AlF₃, pozri **Obr. 2**). Ako vidno z uvedeného obrázku malý prídavok SiO₂ do kyslého elektrolytu má negatívny efekt na elektrickú vodivosť (opačne ako v prípade tzv. neutrálneho elektrolytu (bez prídavku AlF₃)). Oxid kremičitý totižto reaguje s nadbytkom AlF₃ pričom produktom reakcie nie je NaF (reakčná schéma 1), ktorý je hlavne zodpovedný za ovplyvňovanie vodivosti v kryolitových elektrolytoch. To znamená, že prebytok AlF₃ v uvedených systémoch funguje ako akýsi pufer možného vzniku NaF (podľa reakčných schém 2, 3a alebo 3b), ktorý tak udržuje v kyslých elektrolytoch kryolitový pomer na konštantnej úrovni.

Aj z uvedeného je evidentné, že študovaná sústava predstavuje komplikovaný systém, ktorý bude nevyhnutné študovať vo väčšom detaile a z rôznych strán. Autori tejto práce plánujú v blízkej budúcnosti uverejniť aj dáta ďalších dôležitých fyzikálno–chemických vlastností tejto sústavy, ako sú hustota, viskozita a povrchové napätie v koncentračnom intervale zaujímavom z hľadiska využitia tohto elektrolytu pre elektrolytickú depozíciu SOG– Si. Rovnako sa v blízkej budúcnosti uvažuje aj o meraní *in–situ* vysoko–teplotných spektrálnych techník (hlavne HT NMR a HT XRD), ktoré by nám mohli podať lepší obraz o reálne štruktúre v roztavenom stave a tak lepšie pochopiť vzťah medzi štruktúrou a fyzikálno–chemickým správaním sa tejto zaujímavej sústavy.

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: "Aplikovaný výskum technológie plazmotermických procesov", kód ITMS 26240220070, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.



CITÁCIE

Abramov, G. A.; Vetyukov, M. M., Gupalo, I. P. & Kostyukov, A. A. (1953). *Teoreticheskie* osnovy elektrometallurgii alyuminia. (pp. 502-503). Moscow, USSR: Pub. Haus Metallurgizdat, (Russ).

Apisarov, A. P., Redkin, A. A., Zaikov, Y. P., Chemezov, O. V. & Isakov. A. V. (2011). Electrical conductivity of molten fluoride-chloride electrolytes containing K₂SiF₆ and SiO₂. *Journal of Chemical Engineering Data*, *56*, 4733–4735. DOI: 10.1021/je200717n.

Batashev, K. P. & Zhurin, A. I. (1933). *Metallurg*, *No.* 2, 66–77, (Russ.). According to Grjotheim *et al.* (1982).

Belyaev, A. I. (1947). *Fiziko-khimicheskie protsessy pri elektrolize alyuminiya*. Moscow , USSR: Metallurgizdat. (Russ.).

Belyaev, A. I., Zhemchuzhina, Ye. A. & Firsanova, L. A. (1957). *Fyzicheskaya khimia rasplavlennykh solei*. Moscow, USSR: Pub. Haus Metallurgizdat. (Russ.). According to Grjotheim *et al.* (1971).

Braga, A.F.B., Moreira, S.P., Zampieri, P.R., Bacchin, J.M.G., Mei, P.R. (2008). *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *92*, p. 418.

Elwell, D., & Feigelson, R.S. (1982). Electrodeposition of solar silicon. *Solar Energy Materials*, *6*, 123-145. DOI:10.1016/0165-1633(82)90014-4.

Elwell, D. & Rao, G.M. (1988). Electrolytic production of silicon. *Journal of Applied Electrochemistry*, *18*, 15-22. DOI: 10.1007/BF01016199.

Fellner, P. & Matiašovský, K. (1973). Chemical reactions in molten $Na_3AIF_6 - SiO_2 - AI_2O_3 - AIF_3$. *Chemické Zvesti, 27,* 737–741.

Fellner, P., Kobbeltvedt, O., Sterten, Å. & Thonstad, J. (1993). Electrical conductivity of molten cryolite-based binary mixtures obtained with a tube-type cell made of pyrolytic boron nitride. *Electrochimica Acta*, *38*, 589–592. DOI: 10.1016/j.bbr.2011.03.031.

Grjotheim, K., Krohn, C., Malinovský, M. Matiašovský, K. & Thonstad J. (1982). *Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall – Héroult Process*. (Chap. 5.3). Düsseldorf, Germany: Aluminium – Verlag.

Grjotheim, K., Matiašovský, K., Fellner, P. & Silný, A. (1971). Electrolytic deposition of silicon and of silicon alloys Part I: Physicochemical properties of the Na₃AlF₆-Al₂O₃-SiO₂ mixtures. *Canadian Metallurgical Quarterly*, *10(2)*, 79–82. DOI: 10.1179/ 000844371795103224.



Hills, G. J. & Djordjevic, S. (1968). Electrode polarization in conductance measurements, with special reference to molten salt systems. *Electrochimica Acta*, *13*, 1721–1726. DOI: 10.1016/j.bbr.2011.03.031.

Híveš, J., Thonstad, J., Sterten, A. & Fellner, P. (1996). Electrical conductivity of molten cryolite-based mixtures obtained with a tube-type cell made of pyrolytic boron nitride. *Metallurgical and Materials Transaction B*, *27*, 255–261. DOI: 10.1007/BF02915051.

Istratov, A., Buonassisi, T., Pickett, M.D., Heuer, M., Weber, E.R. (2006). *Materials Science Engineering B*, 134, 282

Janz, J. G., Allen, B. C., Bansal, N. P., Murphy, R. M. & Tomkins, R. P. T. (1979). *Physical properties. Data compilations relevant to energy storage. II. Molten Salts: Data on single and multi-component salt systems*. NSRDS-NBS 61, Part II, Washington, USA: U.S. Government Printing Office.

Kim, K. & Sadoway, D. (1992). Electrical conductivity measurements of molten alkaline-earth fluorides. *Journal of The Electrochemical Society*, *139*, 1028–1033. DOI:10.1149/1.2069335.

Mints, P. (2011). PV Sector Market Forecast.

Monier, R. & Barakat, D. (1957). Contribution a l'étude du comportement de la silice danes les bains de cryolithe fondue. *Helvetica Chimica Acta, 47,* 2041–2045. DOI: 10.1002/hlca.19570400706. According to Grjotheim *et al.* (1971).

Oishi, T., Watanabe, M., Koyama, K., Tanaka, M. & Saegusa, K. (2011). Process for solar grade silicon production by molten salt electrolysis using aluminum-silicon liquid alloy. *Journal of The Electrochemical Society*, *158(9)*, E93–E99. DOI:10.1149/1.3605720.

Robbins, G. D. Measurement of electrical conductivity in molten fluorides. A Survey. (1969). *Journal of The Electrochemical Society*, *116*, 6, 813–817. DOI:10.1149/1.2412059.

Sokhanvaran, S., Thomas, S., Barati, M. (2012). Charge transport properties of cryolite-silica melts. *Electrochimica Acta*, *66*, 239–244. DOI:10.1016/j.electacta.2012.01.077.

Solheim, A. & Sterten, Å. (1997). Proceedings of Ninth International Symposium on Light Metals Production. Edited by J. Thonstad, NTNU, Trondheim, Norway, 1997, 225. Cited according to Thonstad *et al.* (2001), page 10.

Šimko, F. (2012). Thermal analysis of (NaF/AIF_3) -FeF₃ and NaF/AIF₃)-FeO systems. *Chemical Papers*, *66*, 235-238. DOI: 10.2478/s11696-011-0114-2.

Šimko F., Macková, I., Netriová, Z. (2011). Density of the systems (NaF/AlF₃)-AlPO₄ and (NaF/AlF₃)-NaVO₃₋ Chemical Papers, 65(1), 85-89. DOI:10.2487/s11696-010-0074-y.



Thonstad, J., Fellner, P., Haarberg, G. M., Híveš, J., Kvande, H. & Sterten, Å. (2001). *Aluminium Electrolysis, 3rd edition*, (Chap. 1, 9 and 10.). Düsseldorf, Germany: Aluminium – Verlag.

Tomkins, R. P. T., Janz, G. J. & Andalaft, E. (1970). The Polarization in conductance measurements. *Journal of The Electrochemical Society*, *117*, 906–907. doi: 10.1149/1.2407670.

Wang. X., Peterson, R. D. & Tabereaux, A. T. (1992). Electrical conductivity of cryolitic melts. *Light Metals*. In Proceedings of the 121st TMS Annual Meeting, Mar 1-5, 1992. (pp. 481-488). San Diego, California: Minerals, Metals & Materials Society.

Weill, D. F. & Fyfe, W. S. (1964). The 1010° and 800°C isothermal sections in the system $Na_3AIF_6-AI_2O_3-SiO_2$. Journal of The Electrochemical Society, 111(5), 582–585. doi:10.1149/1.2426187.

Yasuda, K., Nohira, T., Hagiwara, R., Ogata, Y. (2007). Direct electrolytic reduction of solid SiO₂ in molten CaCl₂ for the production of solar grade silicon. *Electrochimca Acta*, *53*, 106–110. DOI:10.1016/j.electacta.2007.01.024.



DTA-TG ŠTÚDIA K₂ZrF₆

Zuzana Vasková, Eva Špyrková, Blanka Kubíková

Ústav anorganickej chémie, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 84536 Bratislava zuzana.vaskova@savba.sk

ABSTRAKT

Fázové premeny K_2ZrF_6 boli študované prostredníctvom diferenčnej termickej analýzy. V oblasti tuhej fázy (do ≈500°C) dochádza k štyrom endotermickým dejom (231, 281, 315, 441°C). Prášková difrakčná analýza vzoriek po DTA-TG meraniach preukázala prítomnosť K₂ZrF₆ spolu s K₃ZrF₇. Zahrievanie za koniec prvého endotermického efektu (265°C) viedlo k vzniku zmesi fáz, z ktorej minimálne jednu nebolo možné identifikovať. V zázname DTA-TG merania zameraného za koniec tretieho endotermického efektu (330°C) boli zaznamenané okrem troch endotermických efektov (231, 281, 315°C) aj jeden exotermický efekt (123°C) pri prvom chladení, ktorý sa opakoval aj pri druhom chladení (111°C). Pri druhom ohreve sa pozoroval jeden exotermický efekt (194°C) nasledovaný endotermickým efektom (279°C). DTA-TG meranie vzorky s týmto teplotným priebehom malo za následok opätovný vznik pôvodnej zlúčeniny. Vplyv vzdušného kyslíka alebo vody na priebeh študovaných dejov bol opakovými meraniami pod atmosférou argónu a vzduchu vylúčený. Zistil sa vplyv charakteru vzorky (celé alebo rozotreté kryštály) na DTA-TG meranie, keď v prípade celých kryštálov sa prvý endotermický efekt posúva o približne 20°C k nižším hodnotám. Bližšie objasnenie polymorfizmu K₂ZrF₆ sa očakáva zo štúdia plánovanej vysokoteplotnej röntgenovej difrakčnej analýzy.

ÚVOD

Sústava KF-ZrF₄ a jej zložky sú predmetom výskumu kvôli svojmu potenciálnemu priemyselnému využitiu, hlavne v oblasti nukleárneho priemyslu [1-2], alebo ako komponenty fluoridozirkoničitých skiel, ktoré sú dôležité materiály v rozvoji optických vlákien [3-5], a pod. Sústava bola doposiaľ charakterizovaná metódou termickej analýzy [6], vysokoteplotnou kalorimetriou [7] a Ramonovou spektroskopiou [8].

Chemicky aj ekonomicky najzaujímavejšou zložkou sústavy je K₂ZrF₆. Kryštálová štruktúra tejto látky bola riešená autormi Bode a kol. [9-10], podľa ktorých K₂ZrF₆ kryštalizuje v ortorombickej sústave s priestorovou grupou Cmcm. Detailnejšia analýza štruktúry autormi Hoppe a kol. [11] odhalila monoklinickú symetriu s priestorovou grupou C2/c, ktorá bola potvrdená aj najnovšou šruktúrnou analýzou v práci autorov Gerasimenko a kol. [12]. Zahrievaním K₂ZrF₆ dochádza podľa fázového diagramu publikovaným autormi Novoselova a kol. [6] k rôznym zmenám. Od laboratórnej teploty do 585°C určili štyri fázy α , β , γ a δ , s teplotou fázovej premeny 240, 298 a 445°C a teplotou topenia 585°C. Premena pri 445°C je reverzibilná, kým pri 298°C je ireverzibilná a látka pri chladení vynecháva fázu β a pri 130°C



sa mení priamo na fázu α. Na základe chemickej a štruktúrnej podobnosti Zr a Hf zlúčenín očakávali Saalfeld a kol. [13] analogickú polymorfiu aj pre K₂HfF₆. Podrobnou röntgenovou difrakčnou analýzou od 20 do 510°C charakterizovali šesť rôznych fáz (monoklinická 20°C, ortorombická ≈190°C, tetragonálna ≈210°C, kubická ≈240°C, trigonálna ≈400°C, hexagonálna ≈200°C). Porovnanie príslušných modifikácií K₂HfF₆ s fázami opísanými Novoselovou a kol. [6] nebolo však kvôli surovému čiarovému diagramu možné. Na preskúmanie fázového správania sa oboch izomorfných látok využili autori prác [14-15] techniku TDPAC (Time-Differential Perturbed Angular Correlation), ktorá slúži na štúdium termickej závislosti hyperjemnej kvadrupólovej interakcie v látkach. V prípade K₂HfF₆ potvrdili na rozdiel od [13] existenciu len štyroch fáz (monoklinická, ortorombická, kubická, trigonálna) a v prípade K₂ZrF₆ určili od laboratórnej teploty do 511°C taktiež štyri fázy s narastajúcou symetriou. V teplotnom rozmedzí 270-335°C sledovali obnovenie kryštálovej mriežky. Výsledky nad teplotou 437°C prisúdili autori tepelnému rozkladu látky. Na základe charakterizácie sústavy KF-ZrF₄ prostredníctvom Ramanovej spektroskopie navrhli autori Dracopoulos a kol. [8] nasledujúcu schému možných fázových prechodov prebiehajúcich v tuhom K₂ZrF₆. Monoklinická forma látky zostáva nemenná od teploty tekutého dusíka až do ≈200°C. Medzi teplotami 220–250°C dochádza k rozpadu K₂ZrF₆ s osem-koordinovaným centrálnym atómom zirkónia(IV) a k vzniku zlúčenín obsahujúcich sedem-koordinovaný atóm zirkónia(IV) (K₃ZrF₇ a K₃Zr₂F₁₁). Pri vyšších teplotách (350–450°C) sa tieto dve látky opäť spájajú za vzniku novej hexagonálnej štruktúry K₂ZrF₆ so šesť-koordinovaným atómom zirkónia(IV). V rámci výskumu mobility fluoridových iónov v polykryštalickom K₂ZrF₆ pomocou NMR a impedančnej spektroskopie pozorovali autori Kavun a kol. [16] vznik vysokoteplotnej modifikácie (β -K₂ZrF₆) pri teplote \approx 240°C. Táto modifikácia vykazuje vysokú mobilitu iónov, super-iónovú vodivosť a zvýšenú symetriu kryštálovej mriežky (hexagonálna alebo trigonálna) oproti pôvodnej α modifikácii.

Podľa poznatkov z literatúry je zrejmé, že termické vlastnosti a fázové prechody titulnej zlúčeniny boli študované rôznymi skupinami a rôznymi metódami, poskytujúc rôzne až rozporuplné výsledky. Potreba prešetrenia týchto vlastností, aby bolo možné vyvodiť jednoznačné závery, je preto žiadúca. Z týchto dôvodov sme sa začali na našom pracovisku intenzívne venovať štúdiu K₂ZrF₆. V tejto práci uvádzame výsledky z diferenčnej termickej analýzy doplnené práškovou difrakčnou analýzou.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

V práci boli použité tieto chemikálie: K₂ZrF₆ (Alfa Aesar, 99%), ZrO₂ (Chiron, 98,5%), KHF₂ (Lachema, 99%), KF (Sigma-Aldrich, 99%), ZrF₄ (pripravené na Institute of Chemistry KSC RAS, Apatity, Rusko), 38–40% HF (Lachema). KF bol vákuovo sušený pri teplote 130°C počas 24 hod. Ostané chemikálie boli použité bez ďalšieho čistenia.



Príprava K_2ZrF_6 : návažkam oxidu zirkoničitého (0,01 mol; 1,232 g) Κ a hydrogéndifluoridu draselného (0,02 mol; 1,562 g) bol priliaty 10% vodný roztok kyseliny fluorovodíkovej (30 ml). Zmes sa nechala za mierneho ohrevu 80–90°C miešať v platinovej nádobe. Po vyčírení bol roztok prefiltrovaný cez skladaný papierový filter do plastovej kadičky a nechal sa voľne kryštalizovať. Ihličkovité kryštály boli na ďalší deň odsaté a sušené pri laboratórnej teplote. Opísaným postupom možno študovanú látku pripraviť aj s použitím fluoridu zirkoničitého (0,01 mol; 1,672 g) namiesto oxidu zirkoničitého alebo fluoridu draselného (0,02 mol; 1,162 g) namiesto hydrogéndifluoridu draselného. Je však potrebné upozorniť na použitie správnej koncentrácie vodného roztoku kyseliny fluorovodíkovej. Použitie vysoko koncentrovaného roztoku vedie k vzniku solvatovaného produktu K₂ZrF₆·HF [17] a naopak, bez použitia kyseliny vzniká K₃ZrF₇ [18].

Röntgenová difrakčná analýza rozotretých práškových vzoriek bola vykonaná pomocou transmisného difraktometra StoeStadi s použitím Co K α žiarenia a difraktometra Empyrean PANalytical v geometrii Brag-Brentano s použitím Cu K α žiarenia. Záznamy boli merané pri laboratórnej teplote v rozsahu 20 10 – 70° s krokom 0.02° 20. Na identifikáciu fáz bol použitý softvér X'Pert HighScore Plus PANalytical s databázou PDF2 2011.

Teplotné účinky na analyzovanú vzorku a závislosť zmeny hmotnosti od teploty boli merané pomocou prístroja NETZSCH STA 449 F3 Jupiter[®]. Išlo o DTA-TG analýzu. Vzorka sa navážila do Pt-Ir téglika, ktorý sa uložil na DTA-TG stojan a následne uzatvoril do Pt pece. Hmotnosť navážky bola približne 50 mg. Pred každým meraním bola pec trikrát vyvákuovaná. Merania prebiehali pod atmosférou argónu alebo vzduchu s prietokom plynu 50 ml/min. Teplotný priebeh meraní vybraných experimentov je znázornený v Tabuľke 1. Najskôr sa uskutočnilo meranie korekcie. To znamená, že referenčný a vzorkový téglik boli prázdne, ale všetky ostatné podmienky merania boli rovnaké aké pri meraniach so vzorkou. Na spracovanie a vyhodnotenie získaných dát bol použitý softvér NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

Označenie	Teplotný priebeh merania
А	400°C = 5°C/min → 1000°C = 2°C/min → i = 20 min
В	450°C = 2°C/min → i = 30 min → 25°C = 1°C/min
С	265°C = 1°C/min \rightarrow i = 30 min \rightarrow 30°C = 1°C/min \rightarrow i = 2 hod \rightarrow 265°C = 1°C/min \rightarrow i = 30 min \rightarrow 30°C = 1°C/min
D	$330^{\circ}\text{C} = 1^{\circ}\text{C/min} \rightarrow \text{i} = 30 \text{ min} \rightarrow 30^{\circ}\text{C} = 1^{\circ}\text{C/min} \rightarrow \text{i} = 2 \text{ hod } \rightarrow$ $330^{\circ}\text{C} = 1^{\circ}\text{C/min} \rightarrow \text{i} = 30 \text{ min} \rightarrow 30^{\circ}\text{C} = 1^{\circ}\text{C/min}$

Tabuľka 1. Prehľad teplotného priebehu DTA-TG meraní.

i = výdrž na danej teplote



VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na účely štúdia titulnej zlúčeniny bol zakúpený komerčne dostupný K₂ZrF₆. Uskutočnila sa séria DTA-TG meraní s rôznym teplotným priebehom. Na výsledných záznamoch bolo možné pozorovať sedem endotermických efektov (212, 245, 287, 319, 365, 438, 588°C) (Tabuľka 2) v teplotnom intervale 200–600°C (Obrázok 1). Toto zistenie sa líši od literárnych poznatkov.



Obrázok 1. DTA-TG záznam zakúpeného K₂ZrF₆ s teplotným priebehom A.

Čistota zakúpenej chemikálie bola preto overená práškovou difrakčnou analýzou. Fázová analýza preukázala prítomnosť KZrF₅. V záujme vylúčenia vplyvu nečistoty na fázové správanie, bolo potrebné získať K₂ZrF₆ v analytickej čistote. V našom laboratóriu sa uskutočnila cielená syntéza, ktorou sa študovaná látka pripravila a bola používaná v ostatných experimentoch. Difrakčné línie rozotretých kryštálov novo pripraveného K₂ZrF₆ uvádzanej v [12] (Obrázok 2).



Obrázok 2. Práškový difrakčný záznam novo pripraveného K₂ZrF₆ a jeho porovnanie so záznamom z databázy.



V ďalších experimentoch sme sa zamerali na štúdium teplotnej oblasti pod teplotou topenia. Pri ohreve od 20 do 500°C bolo možné sledovať štyri endotermické (231, 281, 315, 441°C) a pri chladení dva exotermické efekty (419, 143°C) (Obrázok 3, Tabuľka 2). Prášková difrakčná analýza vzoriek po DTA-TG meraniach v tomto teplotnom intervale preukázala prítomnosť K₂ZrF₆ spolu s K₃ZrF₇.



Obrázok 3. DTA-TG záznam novo pripraveného K₂ZrF₆ s teplotným priebehom B.

V snahe zistiť k akým premenám dochádza pri jednotlivých endotermických dejoch, boli navrhnuté nasledujúce experimenty. DTA-TG meranie s teplotným priebehom C: ohrev vzorky za koniec prvého a pred začiatok druhého endotermického efektu (265°C), ochladenie vzorky a opätovný ohrev a ochladenie vzorky, kvôli sledovaniu možnosti reverzibility dejov. Na zázname znázornenom na Obrázku 4 bol zachytený prvý endotermický efekt s maximom pri 231°C, ktorý je ireverzibilný.



Obrázok 4. DTA-TG záznam novo pripraveného K₂ZrF₆ s teplotným priebehom C.





Podľa fázovej analýzy vzoriek po meraní (Obrázok 5) vznikla popri K₃ZrF₇ výrazná fáza, ktorú nebolo možné na základe dostupných záznamov databázy jednoznačne identifikovať.



Obrázok 5. Práškový difrakčný záznam vzorky po DTA-TG meraní s teplotným priebehom C s identifikovanými fázami. Neidentifikované difrakčné línie sú označené šípkami.

DTA-TG meranie s teplotným priebehom D bolo zamerané za koniec tretieho endotermického efektu (330°C) (Obrázok 6). Okrem troch endotermických efektov (231, 281, 315°C) sa pri chladení objavil jeden exotermický efekt (123°C), ktorý sa opakoval aj pri druhom chladení (111°C). Pri druhom ohreve sa pozoroval jeden exotermický efekt (194°C) nasledovaný endotermickým efektom (279°C). Práškové difrakčné záznamy vzoriek po DTA-TG meraniach s týmto teplotným priebehom sa neodlišujú od záznamu pôvodnej vzorky pred meraním.



Obrázok 6. DTA-TG záznam novo pripraveného K₂ZrF₆ s teplotným priebehom D.



V rámci vylúčenia vplyvu vzdušného kyslíka alebo vody na priebeh študovaných dejov, všetky DTA-TG merania boli uskutočnené ako pod atmosférou argónu tak aj pod atmosférou vzduchu. Zmeny v charaktere záznamov DTA-TG meraní ani difrakčnej analýzy vzhľadom na typ použitej atmosféry neboli pozorované. Zistil sa však vplyv použitia vzorky na DTA-TG meranie vo forme celých kryštálov alebo vo forme rozotretých kryštálov. V prípade celých kryštálov sa prvý endotermický efekt posúva o približne 20°C k nižším hodnotám.

DTA- TG				Endotei	rmy (-) a	exoterm	y (+)[°C]				Fázové zloženie po DTA- TG
А			212(-)		245(-)	287(-)	319(-)	365(-)	438(-)	588(-)	K₂ZrF ₆ K₃ZrF ₇
В				231(-)		281(-)	315(-)		441(-)		K₂ZrF ₆ K₃ZrF ₇
С				231(-)							K ₂ ZrF ₆ K ₃ ZrF ₇ ?
D	123(+) 111(+)	194(+)		231(-)		281(-) 279(-)					K ₂ ZrF ₆

Tabuľka 2 Prehľad te	nlotných maví	n endotermických	h a evotermický	ich ofoktov
Tabulka Z. Pleillau le	рюшусн шахн	пениосенніскусі	παεχοιεπικ	ch elektov.

Študovaná látka bola v našom laboratóriu podrobená aj vysokoteplotnej röntgenovej práškovej difrakčnej analýze. Predbežné výsledky merania oblasti 20–330°C poukazujú na zložitý proces vzniku a zániku rôznych fáz, ktoré si vyžaduje podrobnejšie štúdium.

ZÁVERY

Výsledky diferenčnej termickej analýzy K₂ZrF₆ možno zhrnúť nasledovne. V oblasti tuhej fázy dochádza k štyrom endotermickým dejom, ako je to dokumentované aj vo väčšine publikovaných prác. Prvý endotermický dej je ireverzibilný a vzniká po ňom zmes fáz, z ktorej minimálne jednu nebolo možné identifikovať. Zahrievanie za nasledujúce dva endotermické efekty malo za následok opätovný vznik pôvodnej zlúčeniny. Vysvetlenie takéhoto správania sa sme zatiaľ nedokázali navrhnúť. Nové poznatky, ktoré by objasnili polymorfizmus K₂ZrF₆, očakávame zo štúdia plánovanej vysokoteplotnej röntgenovej difrakčnej analýzy.

POĎAKOVANIE

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt Kompetenčné centrum pre nové materiály, pokročilé technológie a energetiku ITMS 26240220073, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

[1] D.T. Ingersoll, C.W. Forsberg, L.J. Ott, D.F. Williams, J.P. Renier, D.F. Wilson, S.J. Ball, L. Reid, W.R. Corwin, G.D. Del Cul, P.F. Peterson, H. Zhao, P.S. Picard, E.J. Parma, V. M. in



Status of Preconceptual Design of the Advanced High-Temperature Reactor (AHTR), Oak Ridge, Tennessee, **2004**.

- [2] D.T. Ingersoll, C.W. Forsberg, P.E. MacDonald in *Trade Studies for the Liquid-Salt-Cooled Very High-Temperature Reactor: Fiscal Year 2006 Report*, Oak Ridge, Tennessee, **2007**.
- [3] G. Hatem, Thermochimica Acta 1995, 260, 17-28.
- [4] G. Hatem, M. Gaune-Escard, M. Hoch, Journal of Non-Crystalline Solids 1993, 161, 91-97.
- [5] I.D. Aggarwal, G. Lu, *Fluoride glass fiber optics*, Academic Press Inc., Boston, **1991**.
- [6] A.V. Novoselova, Y.M. Korenev, Y.R. Simanov, Dokl Akad. Nauk SSSR 1961, 139, 892.
- [7] G. Hatem, F. Tabaries, M. Gaune-Escard, *Thermochimica Acta* 1989, 149, 15-26.
- [8] V. Dracopoulos, J. Vagelatos, G.N. Papatheodorou, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2001**, 1117-1122.
- [9] H. Bode, G. Teufer, Acta Crystallogr. 1956, 9, 929-933.
- [10] H. Bode, G. Teufer, Z. Anorg. Allg. Chem. 1956, 283, 18-25.
- [11] R. Hoppe, B. Mehlhorn, Z. Anorg. Allg. Chem. 1976, 425, 200-208.
- [12] A.V. Gerasimenko, I.A. Tkachenko, V.Y. Kavun, N.A. Didenko, V.I. Sergienko, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, *51*, 9-22.
- [13] H. Saalfeld, W. Guse, Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen 1983, 146, 29-40.
- [14] M.C. Caracoche, P.C. Rivas, J.A. Martinez, A.M. Rodriguez, M.T. Dova, A.R. Lopezgarcia, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 1650-1653.
- [15] J.A. Martinez, A.M. Rodriguez, M.C. Caracoche, R.C. Mercader, A.R. Lopez Garcia, P.C. Rivas, *Hyperfine Interact.* **1983**, *13*, 307-313.
- [16] V.Y. Kavun, V.I. Sergienko, N.F. Uvarov, Journal of Structural Chemistry 2003, 44, 796-802.
- [17] A.V. Gerasimenko, N.A. Didenko, V.Y. Kavun, *Acta Crystallogr. Sect. E.-Struct Rep. Online* **2007**, *63*, I171-U131.
- [18] G.C. Hampson, L. Pauling, Journal of the American Chemical Society **1938**, 60, 2702-2707.



KORÓZNE SPRÁVANIE OCELI AISI 304 AKO KONŠTRUKČNÉHO MATERIÁLU TEPELNÉHO ZÁSOBNÍKA V UPRAVENEJ DUSIČNANO-DUSITANOVEJ ZMESI

Viliam Pavlík, František Šimko

Ústav anorganickej chémie SAV, Dúbravská Cesta 9, 84536 Bratislava

ABSTRAKT

Práca sa zaoberá skúmaním korózneho napadnutia ocele AISI 304, pri opakovanom tepelnom zaťažení, ako nosiča tepelno-výmennej zmesi. Cieľom opakovaných koróznych experimentov je získať dostatočný súbor dát na vyhodnotenie zaťaženia zvoleného materiálu. Materiál bol vystavený koróznym vplyvom dvoch typov dusičnano-dusitanových zmesí. Zmes A pozostávala z dusičnanu sodného a draselného v mólovom pomere 60:40, známa pod všeobecným názvom "solar salt" a je komerčne ľahko dostupná. Zmes B obsahovala dusičnan sodný, draselný, lítny, hexahydrát dusičnanu vápennatého a dusitan sodný nasledovného zloženia: 21,21 hm. % (22 mól. %) – NaNO₃; 49,9 hmot. % (43,5 mól. %) – KNO₃; 21,51 hmot. % (27,5 mól. %) LiNO₃; 2,68 hmot. % (1,0 mól. %) – Ca(NO₃)₂. 6 H₂O; 4,7 hm. % (6,0 mól. %) – NaNO₂. Termickou analýzou sa zistilo že teplota topenia pre zmes B je 76,7 °C a je vhodnou zmesou na tepelný transport. Pre svoj ďalší efekt pri 122,2 °C je vhodná aj na uchovávanie získaného prebytkového tepla v stacionárnych tepelných zásobníkoch.

Zo získaných výsledkov vyplýva, že materiál v kontakte s roztopenou zmesou - taveninou je pri zvolených podmienkach dostatočne odolný proti koróznemu napadnutiu. Po opakovaných koróznych testoch si materiál zachoval pôvodnú hmotnosť a vzhľad. Výsledky testov vedú k záveru, že zvolený typ ocele je vhodný ako konštrukčný materiál pre tepelné zásobníky alebo ako nosič pre dusičnano-dusitanové zmesi.

ÚVOD DO PROBLEMATIKY

Z hľadiska udržateľnosti rozvoja je potrebné hľadať nové zdroje energie alebo zefektívniť zdroje využívané doteraz. Slnečné elektrárne majú potenciál produkovať dostatočné množstvo tepelnej a prípadne elektrickej energie pre domácnosti a malé priemyselné prevádzky. Jedným z hlavných problémov výroby elektrickej energie zo slnka je otáčanie zeme a jej poloha proti slnku počas roka. S tým úzko súvisí snaha priebežného uchovávania slnečného žiarenia vo forme tepla, ktoré je na polceste k samotnej výrobe elektrickej energie. V súčasnosti sú vyvíjané rôzne viac alebo menej efektívne spôsoby, ako zužitkovať a uskladniť dopadajúce slnečné žiarenie na zemský povrch. Už v minulom storočí vedci vyvíjali postupy pre ukladanie tepla, ktoré sa rozdeľujú podľa spôsobu získavania tepla zo slnka, prenosu tepla, podľa typu tepelného média, typu samotného tepelného zásobníka a spätného získavania elektrickej energie. Na tieto témy v súčasnosti existuje veľké množstvo literatúry a rozmanité webové stránky [1 - 4].



Jedným zo spôsobov ako zužitkovať dopadajúce slnečné žiarenie je zachytávanie premeneného tepla v rôznych tuhých alebo kvapalných látkach, ako napríklad v rôznych typoch solí, vode, veľkých betónových konštrukciách, piesku, horninách a podobne.

Jedným z nich sú aj veľmi rozšírené a hlavne komerčne ľahko dostupné dusičnanové soli, takzvané "solar salts". Sú to v podstate jednoduché dusičnanové alebo dusičnanodusitanové zmesi. Ich teplota topenia závisí od pomeru zložiek a pohybuje sa medzi 140 °C až 240 °C. Pridávaním ďalších dusičnanov a dusitanov možno tieto teploty upravovať pre špecifické požiadavky iných solárnych systémov. Výhody použitia roztavených solí spočívajú hlavne v ich relatívne vysokej špecifickej tepelnej kapacite, tepelnej a pri správnom zaobchádzaní aj chemickej stálosti. Nevýhodou sú ich korozívne vlastnosti voči niektorým bežne používaným konštrukčným materiálom a zároveň ešte stále relatívne vysoká teplota topenia bola čo najnižšia. Vždy je preto potrebné pri navrhovaní nového chemického zloženia zmesi analyzovať je tepelné vlastnosti a zároveň vyskúšať odolnosť materiálu voči koróznemu napadnutiu. Životnosť celého zariadenia a nepriamo aj jeho ekonomickú návratnosť, určuje práve odolnosť konštrukčných materiálov proti korózii.

Definícia korózie sa z pohľadu odvetví v celosvetovej literatúre mierne odlišuje. Najčastejšie sa vyskytujú slová "nevratný", "reakcia", "degradácia", "zmena", "znehodnotenie". Prihliadnutím na všeobecné definície noriem IUPAC, ISO 8044 a STN 038137 môžeme tvrdiť, že korózia je nevratná heterogénna reakcia materiálu s prostredím, ktorá má za následok znehodnotenie, rozpúšťanie materiálu alebo jeho zložky do prostredia. Korózia sa prejavuje zmenou štruktúry materiálu, vzhľadu a pevnosti, hmotnostnými a rozmerovými úbytkami. Je taktiež potrebné rozlišovať medzi koróziou a koróznym napadnutím, pričom v literatúre bývajú tieto dva pojmy často zamieňané. Pre lepšie pochopenie mechanizmu korózie je dôležité ich rozlišovať. Korózia je teda dej, pri ktorom dochádza ku koróznemu napadnutiu. Vždy je potrebné ju brať ako proces, pri ktorom sa zhoršujú určité vlastnosti materiálov. Z chemicko-technologického hľadiska sa korózia študuje hlavne preto, aby sa pochopili príčiny jej vzniku. Ak sa dá predísť korózii, môžu sa zachovať pôvodné vlastnosti materiálu, prípadne vlastnosti nosnej tekutiny a z ekonomického hľadiska sa môžu znížiť ekonomické straty, či už priame alebo nepriame. Najväčším celosvetovým ekonomickým stratám prispieva práve korózia na rôznych druhoch ocelí.

Článok sa zameriava na výber vhodnej zmesi pre prototyp tepelného zásobníka z nehrdzavejúcej ocele typu AISI 304. Podľa materiálových noriem sa táto oceľ tiež označuje ako nerezový alebo antikorový materiál STN 17 240, 17 241 W, Nr. 1.4301 (DIN), SS 304 (EN). Zloženie týchto ocelí sa hýbe v rozmedzí od 17-20% chrómu, 8-11% niklu, 2% mangánu, 1% kremíka a 0,12% uhlíka. Je taktiež najpoužívanejším druhom austenitickej chrómniklovej ocele s nasledovnými vlastnosťami [5]:



- 1. veľmi dobrou odolnosťou proti korózii,
- 2. tvárnosťou za studena a zvárateľnosťou,
- 3. odolná voči vode, vodnej pare, vlhkosti vzduchu, jedlým kyselinám, slabým organickým a anorganickým kyselinám,
- 4. pri zváraní plechu do hrúbky 6 mm odolná proti medzikryštalickej korózii i bez dodatočnej tepelnej úpravy (nízky obsah uhlíka),
- 5. schválená pre teplotné namáhanie do 400 °C.
- 6. Môže sa používať v strojárenskom a nukleárnom priemysle, v architektúre, v dopravných zariadeniach, v potravinárskom priemysle, vo farmaceutickom a kozmetickom priemysle, pri stavbe chemických prístrojov a motorových vozidiel, výrobe chirurgických nástrojov, sanitárnych zariadení, predmetov a prístrojov pre domácnosť a umeleckých predmetov.

EXPERIMENT

Cieľom práce je nájsť vhodnú dusičnano-dusitanovú zmes pre tepelný transport a uchovávanie prebytkového tepla zo solárnych koncentrátorov. Požiadavka projektu pre navrhovaný solárny systém bola, aby zmes mala čo najnižšiu teplotu topenia, aby sa predišlo jej zatuhnutiu v transportnom potrubí. Zmes by mala byť zároveň vhodná na úschovu prebytkového tepla zo solárnych koncentrátorov v stacionárnom tepelnom zásobníku.

Zmes, z ktorej sa vychádzalo, sa skladala z dusičnanu sodného a draselného v mólovom pomere 60:40 (označená ako zmes A). V priemysle je známa pod obchodným názvom ako "solar salt". Pri tejto zmesi sa prihliadalo na literárne fakty, z ktorých je známe, že jej teplota tuhnutia je 222 °C [6]. Pri ďalšom ohreve je stabilná približne do 500 °C a až nad touto teplotou prebieha jej prudký rozklad.

Navrhovanie zloženie zmesi B prebiehalo analýzou fázových diagramov získaných z programu Phase Equilibria Diagrams - Database 3.0 a z literárnych faktov [1, 6]. Na fitovanie boli použité diagramy LiNO₃-NaNO₃-Ca(NO₃)₂, LiNO₃-KNO₃-Ca(NO₃)₂, NaNO₃-NaNO₂-Ca(NO₃)₂-Ca(NO₂)₂, NaNO₃-NaNO₂-KNO₃-KNO₂, NaNO₃-NaNO₂-LiNO₃-LiNO₂, LiNO₃-KNO₃-NaNO₃. Na ich základe sa vytvorilo zloženie zmesi B pridaním dusičnanu lítneho, vápennatého a dusitanu sodného. Jej zloženie obsahuje 21,21 hm. % (22 mól. %) – NaNO₃; 49,9 hm. % (43,5 mól. %) – KNO₃; 21,51 hmot. % (27,5 mol. %) LiNO₃; 2,68 hmot. % (1,0 mól. %) – Ca(NO₃)₂ . 6 H₂O; 4,7 hmot. % (6,0 mól. %) – NaNO₂.

Teplotné správanie zmesi B sa analyzovalo pomocou metódy termickej analýzy na simultánnom termickom analyzátore firmy Netzsch, STA 449F3. v atmosfére dusíka. Táto ochranná atmosféra zároveň slúžila na potlačenie rozkladu dusitanov, ktorý prebieha na vzduchu podľa reakcie:

$2 NO_2^- + O_2 \rightarrow 2 NO_3^-$

Druhým cieľom bolo pozorovať koróziu oceli AISI 304 po opakovanej tepelnej záťaži v bežne používanej zmesi (A) a upravenej dusičnano-dusitanovej zmesi (B). Stanovený časový limit, počas ktorého bol materiál vystavený tepelnému a chemickému zaťaženiu bol nastavený na



100 hodín. Neexistuje jednotné pravidlo, podľa ktorého sa zvolí potrebný čas na koróziu materiálu. Jedným zo spôsobov ako posúdiť korózny vplyv zmesi na materiál po tepelnom zaťažení je vážková analýza a charakterizácia korózneho napadnutia pomocou optického mikroskopu.

Korózne testy sa uskutočnili v danej odporovej peci (regulátor teploty Clasic Clare 4.0, výrobca CLASIC CZ s.r.o., PtRh10-Pt termočlánk, kontrolná jednotka prietoku inertného plynu - FMA 5400/5500, firmy OMEGA (obr. 1)), ktorej pracovný priestor pozostával z keramickej trubice (4) s vinutím z kantalu typu A1, s priemerom 1,5 mm (5). Uprostred pracovného priestoru prece sa nachádzal keramický podstavec (8), na ktorý sa položil téglik (7) so vzorkou (6). Mosadzné príruby (3) boli vybavené otvormi pre prívod a odvod inertného plynu (1) a otvormi pre termočlánky (2). Obe príruby boli chladené vodou (12). Utesnenie pece bolo zabezpečené tesniacimi krúžkami a prítlačnými pružinami (11). Izolácia plášťa (9) pece bola vyrobená zo Silikanu. Oceľový plášť (10) bol rovnako ako príruby pece chladený vodou, prúdiacou cez potrubie, umiestnenom po vonkajšom obvode pece.



Obr. 1: Odporová pec a jej schématické znázornenie

TERMICKÁ ANALÝZA

Pri simultánnej termickej analýze sa zvolil teplotný režim s rýchlosťou ohrevu 1 °C za minútu, v atmosfére dusíka s prietokom 40ml/min. Zo získaného záznamu pre zmes B (Obr. 2) vidieť, že zmes je po celú dobu termogravimetricky (TG krivka) stabilná a nedochádza v nej ku oxidácii, resp. rozkladu zložiek a ani k uvoľňovaniu plynov.





Obr. 2: Termická analýza zmesi B, TG (horná krivka)/DSC (krivka druhá zhora).

Exotermický efekt pri 76,7 °C zodpovedá teplote tuhnutia celej zmesi. Zo záznamu je zreteľné, že sa jedná o zložený krystalizačný proces, kde sa dá predpokladať, že pri rýchlejšom chladnutí zmesi bude dochádzať k jej podchladeniu. V praxi to znamená predĺženie transformačného intervalu smerom ku nižším teplotám a teda ďalšie zníženie teploty tuhnutia zmesi. Exotermický efekt pri 122,2 °C zodpovedá pravdepodobne teplote primárnej kryštalizácie zmesi dusičnanu draselného s iným dusičnanom alebo dusitanom, keďže tento efekt je blízko kryštalizačnej premene dusičnanu draselného $\beta \rightarrow \alpha$; t(tab.)=127,7 °C. Vplyvom druhého efektu zmes prijíma ďalšie množstvo tepla a môže byť vhodnou na jeho uchovávanie. Po analýze tepelného chovania zmesi B sa mohlo pristúpiť ku koróznym experimentom.

KORÓZNE EXPERIMENTY

Zmesi A a B boli pripravené zmiešaním vypočítaných množstiev jednotlivých látok v danom pomere a homogenizovaných po dobu 2 hodín. Po homogenizácii sa zmesi uskladnili v uzavretých zásobných nádobách v exikátore.

Zliatina SS 304 (AISI 304; DIN 1.4301) (firma IDD Bratislava, SK) sa získala vo forme štyroch vzoriek s približnými rozmermi 30x20x0,15 mm. Pre vytvorenie zvarového miesta bolo potrebné každú vzorku pozdĺžne rozstrihnúť, pričom sa jednotlivé dvojice odstrižkov odporovo zvarili pod ochrannou atmosférou (metóda MAG - metal activ gas). Vytvorenie



zvaru bolo potrebné pre analýzu miesta kontaktu s taveninou. Transportné potrubie aj tepelný zásobník totiž nie je možné vyrobiť bezzvarovou metódou z dôvodu ekonomickej únosnosti.

Vzorky sa upravili podľa koróznych noriem [7, 8] a mikrometrickým meradlom sa zmerali ich rozmery. Povrchy vzoriek boli zbavené nečistôt pôsobením ultrazvukového kúpeľa po dobu 30 minút, pri 40 kHz. Následne sa opláchli v acetóne a po vysušení sa odvážili na analytických váhach firmy Mettler AT261. Vzorky sa vážili 18 krát, pred aj po korózii.

Pred experimentom sa do keramických kelímkov navážilo 20g dusičnano-dusitanovej zmesi. Vzorka zliatiny sa vsunuli do zmesi a následne sa kelímky vložili do vyhriatej pece. Teplota udržiavala na 280 °C po dobu 8 hodín. V každom experimente bolo zakaždým použité rovnaké množstvo naváženej čerstvej zmesi a použitý rovnaký režim ohrevu.

Po experimente sa vzorky zliatiny vytiahli zo zmesi na uhlíkovú podložku, prepláchli prúdom vody a vložili na 5 až 10 minút do ultrazvukového kúpeľa. Následne sa vzorky opláchli acetónom, vysušili v exikátore a znova odvážili. Z rozdieľov hmotností sa vyrátal úbytok hmotnosti zliatiny, vztiahnutý na jednotkovú plochu vzorky podľa normy [7]. Materiál si po celú dobu koróznych testov zachoval svoju pôvodnú hmotnosť a vzhľad. Veľkosť odchýlok jednotlivých meraní bola prakticky zanedbateľná.

ZÁVER

Termickou analýzou sa zistilo, že zmes B s novým zložením má nižšiu teplotu topenia (76,7 °C) ako komerčne dostupné dusičnanové zmesi a je teda vhodnou zmesou na tepelný transport. Pre svoj ďalší teplotný efekt pri 122,2 °C je vhodná aj na uchovávanie získaného prebytkového tepla v stacionárnych tepelných zásobníkoch.

Zo získaných koróznych výsledkov vyplýva, že materiál v kontakte s taveninou zmesi B je pri zvolených podmienkach dostatočne odolný proti koróznemu napadnutiu. Po opakovaných koróznych testoch si materiál zachoval pôvodnú hmotnosť a vzhľad. Výsledky testov vedú k záveru, že zvolený typ ocele je vhodný ako konštrukčný materiál pre tepelné zásobníky a ako nosič pre nové dusičnano-dusitanové zmesi.

POĎAKOVANIE

Táto štúdia/publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Efektívne riadenie výroby a spotreby energie z obnoviteľných zdrojov ITMS:26240220028, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

[1] SOHAL M.S. a kol.:Engineering database of liquid salt, thermophysical and thermochemical properties 2010, [online], Dostupné na:



http://www.coal2nuclear.com/Molten%20Salt%20Engineering%20Database%20-% 204502650.pdf

- [2] BENES O. a kol.: Assessment of LIquid Salts for Innovative Applications Review report on liquid salts for various applications. 2009, [online], Dostupné na: ftp://ftp.cordis.europa.eu/pub/fp6-euratom/docs/alisiadeliverable-d50-v4_en.pdf
- [3] SRIDHARAN K. a kol.: Molten salt heat transport loop: Materials corrosion and heat transfer phenomena. University of Wisconsin, Madison, 2008, 88 s.
- [4] WILLIAMS D., TOTH L., CLARNO K.: Assessment of Candidate Molten Salt Coolants for the Advanced High Temperature Reactor. 2006, ORNL/TM-2006/12, 69 s.
- [5] [online], Dostupné na: http://www.novel.sk/materialove-normy/
- [6] BAUER T. et.al.: Recent progress in alcali nitrate/ntrite developments for solar thermal power applications. Molten salts chemistry and technology, MS9, Trondheim, Norway 5-9 june 2011.
- [7] STN 038102 Vyhodnocovanie koróznych skúšok podľa koróznych úbytkov
- [8] STN 038135 Kovy, zliatiny a kovové povlaky. Korózne skúšky v kvapalinách a parách.
 Všobecné požiadavky
- [9] STN 038137 Kovy, zliatiny a kovové povlaky. Metalografické vyhodnocovanie korózneho napadnutia



ŽIARUVZDORNÉ MATERIÁLY V ČIERNEJ METALURGII

Mária Frőhlichová – Miroslav Tatič

Abstrakt

Žiaruvzdorné materiály sú definované ako nekovové materiály alebo výrobky, ktorých chemické a fyzikálne vlastnosti umožňujú použitie pri vysokých teplotách.

Je možné v podstate hovoriť o spotrebných materiáloch, bez ktorých sa jednotlivé priemyselné odvetvia akými sú hutníctvo, výroba cementu, skla, keramiky a iné v súčasnosti a ani v budúcnosti nezaobídu. Vývoj žiaruvzdorných materiálov je preto tesne spojený so spotrebami jednotlivých spotrebiteľských odvetví v ktorých prebieha neustále intenzifikácia technologických procesov a zavádzanie nových výrobných postupov. To vyvoláva zvýšené nároky na kvalitu žiaruvzdorných materiálov používaných pri tepelných procesoch.

Zvyšovanie kvality žiaruvzdorných výrobkov je spojené s vývojom nových druhov žiaruvzdorných materiálov v úzkej spolupráci so spotrebiteľmi.

Mimoriadne dôležitým faktorom, ovplyvňujúcim výber vhodných žiaruvzdorných výrobkov sú investičné a prevádzkové náklady. So žiaruvzdornými materiálmi a výrobkami sa obchoduje na otvorenom trhu a teda z komerčného hľadiska neexistuje možnosť určenia konkrétneho spôsobu výroby žiaruvzdorných materiálov daného zloženia z pohľadu aktuálnej ceny toho – ktorého výrobného postupu. Navyše do tvorby cien vstupujú aj ďalšie aspekty, ako náklady na ochranu životného prostredia, spracovanie a marketing vedľajších produktov, recyklácia a podobne.

To sú faktory, ktoré sa dynamicky rozvíjajú a často ťažké je predpovedať ich podiel na celkovej cene. V každom prípade, len dokonale zvládnutá teoretická podstata a aplikácia najmodernejších výdobytkov vedy na samotný proces výroby žiaruvzdorných materiálov a výrobkov, ako aj na všetky operácie a ich logistika vedie ku efektívnejšej výrobe, ktorá umožňuje producentovi presadiť sa na trhu.

V súčasných dôležitých ekonomických pomeroch vo svete nemožno stanoviť dostatočné presné prognózy žiaruvzdorných materiálov, aj keď postupne dochádza ku zvyšovaniu spotreby kovov, cementu a iných produktov na obyvateľa, vychádzajúc zo zvyšovania životnej úrovne a rastu populácie na zemi.

Hutníctvo železa a ocele ovplyvňuje rozhodujúcou mierou vývoj a rozvoj priemyslu žiaruvzdorných materiálov a výrobkov, pretože je ich prevládajúcim spotrebiteľom. Uvedené odvetvie vykazuje približne 66% celkovej spotreby žiaruvzdorných materiálov vo svete.

Orientácia v ponuke žiaruvzdorných materiálov je pre odborníkov v oblasti hutníctva železa viac než potrebná. Poznanie technologických procesov v tepelných agregátoch otvára priestor pre cielenú aplikáciu vhodných keramických materiálov.



Monografia nepriamo naväzuje na skvelú knihu "Žiaruvzdorné materiály, výroba, vlastnosti a použitie" od autorov – Ing. Jozefa Staroňa, DrSc . a Ing. Františka Tomšů, CSc., ktorej druhé vydanie vyšlo v roku 2000.

Monografia je spoločným dielom prof. Ing. Márie Frőhlichovej, CSc. a doc. Ing. Miroslava Tatiča, CSc., za účelom doplnenia odborných publikácií vydaných na Slovensku s podobnou tematikou.

Monografia je rozdelená do ôsmich samostatných kapitol. Autori sa pokúšajú podať komplexný obraz využitia žiaruvzdorných materiálov v čiernej metalurgii. Súčasťou takmer každej kapitoly sú nové trendy vývoja výmuroviek a mechanizmus opotrebenia žiaruvzdornej výmurovky.

Prvá kapitola sa zaoberá definíciou a klasifikáciou žiaruvzdorných materiálov podľa chemického a mineralogického zloženia a taktiež klasifikáciou podľa fyzikálnych vlastností.

Druhá kapitola popisuje použitie žiaruvzdorných materiálov pričom sa zameriava na spotreby žiaruvzdorných materiálov vo svete EU ale aj štruktúrou výroby v SR a ČR. Súčasťou uvedenej kapitoly je štruktúra výroby žiaromateriálov v štátoch EU ale aj výroba, merná spotreba žiaruvzdorných materiálov a trend vývoja produkcie ocele vo svete.

Tretia kapitola je venovaná žiaruvzdorným materiálom vo výrobe koksu, pričom sa detailne zaoberá výmurovkou koksovacej komory a ostanými časťami batérie akými sú regenerátory, dymové kanály a komín. Súčasťou kapitoly sú aj príčiny opotrebenia žiaruvzdorného muriva a rôzne spôsoby opráv koksárenskej batérie.

Štvrtá kapitola pojednáva o žiaruvzdorných materiáloch vo výrobe surového železa. V uvedenej kapitole je popísaná výmurovka jednotlivých tepelných agregátov počnúc aglomeračným zariadením, rotačnými pecami na výpal peliet, vysokými pecami s príslušenstvom a zariadení na prepravu tekutého surového železa. Veľká pozornosť je venovaná výmurovke vysokej pece a taktiež návrhu nového profilu nisteje zvanom "keramický hrniec". Súčasťou tejto kapitoly je aj spôsob opravy výmurovky za horúca torkretovaním a shotcretingom.

Značná pozornosť je venovaná žiaruvzdornej výmurovke žľabovej sústavy vysokej pece, jej opravám a upchávkovým hmotám odpichových otvorov. Výmurovka ohrievačov vetra a zariadení na prepravu surového železa uzatvára túto pomerne rozsiahlu kapitolu.

Piata kapitola je venovaná žiaruvzdorným materiálom vo výrobe ocele. Pojednáva o výmurovkách Martinských pecí, Maerz – Boelensových pecí a tandemových pecí, ktoré sa v súčasnosti používajú len ojedinele. Maximálna pozornosť je v tejto kapitole venovaná výmurovke konvertorov v kyslíkovom procese, vplyvu jednotlivých namáhaní na výmurovku a spôsobom ošetrovania pracovnej výmurovky kyslíkového konvertora.

Pomerne značná pozornosť je venovaná výmurovke AOD konvertora a najmä výmurovke elektrických oblúkových pecí, kde sú podrobne rozobraté faktory ovplyvňujúce životnosť



výmurovky. Záver uvedenej kapitoly je venovaný opravám pracovnej výmurovky a novým trendom vo vývoji výmuroviek a konštrukcii elektrických oblúkových pecí.

Šiesta kapitola popisuje žiaruvzdorné materiály a výmurovky oceliarenských liacich panví a nádob sekundárnej metalurgie, ktoré tvoria v integrovaných závodoch asi 40% celkovej spotreby žiaruvzdorných materiálov vo výrobe ocelí. Uvedená kapitola sa zaoberá vývojom výmuroviek oceliarenských liacich panví z tvarovaných stavív ale aj monolitických výmuroviek. Taktiež je venovaná pozornosť výmurovkám liacich panví určených pre špeciálne postupy sekundárnej metalurgie akými sú VOD, VAD a ASEA – SKF.

Ďalší priestor patrí faktorom ovplyvňujúcich životnosť výmurovky a novým trendom vo vývoji výmuroviek.

V ďalších častiach kapitoly sú rozobrané panvové pece z pohľadu konštrukcie výmurovky.

V závere tejto kapitoly sú popísané vákuovacie zariadenia panvovej metalurgie a ich výmurovka (DH a RH) vrátane nových trendov vo vývoji výmuroviek uvedených zariadení.

Siedma kapitola je venovaná výmurovkám medzipanví pre plynule odlievanie ocele ich vývoju najmä novým smerom vo vývoji a aplikácií trvalej a pracovnej výmurovky.

Ôsma kapitola je venovaná špeciálnym žiaruvzdorným materiálom za účelom odlievania ocele najvyššej kvality. Pri plynulom odlievaní sa kladú mimoriadne požiadavky na kvalitu žiaruvzdorných materiálov, ktoré prichádzajú v panve a medzipanve do styku s tekutou oceľou. V kapitole sú pomerne podrobne rozobrané zasúvadlové uzávery a materiály používané na ich výrobu, ochranné trubice, zátkové tyče medzipanvi, ponorné trubice a výlevky. Uvedené výrobky sú izostaticky lisované a ich kvalita má podstatný vplyv na kvalitu a čistotu odlievanej ocele.

Záver kapitoly patrí fúkacím tvárniciam na prefúkavanie oceľového kúpeľa inertným plynom, bez ktorého sa metalurgicky proces v súčasnosti nemôže uskutočniť. Taktiež je venovaná pozornosť funkčnosti odlievacieho uzla liacej panvy, ktorého podstatu tvorí systém zasypávania zasúvadlového uzáveru liacej panvy pieskom.

Uvedená monografia sa vo veľkej miere opiera o základnú a citovanú literatúru. Predpokladá sa základná znalosť hutníckych pochodov pri výrobe koksu, surového železa, ocele a výroby žiaruvzdorných materiálov. Je určená nielen poslucháčom štúdia hutníctva a žiaruvzdorných materiálov ale aj odbornej verejnosti, pracovníkom v hutníckej prvovýrobe, ktorí sa chcú detailnejšie oboznámiť s podstatou tepelných agregátov – žiaruvzdornou výmurovkou, jej konštrukciou, použitými keramickými materiálmi a súvislosťami medzi vlastnosťami použitých materiálov a fyzikálno chemickými pochodmi technologických operácií vo výrobe koksu, surového železa a ocele

Monografia vznikla vďaka sponzorskému príspevku spoločnosti I.P.C. Refractories spol. s.r.o., ktorej autori vyslovujú úprimné poďakovanie.

Košice, November 2012

Autori



INFORMÁCIA O NOVEJ VYSOKOŠKOLSKEJ UČEBNICI

Koncom roka 2012 vychádza vo vydavateľstve Slovenskej technickej univerzity v Bratislave nová vysokoškolská učebnica s názvom *"Oxidová keramika"* [1]. Jej autorom je Doc. Ing. Dušan Galusek, PhD., odborník v oblasti oxidovej štruktúrnej keramiky, ktorý sa v súčasnosti zaoberá aj výskumom neoxidových keramických materiálov syntetizovaných z organokremičitých prekurzorov a hlinitanových skiel so špeciálnymi optickými vlastnosťami.

Učebnica je prednostne určená pre poslucháčov Ústavu anorganickej chémie, technológie a materiálov Fakulty chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity v Bratislave. Poskytuje základný prehľad o najvýznamnejších skupinách oxidových keramických materiálov, zahrňujúci predovšetkým súhrn najdôležitejších metód ich prípravy a výroby, vlastnosti týchto látok a najvýznamnejšie spôsoby ich využitia. Učebnica má prehľadné členenie na sedem hlavných kapitol, ktoré sú venované hlavným skupinám keramických materiálov na báze oxidu hlinitého, oxidu horečnatého, oxidu zinočnatého, oxidu titaničitého, oxidu zirkoničitého, oxidu ceričitého a oxidu ytritého.

Všeobecným rysom tejto učebnice je vysoká odbornosť, čím v niektorých častiach pripomína odbornú monografiu. Formou a obsahom je táto učebnica prispôsobená požiadavkám kladeným na študentov vyššie uvedenej špecializácie, najmä študijného programu Anorganická technológia a materiály. Pretože všeobecným problémom úzko zameraných špecializácií na univerzitách s technickým zameraním je malý záujem zo strany študentov, bolo by škodou, aby využívanie tejto učebnice bolo obmedzené práve iba pre tých študentov, ktorým bola prednostne určená. Vzhľadom na zameranie a rozsah tejto učebnice, možno ju odporučiť aj pre poslucháčov anorganických odborov na iných technických a prírodovedných univerzitách na Slovensku.

LITERATÚRA

[1] Galusek D.: *Oxidová keramika*, Vydavateľstvo STU, Bratislava, 2012, 92 strán, recenzenti: M. Hnatko, K. Jesenák, D. Ondrušová, ISBN 978-80-89597-04-8.

Karol Jesenák



Slovenská silikátová vedecko-technická spoločnosť každoročne oceňuje najlepšiu záverečnú prácu študentov slovenských technických univerzít z odboru, zamerania silikátov. V roku 2012 boli prihlásené práce vypracované na Technickej univerzite v Košiciach a Slovenskej technickej univerzite v Bratislave. Cena za najlepšiu prácu za rok 2012 bola udelená Ing. Eve Suržinovej za prácu "Štúdium možností úpravy zloženia tepelnoizolačných dosiek hlavy kokíl s cieľom zvýšenia výťažnosti kokíl".



Predseda SSi VTS prof. RNDr. Pavol Šajgalík, DrSc. odovzdáva diplom za najlepšiu záverečnú prácu študentov Ing. Eve Suržinovej.



VZDELÁVANIE A VÝSKUM NA KATEDRE KERAMIKY HUTNÍCKEJ FAKULTY TU V KOŠICIACH

Research and Education at the Department of Ceramics of the Faculty of Metallurgy Technical University of Košice

Karel Tomášek, Pavol Vadász

Katedra keramiky, Hutnícka fakulta Technickej univerzity v Košiciach, Letná 9, 04200 Košice <u>Karel.Tomasek@tuke.sk</u> <u>pavol.vadasz@tuke.sk</u>

ABSTRAKT

V príspevku je uvedený prehľad informácií o vzdelávacej a výskumnej činnosti Katedry keramiky Hutníckej fakulty TU v Košiciach, ktorý bol pripravený pri príležitosti 60. výročia založenia Hutníckej fakulty a 20. výročia začatia výchovy keramikárov na Oddelení keramiky Katedry chémie v novodobej štruktúre študijných programov na HF TU v Košiciach. Aktivity Katedry keramiky sú viazané na základné poslanie Hutníckej fakulty, vzdelávať budúcich inžinierov pre oblasť metalurgických, materiálových, energetických a chemických technológií. Katedra ako súčasť Hutníckej fakulty je orientovaná do oblasti žiaruvzdornej keramiky ale má aj významné aktivity v oblasti spracovania nerastných surovín ako aj v iných oblastiach priemyselnej keramiky, biokeramiky a špeciálnej keramiky.

Kľúčové slová: vzdelávanie, výskum, priemyselná keramika, žiaruvzdorná keramika, metalurgia, energetika, nerastné suroviny, biokeramika.

ABSTRACT

Survey of the educational and research activities of the Department of Ceramics, Faculty of Metallurgy Technical University of Košice. Activities of the Department are connected to the basic mission of the Faculty of Metallurgy in the fields of metallurgy, materials, chemicals and energetic technologies. Research and education is aimed to refractories mainly, but also on the other industrial ceramics, bioceramics and treatment of industrial minerals. International cooperation's and industrial projects of the department are described.

Keywords: education, research, industrial ceramics, refractories, metallurgy, energetics, industrial minerals, bioceramics

História vzniku katedry

V roku 2012 oslavuje je Hutnícka fakulta TU v Košiciach 60. výročie svojho založenia a pri tejto príležitosti si pripomíname aj 20. výročie vzniku Oddelenia keramiky na Katedre



Nové knihy

chémie a začiatky výchovy keramikárov v novodobej štruktúre študijných programov. Hutnícka fakulta v Košiciach už od svojho založenia v roku 1952 venovala pozornosť problematike žiaruvzdornej keramiky. V prvých desaťročiach existencie fakulty išlo o disciplíny týkajúce sa vlastností a aplikácií žiaruvzdorných materiálov v oblastiach hutníctva železa a ocele, hutníctva neželezných kovov, zlievarenstva, tepelného spracovania kovov a tepelnej energetiky. Výučbu a výskum v oblasti žiaruvzdornej keramiky v tom období zabezpečovala Katedra priemyselných pecí a teplotechniky.

V ďalšom vývoji pri rozširovaní špecializácií (dnešných študijných programov) vznikla požiadavka na výchovu inžinierov pre oblasť výroby a aplikácie žiaruvzdorných materiálov. Absolventi zamerania "Žiaruvzdorné materiály" v rámci študijného odboru "Hutníctvo" nachádzali dobré uplatnenie v praxi a na fakulte stúpal aj počet výskumných spoluprác v oblasti žiaruvzdornej keramiky. To viedlo začiatkom 90. rokov minulého storočia k zriadeniu oddelenia keramiky na Katedre chémie Hutníckej fakulty, zodpovedného za výchovu inžinierov a garantujúceho výskumné projekty v oblasti žiaruvzdornej keramiky.

Akreditácia študijných programov z oblasti žiaruvzdornej a technickej keramiky v rokoch 2002 – 2003 vyvolala potrebu vzniku samostatnej katedry. V septembri roku 2003 bola na Hutníckej fakulte založená Katedra keramiky, ktorú vytvorili pracovníci Oddelenia keramiky Katedry chémie a časť pracovníkov Ústavu metalurgie a materiálov. Keramické štúdiá tak získali na fakulte primeranú technicko-organizačnú základňu a Hutnícka fakulta si doplnila komplex pracovísk v svojej orientácii na metalurgiu, materiálové, chemické, energetické a environmentálne technológie.

Prvým vedúcim Katedry keramiky bol doc. Ing. Tarzícius Kuffa, CSc. (2003 – 2008), v súčasnej dobe katedru vedie doc. Ing. Pavol Vadász, CSc.

ŠTUDIJNÉ PROGRAMY:

V rokoch 2003-2009 mala fakulta akreditované študijné programy bakalárskeho, inžinierskeho a doktorandského stupňa vzdelávania orientované na žiaruvzdornú a technickú keramiku. Po komplexnej akreditácii fakulty v roku 2009 je stav akreditovaných študijných programov katedry nasledovný:

Študijný Odbor	študijný program	stupeň štúdia
Chemické technológie	Priemyselná keramika	bakalársky 3 roky
Chemické technológie	Priemyselná keramika	inžinierske 2 roky
Anorganické technológie a materiály	Priemyselná keramika	doktorandský 4 roky


Vzdelávanie a výskum v oblasti silikátov

Po krátkom vývoji tak došlo k významnému nielen terminologickému, ale najmä vecnému zjednoteniu keramických štúdií na Katedre keramiky. Jednotlivé programy sú postavené na primeranom prírodovednom základe, ktorý tvoria predmety: matematika, fyzika, anorganická chémia, mineralógia, fyzikálna chémia a fyzikálna chémia silikátových sústav. Na to nadväzuje skupina všeobecných inžinierskych predmetov a najmä odborné predmety z oblasti materiálových a silikátových technológií a aplikácie keramiky v metalurgii a príbuzných odboroch.

Štruktúra programov jednotlivých stupňov vzdelávania dbá o to aby bol pokrytý celý životný cyklus keramického materiálu v stupňoch:

- suroviny a ich spracovanie
- technológia výroby keramiky
- identifikácia vlastností
- aplikácia
- životnosť a opotrebenie
- recyklácia

Štúdium v programoch katedry je vysoko teoreticky aj technologicky náročné, čo sa prejavuje v dobrom uplatnení absolventov na trhu práce nielen na Slovensku a v Českej republike, ale aj v iných krajinách Európy.

Výskumné aktivity

Koncepcia výskumu katedry je rovnako ako študijné programy postavená tak, aby výskumné projekty pokrývali celý životný cyklus keramiky od vstupných surovín až po recykláciu opotrebených materiálov. Medzi základné formy výskumu patria:

- projekty Vedeckej grantovej agentúry Slovenskej republiky (základný výskum)
- projekty Agentúry pre podporu výskumu (aplikovaný výskum)
- projekty zo štrukturálnych fondov EÚ centrá excelencie
- priam bilatelárne výskumné spolupráce s domácimi a zahraničnými priemyselnými partnermi

Obraz o odbornom zameraní vedeckovýskumnej činnosti poskytujú nasledovné najvýznamnejšie projekty, riešené v súčasnosti alebo v nedávnom čase:

- Kinetika a mechanizmus rozpúšťania viaczložkových oxidov
- Horečnaté zlúčeniny z magnezitu a serpentinitu
- SiO₂ získavané zo serpentinitu
- Nové produkty na báze magnezitového kaustiku a slinku
- Nové výrobky z magnezitu a serpentinitu získané chemickými metódami
- Uhlíkové spojivá a smolné väzby v žiaruvzdorných materiáloch pre výrobu ocele
- CaO žiaruvzdorný materiál pre výrobu čistých ocelí





- Príprava Si₃ N₄ whiskrov karbotermickou redukciou SiO₂
- Tvorba a stabilita spojivových sol-gél systémov
- Interakcie aditív so zložkami monolitických materiálov pri vytvrdzovaní, sušení a výpale
- Korózne procesy a opotrebenie oxidických žiaruvzdorných materiálov v interakcii s:
 - oxidickými taveninami hutníctva medi a ocele
 - oxidickými taveninami v energetickom spaľovaní
 - chlorido-fluoridovými taveninami v hutníctve hliníka
- Heterogénna nukleácia hydroxylapatitu, rast a stabilita kryštálov v modelových telových humánnych roztokoch
- Hydroxylapatitové povlaky v roztokoch s vysokou koncentráciou vápenatých a fosforečňanových iónov
- Glazúry a ich farebné odtiene v keramickej praxi
- Keramické procesy pre výtvarnú tvorbu

Koncept väčšiny projektov (najmä z oblasti žiaruvzdorných materiálov) je postavený na integrácií dvoch aspektov:

- aspekty technológie výroby keramiky
- aspekty prostredia aplikácie

s cieľom dosiahnuť vyššiu kvalitu pri zhode pôsobenia obidvoch aspektov.

Externé a zahraničné spolupráce

Katedra keramiky spolupracuje s mnohými podnikmi ako sú napríklad SMZ Jelšava, Slovmag Lubeník, Kerametal, Calmit, Refrako, ŽP Podbrezová, Slovalco Žiar nad Hronom, Kovohuty Krompachy, US Steel Košice a iné, čo sú závody z oblasti produkcie aj aplikácie priemyselnej keramiky. Katedra má kontakty a spolupracuje s inými univerzitnými pracoviskami napr., VŠCHT Praha, Pardubická univerzita, VŠB-TU Ostrava, Otto von Guericke Universitüt Magdeburg, Montanuniverzitat Leoben, AGH Krakov, Sliezska polytechnika Katovice a iné.

Okrem vedeckovýskumnej spolupráce katedra vykonáva pre záujmové organizácie špecializované a postdiplomové vzdelávanie a to kolektívne alebo individuálne, s možnosťou získať príslušný certifikát. Široko koncipované prístrojové vybavenie pre laboratórny výskum, servis a identifikáciu vlastností (pozri <u>www.tuke.sk/hf</u>) poskytuje veľa možností komplexného riešenia výskumných problémov.

Záver

Štruktúru Katedry keramiky v súčasnosti tvoria 2 profesori, 4 docenti, 2 vedeckí pracovníci (s povinnosťami odb. asistentov), 7 interných doktorandov a 5 pracovníkov technického personálu. Pedagógovia katedry pochádzajú z prostredia procesného



Vzdelávanie a výskum v oblasti silikátov

chemického inžinierstva, silikátových technológií hutníctva neželezných kovov, hutníctva železa a ocele, priemyselných pecí a teplotechniky, čo garantuje komplexnejší prístup k vzdelávaniu a výskumnej činnosti. Relatívne krátke pôsobenie Katedry keramiky umocňujú úspechy našich absolventov inžinierskeho a doktorandského štúdia na domácom aj zahraničnom trhu práce.



ŠTUDENTSKÁ VEDECKÁ KONFERENCIA 2012

Od roku 1999 organizuje FCHPT študentské vedecké konferencie ako celoštátne študentské vedecké konferencie v odbore chémia a chemická a potravinárska technológia a pozýva na ne študentov vysokých škôl s príbuzným zameraním na Slovensku a od r. 2003 aj v Českej republike. ŠVK sa usporadúva v novembri s výnimkou jazykovej sekcie, ktorá sa koná tradične v máji a zúčastňujú sa jej najmä študenti 1. ročníka bakalárskeho štúdia.

14. novembra 2012 sa na Fakulte chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave uskutočnila už 46. fakultná študentská vedecká konferencia (ŠVK), ktorá bola zároveň 14. celoštátnou ŠVK v odbore chémie a chemickej a potravinárskej technológie s medzinárodnou účasťou. V rámci konferencie prebehla súťaž o najlepšie študentské vedecké práce v jednotlivých sekciách.

Na konferencii sa zúčastnilo 147 študentov štyroch fakúlt štyroch slovenských vysokých škôl (PriF UK Bratislava, FPV UCM Trnava, PriF UPJŠ Košice a FCHPT STU), čo je o 7 študentov viac ako v minulom akademickom roku. Z Českej republiky prišlo na ŠVK 22 zástupcov, a to z Chemickej fakulty VUT Brno, VŠCHT Praha, Prírodovedeckej fakulty UP Olomouc, KU Praha, Fakulty chemicko-technologickej TU Pardubice. Celkovo bolo na ŠVK v r. 2012 prezentovaných 166 prác, ktoré boli rozdelené do 21 odborných sekcií (vrátane už v máji konanej jazykovej sekcie). Predsedovia a členovia komisií jednotlivých sekcií posudzovali prácnosť, náročnosť riešenej problematiky, vedecký prínos, ako aj samotné spracovanie a prednes prezentovaných prác. Hodnotiace komisie, ktorých členov nominovali riaditelia ústavov, pozitívne hodnotili vysokú odbornú úroveň prezentovaných prác. V každej sekcii bolo vyhodnotených päť prác. Študenti, umiestnení na 1. – 3. mieste v jednotlivých sekciách, boli finančne ocenení formou mimoriadneho štipendia vo výške 80, 50 a 30 EUR.

Jazyková sekcia ŠVK, ktorú oddelenie jazykov z organizačných dôvodov usporadúva vždy na konci letného semestra, sa uskutočnila 17. mája 2012 a zúčastnilo sa jej 17 účastníkov.

V sekcii **Technológia keramiky, skla a cementu** sa na konferencii zúčastnilo 7 študentov, z toho dvaja študenti 1.ročníka inžinierskeho štúdia z oddelenia keramiky, skla a cementu FCHPT STU (OKSC FCHPT STU) a päť zástupcov fakúlt z ČR. Ing. Eva Smrčková, CSc. už dlhšie obdobie každoročne oslovuje partnerské fakulty zo SR a ČR a pozýva študentov týchto fakúlt na ŠVK do Bratislavy. Táto vzájomná spolupráca a výmena skúseností z oblasti technológie silikátov podnecuje aktivitu študentov a pomáha rozvíjať vzájomnú spoluprácu. Do budúcnosti by sme uvítali pravidelnejšiu účasť študentov aj z ostatných fakúlt podobného zamerania zo SR.

Práce prezentované v sekcii:

TECHNOLÓGIA KERAMIKY, SKLA A CEMENTU

Inhibice vývoje vodíku v hlinitofosfátových žárovzdorných pojivech 92 Jan Bednárek, František Šoukal



Vzdelávanie a výskum v oblasti silikátov

Optimalizace složení fosfátových pojiv pro žáruvzdorné materiály 93 Hana Kalousová, Tomáš Opravil

Použití metakaolinu v technologii pórobetonu 95 Ondřej Koutný, Tomáš Opravil

Štúdium vplyvu vybraných prísad na reologické vlastnosti cementových kaší 96 Zuzana Kováčová

Vliv bóru a jeho sloučenin na tuhnutí portlandského cementu 98 Jiří Kratochvíl, Tomáš Opravil

Adheze a-SiOC:H vrstev určených pro skleněná vlákna 100 P. Lepcio, F. Ondreáš, E. Pálesch a V. Čech

Základné vlastnosti špeciálnych portlandských zmesových cementov na 102 báze alternatívnych surovín a PP vlákien

Matej Števák

Abstrakty jednotlivých súťažných prác, ktoré boli zverejnené v zborníku abstraktov, ISBN 978-80-227-3822-4, © Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU Bratislava Vydalo STU v Bratislave, počet strán 288, rok vydania 2012, sú uvedené v ďalšom texte.

Organizačnou vedúcou sekcie Technológia keramiky, skla a cementu bola Ing. Zora Hajdúchová, PhD.



INFORMÁCIA O KONFERENCII "PARTIKULÁRNE LÁTKY VO VEDE, PRIEMYSLE A ŽIVOTNOM PROSTREDÍ"

V dňoch 13. a 14. novebra 2012 sa v Herľanoch pri Košiciach konala už siedma konferencia s názvom "Partikulárne látky vo vede, priemysle a životnom prostredí". Podujatie organizovala Stavebná fakulta a Ústav environmentálneho inžinierstva Technickej univerzity v Košiciach a zároveň aj Odborná skupina tuhých látok Slovenskej chemickej spoločnosti. V informačnom dokumente distribuovanom pred konferenciou sa uvádza, že hlavnými okruhmi tém konferencie majú byť: 1. Charakterizácia vlastností práškových látok, 2. Partikulárne látky v životnom prostredí a 3. Environmentálne aspekty technológií výroby a spracovania sypkých hmôt.

Väčšina príspevkov na konferencii sa viac alebo menej týkala silikátových materiálov. Tie boli zastúpené predovšetkým rôznymi zložkami stavebných hmôt, zeolitovými a v menšej miere aj ílovými substrátmi. Environmentálne zamerané príspevky boli orientované na využitie silikátových hornín ako sorbentov pre odstraňovanie rôznych polutantov z vôd, napríklad medi, niklu, kadmia a zinku (A. Szabóová, K. Štefusová, M. Holub) alebo na hodnotenie prašnosti vznikajúcej v dôsledku priemyselnej činnosti (M. Held, T. Kurbel). Príspevky zamerané na využitie partikulárnych látok v stavebníctve sa prednostne týkali využitia popolčekov v betónoch (M. Špak) a spôsobu aplikácie prírodných organických vlaknitých materiálov v stavebných kompozitoch (N. Števulová). Z okruhu týchto tém sa vyčleňoval príspevok T. Sveráka, zaoberajúci sa sypnými vlastnosťami partikulárnych látok a P. Šulcovej, venovaný prehľadu syntéz anorganických pigmentov a metódam ich testovania. Autorkou zaujímavej prednášky bola A. Fedoročková, ktorá hovorila o možnostiach chemického spracovania nerozpustných zvyškov po kyslom lúhovaní serpentinitu. Prednáška bola informáciou o možnostiach využitia serpentinitu z háld po ťažbe tejto horniny v Dobšinej. Hlavným cieľom prebiehajúcich experimentálnych prác je výroba katalytických nosičov na báze vysokopórovitých silikagélov pre reálne aplikácie v organickej chémii.

Všetky príspevky na konferencii v Herľanoch boli prezentované výlučne formou prednášok. Konferenčný zborník bol vydaný v elektronickej forme na CD nosiči. VII. Konferencia *Partikulárne látky vo vede, priemysle a životnom prostredí* patrí k tým príjemným podujatiam, kde účastník nemusí stráviť mnoho času v parku na lavičke medzi tými prednáškami, ktoré ho práve zaujímajú. Po odbornej a spoločenskej stránke možno túto konferenciu hodnotiť ako veľmi vydarenú.

Karol Jesenák

SILIKÁTNIK 2012







Ing. Alexander Molnár, PhD.

Narodený: Trvalé bydlisko:

tel.: e-mail: 11. júla 1947
O: M. R. Štefánika 15,
98401 Lučenec,
+421-905-354299
amingam@mail.t-com.sk

Silikáty ma očarili na celý život...

K životnému jubileu podpredsedu SSi VTS Ing. Alexandra Molnára, PhD.

Alexander Molnár začal po zmaturovaní v roku 1965 študovať na CHTF SVŠT v Bratislave. Navštevoval prednášky v odbore technológia silikátov. Prvý kontakt so silikátmi získal v roku 1967 ako vedecká pomocná sila (VPS) na katedre silikátov CHTF SVŠT. V roku 1970 získal inžiniersky diplom v uvedenom odbore.

Do zamestnania nastúpil v Kovosmalte vo Fiľakove ako technológ v oblasti smaltovania. Po skončení postgraduálneho štúdia v roku 1980 získal vedeckú hodnosť PhD. v odbore technológia keramiky.

Počas odbornej praxe prešiel rôznymi funkciami od majstra až po generálneho riaditeľa včítane vedúceho výroby v tehelniach, riaditeľa závodu v keramických závodoch, riaditeľa predaja pri výrobe smaltovaných vaní s pracovnou náplňou zabezpečovania nových investícií, rekonštrukcií, marketingu a predaja, prípravy a realizácie investičných projektov. Hneď po spoločenských zmenách v našej krajine začal študovať na City University v Bratislave, kde úspešne ukončil 2 kurzy "Efektívny manager" a "Plánovanie a riadenie zmien".

V roku 1992 sa v rámci programu pre stredoeurópskych managerov zúčastnil mesačného kurzu o plánovaní a riadení kvality a japonského spôsobu riadenia v AOTS Yokohama v Japonsku. V nasledujúcom roku strávil 3 mesiace v USA (Georgia, Tennessee) v rámci programu pre slovenských managerov zameraného na riadenie, finančníctvo, investície, strategické plánovanie a marketing. V druhej časti pobytu pracoval vo firme Vulcan Iron Inc. v meste Chattanooga. V novembri 1994 sa ako jediný účastník zo Slovenska aktívne zúčastnil medzinárodného seminára "Rozvoj ľudských zdrojov" v Tokiu.

SILIKÁTNIK 2012



Ako člen skupiny expertov KKZ pri Ministerstve životného prostredia spracoval niekoľko odborných posudkov pre schvaľovanie zásob nerudných surovín z oblasti technológie. Pracuje aj ako člen predstavenstva Komisie nerudných surovín pri Slovenskej obchodnej a priemyselnej komore a súčasne vykonáva aj funkciu podpredsedu Slovenskej Silikátovej Spoločnosti ZVTS.

Tlmočnícku, prekladateľskú činnosť vykonával popri zamestnaní viac ako 30 rokov. Od roku 2005 ako SZČO vykonáva činnosť tlmočníka a od roku 2007 aj prekladateľa pre jazyk maďarský, zapísaného v zozname znalcov, tlmočníkov a prekladateľov, ktorý v zmysle zákona č.382/2004 Z. z. vedie Ministerstvo spravodlivosti SR.

V roku 2005 mu bola udelená Strieborná medaila ZSVTS.

Priebeh zamestnania:

Funkčné miesto	Obdobie	Zamestnávateľ	Popis činnosti
Súkromný podnikateľ	2005	SZČO	
Dlhodobá nemoc	2004-2005	Následne invalidný dôchodca	
Riaditeľ divízie	1996-2004	Garden sro Lučenec	Realizácia investičných projektov
Obchodný riaditeľ	1994-1996	Estap sro Fiľakovo	Predaj, marketing, plánovanie
Generálny riaditeľ	1992-1994	Novoker a.s. Lučenec	Organizácia a riadenie výroby
Podnikový riaditeľ	1990-1992	Novohradská keramika	Riadenie štátneho podniku
Riaditeľ závodu	1989-1990	Kerko Lučenec	Riadenie výrobného závodu
Vedúci výroby	1986-1989	Ipeľské tehelne Lučenec	Riadenie výroby
Riaditeľ závodu	1983-1985		
		Kerko Tomášovce	Výroba kameninových rúr
Hlavný technológ	1977-1983	Ipeľské tehelne Lučenec	Technológia a kvalita
Riaditeľ závodu	1975-1977	Ipeľské tehelne Lučenec	Riadenie výrobného závodu
Technológ, ved. ref.	1973-1974	Ipeľské tehelne Lučenec	Riadenie a kontrola
Technológ	1970-1972	Kovosmalt Fiľakovo	Technológia a kontrola

V súčasnom období platí pre Ing. Alexandra Molnára, PhD. viac ako kedykoľvek pred tým veta: Ako pracujúci dôchodca sám rozhodujem o tom, kedy, kde a akú činnosť vykonávam.

Rovnako ako za svojho aktívneho pôsobenia v riadiacich funkciách zostal Ing. Alexander Molnár, PhD. priaznivo naklonený svojej Alma Mater. V spolupráci s ním riešili v minulosti pracovníci katedry viacero výskumných problémov, napr. týkajúcich sa využitia surovín nachádzajúcich sa v okolí Lučenca.

Pri svojich súčasných cestách do Bratislavy sa často zastaví aj na bývalej katedre technológie silikátov – v súčasnosti oddelení keramiky, skla a cementu. Pri každej návšteve sa úprimne zaujíma o dianie na katedre.

SILIKÁTNIK 2012



Zo života SSiVTS

Vedenie oddelenia keramiky, skla a cementu FCHPT STU by chcelo Ing. Alexandrovi Molnárovi, PhD. popriať do ďalších rokov života veľa zdravia, šťastia a spokojnosti. Zároveň si želáme, aby nám aj v budúcnosti zostal priaznivo naklonený a svoje vedomosti a bohaté životné skúsenosti odovzdával mladším kolegom aj prostredníctvom jeho aktívnej práce v ZS VTS.

Špeciálne ďakujeme za finančný dar, ktorý Ing. Alexander Molnár, PhD. poukázal na účet SSi VTS s cieľom podporiť nevyhnutnú rekonštrukciu priestorov OKSC.

Spracované na základe podkladov od Ing. Alexandra Molnára, PhD.

V Bratislave, december 2012

Eva Smrčková

Slovenská silikátová vedecko-technická spoločnosť Koceľova 15, SK- 815 94 Bratislava, Slovak Republic Tel.: +421-2-59410 429, Fax: +421-2-59410 444	P R I H L Á Š K A		Prihlasujeme sa za kolektívneho člena Slovenskej silikátovej vedecko-technickej spoločnosti	Inštitúcia/Firma	Adresa, PSČ		Telefőn, Fax, e-mail			Kontaktná osoba Meno, e-mail, tel.		Dátum: Podpis:	
Slovenská silikátová vedecko-technická spoločnosť Koceľova 15, SK- 815 94 Bratislava, Slovak Republic Teli: +421-2-59410 429, Fax: +421-2-59410 444	PRIHLÁŠKA	Prihlasujem sa za individuálneho člena Slovenskej silikátovej vedecko-technickej spoločnosti	Meno a priezvisko, titul	Adresa bydliska, PSČ		Adresa pracoviska, telefón, e-mail		Mám záujem o prácu v odbornej skupine, odbornej komisii: 1. Vzdelávanie	3. Žiaromateriály		Dătum: Podpis:		

b