



Hutnické listy

METALLURGICAL
JOURNAL

ODBORNÝ ČASOPIS PRO METALURGII A MATERIÁLOVÉ INŽENÝRSTVÍ
PROFESSIONAL PERIODICAL FOR METALLURGY AND MATERIAL ENGINEERING

WWW.HUTNICKELISTY.CZ
ISSN 0018-8069



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

2 THETA ASE s.r.o.

Projekt reg. č. CZ.1.07/3.2.07/04.0081

„Příprava kurzů a učebních textů v oboru vzorkování a chemické analýzy“

byl ukončen k 30. 6. 2015

V rámci tohoto projektu byly vytvořeny tři vzdělávací moduly a pět učebních textů:

Zásady a možnosti analýzy anorganických látek

Analýza organických látek

Vzorkování



2 THETA

Analytical standards and equipment



2 THETA

Analytical standards and equipment



2 THETA

Analytical standards and equipment



2 THETA

Analytical standards and equipment



2 THETA

Analytical standards and equipment

Informace o projektu, literatuře a dalších kurzech najdete na

www.2theta.cz

Registrační číslo/Registration Number
MK ČR E 18087Mezinárodní standardní číslo
International Standard Serial Number
ISSN 0018-8069**Vydavatel / Publisher**OCELOT s.r.o.
Pohraniční 693/31, 706 02 Ostrava-Vítkovice
IČ: 49245848, DIČ: CZ-49245848
Registrace v obchodním rejstříku Krajského soudu v Ostravě, oddíl C, vložka 30879**Redakce / Editorial Office**OCELOT s.r.o.
Redakce časopisu Hutnické listy
areál VŠB-TU Ostrava, A 534, 17. listopadu 15/2172
708 33 Ostrava – Poruba**Vedoucí redaktor / Chief Editor**Mgr. Šárka Seidlerová
tel.: +420 731 181 238
e-mail: seidlerovas@seznam.cz**Technický redaktor / Technical Editor**Ing. Jan Počta, CSc.
tel.: +420 596 995 156
e-mail: j.poc@seznam.cz**Grafický redaktor / Graphic Editor**Ing. Dana Horáková
tel.: +420 777 677 011
e-mail: hutnicke.listy@seznam.cz**Tisk / Printing**T-print s.r.o.
Průmyslová 1003
739 65 Třinec**Grafika titulní strany / Graphic design of the title page**

Miroslav Juřica, e-mail: grafik@konstrukce.cz

Podkladová fotografie / Underlying photograph

Mgr. Viktor Mácha, viktor.macha@centrum.cz

Redakční rada – Předseda / Editorial Board – Chairman

prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc. Dr.h.c. VŠB-Technická univerzita Ostrava, Ostrava, Česká republika

Členové / MembersIng. Michal Baštinský
Ing. Karel Hala
prof. dr. hab. inž. Leszek Blacha
prof. dr. hab. inž. Henryk Dyja
prof. Ing. Vojtěch Hrubý, CSc.
Ing. Henryk Huczala
prof. Ing. František Kavička, CSc.
Ing. Ludvík Martínek, Ph.D.
prof. Ing. Karel Matocha, CSc.
prof. Ing. Ludovít Parířák, CSc.
Ing. Jiří Petřela, Ph.D.
Ing. Jaroslav Pindor, Ph.D.
Ing. Vladimír Toman
prof. Ing. Karel Tomášek, CSc.
Ing. Zdeněk Vašek, Ph.D.
Ing. Vladimír Toman
prof. Ing. Karel Tomášek, CSc.
Ing. Zdeněk Vašek, Ph.D.EVRAZ VÍTKOVICE STEEL, a.s., Ostrava, Česká republika
U.S.Steel Košice, s.r.o., Košice, Slovenská republika
Politechnika Śląska, Katowice, Polsko
Politechnika Częstochowska, Częstochowa, Polsko
Univerzita obrany, Brno, Česká republika
TRINECKÉ ŽELEZÁRNY, a.s., Třinec, Česká republika
VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ, Brno, Česká republika
ŽDAS, a.s., Žďár nad Sázavou, Česká republika
MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o., Ostrava, Česká republika
ŽP VVC s.r.o., Podbrezová, Slovenská republika
VÍTKOVICE, a.s., Ostrava, Česká republika
MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o., Ostrava, Česká republika
Hutnictví železa, a.s., Praha, Česká republika
Technická univerzita v Košiciach, Slovenská republika
ArcelorMittal Ostrava, a.s., Ostrava, Česká republika
Hutnictví železa, a.s., Praha, Česká republika
Technická univerzita v Košiciach, Slovenská republika
ArcelorMittal Ostrava, a.s., Ostrava, Česká republika

Abstrakty hlavních článků jsou publikovány v české, slovenské a anglické verzi na webových stránkách Hutnických listů.

Časopis vychází 6× ročně. Cena jednotlivého čísla 200 Kč. K ceně se připočítává DPH. Roční předplatné základní 1190 Kč, studentské 20 % sleva proti potvrzení o studiu. K předplatnému se připočítává poštovné vycházející z dodávek každému odběrateli. Po dohodě se zahraničními odběrateli je možno stanovit cenu v Euro (€) jako souhrnnou včetně poštovného. Předplatné se automaticky prodlužuje na další období, pokud je odběratel jeden měsíc před uplynutím abonentního období písemně nezruší prostřednictvím listinné nebo elektronické pošty. Objednávky na předplatné přijímá redakce nebo SEND Předplatné, spol. s r.o., Ve Žlíbku 1800/77, hala A3, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice, Česká republika (+420 225985225, send@send.cz). Informace o podmínkách publikace, inzerce a reklamy podává redakce.

Za původnost příspěvků, jejich věcnou a jazykovou správnost odpovídají autoři. Podklady k tisku redakce přijímá v elektronické podobě. Recenzní posudky jsou uloženy v redakci. Žádná část publikovaného čísla nesmí být reprodukována, kopírována nebo elektronicky šířena bez písemného souhlasu vydavatele.

© OCELOT s.r.o., 2015

Časopis je zařazen Radou vlády ČR pro výzkum a vývoj do seznamu recenzovaných neimpaktovaných periodik vydávaných v ČR a do mezinárodní databáze CSA Materials Research Database with METADEX, spravované firmou ProQuest, USA.

Abstracts of the main articles are published in Czech, Slovak and English version at the web site of the Metallurgical Journal. The

journal is published 6 times a year. Price of a single issue is CZK 200 without VAT. Net price of basic annual subscription is CZK 1,190, student have 20% discount against the confirmation of study. Forwarding cost (postage) is added to the net price of subscription. Upon agreement with the foreign customers the subscription price, including postage, can be paid in Euro. Subscription is automatically renewed for the next year, unless the customer does not cancel it at the latest one month before the expiry of the subscription period in writing or by electronic mail. Orders are to be sent to the Editorial Office or SEND Předplatné, spol. s r.o., Ve Žlíbku 1800/77, hala A3, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice, Czech Republic (+420 225985225, send@send.cz). Editorial Office provides also information on the conditions of publication of articles and on conditions of advertising.

The authors bear the responsibility for the originality of their articles and for their factual and linguistic accuracy. Editorial Office accepts the articles in electronic form. Peer reviews are archived in the Editorial Office. No part of the published issues may be reproduced or electronically distributed without written permission of the publisher.

© OCELOT s.r.o., 2015

The journal was included by the Government Council for Research and Development of the Czech Republic into the list of non-impacted peer-reviewed journals published in the Czech Republic. Abstracts of its articles make part of the international database "CSA Materials Research Database with Metadex", administered by the database centre ProQuest, USA.

Obsah / Content

Úvodník / Editorial

- prof. Ing. Ján Vavro, PhD.* 5
Zameranie a rozvoj Fakulty priemyselných technológií v Púchove

Recenzované vědecké články / Peer-reviewed scientific papers

- prof. Ing. Eugen Jóna, DrSc., Ing. Veronika Janíková, Ing. Zuzana Harmatová, Ing. Miroslava Puchoňová
doc. Ing. Dušan Valigura, CSc., prof. Ing. Pavol Lizák, PhD.* 6
**Biologicky významné materiály na báze koordinačných zlúčenín s iónmi kovových prvkov
a ich fyzikálne vlastnosti**
**Biologically Important Materials Based on Coordination Compounds with Metal Ions
of Elements and their Physical Properties**
- doc. Mgr. Ivan Kopal, PhD., doc. RNDr. Ján Bezečný, CSc., Ing. Andrej Dubec
doc. Ing. Dušan Valigura, CSc., prof. Ing. Pavol Lizák, PhD.* 9
Algoritmus kvantitatívnej obrazovej analýzy metalografických štruktúr
Algorithm for Quantitative Image Analysis of Metallographic Structures
- doc. RNDr. Ján Bezečný, CSc., Ing. Andrej Dubec* 13
Metalografické hodnotenie procesu tvárnenia mosadzných nábojníc
Metallographic Evaluation of the Forming Process in the Production of Brass Cartridge Cases
- Ing. Jana Pagáčová, PhD., Ing. Petra Balážová, Ing. Iveta Papučová, PhD.
Mgr. Ing. Eleonóra Benčíková, PhD., MPH., MHA* 17
Vplyv starnutia sólu a tepelného spracovania na vlastnosti TiO₂ vrstiev
The Influence of Sol Aging and Thermal Treatment on TiO₂ Film Properties
- Ing. Iveta Papučová, PhD., Ing. Jana Pagáčová, PhD., Ing. Jana Šulcová, PhD.* 22
Vplyv korózie anorganicko-organických vrstiev na povrchové vlastnosti
Corrosion Effect of Inorganic-organic Layers on the Surface Properties
- Ing. Jana Šulcová, PhD., Ing. Jana Pagáčová, PhD., Ing. Iveta Papučová, PhD., doc. Ing. Alfonz Plško, CSc.* 26
Vplyv tepelného spracovania funkcionalizovaných SiO₂ vrstiev na ich povrchové vlastnosti
Influence of the Thermal Treatment Temperature on the Surface Properties of Functionalized SiO₂ Film
- doc. Ing. Marta Kianicová, PhD., Ing. Ján Kafrík* 31
**Degradácia superzliatiny MAR M 247 s aluminidným povlakom a bez v koróznom
vysokoteplotnom prostredí**
**Degradation of Superalloy MAR M 247 with and without Aluminide Coating in the Corrosive High
Temperature Environment**
- doc. Ing. Marta Kianicová, PhD., Ing. Jaroslav Trník* 36
Štúdium odolnosti ochranných povlakov na Ni-superzliatinách za podmienok cyklickej oxidácie
**Study of Resistance of Protective Coatings Deposited on Ni-Superalloys under Cyclic Oxidation
Conditions**

prof. RNDr. Mariana Pajtášová, PhD., Ing. Veronika Šutinská, PhD., Ing. Zuzana Mičicová, PhD. 40
doc. Ing. Petra Skalková, PhD., prof. Ing. Eugen Jóna, DrSc., prof. RNDr. Tatiana Liptáková, PhD.
Štúdium spektrálnych a termických vlastností DMCC katalyzátora pre výrobu polyéter polyolov
Study of the Spectral and Thermal Properties DMCC Catalyst for the Production of the Polyether Polyols

Ing. Lenka Buňová, prof. Ing. Darina Ondrušová, PhD., Ing. Slavomíra Domčeková, Ing. Lukáš Ranik 44
Ing. Mário Vančo
Termická a spektrálna analýza prírodného klinoptilolitu a Co^{2+} formy klinoptilolitu
Thermal and Spectral Analysis of Natural and Co^{2+} -exchanged Clinoptilolite

Recenzované výzkumné články / Peer-reviewed research papers

Ing. Radka Bezdedová, Ing. Petra Kováčiková, PhD., doc. Ing. Ján Vavro, PhD., prof. Ing. Ján Vavro, PhD. 48
Komparácia numerickej analýzy mikroštruktúry pre liatiny s vermikulárnym tvarom grafitu a globulárnym tvarom grafitu
Comparison of Numerical Analysis of Microstructure of Cast Iron with Vermicular Graphite Shape and Globular Graphite Shape

Ing. Petra Kováčiková, PhD., Ing. Radka Bezdedová, doc. Ing. Ján Vavro, PhD., prof. Ing. Ján Vavro, PhD. 52
Numerickej analýzy mikroštruktúry pre liatinu s vermikulárnym tvarom grafitu
Numerical Analysis of Cast Iron Microstructure with Vermicular Type of Graphite

Ing. Daniela Košťaliková, prof. Ing. Františka Pešlová, PhD., Ing. Mariana Janeková 55
Vplyv primárnej technológie výroby implantátov na vznik degradácie
Influence of the Primary Production Technology on the Degradation Occurrence

Ing. Mariana Janeková, Ing. Michaela Ďurovcová, Ing. Daniela Košťaliková 60
prof. Ing. Františka Pešlová, PhD.
Vplyv tepelného zaťažovania na lomové správanie vybraných materiálov
Influence of the Thermal Loading on the Fracture Behaviour of the Selected Materials

doc. Ing. Ján Vavro, PhD., prof. Ing. Ján Vavro, PhD., Ing. Radka Bezdedová, Ing. Petra Kováčiková, PhD. 64
Návrh materiálu pre odporový snímač teploty média
Proposal for Selection of Material for Temperature Sensor

Ing. Andrea Feriancová, PhD., prof. Ing. Darina Ondrušová, PhD., Ing. Lenka Buňová, Bc. Peter Novotný 68
Spracovanie PVC odpadov z káblov pomocou mikrovlnného žiarenia
Processing of PVC Waste from Cables by Microwave Radiation

Ing. Andrea Feriancová, PhD., prof. RNDr. Mariana Pajtášová, PhD, Ing. Katarína Holcová, PhD. 72
Bc. Eva Psotná
Využitie zelených katalyzátorov pri spracovaní odpadu z PET fliaš pomocou mikrovlnného žiarenia
Utilisation of the Green Catalysts in the Processing of PET Bottles Waste by Microwave Irradiation

Ing. Vladimíra Krmelová, PhD., Ing. Lenka Fusíková, Ing. Petr Křivák, Peter Alexy 76
Vplyv bielych plnív na vlastnosti EPDM zmesí pre automobilový priemysel
Effect of White Fillers on the Properties of EPDM Blends for the Automotive Industry

Ing. Vladimíra Krmelová, PhD., Ing. Lenka Fusíková, Ing. Petr Křivák, Peter Alexy 80
Využitie spracovateľských prostriedkov v EPDM zmesiach
Utilization of Processing Resources in EPDM Blends

<i>Ing. Marián Božek, Ing. Jiří Švrček, PhD. doc. Ing. Petra Skalková, PhD.</i> Fyzikálne a mechanické vlastnosti kaučukových zmesí s nano-ZnO Physical and Mechanical Properties of Rubber Blends with Nano-ZnO	84
<i>Ing. Marián Božek, Ing. Jiří Švrček, PhD., doc. Ing. Petra Skalková, PhD.</i> Aktivačný účinok nanoforiem ZnO na vulkanizáciu elastomérených zmesí The Activation Effect of ZnO Nanoforms on Vulcanization of Elastomer Blends	88
<i>Ing. Dana Bakošová, PhD.</i> AFM analýza gumárenských zmesí plnených uhlíkovými nanorúrkami AFM Analysis of Rubber Compounds filled by Carbon Nanotubes	92
<i>Ing. Dana Bakošová, PhD.</i> Dynamicko-mechanická analýza gumárenských zmesí obsahujúcich uhlíkové nanorúrky Dynamic-mechanical Analysis of Rubber Compounds Containing Carbon Nanotubes	96
<i>Ing. Katarína Holcová, PhD., prof. RNDr. Mariana Pajtášová, PhD., Ing. Zuzana Mičicová, PhD.</i> <i>Ing. Andrea Feriancová, PhD., Ing. Lenka Buňová, Ing. Róbert Janík, PhD., Ing. Mariana Janeková</i> Štúdium gumárenských zmesí s plnivami na báze polypropylénu a odpadu z textilných vlákien The Study of Rubber Compounds with Fillers Based on Polypropylene and Waste of Textile Fibers	100
<i>doc. Ing. Jan Krmela, Ph.D., Ing. Vladimíra Krmelová, PhD.</i> Náhrada ocelokordového nárazníku pláště pneumatiky pro výpočtové modelování The Replacement of Steel-Cord Belt of Tire Casing for Computational	105
<i>prof. Ing. Ján Vavro, PhD., doc. Ing. Ján Vavro, PhD., Ing. Petra Kováčiková, PhD., Ing. Radka Bezdedová</i> Experimentálne meranie šírenia sa trhliny v autoplášti osobného motorového vozidla pri dynamickom zaťažení Experimental Measurement of the Crack Propagation in the Passenger Car Tyre Casing at Dynamic Loading	109
<i>doc. Ing. Jan Krmela, Ph.D., Ing. Vladimíra Krmelová, PhD.</i> Zhodnocení dat ze statických a dynamických zkoušek pneumatik pro osobní automobily The Data Evaluation from Static and Dynamic Experiments of Tires for Passenger Cars	112
<i>Ing. Zuzana Mičicová, PhD., prof. RNDr. Mariana Pajtášová, PhD., Ing. Jana Paliesková</i> <i>prof. Ing. Darina Ondrušová, PhD., Ing. Lukáš Raník</i> Príprava plnív na báze organoíllov a ich vplyv na fyzikálno-mechanické vlastnosti polymérnych materiálov The Preparation of Fillers Based on Organoclay and their Influence on the Physical-Mechanical Properties of Polymeric Materials	117
<i>doc. Ing. Petra Skalková, PhD., Ing. Katarína Kostelanská, PhD., Bc. Silvia Luhová</i> Využitie celulóзовých vlákien pri náplave na sviečkovom filtri Utilization of Cellulose Fibers at Alluvia on Candle Filter	121
<i>Ing. Vladimíra Krmelová, PhD., Ing. Katarína Kostelanská, PhD., Ing. Mária Maľáková</i> Filtračné celulóзовé materiály pre vinársku oblasť Cellulosic Filter Aids for Wine Area	125
<i>doc. Ing. Petra Skalková, PhD., Ing. Katarína Kostelanská, PhD., Bc. Eva Masárová</i> Filtračné charakteristiky celulóзовých vlákien študované na doskovom filtri Filtration Characteristics of Cellulose Fibers studied on Filter Plate	130

<i>Ing. Mário Vančo, doc. Ing. Jan Krmela, Ph.D., prof. Ing. Františka Pešlová, Ph.D.</i> Možnosti povlakovania prírodných textílií funkčnými povlakmi The Possibilities of Natural Fabric Coating with Functional Coats	134
<i>prof. Ing. Pavol Lizák, PhD.</i> Vplyv priečného profilu vlákien na transportné vlastnosti pletenín Impact of Cross Section Fibers on Knitwear Transport Properties	138
<i>Ing. Vladimíra Krmelová, PhD., Ing. Katarína Moricová, PhD.</i> Termické vlastnosti modifikovaných PP vlákien Thermal Properties of Modified PP Fibers	142
<i>Ing. Jela Legerská, PhD., Ing. Jaroslav Ligas, PhD.</i> Termofyziologický komfort pánskeho saka Thermophysiological Comfort of Men's Suit	146
 Informační články / Informative articles	
Zprávy z HŽ, a.s. / Information of HŽ, a.s.	150
Z hospodářské činnosti podniků, institucí a řešitelských pracovišť / Professional periodical for metallurgy and material engineering	153
Společenská kronika / Social chronicle	157
Redakční článek / Editorial article	159
Historický seriál / Historical serial	163

Dodavatelé příspěvků v informační části:

- Hutnictví železa, a.s. • VŠB-TU Ostrava, FMMI, katedra ekonomiky a managementu v metalurgii
- pravidelní dopisovatelé • redakce

Inzerenti a objednatelé reklamy:

- 2 THETA ASE s.r.o.

Zameranie a rozvoj Fakulty priemyselných technológií v Púchove

Fakulta priemyselných technológií v Púchove (FPT) (www.fpt.tnuni.sk) je v rámci Slovenskej republiky zameraná na výchovu odborníkov v oblasti kovových, ale aj nekovových materiálov, gumy, silikátových materiálov a textilu. FPT po 19 rokoch svojej existencie plní zadané poslanie ako vysokoškolská inštitúcia vo všetkých oblastiach. Má stabilné postavenie v rámci vysokého školstva na Slovensku a dosiahla aj významný medzinárodný kredit. V procese Komplexnej akreditácie za roky 2008 – 2013 v oblasti výskumu 11. metalurgické a montážne vedy dosiahla fakulta hodnotenie A– a získala akreditácie vo všetkých troch stupňoch vysokoškolského štúdia, o ktoré požiadala (Bc., Ing., PhD.). Navyše má právo uskutočňovať habilitačné konanie a konanie na vymenovanie profesorov v študijnom odbore 5.2.26 materiály. Študijný program materiálové inžinierstvo na FPT v Púchove bol zaradený medzi 100 najperspektívnejších študijných programov v rámci národného projektu „Vysoké školy ako motory rozvoja vedomostnej spoločnosti – vysokoškooláci do praxe“.

FPT si vybuďovala kvalitnú vedeckovýskumnú základňu v experimentálnej diagnostike materiálov a neodmysliteľnou súčasťou výskumu je vybudovanie laboratórií pre numerickú analýzu a simuláciu technologických procesov pomocou komerčných softvérov, ako sú Adams, Adina, Nastran, Dytran, Patran, Marc, Matlab, SolidWorks, Proinžinier Cosmos, Mathematica a ďalšie. Materiálový výskum sa dnes orientuje aj do oblasti kompozitných materiálov. Pracovníci FPT sú aktívnymi riešiteľmi domácich a zahraničných projektov a úloh aplikovaného výskumu v rámci spolupráce s priemyslom. Do riešenia jednotlivých vedeckých a výskumných úloh sa zapájajú aj študenti doktorandského, inžinierskeho i bakalárskeho štúdia, a to najmä formou záverečných bakalárskych, diplomových a dizertačných prác.

Prioritou FPT od jej založenia je úzka spolupráca s priemyselnou praxou, ktorú fakulta neustále rozvíja. Témy takmer všetkých záverečných bakalárskych, diplomových a dizertačných prác sa zadávajú na základe požiadaviek z priemyselnej praxe. Vedúcimi, resp. konzultantmi záverečných prác sú aj viacerí odborníci z výrobných podnikov a výskumných ústavov, čím sa vytvára záruka praktickej realizácie výsledkov absolventských prác, a vznikajú tak výborné predpoklady uplatnenia absolventov fakulty v podnikateľskej sfére. Absolventi FPT v Púchove patria medzi 6 % najlepšie zarábajúcich absolventov jednotlivých študijných programov vysokých škôl v rámci Slovenskej republiky (na základe údajov Sociálnej poisťovne o príjmoch absolventov VŠ za roky 2008 – 2014).

V súčasnosti má FPT cca 400 študentov vo všetkých formách štúdia. Kvalitu Fakulty priemyselných technológií v Púchove potvrdzuje aj hodnotenie nezávislej agentúry ARRA, v ktorom sa FPT každoročne od svojho vzniku umiestňuje v rade 23 hodnotených technických fakúlt Slovenskej republiky v prvej desiatke.

prof. Ing. Ján Vavro, PhD.
dekan Fakulty priemyselných technológií v Púchove
Trenčianskej univerzity Alexandra Dubčeka v Trenčíne

Recenzované vedecké články

Biologicky významné materiály na báze koordinačných zlúčenín s iónmi kovových prvkov a ich fyzikálne vlastnosti

Biologically Important Materials Based on Coordination Compounds with Metal Ions of Elements and their Physical Properties

prof. Ing. Eugen Jóna, DrSc.¹, Ing. Veronika Janíková¹, Ing. Zuzana Harmatová¹, Ing. Miroslava Puchoňová², doc. Ing. Dušan Valigura, CSc.², prof. Ing. Pavol Lizák, PhD.¹

¹ Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

² Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Termogravimetria, derivačná termogravimetria a infračervená spektroskopia sa použili pri štúdiu termickej degradácie toxických zlúčenín: [Cu(3-Mesal)₂(3-pycarb)₂H₂O].H₂O (I), [Cu(3-Mesal)₂(3-pycarb)₂] (II) a [Cu(3-Mesal)₂(3-pycarb)(H₂O)₂] (III), kde 3-Mesal je anión kyseliny 3-metylsalicylovej a 3-pycarb je 3-pyridylkarbinol (ronikol). Termický rozklad komplexov I a III prebieha v troch stupňoch, zatiaľ čo termický rozklad komplexu II prebieha v dvoch stupňoch. Pri akvakomplexoch I a III, prvý stupeň rozkladu odpovedá úniku molekúl H₂O. Pri všetkých študovaných komplexoch je konečný produkt rozkladu oxid meďnatý CuO. Výsledky infračervených spektier, konkrétne parameter $\Delta(\text{COO}^-) = \nu(\text{COO}^-)_{\text{as}} - \nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$, indikuje mostíkovo viazané karboxylátové anióny. Predkladaná práca prispieva k štúdiu vplyvu centrálného atómu a rôznych ligandov na proces termickej degradácie Cu(II) komplexov s biologicky významnými ligandmi.

Kľúčové slová: karboxylátomeďnaté komplexy; ronikol; termická analýza; spektrálna analýza

Many authors have studied heterocyclic compounds as ligands in coordination compound with transition metal ions as central atoms and they have also investigated their physical and biological properties. Especially, six member ring system is a component of several vitamins and drugs. Some derivatives of benzoic acid (salicylate anion) possess very interesting pharmaceutical properties and constitute an important groups of nonsteroid anti-rheumatic drugs. In order to enhance the understanding of metal ion-biologically important ligand interactions, we have studied the thermal properties of carboxylato Cu(II) complexes with ronicol (3-pyridylcarbinol) which contains the pyridine ring and is known as important component of biological systems. Carboxylato Cu(II) complexes are known that they are able to form different kind of structures even with the same kind of ligand. They also have properties of special interest in the fields of magnetism. In relation to the investigation of thermal degradation of complexes: [Cu(3-Mesal)₂(3-pycarb)₂H₂O].H₂O (I), [Cu(3-Mesal)₂(3-pycarb)₂] (II) and [Cu(3-Mesal)₂(3-pycarb)(H₂O)₂] (III), where 3-Mesal is 3-methylsalicylate anion and 3-pycarb is 3-pyridylcarbinol (ronicol) thermogravimetry (TG), derivative thermogravimetry (DTG) and infrared (IR) spectra have been applied. Based on these methods we obtained the results, on the basis of which we can summarise these important facts: thermoanalytical curves indicate that thermal decomposition of complexes I and III proceeds in three steps, while thermal decomposition of complex II proceeds only in two steps. The copper oxide – CuO was always the final solid product. The thermal stability of the studied complexes can be ordered (on the basis of the temperature of first peak on the DTG curves) in the sequence: I < III < II. On the other hand, the results of infrared spectra ($\Delta(\text{COO}^-) = \nu(\text{COO}^-)_{\text{as}} - \nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$, = 209 – 187 cm⁻¹) indicate bidentate bonded COO⁻ anions. This paper contributes to the study of metal and ligand nature on the process of thermal decomposition of solid coordination compounds.

Keywords: carboxylato Cu(II) complexes; ronicol; thermal analysis; spectral analysis

Karboxylátomeďnaté komplexy sú významné z chemického aj biologického hľadiska. Odlišná koordinácia karboxylových skupín k centrálnemu atómu

vedie k tvorbe zlúčenín s odlišnou kryštálovou štruktúrou. Niektoré deriváty kyseliny benzoovej (kyselina salicylová a jej deriváty) vykazujú významné

farmaceutické vlastnosti a sú zložkami viacerých antireumatických liečiv [1, 2]. Z hľadiska získania ďalších informácií o interakciách liek - kovový ión, sa študovali termické a spektrálne vlastnosti Cu(II) komplexov s ronikolom, ktorý obsahuje pyridínový kruh a je známy ako dôležitá zložka biologických systémov [3]. Táto práca je pokračovaním predchádzajúcich štúdií [4 – 7] o termických vlastnostiach mednatých komplexov so substituovanými pyridínmi. Prezentovaná práca sa zaoberá prípravou 3-metylsalicylátmednatými komplexami s ronikolom, menovite $[\text{Cu}(\text{3-Mesal})_2(\text{3-pycarb})_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Cu}(\text{3-Mesal})_2(\text{3-pycarb})_2]$ (II) a $[\text{Cu}(\text{3-Mesal})_2(\text{3-pycarb})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (III) (3-Mesal – 3-metylsalicylátový anión, 3-pycarb – 3-pyridylkarbinol – ronikol) a štúdiom ich termických a spektrálnych vlastností.

Experiment

Príprava zlúčenín

Ronikol (0,5 mmol) bol pridaný do vodného roztoku acetátu mednatého (0,5 mmol) a po niekoľkých minútach sa pridala 3-metylsalicylová kyselina (1 mmol) v acetonitrile (25 ml). Po niekoľkých minútach sa vylúčil zelenomodrý produkt, ktorý sa odfiltroval a sušil pri laboratórnej teplote. Analytické údaje študovaných komplexov sú uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Analytické údaje študovaných komplexov

Tab. 1 Analytical data of the studied complexes

Komplex	Vypočítané %			Získané %		
	C	H	N	C	H	N
I	54,23	5,20	4,51	54,62	5,00	4,30
II	57,57	4,83	4,79	56,75	4,88	4,90
III	57,71	4,93	2,74	51,27	4,52	3,30

Merania

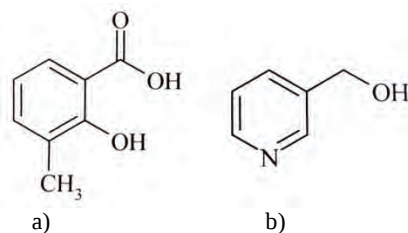
Percentuálny obsah uhlíka, vodíka a dusíka v skúmaných vzorkách sa stanovil pomocou automatického analyzára CHNSO Flash EA TM112.

Infračervené spektrá sa merali na spektrometri Nicolet 5700 FT-IR v oblasti 400 – 4 000 cm^{-1} pri laboratórnej teplote s použitím ATR techniky.

Termické vlastnosti sa študovali pomocou derivatografu OD 102 (MOM Budapešť) v atmosfére vzduchu s navážkou 150 mg, v teplotnom intervale 20 – 800 °C (rýchlosť vzrastu teploty bola 10 °C·min⁻¹).

Výsledky a diskusia

Je dobre známe, že termická degradácia toxických organických látok má významnú úlohu pri zlepšovaní životného prostredia. Z uvedeného dôvodu sa študoval termický rozklad salicylátmednatých komplexov s ronikolom (obr. 1).



Obr. 1 Schéma štruktúry 3-metylsalicylovej kyseliny (a) a ronikolu (b)

Fig. 1 Scheme of the structure of 3-methylsalicylic acid (a) and ronicol (b)

Termické vlastnosti skúmaných komplexov

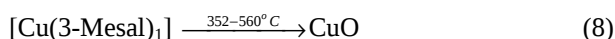
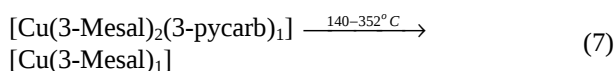
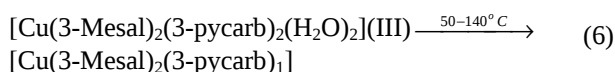
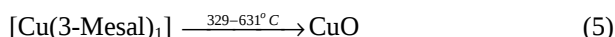
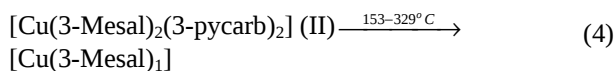
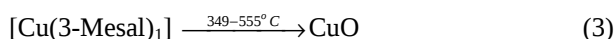
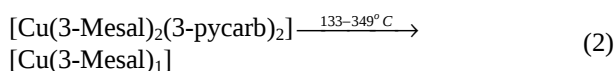
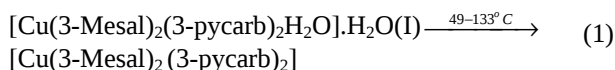
Termické údaje komplexov I – III z TG a DTG kriviek sú uvedené v tab. 2.

Tab. 2 Termické údaje komplexov I – III

Tab. 2 Thermal data of I – III complexes

Komplex	DTG		TG
	T _{max} [°C]	T _{interval} [°C]	Δm (vyp./získ.) [%]
I	81	49 – 133	5,60 / 5,81
	250	133 – 349	58,70 / 59,50
	431	349 – 555	20,30 / 21,51
II	252	153 – 329	62,66 / 63,41
	419	329 – 631	22,66 / 23,46
III	85	50 – 140	5,25 / 5,45
	249	140 – 352	51,40 / 50,79
	442	352 – 560	21,30 / 21,51

Termogravimetrické (TG) krivky študovaných komplexov (tab. 2) indikujú, že termický rozklad komplexov I a III prebieha v teplotnom intervale 30 – 700 °C v troch stupňoch, zatiaľ čo termický rozklad komplexu II prebieha v dvoch stupňoch. Konečným produktom bol u všetkých komplexov oxid mednatý CuO. Stechiometriu termického rozkladu skúmaných komplexov možno vyjadriť nasledovne:



Derivačné termogravimetrické (DTG) krivky prezentujú tri maximá pre komplexy I (81, 250 a 431 °C) a III (85, 249 a 442 °C), resp. dve maximá pre komplex II (252 a 419 °C), ktoré odpovedajú prchavým zložkám (tab. 2).

Spektrálne (IČ) vlastnosti študovaných komplexov

Spôsob koordinácie ligandov, konkrétne 3-metylsalicylátového aniónu) v skúmaných komplexoch bol študovaný pomocou infračervených (IČ) absorpčných spektier. IČ frekvencie, odpovedajúce vibráciám COO⁻ aniónu v komplexoch I – III, sú uvedené v tab. 3.

Tab. 3 Významné IČ pásy COO⁻ aniónu v spektrách komplexov I – III

Komplex	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\Delta(\text{COO}^-)$
	[cm ⁻¹]		
I	1633	1424	209
II	1626	1435	191
III	1616	1429	187

Karboxylátové anióny môžu byť vo všeobecnosti koordinované ku kovovému iónu viacerými spôsobmi: ako jednofunkčné, dvojfunkčné alebo mostíkovo-viazané. Analýza symetrických a asymetrických vibrácií COO⁻ aniónov umožňuje určiť parameter $\Delta\nu(\text{COO}^-) = \nu(\text{COO}^-)_{as} - \nu(\text{COO}^-)_s$, ktorý podľa Nakamota [8] slúži ako kritérium určenia spôsobu viazania COO⁻ skupiny v karboxylátokomplexoch. Hodnoty ΔCOO^- pre študované komplexy I – III sú v intervale 209 – 187 cm⁻¹. Tieto hodnoty sú v súhlase s literárnymi údajmi [4 – 7] pre dvojfunkčne viazané karboxylátové anióny.

Záver

Termická degradácia organických zlúčenín je významná metóda na likvidáciu toxických látok nebezpečných v životnom prostredí. Z tohto aspektu sa študoval termický rozklad 3-metylsalicylátomedených komplexov s ronikolom. Pri akvakomplexoch I a III prvý stupeň rozkladu odpovedá úniku molekúl H₂O, pričom u všetkých komplexov je konečný produkt CuO. Termická stabilita komplexov, obsahujúcich H₂O ako ligand (na základe teploty prvého píku na DTG krivke), je v poradí I < III, t.j. komplex III je termicky stálejší.

Pod'akovanie

Práca bola podporená projektmi KEGA č. 006 TnUAD – 4/2014 a KEGA č. 003 TnUAD – 4/2014.

Literatúra

- [1] MONCOL, J. et al. Self-assembly of hydrogen-bonded supramolecular structures of two copper (II) 2-bromobenzoate complexes with 4-pyridylmethanol and nicotinamide, *Journal of Coordination Chemistry*, 2008, vol. 61, p. 3740–3752
- [2] VALIGURA, D. et al. New dimeric copper (II) complex [Cu(5-MeOsal)2(μ-nia)(H₂O)]₂ with magnetic exchange interaction through H-bonds, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, vol. 16, p. 3813–3817
- [3] MOJUMDAR, S.C., MELNÍK, M., JÓNA, E. Thermoanalytical investigation of Mg(II) compounds containing heterocyclic N-donor ligands, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999, vol. 48, p. 111–120
- [4] JÓNA, E., LAJDOVÁ, E., LODUHOVÁ, M., LENDVAYOVÁ, S., PAVLÍK, V., MONCOL, J., LIZÁK, P., MOJUMDAR, S.C. Thermal properties of solid complexes with biologically important heterocyclic ligands. IV. Thermal and spectral properties of 2-chloro- and 2-bromobenzoate Cu(II) complexes with nicotinamide and different bonded water molecules, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, vol. 108, p. 924–926
- [5] JÓNA, E., LAJDOVÁ, E., KVASNICOVÁ, L., LENDVAYOVÁ, S., PAJTÁŠOVÁ, M., ONDRUŠOVÁ, D., LIZÁK, P., MOJUMDAR, S.C. Thermal properties of solid complexes with biologically important heterocyclic ligands III. Thermal decomposition and infrared spectra of thiocyanate Mg (II) complexes with 2-hydroxypyridine, quinoline and quinoxaline, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, vol. 10, p. 817–821
- [6] LAJDOVÁ, E., JÓNA, E., MIKLOVIČ, J., SEGĽA, P., KVASNICOVÁ, L., ŠNIRCOVÁ, S., JANÍK, R. Thermal properties of solid complexes with biologically important heterocyclic ligands (II). Stoichiometry of thermal decomposition and infrared spectra of thiocyanate cobalt (II) complexes with furopyridine and furopyridine derivatives, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, vol. 97, p. 857–860
- [7] LAJDOVÁ, E., JÓNA, E., ŠNIRCOVÁ, S., MIKLOVIČ, J., SEGĽA, P., PAJTÁŠOVÁ, M., ONDRUŠOVÁ, D., MOJUMDAR, S.C. Thermal properties of solid complexes with biologically important heterocyclic ligands (I) stoichiometry of thermal decomposition and infrared spectra of thiocyanate nickel (II) complexes with furopyridine and furopyridine derivatives, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, vol. 96, p. 59–63
- [8] NAKAMOTO, K. *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*. 2nd Ed. New York : Wiley Interscience, 1970, p. 80

Nový měřicí přístroj na profily válcovaného zboží

Stahl Aktuell

06.07.2015

Profil válcovaného zboží může být nyní na libovolném místě válcovací trati rychle a na desetiny mm přesně proměřován, aby se mohly optimálně a rychle nastavit parametry tratě. Rakouská firma Nextsense vyvinula a vyrobila za tímto účelem pro výrobce speciálních profilů Mannstaedt portálový měřicí přístroj. Přístroj testuje válcovanou součást teplou přes 1000°C bezkontaktně laserovým paprskem a zprostředkovává během několika sekund přesné výsledky měření.

Algoritmus kvantitatívnej obrazovej analýzy metalografických štruktúr

Algorithm for Quantitative Image Analysis of Metallographic Structures

doc. Mgr. Ivan Kopal, PhD., doc. RNDr. Ján Bezecný, CSc., Ing. Andrej Dubec

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Práca je venovaná detailnému popisu algoritmu obrazovej analýzy mikroštruktúry metalografických vzoriek umožňujúcemu výpočet plošného podielu definovanej fázy v skúmaných konštrukčných materiáloch a jeho implementácii v programovom prostredí MATLAB. Zahŕňa načítanie snímok mikroštruktúry a výber oblasti záujmu pre ďalšie spracovanie, konverziu digitálnych RGB snímok v bežných obrazových formátoch do šedotónových obrázkov, matematické morfologické operácie erózie a dilatácie spojené do operácie morfologického otvorenia, ako aj segmentáciu obrazu prahovaním. Funkčnosť algoritmu je demonštrovaná na etalóne s obsahom zvyškového austenitu, ktorý sa v reálnom praxi využíva predovšetkým pri hodnotení kvality ložiskových a nástrojových ocelí. Uvedené sú aj výsledky aplikácie vytvoreného užívateľského MATLAB skriptu pri automatizovanej metalografickej analýze etalónov oceli s rôznym percentuálnym obsahom zvyškového austenitu. Prezentované výsledky potvrdili spoľahlivosť navrhnutého algoritmu a vysokú presnosť realizovaných výpočtov.

KLúčové slová: spravovanie obrazu; obrazová analýza; histogram; morfologické operácie; prahovanie obrazu; mikroštruktúra; zvyškový austenit

Management of image, its analysis and recognizing is a discipline that has a wide range of uses in a number of different disciplines, such as the science and research, material engineering, industrial production, transportation, geology, criminal science, safeguarding of assets, health care and many others. The exponential growth of computational performance and memory size of computers allows complex and increasingly sophisticated calculations, and thus also more complex and more difficult image processing, including automation of image that eliminates errors of a human factor and lower the financial costs. Computer processing of digital images is for many researchers in the field of material science a relatively frequented activity, which leads to quantitative metallographic analysis, enabling fast and precise detection of the material microstructure and this detection is necessary for reliable prediction of material properties. The presented work is devoted to detailed description of algorithm of image analysis of metallographic samples allowing calculation of surface fraction of defined phase in the study of structural materials and it is connected with its implementation in program MATLAB by using a number of its built-in functions. Upload of metallographic images and selection of the area of interest for further processing, digital conversion of RGB images in common image formats into grayscale images, mathematical morphological operations of erosion and dilation implemented into the operation of morphological opening, as well as image segmentation by so called thresholding are included in this work. The functionality of an interactive algorithm is demonstrated by etalon of different contents of retained austenite in bearing steel. This work also presents the results of the application of created custom MATLAB script in automated metallographic analysis of steel etalon for different percentages contents of retained austenite. The presented results confirm the reliability of the proposed algorithm and the high precision of the carried out calculations.

Key words: image processing; image analysis; histogram; morphological operations; image thresholding; microstructure; retained austenite

Spracovanie, analýza a rozpoznávanie obrazu je dnes interdisciplinárnou technikou, ktorá nachádza pomerne široké uplatnenie v celom rade rôznych odborov [1]. Neustály nárast výkonu a pamäte počítačov umožňuje čoraz komplikovanejšie a sofistikovanejšie obrazové analýzy a taktiež ich automatizáciu, ktorá eliminuje ľudské omyly, a znižuje tak finančné náklady. V oblasti materiálových vied je počítačové spracovanie obrazu častokrát využívané pri kvantitatívnej metalografickej analýze, kde umožňuje rýchle a presné stanovenie

zastúpenia jednotlivých štruktúrnych fáz v mikroštruktúre materiálov. Štúdia je venovaná popisu algoritmu obrazovej analýzy mikroštruktúr vzoriek, ktorý umožňuje automaticky vypočítať plošný podiel definovanej fázy v skúmaných materiáloch, ako aj jeho implementácii v programovom prostredí softvérového balíka MATLAB Image Processing Toolbox. Navrhnutý algoritmus je následne testovaný v procese analýzy etalónu pre rôzne percentuálne obsahy zvyškového austenitu v oceli.

Experiment

Materiály

Funkčnosť algoritmu obrazovej analýzy, popisovaného v tejto práci, je demonštrovaná na etalóne obsahov zvyškového austenitu v ložiskovej oceli [2], ktorý bol uložený vo formáte *png* RGB obrázka s 8bitovým kódovaním a rozlíšením 2063×1595 pixelov [3]. Okrem formátu *png* však bez úprav pracuje aj s obrazovými formátmi *jpg*, *tif* a taktiež *bmp*. Algoritmus bol implementovaný v programovom prostredí MATLAB s využitím jeho vstavaných funkcií, pričom automatizuje celý proces obrazovej analýzy digitálnych snímok štruktúry tuhých materiálov vedúcej k automatickému výpočtu plošného podielu definovanej fázy v ich matici.

Metódy

Základom implementácie ďalej popísaného algoritmu je užívateľský skript, z ktorého sa volajú všetky potrebné vstavané funkcie systému MATLAB. Jeho interaktívna architektúra umožňuje vykonávať zmeny požadovaných parametrov aj z príkazového okna, prípadne pomocou myšky. Skript najskôr do pracovného priestoru importuje určený digitálny obrázok, následne umožní interaktívny výber oblasti záujmu pre ďalšiu analýzu a skonvertuje ho do obrázka v odtieňoch šedej farby. Matematická operácia morfológického otvorenia zabezpečuje redukciu šumu. V ďalšom kroku je metódou prahovania s automaticky vybranou prahovou hodnotou obrázok segmentovaný na pozadie a objekty a prekonvertovaný na binárny obraz, kde na čiernom pozadí vystupujú biele objekty, celková plocha ktorých predstavuje plošný podiel definovanej fázy v matici analyzovaného materiálu.

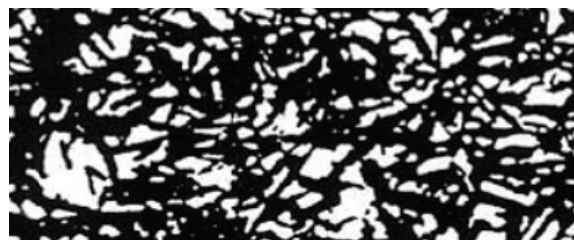
Funkcia *imread* načíta obrázok s označením *pic.ext* z daného miesta do pracovného priestoru a uloží ho do matice *R*, ktorú možno v novej figúre zobrazit' funkciou *imshow*: *R=imread(pic.ext); figure, imshow(R)*. Ak sa obrázok nenachádza v aktuálnom pracovnom adresári, v príkaze *imread* je nutné zadať úplnú adresu alebo relatívnu cestu k nemu, napr. príkazom *D:\myimages\mypicture.png*.

Interaktívny výber oblasti obrázka pre následnú analýzu zabezpečuje rozhodovacia štruktúra v tvare *if isempty(whos('position'))==1, h = imrect; setColor(h, 'cyan'), position = wait(h); end*. Po zistení, že v pracovnom priestore zatiaľ ešte nie je načítaná premenná *position*: *if isempty(whos('position')) == 1*, táto štruktúra umožní vytvoriť interaktívny obdĺžnik *h = imrect*, pomocou príkazu *setColor(h,'cyan')* určí farebnosť jeho strán a príkazom *position = wait(h)* očakáva potvrdenie výberu dvojitém kliknutím ľavého tlačidla myši na vybraný región.

Ak sa už premenná *position* v pracovnom priestore nachádza, príkaz *h = imrect(gca, position)* otvorí pravouhlojník *h* v mieste danom premennou *position*

a dovolí interaktívnu zmenu jeho rozmerov aj polohy. Nasledujúcim príkazom *setColor(h,'green')* sa zmení farba strán pravouhlojníka. Príkaz *position=wait(h)* čaká na potvrdenie výberu, *C = imcrop(R, position)* vyberie oblasť obrázka vloženú do premennej *position* a uloží ju do trojrozmernej matice *C*.

V nasledujúcom kroku je vybraná oblasť *C* pôvodného obrázka *R* prostredníctvom príkazu *G = rgb2gray(C)*; prekonvertovaná do šedotónového obrazu a uložená do dvojrozmernej matice *G*. Táto operácia odstráni všetky informácie o farbách v trojrozmernej matici vybranej oblasti *C* pôvodného RGB obrázka *R*, čo zabezpečí zjednodušenie ďalšej analýzy. Maticu *G* možno v novej figúre zobrazit' pomocou príkazov *figure, imshow(G)*. Šedotónový obrázok *G* vybraný pre ďalšiu analýzu je uvedený na obr. 1.



Obr. 1 Šedotónový obrázok vybraný pre ďalšiu analýzu
Fig. 1 Grayscale image selected for next analysis

Detailnejší pohľad na obrázok *G* (obr. 2) odhaľuje, že tento obrázok je pomerne zašumený a rozmazaný. Na redukciu šumu bez výraznejšej deformácie tvaru objektov možno aplikovať operácie matematickej morfológie – eróziu a dilatáciu, resp. ich vzájomnú kombináciu označovanú termínom *morfológické otvorenie* [4].



Obr. 2 Detail vybranej oblasti obrázka
Fig. 2 Detail of the selected image area

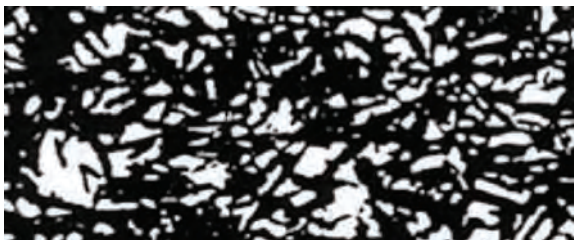
Morfológické operácie erózie a dilatácie zabezpečuje v tomto poradí nasledovná sekvencia príkazov: *if isempty(whos('se')) == 1, reply = input('Vytvorit' morfológický štruktúrny element [strel(shape, parameters)] alebo []: '); if isempty(reply), se = se; else, se = strel(reply); end*,

end, O=imopen(G,se);figure,imshow(O). Rozhodovacia štruktúra *if isempty(whos('se'))==1* zistí, či premenná *se* je už načítaná v pracovnom priestore. Ak nie je, zadá požiadavku na vytvorenie morfológického štruktúrneho

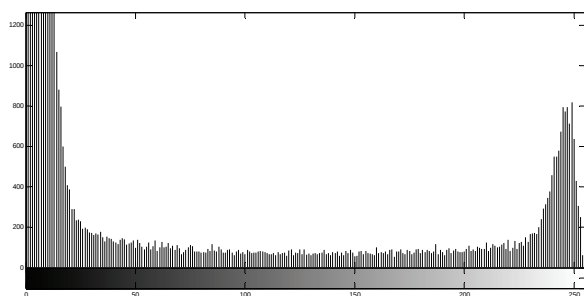
elementu *se* v tvare uvedenom v hlásení funkcie *input*:
reply = input('Vytvoriť morfológický štruktúrny element [strel(shape, parameters)] alebo []: '). Ak nebude
zadaná žiadna hodnota *se*, štruktúra *if isempty(reply)*,
se = se jej priradí pôvodnú hodnotu *se*. Inak bude
štruktúrnemu elementu *se* priradená nová hodnota
zadaná užívateľom a uložená v premennej *reply*: *else*,
se = strel(reply); end, end.

Výber tvaru elementu *se* a jeho parametre sú závislé na
tvare objektov obrázka a voľbe operátora [5]. Nakoľko
v popisovanom prípade je možné objekty obrázka dobre
aproximovať obdĺžnikmi, bol vybraný tvar *rectangle* so
stranami *A* a *B*: *se = strel('rectangle', [A B])*. Volaním
funkcie morfológického otvorenia *O = imopen(G, se)*
sa odstránia všetky objekty obrázka *G*, rozmery ktorých
korešpondujú s rozmermi morfológického štruktúrneho
elementu *se* (erózia) a následne sa obnoví pôvodný tvar
zachovaných objektov (dilatácia) [6]. Parametre *A* a *B*
elementu *se* je pritom nevyhnutné nastaviť tak, aby
deformácia pôvodného tvaru neodstránených objektov
bola minimálna. V našom prípade optimálne výsledky
poskytli parametre *A = 3* a *B = 3*. Vizualizácia výsledku
morfológickej operácie otvorenia *imopen* nad obrázkom
G s použitím elementu *se* redukuje jeho šum bez
deformácie rozmazaním okrajov, ktorá bola získaná
príkazmi *figure, imshow(O)*, je uvedená na obr. 3.

Zmeny výberu tvaru, ako aj parametrov morfológického
štruktúrneho elementu možno realizovať z pracovného
okna pracovného priestoru, napríklad zadáním príkazu
se = strel('disk', 2, 0), pričom musí byť dodržaná syntax
požadovaná programovým prostredím MATLAB. Tieto
zmeny sa prejavujú pri opätovnom spustení skriptu.



Obr. 3 Obrázok *G* po morfológickej operácii otvorenia
Fig. 3 *G* image after the morphological opening



Obr. 4 Bimodálny histogram obrázka *O*
Fig. 4 Bimodal histogram of *O* image

Histogram obrázka *O*, vytvorený a zobrazený príkazmi
figure, imhist(O), je uvedený na obr. 4. Má bimodálnu
štruktúru s dvomi výraznými píkmi, ktoré korešpondujú

s veľkým počtom pixelov svetlých objektov na tmavom
pozadí. Veľká vzdialenosť píkov dokumentuje extrémny
kontrast obrázka, ktorý možno efektívne využiť pri jeho
automatickej segmentácii prahovaním [7].

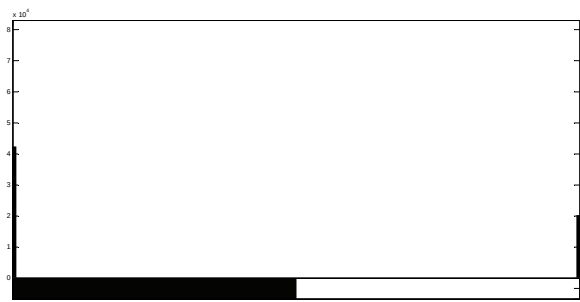
Prahovaním šedotónového obrázka sa získava binárny
(čiernobiely) obraz segmentáciou rozdelený na oblasti
obsahujúce objekty až po určitú úroveň jasú v závislosti
od nastaveného prahu a oblasti predstavujúce pozadie.
Je zrejmé, že výsledok takejto binarizácie závisí práve
na správnej voľbe prahovej intenzity [8]. Automatickú
segmentáciu obrázka *O* zabezpečí nasledovná sekvencia
if isempty(whos('level'))=1, level=graythresh(O), end,
BW=im2bw(O,level); figure, imshow(BW). Ak štruktúra
if isempty(whos('level'))=1 zistí, že premenná *level* sa
nenachádza v pracovnom priestore, funkcia *graythresh*
(*O*) s použitím Otsuovej metódy odhadne globálny prah
normalizovanej intenzity obrázka *O*, ležiaci v intervale
[0, 1], ktorý uloží do premennej *level* [9]. Následne
funkcia *im2bw(O, level)* prekonvertuje šedoškálový
obrázok *O* na binárny obrázok *BW* tak, že všetky
intenzity obrázka *O*, ktoré sú nižšie ako prahová
hodnota *level*, nahradí nulou (čierna farba) a všetky
ostatné číslom jedna (biela farba). Prostredníctvom
príkazov *figure, imshow(BW)* vizualizovaný binárny
obraz morfológicky upraveného obrázka *O* je uvedený
na obrázku obr. 5.



Obr. 5 Binárny obraz získaný prahovaním
Fig. 5 Binary image obtained via thresholding

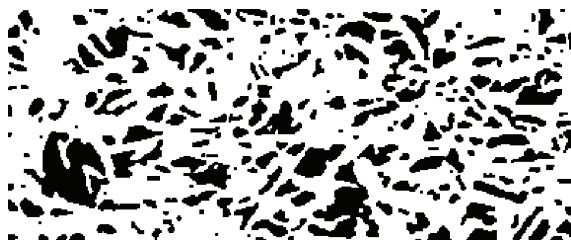
Kým algoritmus funkcie *im2bw* pracuje pri zreteľnom
údolí medzi píkmi histogramu dobre, Otsuova metóda
funkcie *graythresh* je vhodná hlavne pre histogramy
s rovnomerným rozdelením intenzít bez výraznejšieho
údolia medzi jeho vrcholmi [10]. Automaticky zistená
hodnota *level* preto nemusí byť optimálnym prahom pre
binarizáciu šedotónového obrázka. Túto hodnotu však
možno považovať za vhodné východisko pre jej ručné
doladenie operátorom analýzy, ktoré možno realizovať
zadávaním vstupnej premennej *level* do príkazového
okna a opakovaným spúšťaním skriptu. Rovnako ako
pri hľadaní optimálnych parametrov pre morfológický
štruktúrny element, aj pri nastavovaní prahovej hodnoty
level je kritériom optimalizácie minimálna deformácia
pôvodného tvaru objektov morfológicky upraveného
obrázka *O*.

Histogram binárneho obrázka *BW*, získaný príkazmi
figure, imhist(BW), je uvedený na obr. 6, z ktorého
je zrejmé, že pomer všetkých bielych pixelov
(s intenzitou 1) k ich súčtu s počtom všetkých čiernych
pixelov (s intenzitou 0) je podielom bielych objektov
na celkovej ploche obrázka.



Obr. 6 Histogram binárneho obrázka BW
Fig. 6 Histogram of BW binary image

V prípade, že objekty popredia nemajú hodnotu jas vyššiu ako pozadie, ale hodnotu nižšiu, binárny obraz BW treba logicky invertovať. V programovom prostredí MATLAB logickú inverziu možno realizovať príkazom logického záporu $\sim$. Logická inverzia obrázka BW, získaná príkazmi $WB = \sim BW$; $imshow(WB)$, je uvedená na obrázku obr. 7.



Obr. 7 Invertovaný binárny obraz
Fig. 7 Inverted binary image

Automatický výpočet percentuálneho plošného podielu P_W bielych objektov na binárnom obrázku BW možno zabezpečiť sekvenciou príkazov: $s = size(BW)$; $S_{BW} = s(1)*s(2)$; $S_W = sum(BW(:))$; $P_W = (S_W/S_{BW})*100$. Volanie funkcie $size(BW)$ vráti počet riadkov a stĺpcov obrázka BW, ktorý uloží do premennej s a príkaz $S_{BW} = s(1)*s(2)$ vypočíta jeho plochu. Volanie funkcie $sum(BW(:))$ vráti do premennej S_W celkový počet bielych pixelov a príkaz $P_W = (S_W/S_{BW}) * 100$ vypočíta percentuálny plošný podiel bielych pixelov na celkovej ploche obrázka BW, ktorý uloží do premennej P_W s jej následným výpisom na obrazovku monitora.

Výsledky a diskusia

Popísaný algoritmus bol aplikovaný pri automatickom hodnotení etalónov s 10, 15, 20, 25, 30, 35 a 40 percentným obsahom zvyškového austenitu v oceli. Výsledky A tejto analýzy a ich porovnanie Δ s etalónom E sú uvedené v tab. 1, z ktorej je zrejmá mimoriadne vysoká zhoda medzi hodnotami jednotlivých etalónov a hodnotami zistenými v procese automatickej analýzy ich šedotónových obrázkov.

Veličina Δ v tab. 1 reprezentuje percentuálnu odchýlku vypočítaného obsahového zvyšku austenitu v oceli od hodnoty, ktorú udáva etalón.

Tab. 1 Porovnanie etalónu s výsledkami obrazovej analýzy
Tab. 1 Comparison of the etalon with results of image analysis

E [%]	10	15	20	25
A [%]	9,927	15,003	19,960	25,006
Δ [%]	- 0,733	0,017	- 0,198	0,024
E [%]	30	35	40	
A [%]	30,042	35,008	40,084	
Δ [%]	0,14	0,022	0,209	

Záver

V práci je popísaný algoritmus automatickej obrazovej analýzy metalografických vzoriek umožňujúci výpočet plošného podielu definovanej fázy v materiáloch, ako aj jeho implementácia v programovom prostredí softvéru MATLAB. Funkčnosť algoritmu je demonštrovaná na etalóne obsahov zvyškového austenitu v ložiskovej oceli. Algoritmus bol aplikovaný v procese obrazovej analýzy digitálnych snímok s rozdielnym percentuálnym obsahom zvyškového austenitu. Riadená obrazová analýza, riadená počítačom s aplikáciou príslušného softvéru, preukázala vysokú presnosť automatických výpočtov popísaného algoritmu.

Pod'akovanie

Autori vyjadrujú pod'akovanie grantovej organizácii VEGA (1/0385/14) a KEGA (007 TNUAD-4/2013).

Literatúra

- [1] WILLIAM, D. C. *Materials science and engineering*. NY : Wiley, 2003. ISBN 0-471-13576-3
- [2] DOSSET, J. L. ed. *ASM handbook, vol 4: Heat treating*. USA : ASM International, 2013. ISBN-10: 1-62708-011-2
- [3] GONZALEZ, R., EDDINS, S. L., WOODS, R. E. *Digital image processing using Matlab*. NJ : Prentice Hall, 2003. ISBN-10: 0130085197
- [4] WOJNAR, L. *Image analysis. Applications in materials engineering*. FL : CRC Press, 1998. ISBN 9780849382260
- [5] SERRA, J. *Image Analysis and Mathematical Morphology*. London : Academic Press, 1982. ISBN 0-12-637241-1
- [6] SOILLE, P. *Morphological Image Analysis*. Berlin : Springer-Verlag, 1999. ISBN 978-3-662-03941-0
- [7] SEZGIN, M., SANKUR, B. Survey over image thresholding techniques and quantitative performance evaluation, *Journal of Electronic Imaging*, 2004, vol. 13 (1), p. 146–165
- [8] SAMOPA, F., A. ASANO, A. Hybrid Image Thresholding Method using Edge Detection, *International Journal of Computer Science and Network Security*, 2009, vol. 9 (4), p. 292–299
- [9] COHN, R. *Otsu's Method*. NY : Book on Demand Ltd., 2015. ISBN 10: 5511809780
- [10] SAYALI D. G. et al. Segmentation of MRI Brain Image Using Fuzzy C Means for Brain Tumor Diagnosis, *International Journal of Engineering Research and Applications*, 2014, vol. 4 (4), p.107–111

Recenzia: doc. Ing. Jan Krmela, Ph.D.
prof. Ing. Pavol Lizák, Ph.D.

Metalografické hodnotenie procesu tvárnenia mosadzných nábojníc

Metallographic Evaluation of the Forming Process in the Production of Brass Cartridge Cases

doc. RNDr. Ján Bezecný, CSc., Ing. Andrej Dubec

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Predmetom príspevku je metalografické zdokumentovanie procesu výroby mosadznej nábojnice v jednotlivých etapách jej tvárnenia. Tvárnenie patrí medzi najpokročilejšie technológie v strojárstve, keďže umožňuje vyrobiť v krátkom čase veľké množstvo výrobkov pri dostatočnom využití materiálu. Metalografické hodnotenie bolo zamerané na zmeny tvaru a veľkosti zŕn po jednotlivých technologických operáciách, ktoré okrem tvárnenia zahŕňajú operácie rekryštalizačného žihania. Tvárnenie a rekryštalizačné žihanie mosadzných nábojníc sa prejavilo aj na zmene ich tvrdosti meranej v HB. Po každom ťahu nastalo výrazné zvýšenie tvrdosti v rozsahu 161,3 až 202,6 HB. Naopak, po každom rekryštalizačnom žíhaní tvrdosti klesli na požadované hodnoty v rozmedzí 60 až 85 HB. Bol preukázaný úzky súvis medzi vypočítaným plastickým pretvárením, zmenou veľkosti zŕn a tvrdosťou.

KLúčové slová: tvárnenie; nábojnicová mosadz; rekryštalizačné žihanie; veľkosť zrna

Metallographic documenting of brass cartridge case production process in the individual stages of its forming process is the main subject of contribution. Cold drawing is used as a progressive way of forming for the production of brass cartridge cases. The plasticity is an important material property in the connection with cold drawing process. This property makes the material to accept desired shape under the influence of external applied force. This process brings the simplicity of tools and machinery and high surface quality after drawing. When using this technology, it is necessary to use the heat treatment between operations – recrystallization annealing. The advantage is the possibility to produce a large number of products with sufficient material usage in a short time. Intermediate product for the production of brass cartridge case is manufactured by die cutting in cutting tool. This tool is made from rolled semi-product with a thickness of 3.36 mm and a diameter of 20.1 mm. Metallographic evaluation was focused on the change of shape and size of grains after the individual technological operations. Significant deformation of the grains in the direction of forming process after each move as well as the operation efficiency of individual recrystallization annealing has been demonstrated. It has been shown that the selection of the heat mode, in view of the respective levels of deformation, was appropriately chosen, especially the selection of temperatures and time intervals was appropriate. Forming and recrystallization annealing of brass cartridge cases were reflected in the change of the measured hardness in HB. After each move there was a significant increase in hardness in the range from 161.3 HB to 202.6 HB. Conversely, after each recrystallization annealing hardness decreased to the desired values in the range from 60 HB to 85 HB. The close correlation between the calculated plastic deformation, change of grain size and hardness was demonstrated.

Keywords: forming process; cartridge brass; recrystallization annealing; grain size

Tvárnenie je technológia, pri ktorej súčiastky pôsobením vonkajších síl menia svoj tvar a vlastnosti, pričom deformácia materiálu je trvalá. Technologické procesy tvárnenia využívajú významnú vlastnosť materiálu – plasticitu, ktorá dovoľuje, aby vplyvom vonkajšej sily materiál prijal požadovaný tvar. Výsledné plastické vlastnosti kovových materiálov závisia od chemického zloženia, štruktúrneho stavu a podmienok deformačného procesu, ktorými sú predovšetkým teplota, deformačná rýchlosť a stav napätosti [1, 2]. Špeciálne pre výrobu nábojníc je použitá technológia hlbokého ťahania [3].

V prípade výroby mosadzných nábojníc sa ako progresívny spôsob tvárnenia používa ťahanie za studena, ktoré prináša jednoduchosť v oblasti nástrojov i strojov a vysokú kvalitu povrchu po ťahaní [4, 5]. Pri tejto technológii je však nevyhnutné použitie medzioperačného tepelného spracovania rekryštalizačného žihania. Metalografické hodnotenie zmeny veľkosti a tvaru zŕn potom umožňuje zdokumentovať proces výroby vybranej mosadznej nábojnice v jednotlivých etapách tvárnenia a rekryštalizačného žihania a posúdiť vzájomnú koreláciu s výpočtovým modelom. Dôležitým parametrom sú i hodnoty tvrdosti jednotlivých vzoriek pred žíhaním a po žíhaní.

Experimentálny materiál

Polotovary na výrobu mosadzných nábojníc sa vyrábajú vysekaním v strižnom nástroji z valcovaného polotovaru s hrúbkou 3,36 mm a priemerom 20,1 mm. Nábojnice sa vyrábajú z materiálov označovaných ako nábojnicová mosadz. Z pohľadu chemického zloženia ide o binárnu jednofázovú α -mosadz, ktorej základné chemické zloženie býva 70 % Cu a 30 % Zn. Chemické zloženie nábojnicovej mosadze podľa STN EN 42 3210 je uvedené v tab. 1. Jej staršie označenie je Ms70. V súčasnej dobe je bežné označenie CuZn30.

Tab. 1 Chemické zloženie mosadze CuZn30 [6]

Tab. 1 Chemical composition of CuZn30 brass [6]

Prvok	Cu	Al _{max}	Fe _{max}	Ni _{max}
Obsah [hm. %]	69,0 – 71,0	max. 0,02	max. 0,05	max. 0,2
Prvok	Pb _{max}	Sn _{max}	ostatné	Zn
Obsah [hm. %]	max. 0,05	max. 0,05	max. 0,1	zvyšok

Skúmaná nábojnica sa vyrába na tri ťahy. Po každom ťahu sa stanovila: celková dĺžka kalíška, celkové plastické pretváranie, priemer a dĺžka výťazky (tab. 2).

Tab. 2 Zhrnutie výsledkov z jednotlivých ťahov získané matematickým modelovaním

Tab. 2 Summary of the results obtained from the individual drawing by mathematical modeling

Ťah	Počet matric	Počet testovaných elementov
1.	1	1728
2.	3	3409
3.	2	2312
Plastické pretváranie [%]	Priemer výťazky [mm]	Dĺžka výťazky [mm]
185,0	14,720	11,980
77,0	12,712	24,550
81,7	11,630	44,718
Konečná hrúbka steny potrebná pre výrobu nábojnice je 0,33 mm (vstupná hrúbka pred 1. ťahom bola 3,36 mm).		

Rekryštalizačné žihanie

Rekryštalizačné žihanie slúži na obnovu plastickej zdeformovanej mikroštruktúry po tvárnení. Výsledná štruktúra musí byť rovnomerná, rovnoosá a nesmie nastať zhrubnutie zrna. Splnenie týchto podmienok je závislé na optimálne zvolených podmienkach rekryštalizačného žihania, predovšetkým teplote a dobe

žihania vzhľadom na daný konkrétny stupeň deformácie [7, 8]. Výťazky z materiálu Ms70 sa tepelne spracovávajú v elektrickej rotačnej bubnovej peci s frekvenciou otáčok 0,5 min.⁻¹, pri teplote 510 až 525 °C. Pec nesmie chladnúť bez rotácie bubna, ktorá trvá až do schladnutia na 100 °C [9].

Meranie tvrdosti

Tvrdosť bola meraná na tvrdomeri HPO-250/AQ metódou Brinella. Pri skúške bola použitá oceľová guľôčka s priemerom 2,5 mm. Predpísaná hodnota tvrdosti je v rozmedzí 60 až 85 HB. Tvrdosť bola meraná v spodnej časti nábojnice po každom ťahu a po každom následnom žihaní. Namerané hodnoty tvrdosti sú uvedené v tab. 3.

Tab. 3 Priemerné hodnoty tvrdosti pred a po žihaní

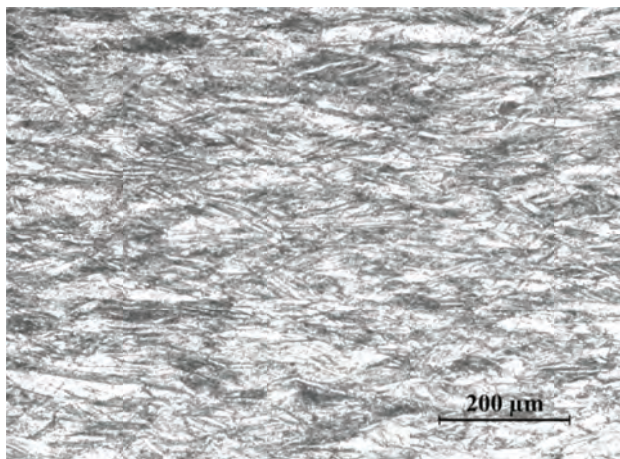
Tab. 3 Average hardness values before and after annealing

Ťah	Tvrdosť HB pred žiháním	Tvrdosť HB po žihaní
1.	192,6	75,5
2.	202,6	78,9
3.	161,3	79,1

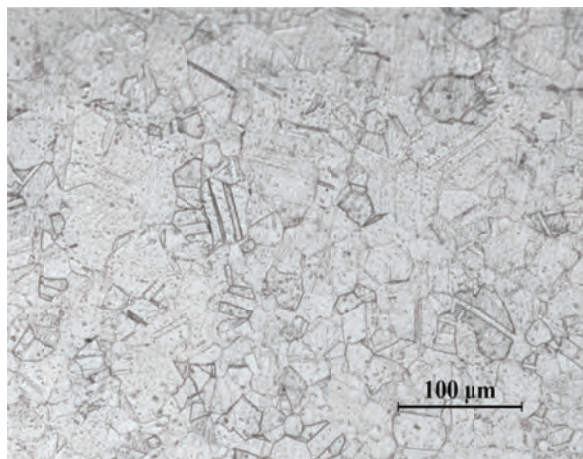
Z nameraných hodnôt je zjavné, že tvrdosť pred rekryštalizačným žiháním bola vždy výrazne vyššia ako po rekryštalizačnom žihaní. Tvrdosti po rekryštalizačnom žihaní po všetkých troch ťahoch vyhovujú predpisu 60 až 85 HB, pričom najnižšia tvrdosť bola nameraná po žihaní u prvého ťahu. U druhého a tretieho ťahu sú tvrdosti zrovnateľné.

Metalografické hodnotenie

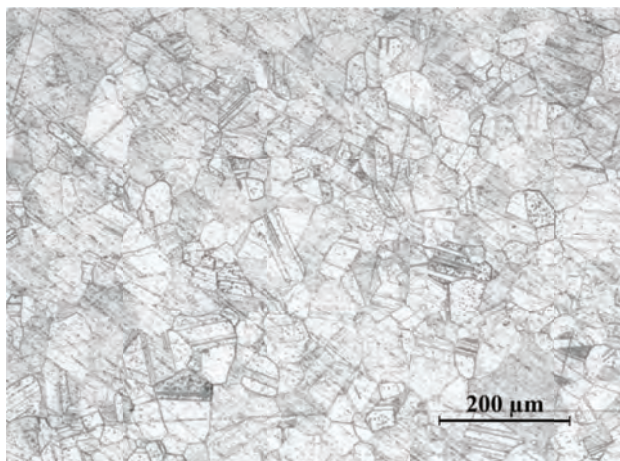
V rámci metalografického hodnotenia sa práca zamerala aj na hodnotenie štruktúry, predovšetkým na hodnotenie tvaru a veľkosti zŕn. Vhodné miesto pre odber vzoriek bolo určené na základe výsledkov počítačovej simulácie, ktorá presne znázornila miesta s najväčším pretváraním. Na leptanie sa použilo leptadlo na báze chloridu železitého. Mikroštruktúra všetkých vzoriek je tvorená zrnami tuhého roztoku α [10]. Pri polotovare a vzorkách po rekryštalizačnom žihaní je mikroštruktúra polyedrická s rovnoosými zrnami. V niektorých zrnách možno pozorovať tzv. dvojčatá (obr. 2, 4 a 6). Pri vzorkách po jednotlivých ťahoch sú zrná výrazne predĺžené v jednom smere – v smere tvárnenia. V zrnách je možné pozorovať sklzové pásy (obr. 1, 3 a 5). Na stanovenie veľkosti zrna sa použila norma STN 42 0426 [11], pričom sa využila lineárna metóda, ktorá umožňuje hodnotiť veľkosť nerovnoosých pretváraných zŕn v pozdĺžnom a priečnom smere. Z hodnoty priemernej dĺžky zŕn $\bar{L}$, sa stanovila veľkosť zrna G pomocou prevodovej tabuľky.



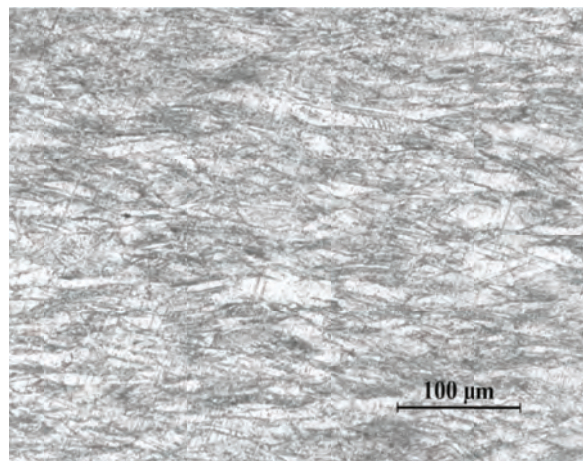
Obr. 1 Mikrostruktúra – 1. ťah pred žíhaním
Fig. 1 Microstructure – the first drawing before annealing



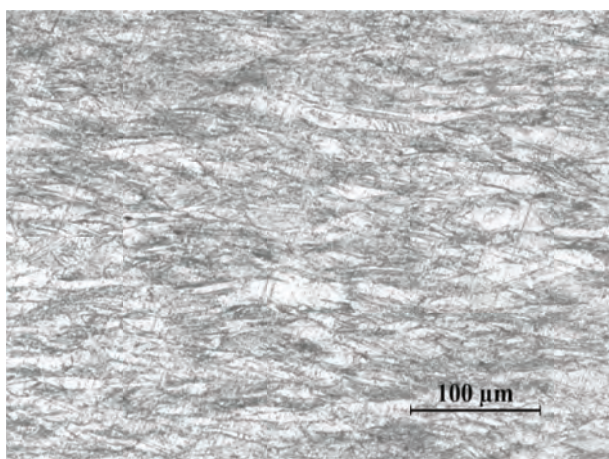
Obr. 4 Mikrostruktúra – 2. ťah po žíhaní
Fig. 4 Microstructure – the second drawing after annealing



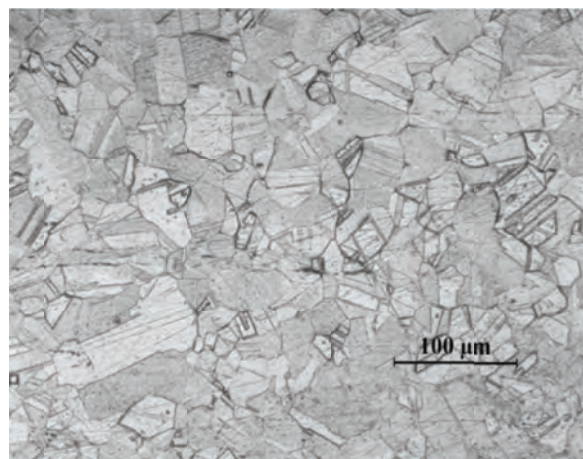
Obr. 2 Mikrostruktúra – 1. ťah po žíhaní
Fig. 2 Microstructure – the first drawing after annealing



Obr. 5 Mikrostruktúra – 3. ťah pred žíhaním
Fig. 5 Microstructure – the third drawing before annealing



Obr. 3 Mikrostruktúra – 2. ťah pred žíhaním
Fig. 3 Microstructure – the second drawing before annealing



Obr. 6 Mikrostruktúra – 3. ťah po žíhaní
Fig. 6 Microstructure – the third drawing after annealing

Tab. 4 Porovnanie dĺžky zŕn a plastického pretvárania
Tab. 4 Comparison of the grain length and the plastic deformation

Ťah	Dĺžka zŕn $\bar{L}$ v pozdĺžnom smere pred žíhaním [μm]	Plastické pretváranie [%]
1.	54,56	185,0
2.	24,73	77,0
3.	22,95	81,7

Hodnoty uvedené v tab. 4 sú v súlade s predpokladom, že čím bol vypočítaný stupeň deformácie vyšší, tým bola dĺžka zŕn pretváraných v pozdĺžnom smere väčšia.

Experimentálnymi skúškami namerané hodnoty tvrdosti a veľkosti zŕn po jednotlivých ťahoch a žíhaniach sú zhrnuté v tab. 5, z ktorej je zrejmá ich vzájomná korešpondencia, vyhovujúca teoretickým poznatkom, že čím je štruktúra kovov jemnozrnejšia, tým je jej tvrdosť vyššia.

Tab. 5 Tvrdosť a veľkosť zrna po žíhaní
Tab. 5 Hardness and grain size after annealing

Ťah	Stav	Tvrdosť HB	Stredný priemer zrna d_m [μm]	Veľkosť zrna G
			pozdĺžny smer	pozdĺžny smer
1.	po žíhaní	75,5	0,04542	6
2.	po žíhaní	78,9	0,02524	8
3.	po žíhaní	79,1	0,02578	8

Záver

Cieľom príspevku bolo metalograficky zdokumentovať proces výroby mosadznej nábojnice v jednotlivých etapách tvárnenia a posúdiť vzájomnú koreláciu vypočítaných a nameraných hodnôt. Experimentálna časť bola zameraná na meranie tvrdosti a metalografické hodnotenie zmien tvaru a veľkosti zŕn po jednotlivých operáciách. Počítačová simulácia umožnila určiť stupeň deformácie po jednotlivých ťahoch a súčasne umožnila jednoduchšie určenie miesta pre odber vzoriek pre metalografické hodnotenie. Najväčší stupeň deformácie materiálu bol zistený po 1. ťahu (185 %). Pri 2. a 3. ťahu bol stupeň deformácie materiálu zrovnateľný (77 a 81,7 %). Z výsledkov merania tvrdosti vyplynulo, že u všetkých vzoriek po žíhaní sa tvrdosť znížila na hodnoty v rámci predpisu 60 až 85 HB. Najmenšia

hodnota tvrdosti bola nameraná pri prvom ťahu po žíhaní. Tvrdosti po druhom a treťom ťahu sú zrovnateľné. Uvedené zistenia korešpondujú s výsledkami metalografického hodnotenia, pri ktorom bola pri vzorke s najmenšou tvrdosťou (po žíhaní po prvom ťahu) nameraná aj najväčšia veľkosť zrna. Pri vzorkách so zhodnou vyššou tvrdosťou boli namerané zhodné menšie veľkosti zŕn. Súčasne možno konštatovať, že veľkosť zrna je síce pri vzorke po žíhaní po prvom ťahu vyhovujúca, avšak o dva stupne väčšia ako u následných ťahov. Uvedené zistenie je v súlade s teoretickými poznatkami, že čím bola deformácia pred žíhaním väčšia, tým je veľkosť zrna po žíhaní väčšia [12]. Malou úpravou tepelného režimu rekryštalizácie by bolo možné stávajúcu technológiu tvárnenia ešte vylepšiť a zrno zjemniť. Kombinácia numerického modelovania a metalografického hodnotenia sa ukázala ako efektívna metóda štúdia procesov tvárnenia α -mosadzí.

Literatúra

- [1] BAČA, J., BILÍK, J. *Technológia tvárnenia*. Bratislava : STU, 2000. ISBN 80-227-1339-2
- [2] BLAŠČÍK, F., POLÁK, K. *Teória tvárnenia*. Bratislava : Alfa, 1985. s. 94-97
- [3] PERNIS, R. *Teória tvárnenia kovov*. Trenčín : TnUAD Trenčín, 2007. ISBN 978-80-8075-244-6
- [4] SEDLÁČEK, V. *Neželezné kovy a slitiny*. Praha : SNTL, 1979. s. 48-51, 183-188
- [5] PERNIS, R., HIREŠ, O., JURENOVÁ, J. *Rekryštalizačné žíhanie nábojnicovej mosadze*, Metal 2008, Hradec nad Moravicí
- [6] STN 42 3210 *Zliatina med' - zinok. Mosadz Ms 70*, 1993
- [7] SEDLÁČEK, V. a kol. *Zotavení a rekryštalizace*. Praha : Academia. 1985. s. 39-43, 97-100
- [8] PERNIS, R. *Teória a technológia výroby kalíškov*. Trenčín : TnUAD Trenčín, 2009. ISBN 978-80-8075-410-5
- [9] ZVS Impex, a.s.: *Operačná návodka - Rekryštalizačné žíhanie výťažkov z materiálu CuZn30 (Ms70)*. Platnosť od 1.7. 2011
- [10] MAJCEV, M.V., BARSUKOVA, T.A., BORIN, F.A. *Metalografia nezelezných kovov a zliatin*. Bratislava : SNTL, 1963. s.13-18, 26-29, 38-39
- [11] STN ISO 42 0462 *Stanovení velikosti zrna ocelí a nezelezných kovů*, 1993
- [12] MORAVČÍK, R., HAZLINGER, M. a kol. *Nauka o materiáloch I*. Trnava : MTF STU, 2010. ISBN 978-80-809-123-7

Ocel a stát

tageblatt.lu

02.07.2015

Ocelársky obr ArcelorMittal zůstává v Lucembursku největším zaměstnavatelem, těsně následován bankou BGL BNP Paribas a obchodním řetězcem Cactus Group. ArcelorMittal zaměstnával v roce 2014 téměř 4 600 spolupracovníků. Ve srovnání s rokem 2013 to bylo o 210 méně. Druhým největším podnikem byla banka BGL BNP Paribas se 4 060 zaměstnanci. Na třetím místě je obchodní řetězec Cactus Group s 3 990 zaměstnanci a stejný počet zaměstnanců má i lucemburská státní pošta.

Vplyv starnutia sólu a tepelného spracovania na vlastnosti TiO₂ vrstiev

The Influence of Sol Aging and Thermal Treatment on TiO₂ Film Properties

Ing. Jana Pagáčová, PhD.¹, Ing. Petra Balážová², Ing. Iveta Papučová, PhD.¹, Mgr. Ing. Eleonóra Benčíková, PhD., MPH., MHA³

¹ Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

² Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Študentská 2, 9100 50 Trenčín, Slovenská republika

³ Ústredná vojenská nemocnica SNP Ružomberok – FN, Veda a výskum, vzdelávanie, Generála Miloša Vesela 21, 034 26 Ružomberok, Slovenská republika

Práca sa zaoberá vplyvom času uplynulého od prípravy sólu po prípravu vrstiev a vplyvom teploty tepelného spracovania vrstiev na výsledné vlastnosti TiO₂ vrstiev pripravených zo sólu v systéme izopropoxid titaničitý – kyselina dusičná – voda – izopropylalkohol. Vrstvy sa pripravili po 1, 3 a 10 dňoch od prípravy sólu. Sól sa nanášal na sklenený substrát dip-coating technikou. Vrstvy sa tepelne spracovali pri teplote 350 °C a 450 °C. Na sledovanie vlastností povrchu TiO₂ vrstiev sa využila atómová silová mikroskopia (AFM) – hodnotila sa morfológia, rms-drnsnosť, adhézna sila a tuhosť. Na základe UV-VIS meraní sa zisťovali index lomu a hrúbka pripravených vrstiev. Metóda sediacej kvapky sa použila na zistenie uhla zmáčania a voľnej povrchovej energie, jej disperznej a polárnej zložky.

Kľúčové slová: vrstva TiO₂; sól-gél; AFM; uhol zmáčania; optické vlastnosti

The given paper gives the important details relating to the influence of the time elapsed from sol preparation to film preparation (“aging of sol”) as well as the temperature of thermal treatment of films on final properties of TiO₂ films which were prepared from sol in “titanium(IV) isopropoxide – nitric acid – water – isopropyl alcohol” system. The deposition of sol on glassy substrate was carried out by dip-coating method after 1, 3 and 10 days from preparation of sol. The films were annealed at 350 °C and 450 °C. The surface properties of TiO₂ films were monitored using atomic force microscopy (AFM). The morphology of prepared films was evaluated visually. The film topography was evaluated on the basis of rms-roughness. The adhesion force and stiffness of prepared films were determined by the AFM spectroscopy in the point. The thickness and refractive index of films were calculated from UV-VIS measurements. The method of sessile drop was used to obtain the contact angle of water and diiodomethane. Obtained contact angles were used for calculation of dispersion and polar component of the surface free energy (SFE). All prepared films were transparent and hydrophilic/lyophilic. It was found out that the “aging of sol” does not have such noticeable influence as the temperature of thermal treatment of films. Because of the TiO₂ crystallization, the increase of annealing temperature causes the change of surface morphology of films as well as the increase in the surface rms-roughness. When the annealing temperature increases to 450 °C, the adhesion forces between AFM tip and film surface increase but the film stiffness is slightly decreased. The annealing temperature also influences the SFE and its components. The total SFE is higher for films annealed at 450 °C, mainly for films deposited after 3 and 10 days from sol preparation. At temperature of 350 °C, the dominant component is the dispersion component of SFE but the polar component of SFE becomes predominant at 450 °C. The influence of “aging of sol” was not observed.

Keywords: TiO₂ film; sol-gel; AFM; contact angle; optical properties

Oxid titaničitý (TiO₂) vďaka svojim jedinečným vlastnostiam nachádza veľmi široké použitie takmer vo všetkých oblastiach priemyslu, napr. pri výrobe pneumatík, v kozmetike, v zdravotníctve, v potravinárstve, v stavebníctve pri úprave rôznych povrchov, v optike, vo fotovoltaike, v elektronike či v senzorike [1, 2]. Pre dosiahnutie vynikajúcich vlastností vrstiev TiO₂, ako sú antibakteriálne účinky, antireflexné vlastnosti, vysoký index lomu, transparentnosť, fotovoltaické vlastnosti apod., sú dôležité podmienky,

pri ktorých sa tieto vrstvy pripravujú.

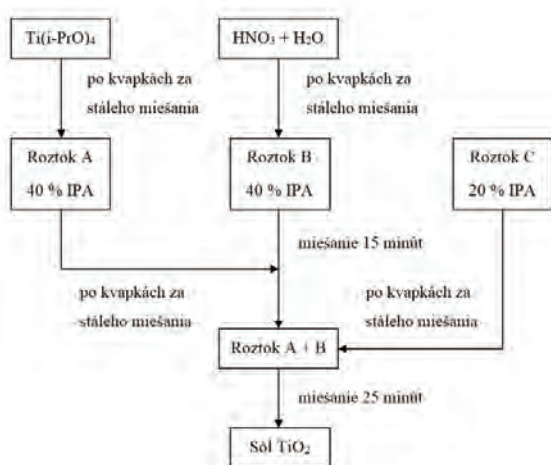
Riadenie podmienok prípravy, ako sú prekursor, rozpúšťadlo, modifikátor, mólový pomer zložiek, teplota, pH a ďalšie, umožňuje sól-gél metóda, ktorá sa s výhodou využíva na prípravu tenkých TiO₂ vrstiev. Okrem zloženia sólov, resp. vrstiev a spôsobu ich prípravy je pre vrstvy oxidu titaničitého veľmi dôležitá aj teplota, pri ktorej sa vrstvy TiO₂ pripravujú. Teplota výpalu významne ovplyvňuje odrazivosť týchto povlakov, ich drsnosť a tiež chemickú odolnosť [1 – 4].

Experiment

Príprava sólu

Na prípravu sólu sa použil izopropoxid titaničitý ($\text{Ti}(\text{i-PrO})_4$, 98 %), izopropylalkohol (IPA, p.a.), kyselina dusičná (HNO_3 , 66 %) a destilovaná voda (H_2O , FPT Púchov).

Sól TiO_2 sa pripravil zmiešaním 20,8 ml $\text{Ti}(\text{i-PrO})_4$, 8,6 ml HNO_3 , 1,2 ml H_2O a 69,4 ml IPA. Mólové zloženie sólu bolo $\text{TiO}_2 : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{IPA} = 0,05 : 0,09 : 0,21 : 0,65$. Postup prípravy sólu je uvedený v schéme na obr. 1. Po domiešaní sa sól nechal stáť v uzavretej polypropylénovej nádobe, kde sa uchovával až do prípravy vrstiev.



Obr. 1 Schéma prípravy sólu TiO_2
Fig. 1 Preparation scheme of TiO_2 sol

Príprava vrstiev

Pre prípravu vrstiev sa použila dip-coating technika. Na vyčistené mikroskopické sklíčka sa sól nanášal rýchlosťou $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ v rôznych časových intervaloch od prípravy sólu: po jednom dni (D1), po troch dňoch (D3) a po desiatich dňoch (D10). Po nanosení sa vrstvy sušili pri teplote 80°C po dobu 15 minút a následne sa vypaľovali 50 minút pri teplote 350°C alebo 450°C s nárastom teploty $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Po tepelnom spracovaní sa vrstvy nechali voľne vychladnúť do nasledujúceho dňa a následne sa uložili do prostredia s relatívnou vlhkosťou 52,9 %.

Metódy sledovania vlastností

Priepustnosť vrstiev sa merala pomocou dvojúčového prístroja CARY 2390 Spectrophotometer (UV-VIS-NIR) v centre kompetencie skla Vitrum Laugaricio-VILA v Trenčíne.

Povrchy vrstiev sa sledovali na atómovom silovom mikroskope (AFM) NT-206 (Micro test Machines Belarus) v kontaktnom móde pri podmienkach okolia. Pri meraní sa použil hrot MicroMasch NSC11/A1BS so silovou konštantou $3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$. Snímky sa robili s rastrom 256×256 v rozsahu $16,5 \times 16,5 \mu\text{m}$ na viacerých, náhodne vybraných miestach vrstvy.

Spektroskopia v bode sa merala pomocou AFM. Pre meranie pri podmienkach okolia sa použil hrot MicroMasch NSC11/A1BS s konštantou $48 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$.

Uhol zmáčania vrstiev, polárna a disperzná zložka voľnej povrchovej energie sa stanovili pomocou metódy sediacej kvapky. Merania sa vykonávali pri laboratórnej teplote (23°C) a ako meracie kvapaliny sa použili destilovaná voda s prevládajúcou polárnou zložkou ($\gamma_l^d = 21,8 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, $\gamma_l^p = 51,0 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) a dijódimetán, ako disperzná kvapalina ($\gamma_l = \gamma_l^d = 50,8 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$). Po celej ploche nanesej vrstvy sa na každú vrstvu nakvapkalo desať kvapiek zmáčacej kvapaliny s objemom $10 \mu\text{l}$. Profil kvapky sa nasnímal kamerou uEye.UI-1540-C, zdigitalizoval pomocou programu Quick PHOTO Industrial 2.2.

Výsledky a diskusia

Závislosť priepustnosti od vlnovej dĺžky sa merala pre systém vrstva TiO_2 – sklo – vrstva TiO_2 . V sledovanej oblasti 350 – 800 nm boli všetky pripravené vrstvy transparentné. Zo spektier priepustnosti sa vypočítali reflexné spektrá, ktoré sa použili na výpočet indexu lomu pri vlnovej dĺžke 500 nm a hrúbky vrstvy [5]. Hrúbka vrstiev sa vypočítala zo vzťahu (1), ktorý platí pre kolmý dopad svetla

$$\rho = \frac{n_1^2(n - n_0)^2 \cos^2 \frac{x}{2} + (n_1^2 - n_0^2)^2 \sin^2 \frac{x}{2}}{n_1^2(n + n_0)^2 \cos^2 \frac{x}{2} + (n_1^2 + n_0^2)^2 \sin^2 \frac{x}{2}} \quad (1)$$

kde

$$x = \frac{2\pi}{\lambda} 2n_1d \quad (2)$$

V rov. (1) a (2) je ρ odrazivosť, n_0 index lomu okolitého vzduchu, n_1 index lomu vrstvy, n index lomu skla, d hrúbka vrstvy. Závislosť indexu lomu od vlnovej dĺžky sa popísala Cauchyho modelom [5]:

$$n_1 = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}, \quad (3)$$

kde A , B , C sú Cauchyho parametre a λ je vlnová dĺžka. Výpočet indexu lomu a hrúbky sa robil nelineárnou metódou najmenších štvorcov v softvérovom prostredí Matlab 7.8.0.0347. Hrúbka a index lomu pripravených TiO_2 vrstiev sú uvedené v tab. 1. Čas prípravy vrstvy od prípravy sólu nemal výraznejší vplyv na hrúbku ani index lomu vrstiev, zatiaľ čo vplyv teploty tepelného spracovania vrstiev sa prejavil. Hodnoty obidvoch charakteristík sú vyššie pri vrstvách tepelne spracovaných pri teplote 350°C ako pri vrstvách vypálených pri teplote 450°C (najmä pri sledovaní hrúbky).

Tab. 1 Hrúbka a index lomu TiO_2 vrstiev

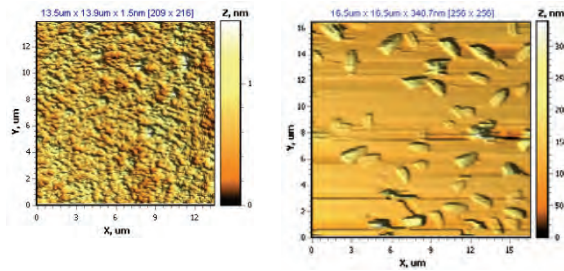
Tab. 1 Thickness and refractive index of TiO_2 films

Teplota Vrstva	Hrúbka [nm]		Index lomu	
	350 °C	450 °C	350 °C	450 °C
D1	86 ± 2	79 ± 3	$2,10 \pm 0,01$	$2,00 \pm 0,02$
D3	84 ± 1	76 ± 1	$2,03 \pm 0,05$	$2,00 \pm 0,01$
D10	88 ± 2	82 ± 1	$2,01 \pm 0,01$	$1,98 \pm 0,01$

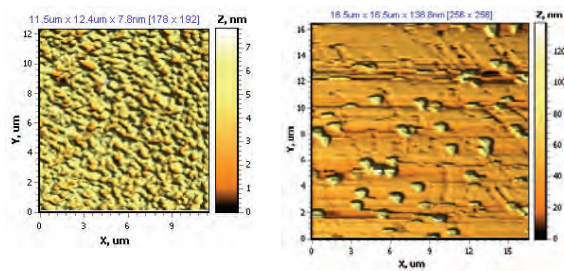
AFM obrázky sa vyhodnocovali v programe Surface Xplorer 1.0.8.65. Ako výstup merania sa získal súbor hodnôt výšok, ktoré sa najskôr upravili vztiahnutím na rovinu prechádzajúcu tromi najnižšími hodnotami pre daný snímku, potom na priamku preloženú cez dve najnižšie hodnoty pre daný sken v smere rýchleho skenovania. Snímky sa ďalej upravili pulzným filtrom a vztiahnutím hodnôt výšok na najnižšie miesto celej snímky. Pred úpravou pulzným filtrom bola zo získaného súboru výšok (z_{ij}) pre jednotlivé snímky vypočítaná hodnota popisujúca topografiu vrstvy, a to stredná kvadratická odchýlka R_q nameraných hodnôt z_{ij} okolo $\bar{z}$ – tzv. *rms*-drsnosť povrchu [6]:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n \cdot m} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (z_{ij} - \bar{z})^2} \quad (4)$$

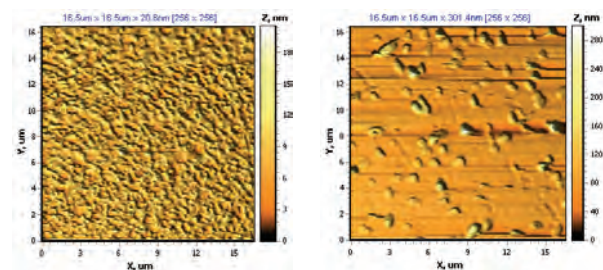
kde n je počet riadkov, m je počet stĺpcov zodpovedajúci rastru AFM snímky, z_{ij} je hodnota výšky v bode ij a $\bar{z}$ je priemer nameraných hodnôt výšok z_{ij} . Morfológia povrchov sa hodnotila vizuálne (obr. 2).



D1



D3

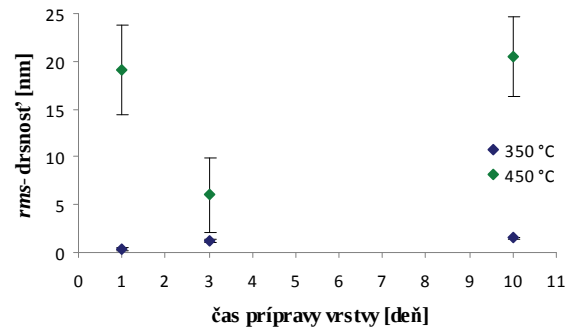


D10

Obr. 2 2D AFM zobrazenie povrchu vrstiev tepelne spracovaných pri 350 °C (vľavo) a 450 °C (vpravo)

Fig. 2 2D AFM images of surface for films heated at 350 °C (left) and 450 °C (right)

Na obr. 3 je uvedená závislosť *rms*-drsnosti TiO_2 vrstiev od času prípravy, ktorý uplynul od prípravy sólu po prípravu vrstiev, ako aj od teploty výpalu vrstiev. Pri teplote výpalu 350 °C sa hodnota *rms*-drsnosti vrstiev s časom prípravy vrstiev len mierne zvyšuje z $(0,4 \pm 0,2)$ nm na $(1,7 \pm 0,4)$ nm. Najväčšie zvýšenie *rms*-drsnosti je medzi prvým a tretím dňom od prípravy sólu. V porovnaní s teplotou 350 °C, *rms*-drsnosť vrstiev tepelne spracovaných pri teplote 450 °C je výrazne vyššia pre všetky časy prípravy vrstiev. Dôvodom vyšších hodnôt *rms*-drsnosti je kryštalizácia TiO_2 pri tejto teplote [7], čo je vidieť na 2D obrázkoch povrchu vrstiev sledovanom AFM (obr. 2). Kým pri teplote výpalu 350 °C je povrch relatívne rovnomerne zrnitý najmä po jednom a troch dňoch od prípravy sólu (obr. 2, vľavo), pri teplote 450 °C možno na povrchu sledovať vykryštalizované TiO_2 (obr. 2, vpravo).



Obr. 3 Závislosť *rms*-drsnosti od času prípravy vrstiev uplynulého od prípravy sólu

Fig. 3 *Rms*-roughness as a function of time which elapsed from sol preparation to films preparation

Spektroskopiou v bode sa zisťovala veľkosť adhézne sily pôsobiacej medzi povrchom vrstvy a hrotom ihly počas AFM merania a tiež tuhosť pripravených TiO_2 vrstiev. Uvedené veličiny sa zisťovali na základe tvaru krivky približovania a oddľovania. Hodnota adhézne sily F_{ad} , ktorá je sumou viacerých síl [8, 9]:

$$F_{ad} = F_{el} + F_{vdW} + F_{cap} + F_{chem}, \quad (5)$$

kde je F_{el} elektrostatická sila, F_{vdW} – van der Waalsova sila, F_{cap} kapilárna sila a F_{chem} sila spôsobená chemickými väzbami alebo acido-bázickými interakciami, sa zistila z krivky oddľovania ako rozdiel medzi bodom odtrhnutia AFM hrotu od substrátu a jeho klúdovou hodnotou.

Hodnota tuhosti sa vypočítala na základe nasledujúcich vzťahov [8, 9]:

$$D = Z_p + Z_c + \delta, \quad (6)$$

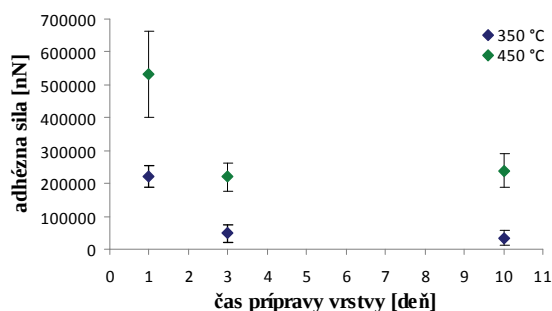
kde je D vzdialenosť medzi hrotom a substrátom, Z_p priehyb piezoskenera, Z_c priehyb konzoly a δ deformácia vrstvy. V kontakte $D = 0$ a ak je systém v rovnováhe, tiež $k_s \delta = k_c Z_c$, kde k_s a k_c je tuhosť vzorky

a tuhosť konzoly. Dosadením týchto vzťahov do rov. (6) možno získať nasledujúcu rovnicu [8, 9]:

$$k_c Z_c = -\frac{k_c k_s}{k_c + k_s} Z_p = -k_{eff} Z_p \quad (7)$$

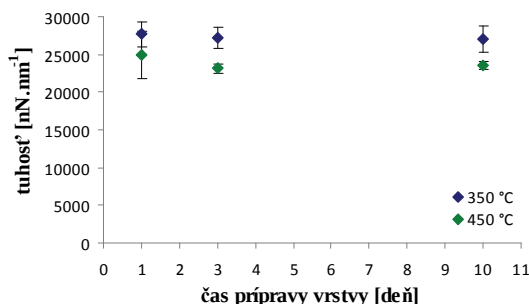
kde $-k_{eff} = (k_c k_s / (k_c + k_s))$ je efektívna silová konštanta. Keď je vzorka tuhšia než je konzola, platí že $k_s \gg k_c$, potom $k_{eff} \approx k_c$, zatiaľ čo $k_{eff} \approx k_s$, keď $k_s \ll k_c$, t.j. keď je vzorka oveľa viac poddajnejšia než konzola. Získané hodnoty tuhosti vrstvy sú relatívnymi hodnotami, pretože tuhosť danej vrstvy je vzťahovaná k tuhosti ihly, ktorá sa použila na meranie.

Ako je vidieť na obr. 4, pri oboch teplotách tepelného spracovania má adhézna sila najvyššiu hodnotu pri vrstvách pripravených po jednom dni od prípravy sólu. Vrstvy vypálené pri teplote 450 °C majú vyššie hodnoty adhézneho sily pre všetky dni prípravy vrstiev. Nie je zrejma závislosť tuhosti vrstiev od teploty tepelného spracovania ani od času prípravy vrstvy od prípravy sólu (obr. 5).



Obr. 4 Závislosť adhézneho sily od času prípravy vrstiev uplynulého od prípravy sólu

Fig. 4 Adhesion force as a function of time which elapsed from sol preparation to films preparation



Obr. 5 Závislosť tuhosti vrstiev od času prípravy vrstiev uplynulého od prípravy sólu

Fig. 5 Film stiffness as a function of time which elapsed from sol preparation to films preparation

Nasnímaný profil kvapky zmáčacej kvapaliny sa spracoval v softvérovom prostredí Matlab a s využitím metódy nelineárnych najmenších štvorcov sa získali parametre rovnice kružnice, podľa ktorých sa vypočítal uhol zmáčania povrchu vrstvy. Všetky pripravené vrstvy boli hydrofilné, resp. lyofilné (tab. 2).

Tab. 2 Uhol zmáčania na TiO₂ vrstvách

Tab. 2 Contact angle of TiO₂ films

Teplota Vrstva	Uhol zmáčania – voda [°]		Uhol zmáčania – dijdometán [°]	
	350 °C	450 °C	350 °C	450 °C
D1	47,6 ± 10,6	27,0 ± 15,0	55,8 ± 7,1	58,9 ± 1,7
D3	47,4 ± 10,5	14,5 ± 4,9	55,4 ± 6,9	52,8 ± 4,8
D10	60,2 ± 6,8	14,2 ± 3,5	55,1 ± 3,7	55,6 ± 3,9

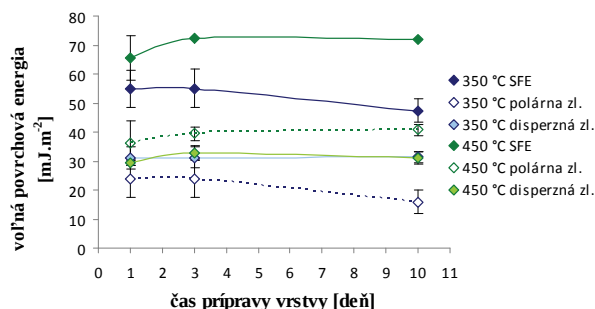
Voľná povrchová energia a jej polárna a disperzná zložka sa vypočítali pomocou Fowkesovej metódy. Najskôr sa zmeral uhol zmáčania θ na tuhej látke pomocou disperznej kvapaliny a z rovnice [10]:

$$\gamma_s^d = 0,25 \gamma_l (1 + \cos \theta)^2 \quad (8)$$

sa vypočítala voľná povrchová energia disperznej kvapaliny γ_s^d , kde γ_l je voľná povrchová energia disperznej kvapaliny, pre ktorú platí $\gamma_l = \gamma_l^d$. Uhol zmáčania θ_p sa zistil pomocou kvapaliny, pre ktorú platí $\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p$. Z vypočítanej hodnoty γ_s^d a nameraného uhla θ_p sa vypočítala polárna zložka γ_s^p z rovnice:

$$\gamma_s^p = \{0,5 \gamma_l (1 + \cos \theta_p) - (\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0,5}\}^2 / \gamma_l^p \quad (9)$$

Hodnoty voľnej povrchovej energie sú vyššie pri vrstvách tepelne spracovaných pri teplote 450 °C, najmä pre dlhšie časy prípravy vrstiev (obr. 6). Kým pri vrstvách vypálených pri teplote 350 °C prevláda disperzná zložka voľnej povrchovej energie nad polárnou zložkou pre všetky časy prípravy vrstiev, pri teplote 450 °C je to naopak a prevláda polárna zložka. Čas uplynulý od prípravy sólu po prípravu vrstiev nemá výraznejší vplyv na voľnú povrchovú energiu a jej zložky.



Obr. 6 Závislosť voľnej povrchovej energie (SFE) a jej zložiek od času prípravy vrstiev uplynulého od prípravy sólu

Fig. 6 Surface free energy (SFE) and its components as a function of time which elapsed from sol preparation to films preparation

Záver

Práca sa zaoberá sledovaním vplyvu času od prípravy sólu po prípravu vrstiev a teploty tepelného spracovania vrstiev na vlastnosti pripravených TiO₂ vrstiev. Výraznejší vplyv času prípravy vrstiev z daného sólu na sledované vlastnosti vrstiev sa nezistil. Teplota

tepelného spracovania vrstiev ovplyvnila najmä *rms*-drsnosť a morfológiu povrchu, voľnú povrchovú energiu a jej polámu a disperznú zložku. Teplota výpalu vrstiev mala mierny vplyv na optickú hrúbku a adhéziu silu vrstiev. Index lomu a tuhosť vrstiev teplota výpalu vrstiev prakticky neovplyvnila.

Literatúra

- [1] MECHIAKH, R. et al. Elaboration and characterization of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip-coating, *Surface & Coatings Technology*, 2011, vol. 206, p. 243–249
- [2] SAINI, K.K. et al. Structural and optical properties of TiO₂ thin films derived by sol-gel dip coating process, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, vol. 353 p. 2469–2473
- [3] ATOUI, M. et al. Physical and optical waveguiding properties of sol-gel deposited nano-structured TiO₂ thin films: a study on the effect of synthesis parameters, *International Journal of Nanotechnology*, 2015, vol. 12, p. 572–583
- [4] BLANCO, E. et al. Photocatalytic TiO₂ sol-gel thin films: Optical and morphological characterization, *Solar Energy*, 2015, vol. 122, p. 11–23
- [5] VAŠÍČEK, A. *Optika tenkých vrstev*. Praha : NČSAV, 1956
- [6] FRANTA, D., OHLÍDAL, I., Klapetek, P. Analysis of slightly rough thin films by optical methods and AFM, *Mikrochimica Acta*, 2000, vol. 132, p. 443–447
- [7] PAGÁČOVÁ, J., PLŠKO, A., ZEMANOVÁ, V., MICHÁLKOVÁ, K. Termické vlastnosti TiO₂ xerogelov, 36. Mezinárodní slovenský a český kalorimetrický seminář : Sborník příspěvků. 26.-30. Máj 2014, Trenčianske Teplice. Pardubice : Univerzita Pardubice, 2014. s. 141-144. ISBN 978-80-7395-784-1
- [8] BUTT, H.J., CAPPELLA, B., KAPPL, M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications, *Surface Science Reports*, 2005, vol. 59, p. 1–152
- [9] CAPPELLA, B., DIETLER, G. Force-distance curves by atomic force microscopy, *Surface Science Reports*, 1999, vol. 34, p. 1–104
- [10] ZENKIEWICZ, M. Methods for the calculation of surface free energy of solid, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2007, vol. 24, no. 1, p. 137–145

Recenzia: Ing. Katarína Faturíková, PhD.
doc. Ing. Alfonz Plško, CSc.

Průmyslový spolek varuje před ústupky Číně

Stahl Aktuell

30.06.2015

Široký spolek průmyslových odvětví varuje před masivními nevýhodami pro evropský průmysl, pokud by Čína obdržela od Evropské Unie předčasně status tržního hospodářství. Průmyslový spolek, skládající se mimo jiné z odvětví drátových lan, slévárenství, keramiky, neželezných kovů, papírenství, výroby solární energie a ocelářství se cítí čím dál víc konfrontován s dumpingovými a subvencovanými nízkými cenami z Číny. „Aby byla garantována nutná ochrana proti takovým importům, musí zůstat zachovány instrumenty proti nekalým obchodním praktikám. Kdyby byl Číně v roce 2016 přiznán status tržní ekonomiky, mělo by to za následek oslabení těchto opatření,“ říkají průmyslové svazy, spojené ve výše uvedeném spolku, mezi nimi také Hospodářské sdružení Ocel (WV Stahl) a Hospodářské sdružení Kovy (WVM). Jak již Stahl Aktuell informoval, koncem minulého týdne se vyjádřil i Evropský ocelářský svaz Eurofer v tom smyslu, že Říše středu je od tohoto statusu velmi vzdálena.

Prezident WV Stahl Hans Jürgen Kerkhoff: „Další antidumpingové žaloby se nedají vyloučit.“

Stahl Aktuell

06.07.2015

Nikde na světě nejsou přebytečné ocelářské kapacity tak velké, jako v Číně: odborníci je vyčíslují na 425 milionů tun. Stále více čínských výrobců oceli proto hledá řešení v exportu. Tím se ale celosvětově porušuje rovnováha na regionálních trzích s ocelí. V doposud bezpříkladné akci vyzvaly ocelářské svazy své vlády, aby začaly proti přílivu importů jednat. „V současné době vidí ocelářské podniky v Německu a v EU zesílenou snahu výrobců ze třetích zemí, získat podíly na trhu pomocí dumpingu“, varuje Hans Jürgen Kerkhoff, prezident WV Stahl. U elektropásů s orientovanými zrní již Evropská komise uvalila na importy z Číny a Ruska antidumpingová cla. „Při pohledu na výrazný vzestup nekalých importů především z Číny nejsou vyloučeny další žaloby,“ prohlásil Kerkhoff. Jako obzvlášť problematickou vidí Kerkhoff v této souvislosti snahu Číny, aby byla od EU uznána za tržní ekonomiku. Německé ocelářské odvětví ale zaměstnává také Rusko, i když se importní tlak z Ruska nedá s Čínou srovnat.

Vplyv korózie anorganicko-organických vrstiev na povrchové vlastnosti

Corrosion Effect of Inorganic-organic Layers on the Surface Properties

Ing. Iveta Papučová, PhD., Ing. Jana Pagáčová, PhD., Mgr. Jana Šulcová, PhD.

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Článok sa zaoberá sledovaním vplyvu času korózie na povrchové vlastnosti anorganicko-organických vrstiev – morfológiu, topografiu, kontaktný uhol, povrchovú energiu a jej polárnu a disperznú zložku. Hybridný sól bol pripravený metódou sól-gél. Ako zdroj oxidu kremičitého bol použitý tetraetoxysilán (TEOS) a oktyltriethoxysilán (OTES). Vrstvy boli nanášané na povrch mikroskopického skla metódou dip-coating. Vrstvy boli korodované destilovanou vodou v Soxhletovom extraktore po dobu 0, 1, 2, 3, 5 a 7 hodín. Povrchy korodovaných aj nekorodovaných hybridných vrstiev boli sledované pomocou AFM a snímky boli vyhodnocované v programe Surface Xplorer 1.0.8 65. Kontaktný uhol bol meraný metódou sediacej kvapky použitím vody a dijódmethánu ako testovacích kvapalín. Z nameraných hodnôt kontaktných uhlov použitím Fowkesovej metódy bola vypočítaná povrchová energia a jej polárna a disperzná zložka.

KLúčové slová: sól-gél; hybridné vrstvy; dip-coating; korózia; kontaktný uhol; povrchová energia; AFM

The article deals with the influence of time of corrosion on the surface properties of inorganic-organic layers – roughness, contact angle, surface free energy, polar and dispersion component. Hybrid silica-base layers from tetraethoxysilane (TEOS) and octyltriethoxysilane (OTES) have been prepared by sol-gel method and deposited on the surface of microscopic glass by dip-coating method. The environment consists of different materials in contact with atmosphere. Many materials corrode merely when exposed to moisture in air. Corrosion is caused by the reaction of the materials with the environment especially moisture and impurities which are in air. There are many methods for rendering of corrosion protection and the utilisation of sol-gel coatings is one of them. Sol-gel technique is a simple process that employs low temperature curable coatings which are used for decorative purposes and also for surface protection. The surface protection mechanism could be based on providing of a simple barrier coating (inorganic and organic-inorganic hybrid-base), inhibitor coating, sacrificial coating or coating with self-healing property. The sol-gel technique can be understood as technique of multi-functionality in the protective coatings and has been identified as a viable process for inhibitor coatings. The inorganic-organic layers were exposed to the corrosion process by distilled water in a Soxhlet extractor in different time intervals. Corroded layers were compared to layers without the corrosion. Surfaces of corroded and uncorroded hybrid layers were monitored by AFM and images were evaluated in a Surface Xplorer program. Droplets of water and diiodomethane were deposited on the layers and their contact angles were measured by method of sessile drop. Fowkes theory was used to calculate surface free energy and its polar and dispersion component. Corrosion has only the mild influence on the surface properties of inorganic-organic SiO₂ layers. On the basis this fact, we can conclude that used layers show good corrosion resistance and they are suitable as protection of glass surface.

Keywords: sol-gel; hybrid coating; dip-coating; corrosion; contact angle; surface free energy; AFM

V každom prostredí sa nachádzajú materiály, na ktoré majú okolité podmienky veľký vplyv a častým výsledkom býva narušenie fyzikálnych i chemických vlastností materiálov. Sklo sa z chemického hľadiska považuje za vysoko odolný materiál. Napriek tomu pozorujeme poškodenie jeho povrchu, ktoré býva spôsobené i dlhodobým pôsobením vodných roztokov. Pri pôsobení vody na sklo dochádza ku koróznemu procesu, ktorému sa zabrániť nedá, ale jeho priebeh sa dá spomaliť viacerými spôsobmi. Riešením je nanosenie ochranného povlaku na materiál, čím sa vytvorí bariéra medzi materiálom a korodujúcim prostredím.

Jednou z metód na vytvorenie ochrannej vrstvy je metóda sól-gél, pomocou ktorej sa vytvárajú tenké vrstvy, ktoré zlepšujú chemickú i fyzikálnu odolnosť materiálu [1, 2].

Metóda sól-gél je založená na plynulých zmenách z koloidnej suspenzie (sól) na viskózný gél a následne pevný materiál. Výsledným produktom môžu byť vrstvy, prášky, monolity, vlákna. Všetky formy výsledných produktov sa vyznačujú vysokou čistotou [3, 4].

Anorganicko-organické hybridné vrstvy pripravené metódou sól-gél sú veľmi vhodné v boji proti korózii.

Anorganické sóly v hybridných vrstvách nielen zvyšujú adhéziu formovaním chemických väzieb medzi povrchom materiálu a vrstvou, ale tiež zlepšujú komplexné vlastnosti polymérov vo vrstve. Rôzne organické polyméry alebo organické funkčné skupiny sú zavedené do gélovej siete na získanie hydrofóbných vlastností a zvýšenie hustoty zosieťovania. Ak ide o ochranu proti korózii, organické zložky hybridných vrstiev sú vyberané tak, aby odpudzovali vodu a znižovali pórovitosť vrstiev [5, 6].

Hydrofóbnosť vlastností sú dôsledkom nízkeho povrchového napätia a drsnosti povrchu a tieto vlastnosti najlepšie spĺňajú hybridné vrstvy, ktoré poskytujú vynikajúcu ochranu proti korózii.

Experiment

Príprava substrátov

Ako substrát boli vybrané mikroskopické sklíčka, ktoré boli čistené postupom uvedeným v [7]. Po čistení boli sklíčka umiestnené do kadičky s izopropylalkoholom (IPA) a pred povliekaním sa opláchli IPA, vysušili sa v sušiarňi pri teplote 105 °C po dobu 15 minút.

Príprava sólu na povliekanie

Sól bol pripravený z uvedených chemikálií: 98% tetraetoxysilán (TEOS), oktyltrietoxysilán (OTES), destilovaná voda, 65% kyselina dusičná, 99,7% IPA. Množstvo jednotlivých zložiek je uvedené v tab. 1, zloženie sólu v mólových zlomkoch je uvedené v tab. 2. Sól bol pripravený podľa schémy uvedenej na obr. 1.

Tab. 1 Množstvo jednotlivých zložiek na prípravu sólu

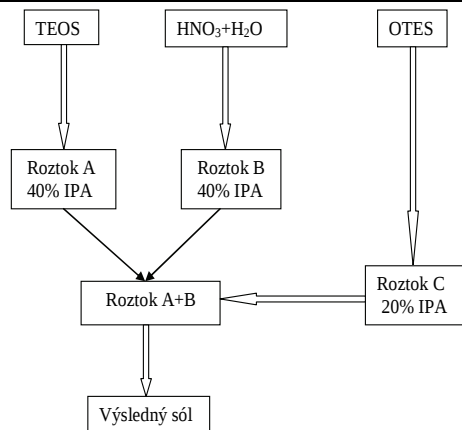
Tab. 1 Amount of the solutions for preparation of sols

TEOS	OTES	H ₂ O	HNO ₃	IPA
[ml]				
13,36	2,80	4,55	0,48	78,81

Tab. 2 Zloženie sólu v mólových zlomkoch

Tab. 2 Molar composition of sols

x(TEOS)	x(OTES)	x(H ₂ O)	x(HNO ₃)	x(IPA)
0,04375	0,00625	0,2	0,005	0,745



Obr. 1 Schéma prípravy sólu

Fig. 1 Scheme of the sol preparation

Pri príprave boli zachované pomery mólových zlomkov:

$$x(\text{H}_2\text{O}) / x(\text{SiO}_2) = 4$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) / x(\text{TEOS}) = 4,57$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) / x(\text{OTES}) = 32$$

$$x(\text{HNO}_3) / x(\text{SiO}_2) = 0,1$$

Povliekanie vrstiev

Vrstvy boli nanosené na očistené mikroskopické sklíčka metódou dip-coating na stroji TIRA test 2300 rýchlosťou 60 mm·min⁻¹, sušili sa v sušiarňi 2 hodiny pri teplote 140 °C a boli umiestnené do prostredia s relatívnou vlhkosťou 52,9 % (nad nasýtený roztok Mg(NO₃)₂).

Korózia

Vrstvy boli korodované destilovanou vodou v Soxhletovom extraktore po dobu 0, 1, 2, 3, 5 a 7 hodín, pričom sa zachoval pomer plochy sklíčka k objemu destilovanej vody rovný 0,2183 cm⁻¹.

Pozorovanie vzoriek pomocou AFM

Povrchy korodovaných aj nekorodovaných anorganicko-organických vrstiev boli sledované pomocou atómovej silovej mikroskopie (AFM) na prístroji NT-206 (fy Micro test Machines Belarus) pracujúcom v kontaktnom móde. Pri meraní bol použitý hrot MicroMasch NSC11/AIBS so silovou konštantou $k = 3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$. Každá vrstva bola meraná pri podmienkach okolia na viacerých náhodne vybraných miestach. Snímky sa robili s rastrom 256 × 256 v rozsahu 11 × 11 μm. Získané obrázky AFM sa spracovali v programe Surface Xplorer 1.0.8.65.

Meranie kontaktných uhlov

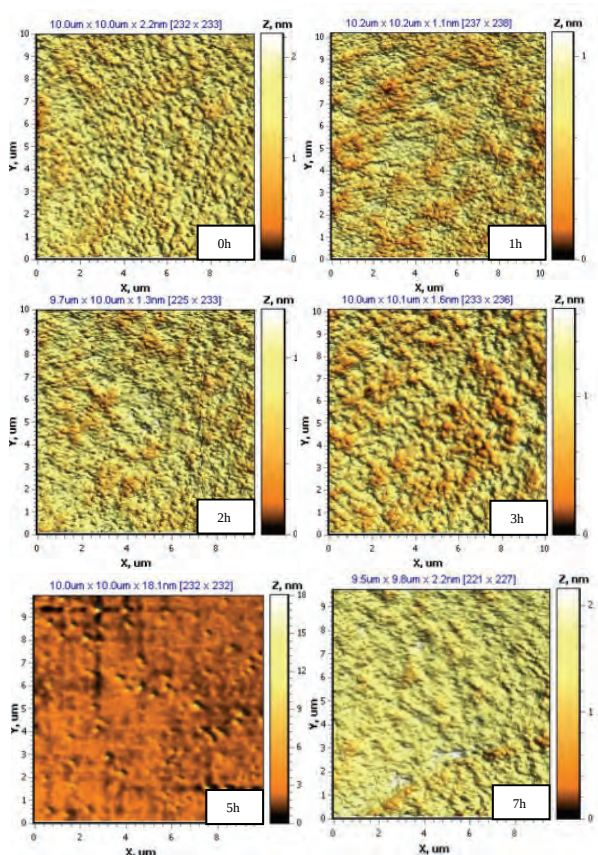
Hodnoty kontaktných uhlov na anorganicko-organických vrstvách boli merané metódou sediacej kvapky. Ako zmáčacie kvapaliny boli použité dijdometán a destilovaná voda, ktoré sa naniesli v podobe kvapky s objemom 10 μl na 10 rôznych miest povrchu nekorodovanej aj korodovanej vrstvy. Profil kvapiek bol zaznamenaný pomocou digitálnej kamery, ktorá bola spojená s počítačom, na ktorom bol obraz zachytený a spracovaný s využitím programu Quick Photo52 Industrial 2.2.

Výsledky a diskusia

Morfológia korodovaných anorganicko-organických SiO₂ vrstiev

Morfológia povrchov sa hodnotila vizuálne z 2D zobrazení povrchu. Na každej vrstve bolo nameraných 10 – 12 miest. Na niektorých snímkach sa nachádzali rôzne artefakty a bolo nutné z nich urobiť výrezy, aby sa vylúčilo ovplyvnenie výsledku hrubými chybami.

Vybrané 2D zobrazenia povrchu nekorodovanej vrstvy a korodovaných vrstiev sú uvedené na obr. 2.



Obr. 2 2D zobrazenie povrchu vrstiev
Fig. 2 2D images of the surface layers

Topografia korodovaných anorganicko-organických SiO₂ vrstiev

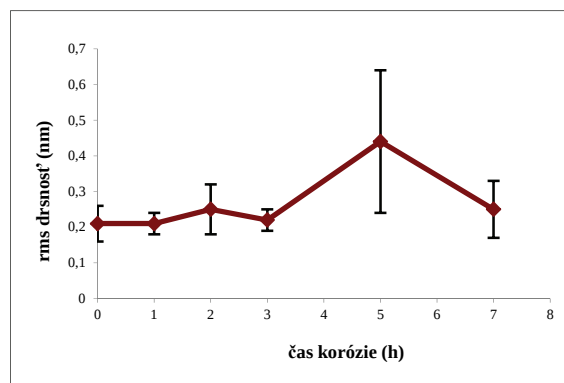
Pri hodnotení topografie pomocou AFM sa zisťovali hodnoty výšok nerovností v určitých bodoch povrchu. Ako výstup merania sa získal súbor hodnôt výšok, ktoré sa upravili tak, že sa získané hodnoty výšok vzťahli na rovinu prechádzajúcu tromi najnižšími hodnotami pre danú snímku. Podobná úprava sa robila aj v smere rýchleho skenovania, keď sa získané hodnoty výšok vzťahli na priamku preloženú cez dve najnižšie hodnoty pre daný sken. Týmto úpravami sme získali obraz povrchu, ktorý najviac zodpovedá skutočnosti. Pri úprave snímky sa následne použil pulzný filter a hodnoty výšok sa vzťahli na najnižšie miesto celej snímky. Zo získaného súboru hodnôt výšok (z_{ij}), pred použitím pulzného filteru, sa pre jednotlivé snímky vypočítali hodnoty strednej kvadratickej odchýlky *rms* nameraných hodnôt z_{ij} okolo $\bar{z}$ – tzv. *rms*-drsnosti povrchu [8]:

$$rms = \sqrt{\frac{1}{n \cdot m} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (z_{ij} - \bar{z})^2} \quad (1)$$

kde n je počet riadkov a m počet stĺpcov zodpovedajúci rastru AFM snímky, z_{ij} je hodnota výšky v bode ij a $\bar{z}$ je priemer nameraných hodnôt výšok z_{ij} – tzv. priemerná výška [8]:

$$\bar{z} = \frac{1}{n \cdot m} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m z_{ij} \quad (2)$$

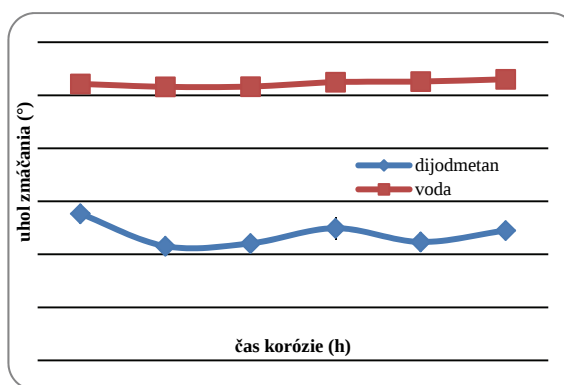
Závislosť *rms*-drsnosti od času korózie je uvedená na obr. 3. Z obr. 3 vidieť, že čas korodovania vrstvy nemá výraznejší vplyv na hodnotu *rms*-drsnosti.



Obr. 3 Závislosť *rms*-drsnosti od času korózie
Fig. 3 Dependence of the *rms*-roughness on the time of corrosion

Kontaktný uhol

Kontaktné uhly medzi testovacou kvapalinou a vrstvou sa vypočítali po exportovaní snímok kvapky do počítača pomocou programu napísaného v softwarovom prostredí MATLAB®. Získane hodnoty kontaktných uhlov sa testovali na odľahlý výsledok pomocou Grubbsovho testu [9]. Závislosť kontaktného uhla (uhla zmáčania) od času korózie je uvedená na obr. 4.



Obr. 4 Závislosť kontaktného uhla od času korózie
Fig. 4 Dependence of the contact angle on the time of corrosion

Namerané hodnoty kontaktných uhlov medzi vrstvou a destilovanou vodou sa pohybujú v intervale 103,3° až 106,0°. Najmenšie kontaktné uhly sa namerali na vrstve korodovanej 2 hodiny, zatiaľ čo najväčšie kontaktné uhly boli namerané po 7 hodinách. Čas korodovania nemá výrazný vplyv na hodnotu kontaktného uhla.

Pri použití dijódmétanu ako testovacej kvapaliny je rozpätie kontaktných uhlov $43,1^\circ$ až $55,3^\circ$. Charakter povrchu vrstiev pri použití nepolárneho dijódmétanu je lyofilný. Kontaktný uhol vykazuje najvyššiu hodnotu na nekorodovanej vrstve (0 h) a najnižšiu hodnotu na vrstve korodovanej 1 hodinu.

Voľná povrchová energia

Z nameraných hodnôt kontaktných uhlov zmáčania dosadených do Youngovej rovnice sa použitím Fowkesovej metódy vypočítala voľná povrchová energia a jej polárna a disperzná zložka [10, 11]. Fowkesova metóda predpokladá, že voľnú povrchovú energiu je možné vyjadriť ako súčet jej polárnej a disperznej zložky. Pre výpočet voľnej povrchovej energie a jej zložiek sa použil program napísaný v softwarovom prostredí MATLAB®. Vypočítané hodnoty spolu so smerodajnými odchýlkami sú uvedené v tab. 3.

Tab. 3 Voľná povrchová energia a jej polárna a disperzná zložka
Tab. 3 Surface free energy and its polar and dispersion component

Čas [h]	Voľná povrchová energia [$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$]	Polárna zložka povrch. energie [$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$]	Disperzná zložka povrch. energie [$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$]
0	$31,30 \pm 0,36$	$0,055 \pm 0,032$	$31,25 \pm 0,37$
1	$38,05 \pm 0,72$	$0,039 \pm 0,055$	$38,02 \pm 0,71$
2	$37,51 \pm 1,54$	$0,056 \pm 0,072$	$37,45 \pm 1,53$
3	$34,94 \pm 2,23$	$0,045 \pm 0,054$	$34,89 \pm 2,22$
5	$37,26 \pm 0,87$	$0,085 \pm 0,075$	$37,18 \pm 0,84$
7	$34,88 \pm 1,38$	$0,061 \pm 0,067$	$34,82 \pm 1,35$

Hodnoty voľnej povrchovej energie sa pohybuje v rozpätí od $31,30 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ na nekorodovanej vrstve až po $38,05 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ na vrstve korodovanej 1 hodinu. Disperzná zložka nadobúda hodnoty od $31,25 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ po $38,02 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. Hodnoty polárnej zložky povrchovej energie sú veľmi nízke. Povrch môžeme hodnotiť ako povrch s dominantnou disperznou zložkou a zanedbateľnou polárnou zložkou, čiže inými slovami ako nepolárny. Na základe toho môžeme konštatovať, že na povrchu anorganicko-organických vrstiev je minimalizovaná prítomnosť polárnych skupín, v prípade skúmaných vrstiev –OH skupín a ich koncentrácia na povrchu sa nezvyšuje ani koróziou. Z toho môžeme uzavrieť, že skúmané anorganicko-organické vrstvy veľmi dobre odolávajú koróznemu pôsobeniu horúcej destilovanej vody.

Záver

Práca bola zameraná na prípravu anorganicko-organických vrstiev na skle a na zistenie vplyvu času korózie na ich povrchové vlastnosti – morfológiu,

topografiu, kontaktný uhol, voľnú povrchovú energiu a jej polárnu a disperznú zložku.

Zistilo sa, že čas korózie nemal výraznejší vplyv na *rms*-drsnosť ani na veľkosť kontaktných uhlov zmáčacej kvapaliny na anorganicko-organických vrstvách.

Z nameraných hodnôt kontaktných uhlov bola vypočítaná voľná povrchová energia. V dôsledku veľmi nízkych hodnôt polárnej zložky povrchovej energie sa povrch javí ako nepolárny. Hodnota disperznej zložky povrchovej energie je takmer rovnaká ako hodnota celkovej povrchovej energie. Najnižšia hodnota voľnej povrchovej energie bola zistená na nekorodovanej vrstve.

Korózia má na povrchové vlastnosti anorganicko-organických vrstiev len malý vplyv a v dôsledku toho anorganicko-organické SiO_2 vrstvy s oktyltrietoxysilánom vykazujú dobrú odolnosť voči korózii a sú vhodné ako ochrana povrchu skla.

Literatúra

- [1] ZHANG, X., HU, J., WU, L. Corrosion protection of mild steel by one-step electrodeposition of superhydrophobic silica film, *Corrosion Science*, 2014, vol. 85, p. 482–487
- [2] JOTHI, K., PALANIVELU, K. Synergistic effect of silane modified nanocomposites for active corrosion protection, *Ceramics International*, 2013, vol. 39, no. 7, p. 7619–7625
- [3] EXNAR, P. *Metoda sol-gel*, Liberec : Technická univerzita v Liberci, Fakulta pedagogická, Katedra chemie, 2006. ISBN 80-7372-063-9
- [4] JESENÁK, K. *Sól-gélové metódy*. Bratislava: Univerzita Komenského, 2005. ISBN 80-223-2071-4
- [5] KICKELBICK, G. Hybrid Materials – Past, Present and Future. *Hybrid materials*, 2014, vol. 1, p. 39-51
- [6] ZHENG, S., LI, J. Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2010, vol. 54, p. 174–187
- [7] ČIERNIKOVÁ, M. Vlastnosti povrchu anorganicko-organických SiO_2 vrstiev s chlortrimetylsilánom. Diplomová práca. Púchov : Fakulta priemyselných technológií v Púchove Trenčianskej univerzity A. Dubčeka, 2014. 69 s.
- [8] PAGÁČOVÁ, J., PAPUČOVÁ, I., PLŠKO, A., FATURÍKOVÁ, K., HALADEJOVÁ, K. AFM sledovanie vplyvu úpravy povrchu podkladného skla na topografiu $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ vrstvy pripravené metódou sól-gél. *Zborník príspevkov: Slovenská a česká konferencia o skle, 30.11.-2.12.2011 Trenčianske Teplice*. Teplice : Česká sklárská společnost, 2011. s. 84–88. ISBN 978-80-260-1068-5
- [9] ECKSCHLAGER, K., HORSÁK, I., KODEJŠ, Z. *Vyhodnocování analytických výsledků a metod*. Praha : SNTL, 1980. s. 223
- [10] ZENKIEWICZ, M. Methods for the calculation of surface free energy of solids, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2007, vol. 24, issue 1, p. 137–145
- [11] SHANG, H., WANG, Y., LIMMER, S., CHOU, T., TAKAHASHI, K., CAO, G.: Optically transparent superhydrophobic silica-based films, *Thin Solid Films*, 2004, vol. 472, no.1-2, p. 37-43

Recenzia: Ing. Katarína Faturíková, PhD.
doc. Ing. Alfonz Plško, CSc.

Vplyv tepelného spracovania funkcionalizovaných SiO₂ vrstiev na ich povrchové vlastnosti

Influence of the Thermal Treatment Temperature on the Surface Properties of Functionalized SiO₂ Film

Mgr. Jana Šulcová, PhD.¹, Ing. Jana Pagáčová, PhD.¹, Ing. Iveta Papučová, PhD.¹, doc. Ing. Alfonz Plško, CSc.²

¹ Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

² Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Študentská 2, 911 50 Trenčín, Slovenská republika

Článok sa zaoberá vplyvom tepelného spracovania funkcionalizovaných SiO₂ vrstiev na ich povrchové vlastnosti. Tenké vrstvy SiO₂ boli pripravené metódou sól-gél. Na sklenený substrát sa nanášali metódou dip-coating. Časť sklenených substrátov s vrstvami sa tepelne spracovala v sušiarňi pri teplote 160 °C počas 2 hodín a ďalšia časť sa vypaľovala počas 1 hodiny v muflovej peci pri teplote 400 °C. Takto pripravené vrstvy boli funkcionalizované počas 0 až 35 dní zmesou oktyltrietoxysilánu a izopropanolu v pomere 1 : 10. Kontaktný uhol bol na vrstvách stanovený metódou sediacej kvapky. Voľná povrchová energia, polárna a disperzná zložka sa vypočítala pomocou Fowkesovej metódy. Experimenty preukázali, že teplota spracovania výrazne neovplyvňuje veľkosť polárnej a disperznej zložky povrchovej energie povrchu funkcionalizovaných SiO₂ vrstiev. Povrchy funkcionalizovaných SiO₂ vrstiev majú hydrofilný charakter.

Kľúčové slová: sól-gél; povrchová energia; kontaktný uhol; SiO₂ vrstva; funkcionalizácia

The surface films are generally used to improve the physical-mechanical properties of the materials. Based on the mentioned fact, the stabilized sols are preferred for the preparation of films deposited on the surfaces of glasses and it is because of the reproducibility of the given sols in the preparation of the thin films. Tetraalkoxysilanes, especially tetramethoxysilane (TMOS) and tetraethoxysilane (TEOS) are the most commonly used alkoxides for preparation of SiO₂ the films. The functionalization is carried out by polyfunctional molecules. All the process is based on the principle that the predetermined functional group is attached to the surface and the one or more other functional groups are used to bind of other chemicals. The dip-coating technique was used for deposition of SiO₂ films on microscope slide glasses. The substrates with the films were treated at two temperature regimes – they were heated to 400 °C for 1 hour or dried at 160 °C for 2 hours. The solution of octyltriethoxysilane and isopropyl alcohol, in the ratio of 1: 10, was used for functionalization of the prepared films. The substrates with film were taken from the functionalization solution after 1, 7, 14, 21, 28 and 35 days. All prepared samples were used for measuring of the contact angles by sessile drop method. The dependence of surface energy on time of functionalization of prepared thin films exhibited the decreasing tendency. The values of surface energy at 400 °C are the same as the values for films which were thermally treated at 160 °C. The most significant decrease of the surface energy was observed for thermally treated films at 400 °C and they were functionalized for 14 days. For films dried at 160 °C, there is the decrease of the surface energy when the functionalization of films was for 21 days. Thermal treatment or times of preparation relating to functionalization of the films have no significant effect on the surface properties of the prepared SiO₂ the films. On the basis of the results, it can be concluded that the concentration of -OH groups on the surface of the film will not be different. Angle measurements of the polar and non-polar liquids were used for calculation of the surface energy and its dispersive and polar components. Using the values of surface energies, it can be determined how the functionalization affects the character of the resulting film. Studied surfaces of the functionalized SiO₂ layers have less hydrophilic character than surfaces before functionalization.

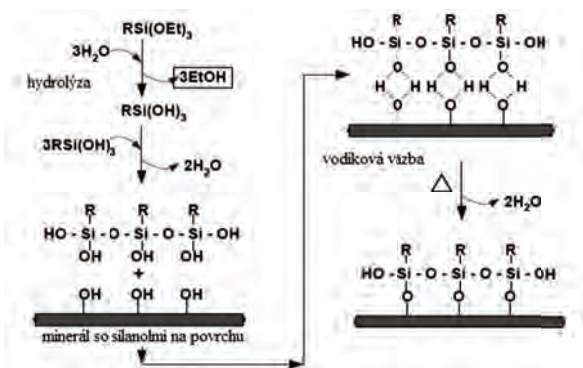
Keywords: sol-gel; surface energy; contact angle; SiO₂ film; functionalization

Povrch materiálov je rozhodujúcou časťou pri interakcii s okolím. Jeho vlastnosti veľmi často limitujú konečné vlastnosti materiálu. Platí to najmä pre optické, chemické a mechanické vlastnosti materiálov. Preto sa často pristupuje k úprave jeho vlastností, teda k funkcionalizácii, s cieľom zlepšiť vlastnosti výsledného

produktu. Jedným zo spôsobov funkcionalizácie povrchov je aj metóda sól-gél [1 - 3].

Pre prípravu tenkých vrstiev na povrchoch sklenených substrátov sa preferujú stabilizované sóly, ktoré zaručujú reprodukovateľnosť pri príprave vrstiev [4].

Funkcionalizácia materiálov je definovaná ako umiestnenie funkčných skupín chemických zlúčenín na rôzne povrchy. Uskutočňuje sa jednostupňovo alebo dvojestupňovo. Princíp jednostupňovej funkcionálizácie spočíva v priamej príprave sólu, ktorý obsahuje anorganickú, ale aj organickú zložku. Z takéhoto anorganicko-organického sólu sa pripravujú vrstvy na sklenených substrátoch. Pri dvojestupňovej funkcionálizácii sa najskôr pripraví anorganický sôl, z ktorého sa pripravujú tenké vrstvy. Následne sa substrát s vrstvami vystaví pôsobeniu funkcionalizačného činidla [5]. Funkcionalizácia môže prebiehať podľa mechanizmu uvedeného na obr. 1.



Obr. 1 Mechanizmus funkcionálizácie medzi kremičitým povrchom a silánom [6]

Fig. 1 Mechanism of the functionalization between silica surface and silane [6]

Z hľadiska prípravy vrstiev metódou sól-gél je veľmi dôležitý charakter povrchu substrátu a prítomnosť reaktívnych povrchových -OH skupín, ktoré potom reagujú s funkcionalizačným činidlom za vzniku chemickej väzby. Obsah -OH skupín a adsorbovanej vody viazanej k povrchovým -OH skupinám vodíkovým mostíkom závisí od teploty spracovania vrstvy [4]. Pri teplotách nižších ako 25 °C je povrch SiO₂ vrstvy pokrytý fyzikálne viazanou vodou, ktorá je na povrchu adsorbovaná vo viacerých vrstvách. Povrchové -OH skupiny a adsorbovaná voda sú navzájom prepojené vodíkovými väzbami. Pri teplote 20 až 30 °C nastáva úplné odstránenie fyzikálne adsorbovanej vody z viacerých vrstiev a na povrchu SiO₂ vrstvy sa vytvára monovrstva adsorbovanej vody. Zvýšenie teploty na 190 °C spôsobí úplné odstránenie monovrstvy adsorbovanej vody, zatiaľ čo povrch SiO₂ zostane v stave maximálnej hydroxylácie (suchý – bezvodý SiO₂ povrch). Teplota spracovania 400 °C spôsobí úplné odstránenie vedľajších -OH skupín. Ďalším zvyšovaním teploty na 900 až 1200 °C naďalej klesá koncentrácia -OH skupín na povrchu. Pri teplote 1200 °C sa na povrchu SiO₂ nachádzajú iba siloxánové mostíky [7].

Experiment

Na prípravu sólu SiO₂ sa použili tetraetoxysilán (98%, TEOS), izopropanol (p.a., IPA), kyselina dusičná (65% HNO₃) a destilovaná voda (H₂O). Sól sa pripravil

miešaním vypočítaných objemov TEOS, IPA, HNO₃ a H₂O podľa požadovaného mólového zloženia, ktoré je v tab. 1.

Tab. 1 Zloženie sólu v molových zlomkoch

Tab. 1 Molar composition of the prepared sol

$x(\text{SiO}_2)$	$x(\text{H}_2\text{O})$	$x(\text{HNO}_3)$	$x(\text{IPA})$
0,05	0,5	0,005	0,445

Mikroskopická sklička sa pred povliekaním očistila detergentom, vodou, destilovanou vodou a vysušila počas 15 min. pri teplote 105 °C. Následne sa sklička odmastila ponorením do horúcej zmesi H₂O₂ a NH₃ (3:1) po dobu 15 min. Po opláchnutí destilovanou vodou a IPA sa sklička vystavila pôsobeniu ultrazvuku v destilovanej vode počas 10 min. Po vysušení pri teplote 105 °C sa sklička čistila 5 min. v parách IPA. Očistená sklička sa uchovávala v IPA a pred povliekaním sa taktiež opláchla IPA.

Vrstvy sa na sklenené substráty nanášali cca 1 deň po príprave sólu pomocou prístroja TIRA test 2300 rýchlosťou 60 mm.min⁻¹ za laboratórnych podmienok (teplota a vlhkosť). Vrstvy sa najskôr sušili pri teplote 80 °C po dobu 30 min. Ďalšie tepelné spracovanie prebiehalo pri dvoch teplotách. 8 sklíčok s vrstvami sa vložilo do muflovej pece, kde sa vypaľovali pri teplote 400 °C po dobu 1 h s rýchlosťou ohrevu 10 °C.min⁻¹. Vzorky sa nechali v peci voľne vychladnúť. Ďalších 12 sklíčok s vrstvami sa vložilo do sušiarne, kde sa pri teplote 160 °C sušili 2 h. Po vybratí z pece, resp. sušiarne sa vzorky umiestnili do prostredia s relatívnou vlhkosťou 52,9 % (nad nasýtený roztok Mg(NO₃)₂).

Na funkcionalizáciu pripravených vrstiev sa použila zmes oktyltrietoxysilánu (97,5% OTES) s izopropanolom (99,7% IPA) v pomere 1 : 10. Do zmesi sa ponorili sklička s vrstvami a funkcionalizácia prebiehala pri laboratórnej teplote. Funkcionalizované vrstvy sa vybrali v rôznych časoch tak, ako uvádza tab. 2. Po vybratí sa vzorky opláchli IPA a sušili pri teplote 80 °C počas 30 min. Všetky pripravené vzorky sa ďalej použili na meranie kontaktných uhlov.

Tab. 2 Prehľad času funkcionálizácie SiO₂ vrstvy zmesou OTES-IPA

Tab. 2 Overview of the time of SiO₂ film functionalization in OTES-IPA solution

Teplota výpalu [°C]	400	160
Čas [dni]	0	0
	7	7
	14	14
	-	21
	28	28
	-	35

Hodnoty kontaktných uhlov SiO₂ vrstiev sa zisťovali metódou sediacej kvapky. Na skúmaný povrch vrstvy sa pomocou mikropipety umiestnilo 10 kvapiek testovacej kvapaliny s objemom 10 µl tak, aby boli rovnomerne rozmiestnené na povrchu vrstvy. Z týchto meraní sa

vypočítala priemerná hodnota kontaktného uhla a jeho smerodajná odchýlka. Získaný súbor hodnôt sa testoval Grubbsovým testom na vylúčovanie odľahlých výsledkov [8].

Z vypočítaných kontaktných uhlov sa pomocou Fowkesovej metódy určili hodnoty povrchovej energie skúmaných vrstiev a jej polárnej a disperznej zložky [9, 10]. Najskôr sa stanovil kontaktný uhol θ pre tuhý povrch za použitia nepolárnej kvapaliny. Potom sa hodnota γ_s^d vypočítala z nasledujúcej rovnice:

$$\gamma_s^d = 0,25\gamma(1 + \cos\theta)^2, \quad (1)$$

kde γ_l je povrchová energia pre nepolárnu kvapalinu, pre ktorú platí $\gamma_l = \gamma_l^d$. Hodnota kontaktného uhla θ_p stanoveného pre polárnu kvapalinu, pre ktorú platí $\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p$, a vypočítaná hodnota γ_s^d sa použili na výpočet hodnoty γ_s^p podľa rovnice:

$$\gamma_s^p = \{0,5\gamma(1 + \cos\theta_p) - (\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0,5}\}^2 / \gamma_l^p \quad (2)$$

Dijódmetán sa zvolil ako nepolárna kvapalina ($\gamma_l^d = 50,8 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) a destilovaná voda ako polárna kvapalina ($\gamma_l^d = 21,8 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, $\gamma_l^p = 51,0 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$).

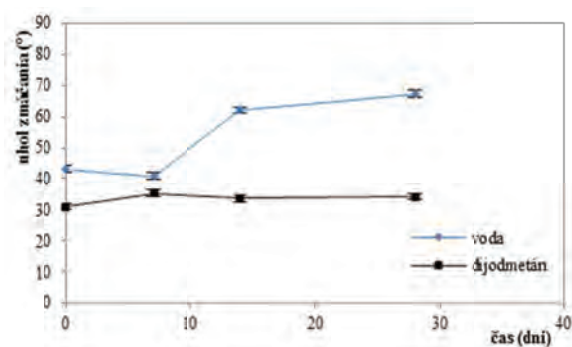
Výsledky a diskusia

Na obr. 2 je znázornená závislosť kontaktného uhla povrchu funkcionalizovanej vrstvy destilovanou vodou a dijódmetánom, ktorá bola tepelne spracovaná pri teplote 400°C , od času trvania funkcionalizácie. Z obr. 2 je vidieť, že priemerné hodnoty kontaktných uhlov povrchu funkcionalizovaných vrstiev dijódmetánom sa výrazne nemenili a pohybujú sa v rozmedzí od $31,07^\circ$ do $35,40^\circ$. Funkcionalizácia vrstvy teda spôsobila len mierne zvýšenie kontaktného uhla povrchu dijódmetánom. Najvyšší kontaktný uhol bol nameraný po 7 dňoch funkcionalizácie. Výraznejšie zmeny sa pozorujú pre kontaktný uhol povrchu funkcionalizovanej vrstvy destilovanou vodou. V tomto prípade sa hodnoty kontaktného uhla pohybujú v rozmedzí od $40,87^\circ$ do $67,32^\circ$. V tomto prípade funkcionalizácia spôsobila nárast kontaktného uhla vrstvy destilovanou vodou z hodnoty $43,11^\circ$ pred funkcionalizáciou na hodnotu $67,32^\circ$ nameranú po 28 dňoch funkcionalizácie.

Na obr. 3 je znázornená závislosť kontaktného uhla povrchu skúmaných vrstiev destilovanou vodou a dijódmetánom od času funkcionalizácie pre vrstvy tepelne spracované pri teplote 160°C . Ani pri tejto teplote spracovania sa hodnoty kontaktného uhla povrchu vrstvy dijódmetánom výrazne nemenili. Ich hodnoty sa pohybujú v intervale od $34,07^\circ$ do $45,62^\circ$. Takže funkcionalizácia vplyva na tieto vrstvy trochu

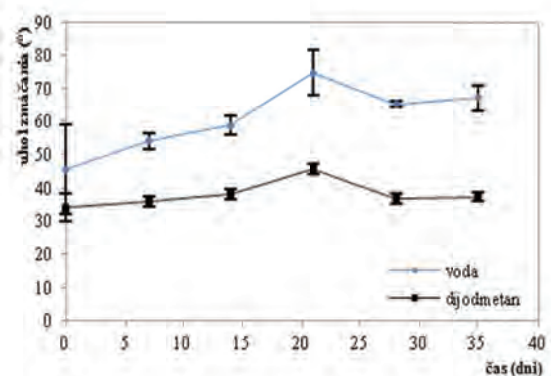
lepšie, ako na vrstvy vypálené pri teplote 400°C . Výraznejšie to vidieť pri hodnotách kontaktného uhla povrchu vrstvy destilovanou vodou. Tie sa pohybujú v intervale od $45,56^\circ$ do $74,78^\circ$. Najvyššia hodnota kontaktného uhla povrchu destilovanou vodou sa pozoruje po 21 dňoch funkcionalizácie SiO_2 vrstvy. Vo vrstvách SiO_2 tepelne spracovaných pri teplote 160°C funkcionalizácia prebehla výraznejšie, ako vo vrstvách spracovaných pri teplote 400°C .

Zo získaných hodnôt kontaktných uhlov povrchov vrstiev destilovanou vodou a dijódmetánom vyplýva, že koncentrácia -OH skupín na povrchu vrstvy spracovanej pri teplote 160°C je vyššia ako koncentrácia -OH skupín na povrchu vrstvy spracovanej pri teplote 400°C . Pri nižšej teplote spracovania vrstvy je teda na povrchu oveľa viac -OH skupín, ktoré môžu byť nahradené molekulami OTESu, a tým narastá hydrofóbný charakter povrchu vrstvy.



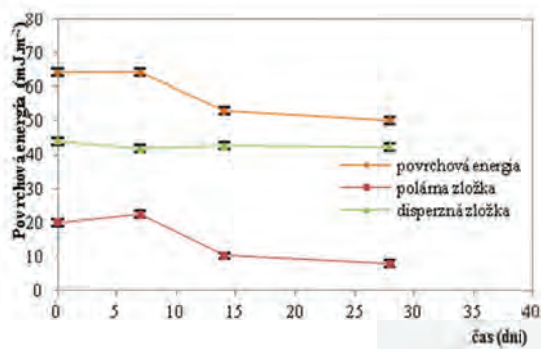
Obr. 2 Závislosť kontaktného uhla povrchu funkcionalizovanej vrstvy od času funkcionalizácie vrstvy; pre tepelné spracovanie pri 400°C

Fig. 2 Dependence of the contact angle of functionalized film surface on the time of film functionalization, for thermal treatment at 400°C



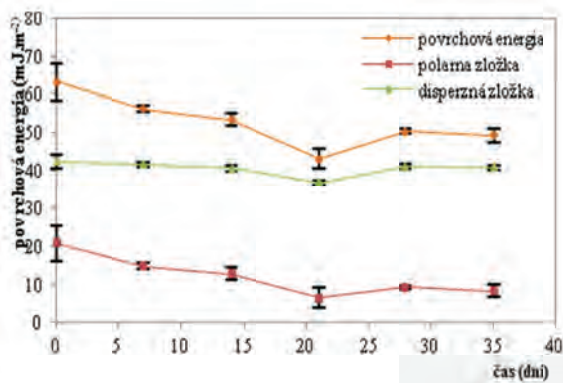
Obr. 3 Závislosť kontaktného uhla povrchu funkcionalizovanej vrstvy od času funkcionalizácie vrstvy; pre tepelné spracovanie pri 160°C

Fig. 3 Dependence of the contact angle of functionalized film surface on the time of film functionalization, for thermal treatment at 160°C



Obr. 4 Závislosť povrchovej energie a jej zložiek funkcionizovaných vrstiev od času funkcionizácie pre teplotu výpalu 400 °C

Fig. 4 Dependence of the surface energy and its components relating to functionalized films on time of functionalization, for thermal treatment at 400 °C



Obr. 5 Závislosť povrchovej energie a jej zložiek funkcionizovaných vrstiev od času funkcionizácie pre teplotu výpalu 160 °C

Fig. 5 Dependence of the surface energy and its components relating to functionalized films on time of functionalization, for thermal treatment at 160 °C

Z grafickej závislosti povrchovej energie a jej zložiek funkcionizovaných vrstiev od času funkcionizácie pri tepelnom spracovaní pri teplote 400 °C (obr. 4) vyplýva, že najvyššie hodnoty povrchovej energie nadobudla vrstva po 7 dňoch funkcionizácie, ale hodnota povrchovej energie je takmer totožná s hodnotou nefunkcionizovanej vrstvy. Povrchová energia výrazne poklesla po 14 dňoch funkcionizácie zo $64,1 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ na $52,9 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. Ďalším odstupom času sa povrchová energia vrstvy už výrazne nezmenila. S postupným naväzovaním molekúl OTESu na vrstvu SiO_2 nastáva pokles hodnôt povrchovej energie sledovaných vrstiev. Z hodnoty $64,08 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ pre nefunkcionizovanú vrstvu klesla hodnota povrchovej energie po 28 dňoch funkcionizácie SiO_2 vrstvy na hodnotu $50,3 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. Disperzná zložka povrchovej energie je pri tepelnom spracovaní pri teplote 400 °C takmer konštantná, takže možno predpokladať, že funkcionizácia nevyplýva na morfológiu povrchu vrstvy. Závislosť povrchovej energie a jej polárnej zložky od času funkcionizácie má podobný priebeh, čiže na hodnotu povrchovej energie najviac vplýva polarita povrchu vrstvy. Keďže hodnoty polárnej zložky

povrchovej energie s časom funkcionizácie klesajú, možno predpokladať, že -OH skupiny sú na povrchu vrstvy postupne nahradzované molekulami OTESu.

Na obr. 5 je znázornená grafická závislosť povrchovej energie a jej zložiek od času funkcionizácie pre teplotné spracovanie vrstiev pri teplote 160 °C. Najvyššie hodnoty povrchovej energie má nefunkcionizovaná vrstva. So zvyšovaním času funkcionizácie hodnoty povrchovej energie, ako aj hodnota polárnej zložky, klesali až po 21. deň funkcionizácie, kedy boli hodnoty povrchovej energie ($43,1 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) aj jej polárnej zložky ($6,4 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) najnižšie. So zvyšujúcim sa časom funkcionizácie hodnoty všetkých zložiek povrchovej energie narastali už len minimálne. Aj pri tejto teplote spracovania vrstvy možno pozorovať takmer konštantnú hodnotu disperznej zložky povrchovej energie. Takže ani pri teplote 160 °C sa nemenila morfológia povrchu vrstvy s časom funkcionizácie. Funkcionizácia vrstvy tepelne spracovanej pri teplote 160 °C sa robila až 35 dní, ale ani predĺženie času funkcionizácie výrazne nezmenilo hodnoty povrchovej energie a jej polárnej zložky.

Zo sledovania vplyvu tepelného spracovania na funkcionizované vrstvy vyplýva, že teplota spracovania vrstvy len minimálne ovplyvňuje povrchové vlastnosti funkcionizovaných vrstiev SiO_2 . Za predpokladu, že pri teplote spracovania 400 °C zostáva na povrchu vrstvy oveľa menej voľných -OH skupín, ako pri teplote 160 °C, tento fakt takmer vôbec nevyplýva na zmenu povrchových vlastností pripravenej vrstvy.

Záver

Pri oboch teplotách tepelného spracovania vrstiev má závislosť povrchovej energie od času funkcionizácie pripravených vrstiev klesajúci trend, pričom hodnoty povrchovej energie pri teplote 400 °C sú takmer rovnaké, ako pri teplote 160 °C. Najvýraznejší pokles povrchovej energie je pri teplote spracovania 400 °C pri vrstvách funkcionizovaných 14 dní a pri teplote spracovania 160 °C pri vrstvách funkcionizovaných 21 dní. Teplota spracovania, ani čas funkcionizácie pripravených vrstiev nemajú výraznejší vplyv na povrchové vlastnosti pripravených SiO_2 vrstiev.

Disperzná zložka voľnej povrchovej energie nie je ovplyvnená ani časom funkcionizácie vrstiev ani teplotou výpalu. Pri teplote spracovania 160 °C je závislosť polárnej zložky povrchovej energie od času funkcionizácie vrstvy klesajúca, avšak pri teplote spracovania 400 °C má táto závislosť výraznejší pokles po 7. dni funkcionizácie.

Rôzne teploty tepelného spracovania vrstvy neovplyvňujú priebeh funkcionizácie pripravených vrstiev. Získané výsledky tak preukazujú, že koncentrácia -OH skupín na povrchu vrstvy nebude rozdielna. Meranie kontaktného uhla pomocou polárnej a nepolárnej kvapaliny slúži pre výpočet povrchovej

energie a jej polárnej a disperznej zložky. Pomocou hodnôt povrchových energií možno zistiť, ako funkcionalizácia ovplyvnila výsledný charakter vrstvy. Skúmané povrchy funkcionalizovaných SiO₂ vrstiev majú menej hydrofilný charakter, ako pred funkcionalizáciou.

Literatúra

- [1] PLŠKO, A., EXNAR, P. Použitie metódy sól-gél pre prípravu špeciálnych materiálov, najmä skiel. *Silikáty*, 1989, vol. 33(1), p. 69–84
- [2] BRINKER, C. J., SCHERER, G. W. *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. London : Academic Press, 1990. 890 p. ISBN 978-0-12134970-7
- [3] CHOUDARY, S. et al. Surfactant - catalyzed SiO₂ thin films preparation and characterization, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2013, vol. 27, p. 2629–2641
- [4] EXNAR, P. *Metoda sol-gel*. Liberec : TU, 2006. 61 s. ISBN 80-7372-063-9
- [5] KICKELBICK, G. *Hybrid Materials*. Weinheim : Wiley-Vch, 2007. ISBN 978-3-527-31299-3
- [6] *Non-Black Fillers For Rubber*. [online]. [s.a.]. [cit. 2009-25-11]. Dostupné na: <http://www.vanderbiltchemicals.com/ee_content/Documents/Technical/Non-Black-Fillers_Web.pdf>
- [7] ZHURAVLEV, L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, vol. 173, p. 1–38
- [8] ECKSCHLAGER, K., HORSÁK, I., KODEJŠ, Z. *Výhodnocování analytických výsledků a metod*. Praha : SNTL, 1980
- [9] CHIBOWSKI, E., PEREA-CARPIO, R. Problems of contact angle and solid surface free energy determination, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002, vol. 98, p. 245–264
- [10] ZENKIEWICZ, M. *Methods for the calculation of surface free energy of solid*, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2007, vol. 24, no. 1, p. 137–145

Cena za inovace udělena ocelovému pístu pro osobní vozy

VDI Nachrichten

19.06.2015

Ocelový píst pro dieselové motory osobních automobilů, vyvinutý firmou KS Kolbenschmidt-GmbH v Neckarsulmu společně s kooperačním partnerem Hirschvogel byl vyznamenan Cenou za inovace 2015. Píst bude poprvé ve velkosériové výrobě osobních automobilů použit ve V6 dieselových motorech vozů Mercedes třídy E. Vysoká pevnost oceli dovoluje konstrukčně mnohem menší dimenzování výšky a síly stěny pístu ve srovnání s hliníkovými materiály. Kompresní výška pístu mohla být snížena o 30 procent.

Kvalita pod dohledem

Industrieanzeiger

29.06.2015

V rámci výzkumného projektu iProduct spojuje koncern Saarstahl svoji senzorovou síť s provozně-ekonomickou úrovní. Tak se dají lépe a včasěji rozpoznat chyby a přizpůsobovat procesy. Více jak 100 terabytů – to je množství procesních dat, které u výrobce oceli Saarstahl vzniká ročně pro kontrolu kvality. To odpovídá obsahu 30 milionů telefonních seznamů. Data přicházejí mimo jiné od laserových, ultrazvukových, teplotních senzorů a snímačů kmitů. 70 % z 2,5 milionu tun oceli, které koncern ročně vyrobí, je dodáváno automobilnímu průmyslu. „Tam jsou nesmírně velké nároky na kvalitu“, říká Karlheinz Blessing, šéf představenstva koncernu. „Kvalita musí být trvale vysoká, což je výzva“.

Outokumpu vylepšuje zařízení pro válcování za studena a pro válcovací olej

Stahl Aktuell

03.07.2015

Outokumpu Nirosta GmbH modernizuje v lokalitě Krefeld dvacetiválcové zařízení pro válcování za studena „SG 3“ a existující zařízení pro válcovací olej. Zařízení pro válcování za studena je používáno pro vysoce jakostní ušlechtilé oceli. Aby zde bylo možné válcovat i feritické oceli s tenkými rozměry pásu o vysoké jakosti, pověřil Outokumpu Nirosta v září 2014 skupinu SMS nezbytnou modernizací. V rámci nyní zadané následné zakázky bude modernizováno zařízení pro válcovací olej, aby se mohly válcovat oceli ve vysoce lesklých jakostech.

Degradácia superzliatiny MAR M 247 s aluminidným povlakom a bez v koróznom vysokoteplotnom prostredí

Degradation of Superalloy MAR M 247 with and without Aluminide Coating in the Corrosive High Temperature Environment

doc. Ing. Marta Kianicová, PhD., Ing. Ján Kafrík

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Článok sa zaoberá kinetikou vysokoteplotnej korózie, ktorá je jedným z degradačných módo v turbínových lopatiek leteckých motorov a jedným z limitujúcich faktorov životnosti. Na výrobu týchto lopatiek sa používajú Ni-superzliatiny, na ktoré sú aplikované kovové tepelne odolné povlaky. Počas testovania vysokoteplotnej korózie bola použitá superzliatina MAR M 247, ktorá bola povlakovaná nemodifikovaným aluminidným povlakom. Na test vysokoteplotnej korózie boli pre porovnanie použité vzorky bez povlaku a s aluminidnými povlakmi. Korózne prostredie bolo vytvorené pomocou tabliet síranu sodného Na_2SO_4 , ktorý je dominantnou zložkou korózných solí v prostredí spaľovacej komory a vzniká ako produkt reakcie chloridu sodného zo vzduchu a síry ako jednej zo zložiek paliva. Vzorky boli po teste analyzované pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu s EDS analyzátorom a pomocou Ramanovej spektroskopie. Výsledky umožnili posúdiť vplyv povlaku a ich substrátov na odolnosť voči vysokoteplotnej korózii. Z nich je zrejmé, že odolnosť superzliatiny MAR-M247 bez aluminidného povlaku je nedostatočná a životnosť takejto súčasti je v prevádzke veľmi nízka.

Kľúčové slová: superzliatiny; difúzne aluminidné povlaky; vysokoteplotná korózia

Many structural components operate in very severe environments characterized by a high temperature, increasing temperature gradients, thermo-mechanical stresses and a presence of oxidizing and corrosive atmosphere. In addition, an impact of hard particles can cause failure by erosion mechanisms. Turbine blades of aircraft engines stand for a perfect example of components working in such a severe environment. They are the most loaded parts of the engine owing to the high working temperature and mechanical stresses induced by forces and moments; only centrifugal forces acting on each blade can reach several tens of kN. This paper is closely connected with investigation of the microstructure and corrosion behaviour which was studied for diffusion β -NiAl coatings. The given mentioned coatings were deposited on the superalloy designated as MAR M 247. β -NiAl coating was applied with the help of the "out-of-pack" method. Diffusion coatings created protective, heat-activated layer which separated superalloy from the aggressive environment. Corrosive environment was created by tablets Na_2SO_4 at 900 °C. Technique of scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray analysis (SEM/EDS) was used to make the characterization of the corrosion products. Experiment confirmed the advantages relating to the application of diffusion coating in aggressive environment which stood for environmental condition relating to the operation of turbine engine. This experiment was made in cooperation with company PBS Velká Bíteš a. s., Czech Republic and The Silesian University of Technology, Faculty of Materials Science and Metallurgy, Katowice, Poland. Implemented tests have proved that superalloys with aluminide coatings have higher resistance to hot corrosion than without aluminide coatings. Diffusion aluminide coatings on the surface of superalloys created effective barrier to avoid the input of corrosion products to the base material. During testing, the tested superalloys without protective coatings reached second state of hot corrosion – propagation, while superalloys with coatings achieved first state – initiation state.

Keywords: superalloys; diffusion aluminide coatings; hot corrosion

Mnoho konštrukčných prvkov v priemyselných odvetviach pracuje vo veľmi agresívnych prostrediach, ktoré sú charakterizované vysokou teplotou, zvyšujúcimi sa tepelnými gradientmi, tlakmi a napätiami za prítomnosti oxidačného a korózneho prostredia a taktiež tuhými časticami spôsobujúcimi eróziu a poškodenie povrchu súčastí. Medzi zariadenia pracujúce v takomto prostredí patria parné a plynové priemyselné turbíny, letecké turbíny, nukleárne reaktory alebo zariadenia

v ropnom priemysle [1, 2]. Všetky tieto priemyselné procesy si vyžadujú materiály s vysokou tepelnou odolnosťou a schopnosťou znášať zaťaženie pre požadovaný výkon a životnosť. Počas prevádzky konštrukčné materiály jednotlivých komponentov degradujú, dochádza k ich poškodeniu v dôsledku únavy, creepu, podliehajú oxidácii, korózii a erózii. S požiadavkami vyššej účinnosti moderných zariadení

vzrastá vývoj nových konštrukčných materiálov, technológií a ochranných povlakov [3, 4].

Vlastnosti konštrukčných materiálov, ako sú medza pevnosti, tečenia a únavy, sú optimalizované pre maximálny prenos zaťaženia s dôrazom na environmentálnu odolnosť. Zatiaľ čo vývoj superzliatin bol zameraný na dosiahnutie čo najlepších mechanických vlastností, účelom povlakov je zabezpečiť dostatočnú oxidačnú, koróznú a tepelnú odolnosť [5, 6, 7].

Niklová superzliatina MAR M 247 má výborné mechanické vlastnosti pri zvýšených teplotách, ako sú vyššia creepová odolnosť, väčší obsah žiaruvzdorných prvkov a väčší podiel fázy γ' [8]. Jej nevýhodou je nutnosť tepelného spracovania po odlíatí, zatiaľ čo napr. superzliatina IN 713 LC tepelné spracovanie nevyžaduje. Povolakovanie a tepelné spracovanie všetkých vzoriek, použitých do testu odolnosti voči vysokoteplotnej korózii bolo vykonané v laboratóriách Sliezskej technologickej univerzity v Katowiciach v Poľsku. Na test vysokoteplotnej korózie boli použité vzorky z niklovej superzliatiny MAR-M247 bez povlaku a s aluminidným povlakom, naneseným metódou depozície v plynej fáze (out – of – pack).

Experiment

V experimente bola použitá niklová superzliatina MAR M 247 (tab. 1) s polykryštalickou štruktúrou, z hľadiska technológie spracovania zaradená do druhej generácie superzliatin (superzliatiny spracované vákuovým odlieváním).

Tab. 1 Chemické zloženie zliatiny MAR-M 247
Tab. 1 Chemical composition of MAR-M 247

hm. % prvkov											
Cr	Mo	C	Co	Fe	W	Ta	Zr	Hf	Al	Ti	Ni
8,25	0,70	0,15	10	0,5	10	3	0,05	1,5	5,5	1,0	59

Vzorky boli odliate a opracované firmou První brněnská strojírna Velká Bíteš, a.s., Česká republika. Mali tvar valčekov, v ktorých boli vyfrézované dutiny (obr. 1) určené na umiestnenie tabliet Na_2SO_4 , ktoré vytvárali korozívne prostredie. Následne boli podrobené hipovaniu pri teplote 1160°C , tlaku 1000 barov, po dobu 3 hodín v argónovej atmosfére.



Obr. 1 Tvar vzoriek na testovanie
Fig. 1 Shape of the samples for testing

Vzorky zo superzliatiny boli v teste vysokoteplotnej korózie použité bez povlaku a s aluminidným povlakom NiAl, ktorý bol nanesený metódou chemickej depozície z pár z plynej fázy – „Out of pack“ (CVD) na Sliezskej

Technickej Univerzite v Katowiciach. Do každej napovlakovanej a tepelne spracovanej vzorky bolo vložené 0,3 g Na_2SO_4 . Vzorky boli uložené do keramických misiek a následne vložené do pece, zahriatej na teplotu 950°C kvôli rýchlejšiemu roztaveniu vložených tabliet Na_2SO_4 (teplota tavenia 886°C) a následne po 15 minútach bola teplota upravená na 900°C , ktorá sa už nemenila do konca experimentu. Prvá sada vzoriek (6 kusov – z každého typu po jednom) bola v peci 8 hodín a posledná 64 hodín. Časové rozstupy zotrvania sád v peci boli 8 hodín, posledná sada vzoriek mala časový rozstup 16 hodín.

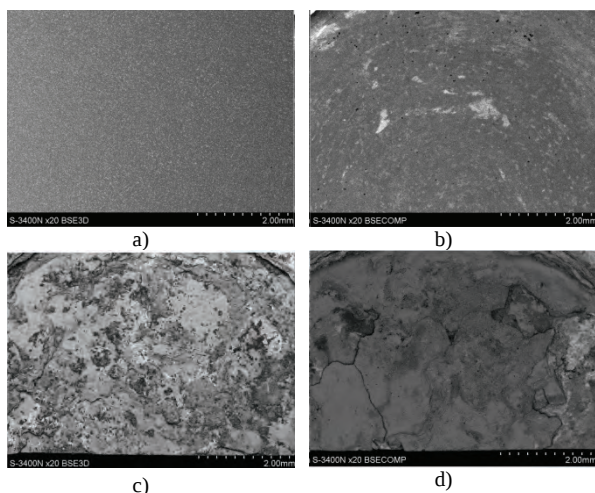
Výsledky a diskusia

Makroskopický vzhľad vzoriek po teste vysokoteplotnej korózie, ktoré boli vyberané z pece v daných časových intervaloch, sú prehľadne uvedené na obr. 2, kde sú jednotlivé vzorky zoradené podľa časovej výdrže v peci. Urýchlené poškodenie vzorky po 24 hodinách nastalo v dôsledku nesprávneho uchytenia vzorky do procesu povlakovania a preto táto poškodená časť nebola uvažovaná a analyzovaná.

Čas [h]	MAR M 247 s NiAl povlakom	MAR M 247
0		
8		
16		
24		
48		
64		

Obr. 2 Makroskopický vzhľad vzoriek po teste vysokoteplotnej korózie; * urýchlené poškodenie nastalo v dôsledku uchytenia pred procesom povlakovania
Fig. 2 Macroscopic view of samples after hot corrosion test; * accelerated damage was due to wrong fixture before process of deposition

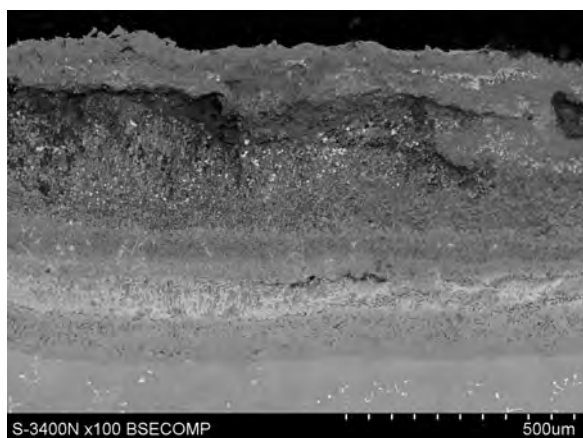
Vzorky boli po teste rozrezané a podrobené fázovej a chemickej mikroanalýze. Makrofotografie vzoriek bez povlaku pred testom vysokoteplotnej korózie a po 24, 48 a 64 hodinách testovania sú znázornené na obr. 3.



Obr. 3 Makrofotografia povrchu vzorky MAR M 247 bez povlaku: a) pred testom, b) po 24 h v peci, c) po 48 h v peci, d) po 64 h v peci

Fig. 3 Macroscopic view – the sample surface of MAR M 247 without coting: a) before test, b) after 24 hours in the furnace, c) after 48 hours in the furnace, d) after 64 hours in the furnace

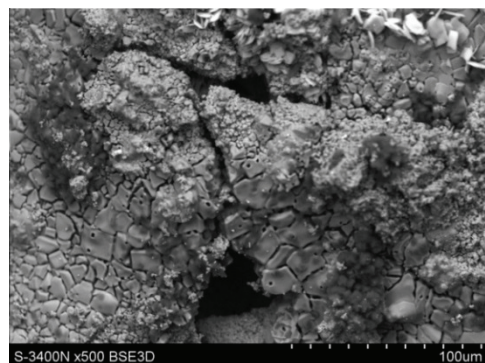
Mikroštruktúra v priereze vzorky po 64 hodinách testovania je zjavná na obr. 4 a dokumentuje veľmi veľké degradačné poškodenie až do hĺbky 900 μm . 64 hodinový test potvrdil už len prehlbujúci sa progres vysokoteplotnej korózie. Túto nízku odolnosť zliatiny MAR M 247 možno pripísať jej chemickému zloženiu, pretože obsahuje prvky ako W, Mo a Ti, ktoré znižujú odolnosť superzliatin voči vysokoteplotnej korózii. Na rozhraní prostredia a povrchu vzorky sa nachádza vrstva zložená prevažne z neochranných slabo adhéznych oxidov a pod touto vrstvou sa nachádza vrstva napadnutá sírou.



Obr. 4 Mikroštruktúra v priereze vzorky MAR M 247 bez povlaku po 64 hodinách testu

Fig. 4 Microstructure in cross section of MAR M 247 without coating after 64 hours

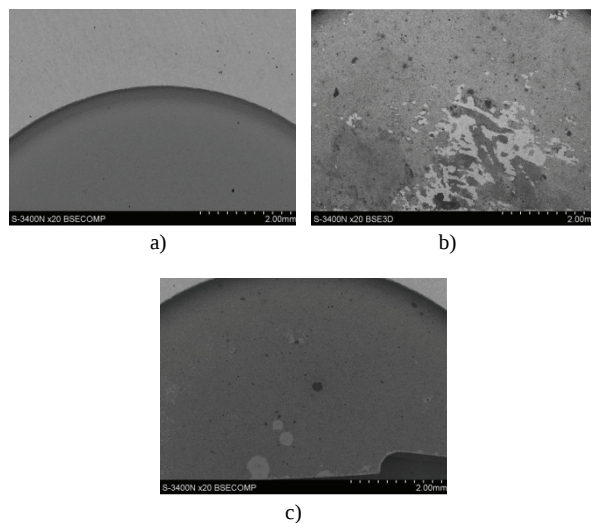
Povrch superzliatiny MAR M 247 bez povlaku bol už po 48 hodinách výrazne degradovaný popraskaním povrchovej vrstvy koróznymi zlúčeninami a jej odlupovaním, čo dokazuje aj nasledujúci obr. 5.



Obr. 5 Povrch vzorky bez povlaku po 64 hodinách testu

Fig. 5 Surface of sample without coating after 64 hours of testing

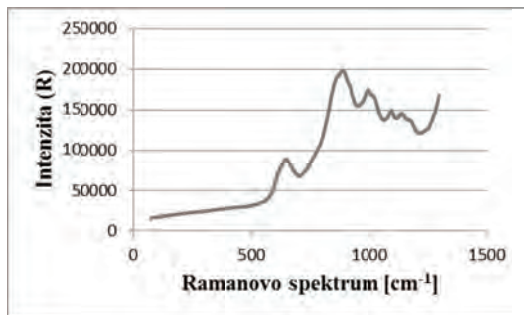
Celkový rozsah vysokoteplotnej korózie vzoriek zo superzliatiny MAR M 247 s aluminidným povlakom je zobrazený makrofotografiami povrchov z priebehu testu na obr. 6.



Obr. 6 Makrofotografie povrchov vzorky MAR M 247 s aluminidným povlakom: a) pred testom, b) po 48 h v peci, c) po 64 h v peci

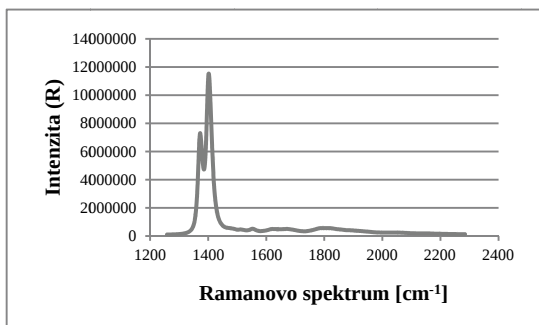
Fig. 6 Macroscopic view – the sample surface of MAR M 247 with coating: a) before test, b) after 48 hours, c) after 64 hours in the furnace

Pri sledovaní zmien povrchu bolo zistené, že ochranný oxid $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ktorý sa tvoril v prostredí vysokej teploty, podliehal procesu odlupovania a opätovnej tvorby, čo odpovedá mechanizmu, známemu ako buckling-spaling. Ramanova analýza po 64 hodinách testu potvrdila nárast hrúbky ochranného oxidu a zaznamenala v prvej časti ramanovho spektra skupinu pík. Podľa odborných publikácií [9, 10] sa jedná o spinel (NiAl_2O_4), ktorý vzniká reakciou Al_2O_3 a NiO (obr. 7 a 8). Mikroštruktúrny vzhľad prierezu vzorky MAR M 247 s aluminidným povlakom po 64 hodinách testovania je znázornený na obr. 9.



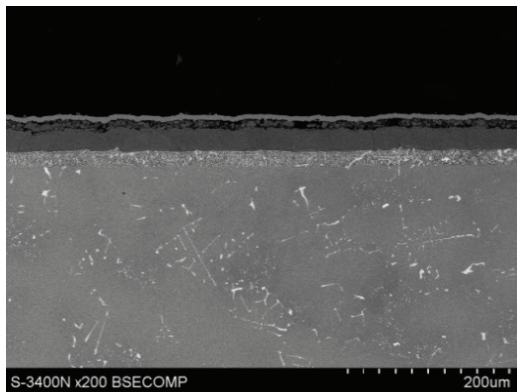
Obr. 7 Ramanova analýza prvej časti spektra povrchu MAR M 247 s aluminidným povlakom po 64 h testu

Fig. 7 Raman analysis of the first part of spectrum from surface of MAR M 247 sample with coating after 64 hours of testing



Obr. 8 Ramanova analýza druhej časti spektra povrchu MAR M 247 s aluminidným povlakom po 64 h testu

Fig. 8 Raman analysis of the second part of spectrum from surface of MAR M 247 sample with coating after 64 hours of testing



Obr. 9 Mikroštruktúrny vzhľad prierezu MAR M 247 s aluminidným povlakom po 64 hodinách testovania

Fig. 9 Microstructure in cross section of MAR M 247 with coating after 64 hours of testing

Záver

Hlavným cieľom experimentálnej práce bolo sledovať vplyv vysokoteplotnej korózie na degradáciu vytvoreného superzliatinu s povlakom a bez povlaku, vyhodnotiť zmeny mikroštruktúrnych charakteristík z povrchov a prierezov vzoriek po testoch vysokoteplotnej korózie, porovnať účinok korózneho prostredia na degradáciu, sledovať kinetiku degradačného procesu a porovnať životnosť povlakovaných a nepovlakovaných superzliatin. Vysokoteplotná korózia bola sledovaná pre jeden typ

Ni-superzliatinu (MAR M-247), ktorá bola povlakovaná nemodifikovaným difúznym aluminidným povlakom (depozícia Al). Vysokoteplotná korózia dosiahla u vzoriek bez povlaku po 64 hodinách testu štádium propagácie vo veľkom rozsahu. Vrchné vrstvy korózných zlúčenín sa skladali prevažne z neochranných oxidov, pod ktorými sa nachádzala oblasť napadnutá sírou. V tejto oblasti bol analyzovaný vysoký obsah Cr, ktorý sa naviazal na síru a vytvoril sulfidy. Vzorky s aluminidným povlakom po teste na vysokoteplotnú koróziu vykazovali I. štádium korózneho napadnutia – štádium iniciácie, kedy povlak vytvoril efektívnu bariéru, zabráňujúcu prenikaniu síry do materiálu. Ramanova analýza pred testom a po teste potvrdila nárast ochranného oxidu počas testu. Kvalitatívne zloženie podvrstiev sa počas testu nezmenilo, zaznamenaný bol len nárast hrúbok horných podvrstiev. Superzliatinu s aluminidným povlakom v porovnaní so superzliatinami bez povlaku vykázali väčšiu odolnosť voči vysokoteplotnej korózii. Difúzny aluminidný povlak na povrchu superzliatin vytvoril efektívnu bariéru, brániacu prístupu korózných zlúčenín k materiálu. Testované superzliatinu bez depozície ochranného povlaku dosiahli počas testu druhé pokročilé štádium vysokoteplotnej korózie (štádium propagácie), zatiaľ čo vzorky s povlakmi dosiahli len prvé štádium – štádium iniciácie.

Pod'akovanie

Autori ďakujú za finančnú podporu projektu VEGA 1/0385/14 Ministerstvu školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky.

Literatúra

- [1] REDD, R. *The SUPERALLOYS. Fundamentals and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 2008, 392 p. ISBN 9780521070119
- [2] BOSE, S. *High temperature Coatings*. Burlington: Elsevier, 2007. 299 p. ISBN 0750682523
- [3] WANG, J. et. al. Primary MC decomposition and its effects on the rupture behaviors in hot-corrosion resistant Ni-based superalloy K444, *Materials Science and Engineering A*, 2012, vol. 553, p. 14–21
- [4] KHANNA, A.S. *High temperature oxidation and corrosion*. Materials Park, OH: ASM International, 2002
- [5] YOKOKAWA, T. et. al. Partitioning behavior of platinum group metals on the γ and γ' phases of Ni – base superalloys at high temperatures. *Scripta materialia*, 2003, no. 49, p. 1041–1046.
- [6] TONG, L., DENGZUNG, Y., CHUNGEN, Z. Low - temperature Formation of Aluminide Coating on Ni – base Superalloys by Pack Cementation Process. *Chinese Journal of Aeronautics*. 2010, no. 23, p. 381–385. ISSN 1000-9361.
- [7] SWADŽBA, L. The Influence of Silicon on the Structure and Properties of Diffusion Aluminide Coating on Nickel Base Superalloys. *Materials Science Forum*. 1994, vol. 163–165, p. 619 – 626.
- [8] KOHLSCHIEEN, J., STOCK, H.R. Gas phase aluminizing of nickel alloys with hydrogen chloride. *Surface & Coatings Technology*. 2007, vol. 202, p.613–616. ISSN 0257-8972.

[9] MOLLARD, M et al. Comparative degradation of nickel aluminized by slurry and by pack cementation under isothermal conditions, *Corrosion Science*, 2013, vol. 66, p. 118–124

[10] BOUCHAUD, B. et al. Effect of water drops on the oxidation mechanisms of a ceria coated nickel – based superalloy, *Corrosion Science*, 2013, vol. 68, p. 176–185.

Německý trh s ušlechtilou ocelí – žádná zlá překvapení na obzoru

Stahl Aktuell

03.07.2015

Kdo musí uprostřed roku předkládat návrhy rozpočtu na příští rok, má to u ušlechtilé oceli obzvlášť těžké. Ačkoliv jsou ceny stabilní a legovací příplatky vzhledem ke slabosti niklu klesají, je budoucí cenový vývoj pro mnohé nákupčí knihou se sedmi pečetěmi. „Je docela obtížné vytvořit si nějaký názor,“ říká jeden z nákupčích. V každém případě se u cen nepočítá v letních měsících s nějakými zlými překvapeními. Je představitelné, že na podzim dojde u základních cen k menšímu pohybu směrem nahoru, pokud budou muset být doplňovány sklady. Jinak se tvrdí, že „rok 2015 vlastně již z větší části proběhl“. Indiští výrobci říkají, že jsou velmi dobře vytíženi. Mnoho spotřebitelů objednalo před půldruhým rokem v době fáze nejnižších cen spoustu materiálu a budou nuceni nyní doobjednávat. Indiští hráči se ale neukazují i přes klesající ceny surovin příliš ochotni ke smlouvání.

Předběžné storno miliardového projektu v Indii

Stahl Aktuell

20.07.2015

Jihokorejský ocelářský koncern Posco se rozhodl stornovat předběžně dvanáctimiliardový dolarový projekt v Indii. Důvodem je probíhající restrukturalizační proces kvůli globální, výrazně zpomalující růstové dynamice ocelářského odvětví. V průběhu tohoto procesu byla posouzena i zahraniční angažovanost a koncern rozhodl oddělit se od nerentabilních projektů. Jihokorejci dali ovšem najevo, že svůj velkoprojekt v žádném případě neodpískali definitivně.

Ceny výrobců kovů lehce stouply

Stahl Aktuell

22.07.2015

Betonářská ocel stála v červnu o 4,4 procenta méně než v červnu 2014, přesto ceny ve srovnání s květnem 2015 stouply o 1,5 %. Podle údajů Spolkového statistického úřadu byly kovy celkově v červnu 2015 celkem o 0,8 % dražší než rok předtím. Ceny energií v červnu klesly o 0,4 % z měsíčního hlediska a o 4,4 % z ročního hlediska. Investiční zboží bylo v červnu 2015 o 0,7 % dražší než v červnu 2014, spotřební zboží bylo dražší o 1,3 %. U této statistiky byly ceny počítány přímo ve výrobním závodě, tedy ještě předtím, než zboží přišlo na trh.

Hliník získává na významu

Neue Zürcher Zeitung

23.07.2015

Lehký, stabilní a drahý materiál dobývá vzhledem ke zprísněným CO₂ předpisům výrobu aut. Ford přestavěl svůj odbytově nejsilnější model zcela na hliník. Stříbřitě bílý lehký kov má vysokou specifickou pevnost. Ve srovnání s ocelí jsou konstrukční součásti při stejné pevnosti o zhruba 40 % lehčí. Navíc může být hliník v tekutém stavu legován chromem, mědí, hořčíkem, manganem, titanem, zinkem, beryliem a jinými látkami, aby se podpořily nebo potlačily určité vlastnosti. Už Henry Ford při zahájení výroby slavného modelu T jmenoval váhu vozidla jako největšího nepřítele výroby aut. O století později dokázali američtí stavitelé aut snížit váhu svého bestselleru F 150 o více jak 10 % díky karoserii, sestávající zcela z hliníku, což vyústilo k snížení spotřeby paliva o zhruba 7 %. Současně udělila vláda USA tomuto modelu nejvyšší rating z hlediska nárazové bezpečnosti. Materiál bere automobilka od dodavatelů Alcoa a Novelis. Pro oba podniky je radikální strategie Fordu (a dalších) největším popoháněčem růstu. Z tohoto důvodu panuje mezi výrobci hliníku zlatokopecká nálada. Studie z USA předpokládají, že se konkurenti Fordu přidají. Předpisy (zákony o emisích skleníkových plynů), spotřeba paliva a výkonnost jsou podstatné faktory pro růst hliníkové branže. Roli může hrát i stále stoupající recycling hliníku a zlepšování vlastností z něho pocházejících slitin tzv. druhého tavení. A nelze zapomínat také na to, že hliník a jeho slitiny nerezaví.

Štúdium odolnosti ochranných povlakov na Ni-superzliatinách za podmienok cyklickej oxidácie

Study of Resistance of Protective Coatings Deposited on Ni-Superalloys under Cyclic Oxidation Conditions

doc. Ing. Marta Kianicová, PhD., Ing. Jaroslav Trnák

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Hlavným cieľom experimentálnej práce bolo porovnať oxidačnú odolnosť CVD povlakov, nanesených na niklové superzliatiny na základe sledovania gravimetrických zmien počas testu cyklickej oxidácie pri teplote 1100 °C. Súhrnný gravimetrický graf dvoch superzliatin s difúznymi aluminidnými povlakmi a bez nich podáva základné informácie o správaní sa týchto materiálov v podmienkach cyklického zaťažovania v oxidačnej atmosfére. Aluminidný povlak bol aplikovaný na niklovej superzliatine MAR-M247. Experiment bol zameraný na kinetiku a sledovanie zmien hmotnosti nepovlakovaných a povlakovaných vzoriek počas testu cyklickej oxidácie v prostredí vysokej teploty a suchej oxidačnej atmosféry. Štruktúrna analýza povrchov a prierezov vzoriek umožnila sledovať vplyv tepelného zaťažovania na postupnosť a priebeh zmien v povlakoch, ako aj na prítomnosť trhlin a vnútornej oxidácie povlakov. Výsledky experimentov ukázali, že z testovaných vzoriek dosiahla najvyššiu odolnosť voči vysokoteplotnej oxidácii superzliatina MAR-M247 s nemodifikovaným aluminidným povlakom.

Kľúčové slová: superzliatiny; difúzne aluminidné povlaky; vysokoteplotná oxidácia

Metals and alloys exposed to oxygen or oxygen-containing gases at elevated temperatures convert some or all the metallic elements into their oxides. The oxides can create a protective phase, if they remain adherent and form thermally grown oxides (TGOs) on the top of metallic coatings by reaction with the hot gases. TGO serves as a diffusion barrier to the next oxidation and, from this point of view, the oxidation cannot be considered to be a degradation mode. The protective role of compounds, such as Al_2O_3 , Cr_2O_3 and SiO_2 , is to be particularly mentioned. Without the protective oxides, however, both the coating and the substrate are environmentally exposed to a rapid deterioration of their microstructure. One of the necessary conditions to form the protective scale is a close match of coefficients of thermal expansion (CTE). Oxide scales have lower CTE than those of the underlying metals and this difference generates large stresses. Residual compressions in the TGO reach up to 3 – 6 GPa as the system cools to ambient. Stresses also arise during the growth of TGO, but they are much smaller, generally less than 1 GPa. The principle of the investigation was based on monitoring of gravimetric changes during the cyclic oxidation test carried out at 1100 °C. The resulting summary graph for two mutually compared superalloys with diffusion aluminide coatings and without diffusion aluminide coating provides basic information about the behaviour of the investigated materials under cyclic loading conditions. Aluminide coating was applied for superalloy designated as MAR-M247. Experimental part of work was focused on oxidation kinetics and detection of mass changes for coated and uncoated samples during the process of cyclic oxidation test, which was performed in dry oxidation atmosphere and under high temperature. Structural analysis of surfaces and cross sections of samples enabled us to determine the influence of high temperature loading on individual sequences. Moreover, it was possible to specify the changes in coatings as well as cracks and inner oxidation occurrence in the investigated coatings. The results of experiment are closely connected with the conclusion that superalloy designated as MAR-M247 with non-modified aluminide coating had the highest oxidation resistance in comparison with all other tested superalloys.

Keywords: superalloys; diffusion aluminide coatings; cyclic oxidation

Oxidácia kovov a zliatin za vysokých teplôt je jav, kedy vo všeobecnosti kovy, zliatiny alebo ďalšie materiály vystavené kyslíkovej atmosfére alebo plynom, ktoré obsahujú kyslík, vytvárajú oxidy svojich prvkov. Je to vzájomná interakcia jedného alebo viac atómov/iónov kovu s jedným alebo viac atómami/iónmi kyslíka za vzniku príslušného oxidu [1 – 3]. Oxidy sa môžu tvoriť

ako ochranné v prípade, že sú dostatočne adherentné k povrchu materiálu, vytvárajú tepelne rastúcu vrstvu (TGO – thermally grown oxide) a zabraňujú tak oxidácii, alebo redukujú ďalšiu oxidáciu. Ochranná vrstva TGO sa formuje až dovtedy, kým neklesne spotreba prvkov, tvoriacich ochranné oxidy (Al, Cr, Si) pod kritickú hranicu, čo je v prípade Al 4 až 5 hm. %.

Rozrušovanie ochrannej TGO vrstvy môže nastať aj v dôsledku vnútornej oxidácie, kedy kyslík preniká difúznou cestou do povlaku [4-7]. V inom prípade sa oxidý odlupujú a základný materiál superzliatiny (substrát) je vystavený oxidačnej atmosfére a rýchlej degradácii účinkom okolitého prostredia [8]. Výsledkom postupujúcej oxidácie je hmotnostný úbytok kovu. Zo všetkých oxidov, ktoré sa môžu formovať na voľnom povrchu kovu alebo zliatiny, majú oxidy Al_2O_3 a Cr_2O_3 najlepšie ochranné vlastnosti vďaka ich pomalému rastu. Rast oxidov však závisí aj od ďalších podmienok, ako sú obsah hliníka a chrómu v zliatine a obsah kyslíka v atmosfére. Na formovanie oxidových vrstiev vplýva aj vysoká teplota, ktorá podporuje a urýchľuje rast oxidov [9-11]. Depozícia povlaku a testy odolnosti voči vysokoteplotnej korózii niklovej superzliatiny MAR-M247 bez povlaku a s difúznym aluminidným povlakom boli vykonané v laboratóriách Sliezskej Technologickej Univerzity v Katowiciach v Poľsku. Aluminidný povlak bol nanosený metódou depozície v plynnej fáze (out – of – pack).

Experiment

Hlavným cieľom experimentálnej práce bolo porovnať a zhodnotiť oxidačnú odolnosť povlakovanej a nepovlakovanej niklovej superzliatiny a súčasne tým prispieť ku objasneniu mechanizmu cyklickej oxidácie Ni-superzliatin za vysokých teplôt. V experimente cyklickej oxidácie bola použitá niklová superzliatina MAR-M247 (tab. 1) s polykrystalickou štruktúrou, z hľadiska technológie spracovania zaradená do druhej generácie superzliatin (superzliatiny spracované vákuovým odlieváním).

Tab. 1 Chemické zloženie zliatiny MAR-M247

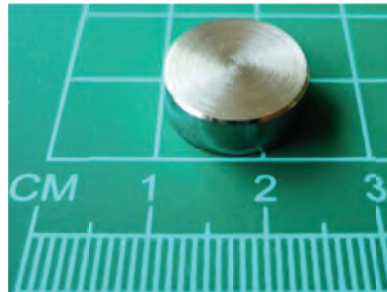
Tab. 1 Chemical composition of MAR-M247

hm. % prvkov										
Cr	Mo	C	Co	Fe	W	Ta	Zr	Hf	Al	Ni
8,25	0,70	0,15	10	0,5	10	3	0,05	1,5	5,5	59

Z uvedenej superzliatiny boli vo firme První brněnská strojírna Velká Bíteš, a. s. Česká Republika odliate tyče, z ktorých boli následne narezané a mechanicky opracované vzorky valcového tvaru s rozmermi (14 × 5) mm (obr. 1). Skúšobné vzorky boli po odlíatí izostaticky lisované za tepla technológiou HIP. Valcové polotovary boli tepelne spracované pri teplote 1160 °C v argónovej atmosfére, kde zotrvali na teplote 3 hodiny.

Pred samotným testom bolo potrebné váženie vzoriek. Ich hmotnosti boli zapisované ako východisková hmotnosť m_0 do tabuľky pre gravimetrické meranie. Oxidačný test prebiehal v suchej oxidačnej peci za prítomnosti kyslíkovej atmosféry pri teplote 1100 °C. Jeden oxidačný cyklus trval 23 hodín. Po vybratí z pece

a vychladnutí bola každá vzorka odvážená a bol zaznamenaný úbytok hmotnosti. Takýmto striedaním režimov ohrevu a chladnutia sa simulovali podmienky, ktoré nastávajú v turbínových motoroch počas letovej prevádzky.



Obr. 1 Tvar vzoriek na testovanie cyklickej oxidácie

Fig. 1 Shape of samples used for cyclic oxidation testing

Počet cyklov a celkový čas za podmienok cyklickej oxidácie je znázornený v tab. 2. Na hodnotenie poškodenia povrchov vzoriek po oxidačnom teste, prípadne hĺbky povlakov, do ktorej zasahuje oxidácia boli použité metódy elektrónovej mikroskopie na elektrónovom mikroskope SEM Hitachi S3400N s EDS analýzou za účelom identifikovania chemického zloženia fáz a oxidových vrstiev počas cyklického oxidačného testu. Ako doplnková analýza bola v prípade niektorých vzoriek zvolená RTG difrakčná analýza na určenie fáz, ktoré sa vytvorili na povrchu vzoriek po oxidačnom teste.

Tab. 2 Počet cyklov/čas vzoriek bez povlaku a s povlakom Al.

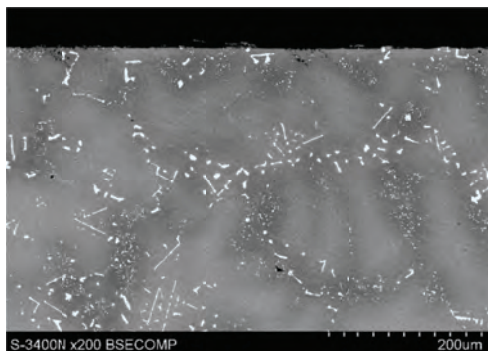
Tab. 2 Number of cycles/time of samples without/with Al coating.

Materiál	MAR-M247 B.P.						MAR-M247 + Al							
Cyklus/Čas	0	1	2	3	4	5	6	0	1	2	3	4	5	6
0c/0 h														
2c/46 h														
4c/92 h														
6c/138 h														
8c/184 h														
18c/414 h														
28c/644 h														
38c/874 h														

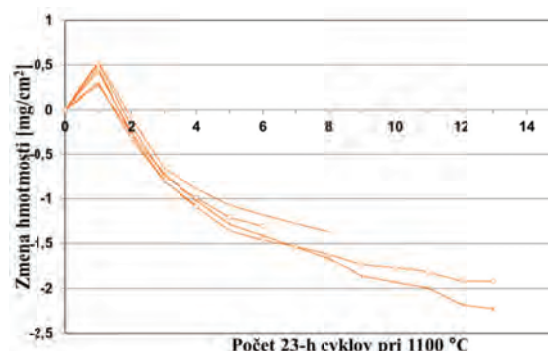
Výsledky a diskusia

MAR-M247 bez povlaku

Mikroštruktúra zliatiny v priereze vzorky bez povlaku je na obr. 2. Je tvorená tuhým roztokom niklu a precipitátmi žiaruvzdorných prvkov po hraniciach zŕn, často v tvare „čínskeho písma“.

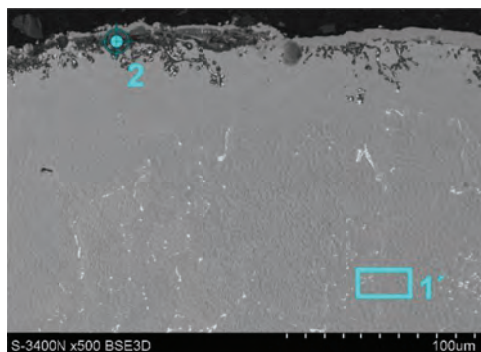


Obr. 2 Mikroštruktúra MAR-M247 pred testom cyklickej oxidácie
Fig. 2 Microstructure of MAR-M247 before cyclic oxidation testing



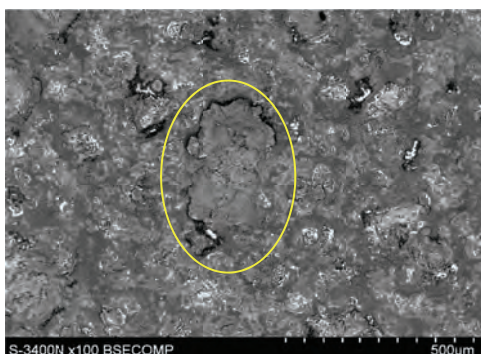
Obr. 5 Gravimetrické meranie MAR-M247 bez povlaku
Fig. 5 Gravimetry of MAR-M247 without coating

Vysoká teplota a jej zmeny už po 8 cykloch spôsobili vysoké degradačné poškodenie povrchov a nežiadúce zmeny mikroštruktúry (obr. 3). Najvýraznejšie sa táto zmena prejavila rozpustením koherentných precipitátov až do priemernej hrúbky približne 40 μm, čím zliatina stratila schopnosť odolávať deformácii creepom.



Obr. 3 Mikroštruktúra MAR-M247 po 8 cykloch
Fig. 3 Microstructure of MAR-M247 after 8 cycles

Na povrchu vzoriek sa vytvorila veľká vrstva nestabilných oxidov, ktorá mala tendenciu okamžite sa odlupovať (obr. 4). Gravimetrické merania tento fakt potvrdili (obr. 5). Gravimetrické meranie zliatiny MAR-M247 bez ochranného povlaku preukázalo, že kinetika oxidácie bola veľmi rýchla. Na povrchu vzoriek sa už po jednom skúšobnom cykle vytvorila hrubá vrstva nestabilných oxidov, ktoré sa okamžite odlupovali a hmotnosť vzorky rapídne klesla pod počiatočnú hmotnosť pred testom.



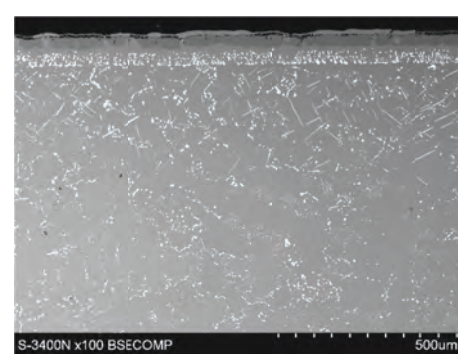
Obr. 4 Povrch vzorky po 8 hod. testovania
Fig. 4 Surface of sample after 8 hours of testing

MAR-M247 s Al povlakom

Mikroštruktúrny vzhľad vzoriek MAR-M247 s Al povlakom pred testom cyklickej oxidácie je znázornený na obr. 6 a po 38 cykloch na obr. 7. Z nich je zrejmé, že povlak po 38 cykloch testu nezmenil výrazne svoju hrúbku, došlo len ku zníženiu obsahu Al v tuhom roztoku Ni v hornej podvrstve a čiastočnému rozpusteniu žiaruvzdorných prvkov v dolnej podvrstve. Gravimetrické merania potvrdili tvorbu a nárast oxidických vrstiev, ktoré sa pri náhlej zmene teploty odlupovali, avšak rýchlosť odlupovania bola tak malá, že sa na gravimetrickej krivke neprejavila a nárast oxidov bol dominantnejší ako odlupovanie. Na povrchu vzoriek po 18. oxidačnom cykle boli pozorované biele fázy, odhalené odlúpením časti oxidického povlaku Al_2O_3 (obr. 8). EDS analýza ukázala, že tieto častice odpovedajú oxidu hafnia HfO_2 .



Obr. 6 Mikroštruktúra MAR-M247 s povlakom pred testovaním
Fig. 6 Microstructure of MAR-M247 with coating before testing

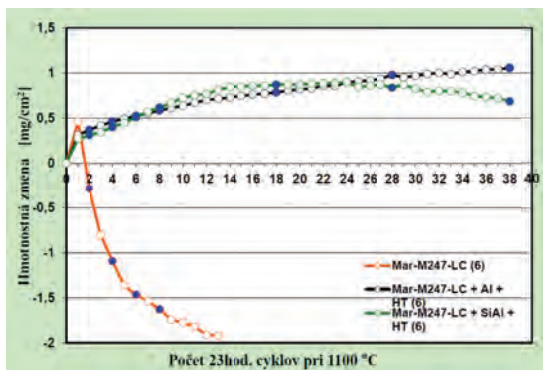


Obr. 7 Mikroštruktúra MAR-M247 s povlakom po testovaní
Fig. 7 Microstructure of MAR-M247 with coating after testing



Obr. 8 Povrch vzorky MAR-M247 s Al povlakom po 18 cykloch
Fig. 8 Surface of MAR-M247 sample with Al coating after 18 cycles

Zásoba hliníka v ochrannom povlaku zabezpečovala tvorbu ochranného oxidu Al_2O_3 až do konca testu, čoho dôkazom je nárast hmotnosti vzorky až do 38. cyklu (obr. 9). Oxidová vrstva počas celého testu kontinuálne narastala, pričom ani na jeho konci gravimetrická krivka nedosiahla svoje maximum a nedošlo k výraznej zmene rýchlosti odlupovania oxidov. Z hľadiska gravimetrie zabezpečil aluminidný povlak aplikovaný na zlatine MAR-M247 najlepšiu ochranu voči vysokoteplotnej cyklickej oxidácii.



Obr. 9 Gravimetria MAR-M247 s aluminidným povlakom
Fig. 9 Gravimetry of MAR-M247 with aluminide coating

Záver

Hlavným cieľom experimentálnej práce bolo porovnať a zhodnotiť oxidačnú odolnosť niklovej superzliatiny MAR-M247 bez povlaku a s ochranným difúznym povlakom, naneseným technológiou CVD, zachytiť kinetiku a prispieť ku objasneniu mechanizmu cyklickej oxidácie Ni-superzliatin za vysokých teplôt.

Testy cyklickej oxidácie MAR-M247 bez povlaku dokázali, že životnosť tohto materiálu, stanovená kritériom poklesu pod pôvodnú hmotnosť, je nedostatočná a nedosiahla ani dva cykly v podmienkach cyklickej oxidácie. Z pohľadu mikroštruktúrnych zmien bolo pozorované okamžité rozpustenie koherentných i nekoherentných precipitátov, nasledované vznikom tuhého roztoku niklu, čím zliatina MAR-M247 bez ochranného povlaku prestáva byť odolná voči degradácii creepom za vysokých teplôt. Z pohľadu mikroštruktúrnych zmien zliatina MAR-M247 bez ochranného povlaku nespĺňala ani podmienku creepovej

pevnosti za vysokých teplôt, ani dostatočnú oxidačnú odolnosť.

Gravimetrická analýza MAR-M247 s povlakom preukázala, že krivka sa vyznačuje pomalým rastom oxidových vrstiev a svoje maximum počas testovania nedosiahla a z tohto dôvodu nemožno ani predvídať budúci vývoj pomocou trendovej krivky.

Mikroštruktúrne zloženie fáz MAR-M247 s aluminidným povlakom sa počas cyklického oxidačného testu výrazne nemenilo vplyvom vysokej teploty. Bol pozorovaný nárast hrúbky jednotlivých podvrstiev povlaku vplyvom difúzie prvkov, pričom nedochádzalo ani po 38 cykloch ku úplnému rozpusteniu precipitátov na báze žiaruvzdorných prvkov.

Zliatina MAR-M247 s aluminidným povlakom spĺňa kritérium hodnotenia oxidačnej odolnosti a tento systém možno odporúčať pre použitie v praxi.

Pod'akovanie

Autori ďakujú za finančnú podporu projektu VEGA 1/0385/14 Ministerstvu školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky.

Literatúra

- [1] REDD, R. *The SUPERALLOYS. Fundamentals and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 2008, 392 p. ISBN 9780521070119
- [2] BOSE, S. *High temperature Coatings*. Burlington: Elsevier, 2007. 299 p. ISBN 0750682523
- [3] WANG, J. et al. Primary MC decomposition and its effects on the rupture behaviors in hot-corrosion resistant Ni-based superalloy K444, *Materials Science and Engineering A*, 2012, vol. 553, p. 14–21
- [4] KHANNA, A.S. *High temperature oxidation and corrosion*. Materials Park, OH: ASM International, 2002
- [5] MOLLARD, M et al. Comparative degradation of nickel aluminized by slurry and by pack cementation under isothermal conditions, *Corrosion Science*, 2013, vol. 66, p. 118–124
- [6] BOUCHAUD, B. et al. Effect of water drops on the oxidation mechanisms of a ceria coated nickel – based superalloy, *Corrosion Science*, 2013, vol. 68, p. 176–185
- [7] POMEROY, M.J. Coatings for gas turbine materials and long term stability issues. *Materials and Desing.* 2005, vol. 26, p. 223–231. ISSN 0261-3069
- [8] HETMANCZYK, M., SWADZBA, L., MENDALA, B. Advanced materials and protective coatings in aero – engines application. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2007. vol. 24, no.1, p. 372–381.
- [9] AFSHAR, A. et al. Improving High Temperature Oxidation and Hot Corrosion Resistance of Ni-Base Super alloy IN738LC with Cr – Si – RE Modified Aluminide Coatings Produced by Single Step Pack Cementation Process. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2012, vol. 48, no. 1, p. 120–127. ISSN 2070-2051
- [10] PYTEL, M. et al. Heat treatment and CVD aluminizing of Ni-base René 80 superalloy. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2012, vol. 51, no. 1, p. 30–38.
- [11] YOUNG, D.J. *High Temperature Oxidation And Corrosion of Metals*. Elsevier. 2008, ISBN: 978-0-08-044587-8

Rece

Štúdium spektrálnych a termických vlastností DMCC katalyzátora pre výrobu polyéter polyolov

Study of the Spectral and Thermal Properties DMCC Catalyst for the Production of the Polyether Polyols

prof. RNDr. Mariana Pajtášová, PhD.¹, Ing. Veronika Šutinská, PhD.², Ing. Zuzana Mičicová, PhD.¹, doc. Ing. Petra Skalková, PhD.¹, prof. Ing. Eugen Jóna, DrSc.¹, prof. RNDr. Tatiana Liptáková, PhD.³

¹ Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

² Fortischem a.s., M. R. Štefánika 1, 972 71 Nováky, Slovenská republika

³ Žilinská univerzita, Strojnícka fakulta, Univerzitná 1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

DMCC katalyzátory sa používajú pre epoxidovú polymerizáciu, t.j. pre polymerizáciu alkylénoxidov (napr. propylénoxidu) na získanie poly(alkylénoxidových) polymérov – polyéter polyolov (PEPO). Nové typy PEPO, pripravené pomocou DMCC katalyzátorov, sa vyznačujú úzkou distribúciou molekulovej hmotnosti, nízkym obsahom polyétermonoolov a veľmi vysokou molekulovou hmotnosťou, okolo 2000 – 6000 g.mol⁻¹ na jednu hydroxylovú skupinu, čo je prakticky nemožné dosiahnuť najrozšírenejšou klasickou polyadáciou katalyzovanou KOH. Hlavným cieľom práce je príprava DMCC katalyzátora používaného pri výrobe polyéter polyolov a štúdium jeho spektrálnych a termických vlastností. Pre štúdium spektrálnych a termických vlastností katalyzátora sa pripravil DMCC katalyzátor na báze komplexov prechodných kovov, so všeobecným vzorcom $Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xZnCl_2 \cdot yH_2O \cdot zL \cdot wT$, kde L je polymér s danou funkčnosťou, T je organické komplexotvorné činidlo, x, y, z a w sú stechiometrické koeficienty.

Kľúčové slová: DMCC katalyzátor; termická analýza; IČ spektrometria; RTG difrakčná analýza

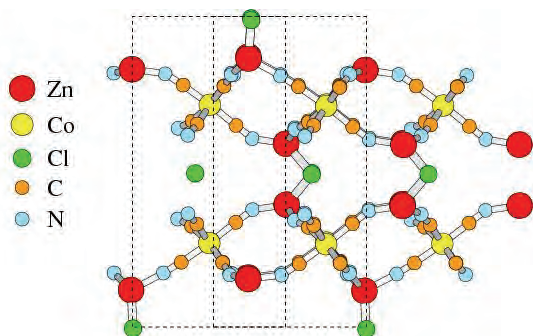
The main aims of the paper are closely connected with the preparation, characterization of DMCC catalyst on the basis of transition metal complex in relation to the production of polyether polyols. For the study of spectral and thermal properties, prepared DMCC catalyst on the basis of transition metal complex was used. The paper involves the preparation of DMCC catalyst characterized by a general formula: $Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xZnCl_2 \cdot yH_2O \cdot zL \cdot wT$. DMCC catalyst was prepared through reaction of aqueous solutions of potassium hexacyanocobaltate and zinc chloride using organic complexing agent on the basis of alcohol and polyether polyol. DMCC catalyst was characterized by X-ray diffraction analysis, FTIR spectroscopy and thermogravimetry (TG/DTG). Since the DMCC catalyst is complex compound, it was complicated to identify the diffraction maxima on the basis of X-ray diffraction records. Sample of DMCC catalyst contained both amorphous and crystalline phase. In fact, it is the amorphous form of the DMCC catalyst that causes that the catalyst is very active in the polymerization of propylene oxide. From the aspect of obtained or measured infrared spectra, the bands corresponding to stretching and bending vibrations of OH groups, stretching vibrations of C-H bonds, in particular within $\nu(CH_3)$, $\nu(CH_2)$ and $\nu(CH)$, were measured. Furthermore, stretching vibrations of C=N group as well as stretching vibrations of M-CN, M-Cl were identified. The prepared DMCC catalyst is a complex compound consisting of $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ complex, $ZnCl_2$, H_2O , alcohol and of a polymer organic compound. When studying thermal characteristics of a DMCC catalyst, the TG curve showed five weight losses, corresponding to each decomposition level within thermal range from 40 to 950 °C. Thermal decomposition of the studied substance started with emission of water molecules and relevant organic components. Total weight loss is closely connected with the value of 59.62 %. The steps of the decomposition related to the emission of water molecules, to the decomposition of potassium hexacyanocobaltate complex, organic components on the basis of alcohol, polyols and progressively to the decomposition of the other components present in the prepared DMCC catalyst. The remaining percentage is probably connected with the formation of relevant metal oxides.

Keywords: DMCC catalyst; thermal analysis; infrared spectroscopy; X-ray analysis

DMCC katalyzátory patria do skupiny zložitých molekulárnych solí nestechiometrického zloženia a ich dôležitou súčasťou je komplex $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ [1, 2]. Možno ich vyjadriť všeobecným vzorcom: $Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xZnCl_2 \cdot yH_2O \cdot zL \cdot wT$. Použitie DMCC

katalyzátorov vedie k vysokej produktivite výroby polyéter polyolov polyadáciou propylénoxidu na vhodný predpolymér. Pomocou DMCC katalyzátorov sa výrazne zvýši rýchlosť polymerizácie propylénoxidu oproti existujúcej alkalické katalýze. DMCC

katalyzátory sa používajú pre epoxidovú polymerizáciu, t.j. pre polymerizáciu alkylénoxidov (napr. propylénoxidu) na získanie poly(alkylén-oxidových) polymérov – polyéter polyolov (PEPO). Tieto katalyzátory sú vysoko aktívne a vytvárajú PEPO, ktoré majú nízku nenasýtenosť a úzku distribúciu molekulovej hmotnosti v porovnaní s podobnými polyolmi vyrobenými použitím silno zásaditých katalyzátorov (napr. KOH). Polyoly môžu byť za vhodných podmienok použité na prípravu polyuretánov ich reakciou s izokyanátmi. Polyuretánovými produktmi môžu byť rôzne obaly, nátery, elastoméry, tmely, peny, adhezíva apod. [3]. DMCC katalyzátory sú biele alebo žlté prášky vhodné pre výrobu polyéterpolyolov s funkčnosťou 1 – 6 hydroxylových skupín na mol a sú vysoko aktívne pri polymerizácii alkylénoxidov, iniciovanej OH skupinami. DMCC katalyzátory sú založené na kyano komplexoch prechodných kovov [3]. Pre polymerizáciu alkylénoxidu je vhodná amorfná forma DMCC katalyzátora [4]. Katalytické vlastnosti DMCC katalyzátora je možné overiť polymerizáciou propylénoxidu (PO) [5]. Transmisnou elektrónovou spektroskopiou sa študovala morfológia častíc DMCC katalyzátorov. Ich priemerná veľkosť je v rozmedzí 20 – 500 nm [2]. Optimálna priemerná veľkosť častíc DMCC katalyzátora je okolo 150 nm [6]. Dôležitou súčasťou DMCC katalyzátorov je komplex $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$. Zistilo sa, že Zn^{2+} je centrálny ión v DMCC katalyzátoroch a Co^{3+} pôsobí na zlepšenie aktivity centrálneho iónu [7]. CN skupina v molekule katalyzátora je skupina tvoriaca mostíky medzi iónmi Zn^{2+} a Co^{3+} [8]. Na obr. 1 je znázornený model elementárnej bunky DMCC prekursora. Kryštálová štruktúra DMCC prekursora má relatívne veľkú elementárnu bunku, ktorá zahŕňa šesť $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ aniónov a dvanásť Zn^{2+} katiónov [9].



Obr. 1 Elementárna bunka DMCC prekursora [16]

Fig. 1 Elementary unit cell of DMCC precursor [16]

Predpokladá sa vysoká pevnosť komplexného $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ aniónu a relatívne veľká vzdialenosť medzi Zn^{2+} centrami (7,5 Å). Zn^{2+} centrá, ktoré nie sú obsadené Cl^- aniónmi, sú potláčané dovnútra roviny a môžu sa dostať takmer do roviny s atómami dusíka. Zistený posun Zn^{2+} centier z N-roviny je 0,23 Å. Na druhej strane, Zn^{2+} centrá so zodpovedajúcimi Cl^- aniónmi vyčnievajú von z povrchu, väzba Zn-Cl je takmer kolmá na povrch [9].

Predmetom práce je príprava a charakterizácia DMCC katalyzátorov na báze komplexu prechodných kovov, ktoré sa používajú pri výrobe polyéter polyolov a štúdium termických a spektrálnych vlastností pripravených DMCC katalyzátorov.

Experiment

Použité materiály a príprava DMCC katalyzátorov

DMCC katalyzátor sa pripravil reakciou z vodných roztokov hexakyanokobaltitanu draselného a chloridu zinočnatého, ďalej komplexotvorného činidla na báze alkoholu a polyéterpolyolu pri teplote cca 25 – 40 °C.

RTG difrakčná analýza

Difrakčné záznamy boli merané na difraktometri Bruker D8 so žiarením $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056$) a Ni filtrom, s príkonom 12 kW, v rozsahu merania 3 – 35 °2 θ s krokom 0,05 °2 θ a časom merania v jednej polohe 1 s. Na analýzu boli pripravené neorientované práškové preparáty, ktoré boli analyzované pri štandardných podmienkach.

Termická analýza

DTG a TG záznamy boli merané na termoanalyzátoze Shimadzu DTG-60 v teplotnom intervale 40 – 1 000 °C v atmosfére dusíka, s rýchlosťou ohrevu 10 °C·min⁻¹.

IČ spektrometria

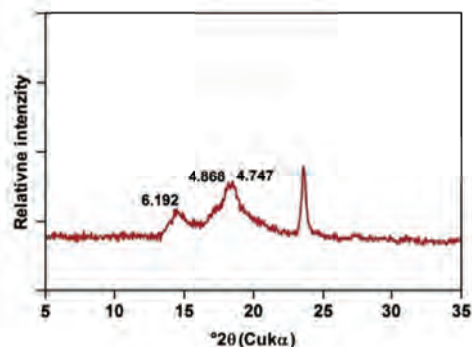
IČ spektrá boli merané na FTIR spektrometri Tensor 27 KBr tabletovou technikou v strednej oblasti 4 000 – 400 cm⁻¹.

Výsledky a diskusia

Identifikovať difrakčné maximá pripraveného DMCC katalyzátora je zložité, keďže sa jedná o komplikované zlúčeniny. Difrakčný záznam DMCC katalyzátora je uvedený na obr. 2.

RTG difrakčný záznam pripraveného katalyzátora DMCC je charakteristický prítomnosťou troch dobre pozorovateľných difrakčných maxím (obr. 2), ktoré sa navzájom líšia svojou relatívnou intenzitou a samotným tvarom. V intervale 12 – 22 °2 θ sa nachádzajú dve difrakčné maximá. Hodnota medzirovinnej vzdialenosti d prvého difrakčného maxima je 6,192 Å. Druhé difrakčné maximum v uvedenom intervale sa vyznačuje, podobne ako predchádzajúce, pomerne difúznym charakterom, pričom vzhľadom na tvar a šírku difrakčného maxima nie je možné presne stanoviť jeho vrchol. Difúzne difrakčné maximum pravdepodobne vzniklo koincidenciou viacerých difrakčných maxím, pričom dobre odlíšiteľné sú len dve difrakčné maximá s hodnotami medzirovinnej vzdialenosti 4,868 Å a 4,747 Å. Posledné difrakčné maximum s vrcholom pri 23,58 °2 θ a s hodnotou medzirovinnej vzdialenosti d

3,77 Å sa od predchádzajúcich maxim výrazne líši svojím tvarom a relatívnou intenzitou. V porovnaní s ostatnými difrakčnými maximami môže identifikované maximum zodpovedať kryštalickej fáze. Rozdielnosť medzi jednotlivými difrakčnými maximami (šírka a tvar), ako aj možná koincidencia ďalších difrakčných maxim v intervale 16 – 22 °2θ môže byť spôsobená prítomnosťou amorfnej fázy.

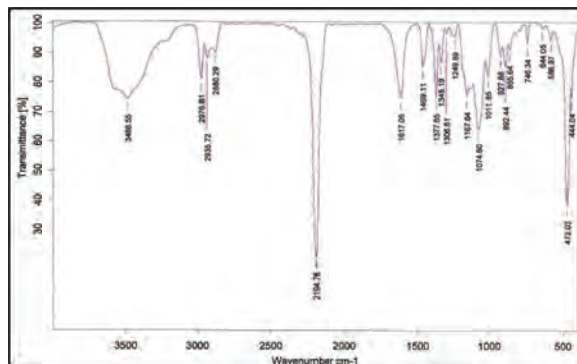


Obr. 2 RTG difrakčný záznam DMCC
Fig. 2 X-ray diffraction pattern of DMCC sample

Študovaný DMCC katalyzátor obsahuje amorfnú, ako aj kryštalickú fázu. Amorfná fáza sa prejavuje prítomnosťou difúzných difrakčných maxim, ktoré boli pozorované v intervale 12 – 22 °2θ. Kryštalickú fázu potvrdila prítomnosť difrakčného maxima s hodnotou medzirovínnej vzdialenosti 3,77 Å, ktoré sa vyznačuje najvyššou relatívnou intenzitou a charakteristickým tvarom maxim, typickým pre kryštalickú látku.

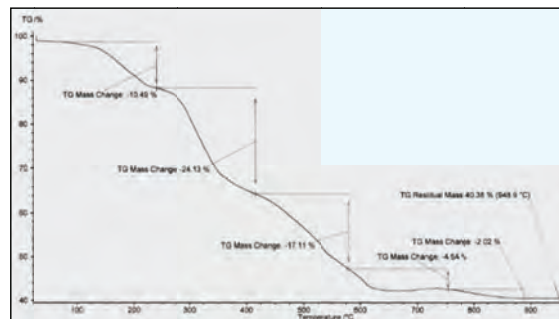
Z nameraných IČ spektier (obr. 3) sa charakterizovali predovšetkým pásy prislúchajúce valenčným a deformačným vibráciám OH skupín a valenčným vibráciám C-H väzieb, najmä $\nu(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{CH}_2)$ a $\nu(\text{CH})$. Ďalej sa identifikovali valenčné vibrácie C=N skupiny, ako aj valenčné vibrácie M-CN, M-Cl.

Infračerené spektrum (IČ) DMCC (obr. 3) vykazuje široký absorpčný pás okolo 3 486 cm^{-1} , ktorý súvisí s valenčnou vibráciou OH skupiny. Ostrý absorpčný pás pri 1 617 cm^{-1} súvisí s vibráciami $\delta(\text{H-O-H})$. Valenčné vibrácie C-H väzieb $\nu(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{CH}_2)$ a $\nu(\text{CH})$ z komplexotvorného činidla na báze alkoholu a polyméru s danou funkčnosťou sa nachádzajú v oblasti 2 980 až 2 880 cm^{-1} – $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$ pri 2 976 cm^{-1} , $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$ pri 2 880 cm^{-1} a $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$ pri 2 935 cm^{-1} . Valenčná vibrácia terciárnych alkoholov je okolo 1 167 cm^{-1} . Deformačné vibrácie $\delta(\text{CH}_3)$, $\gamma(\text{CH}_2)$, $\gamma(\text{CH}_3)$ skupín sú v rozmedzí 1 074 až 644 cm^{-1} . Ostrý pás okolo 2 194 cm^{-1} možno priradiť valenčnej vibrácii CN skupiny [12, 13]. Absorpčný pás pri 644 cm^{-1} možno priradiť $\nu(\text{CoC})$ a deformačnej vibrácii $\delta(\text{CoCN})$ možno priradiť absorpčný pás pri 473 cm^{-1} . Z literatúry [14] je známe, že v týchto zlúčeninách tvorí CN skupina mostíky medzi atómami kovov zinku a kobaltu a predpokladá sa, že zinok je obklopený atómami dusíka a kobalt atómami uhlíka (-Zn-N-C-Co-C-N-Zn-). Väzba Zn-Cl a Zn-N možno priradiť vibráciu pri 306 a 330 cm^{-1} [10, 11].



Obr. 3 IČ spektrum DMCC katalyzátora
Fig. 3 Infrared spectra of DMCC catalyst

Termické vlastnosti DMCC katalyzátora sa študovali pomocou TG a DTG. Pri štúdiu termických vlastností DMCC sa na TG krivke (obr. 4) prejavilo päť hmotnostných úbytkov zodpovedajúcich jednotlivým stupňom rozkladu v teplotnom intervale 40 – 950 °C.



Obr. 4 TG krivka DMCC katalyzátora
Fig. 4 TG curve of DMCC catalyst

Termický rozklad študovaného katalyzátora DMCC začína únikom molekúl vody a príslušných organických zložiek. V prvom kroku bol úbytok hmotnosti 10,49 %. V druhom kroku bol úbytok hmotnosti 24,13 %. Ďalšie zaznamenané úbytky hmotnosti boli: v treťom kroku 17,11 %, v štvrtom a v piatom kroku bol pozorovaný malý úbytok hmotnosti 4,64 % a 2,02 %. Celkový úbytok hmotnosti predstavoval 59,62 %. Tieto kroky rozkladu súvisia s únikom molekúl vody, s rozkladom komplexu hexakyanokobaltitanu zinočnatého, organických zložiek na báze alkoholu, polyolov a postupne s rozkladom ďalších zložiek prítomných v pripravenom DMCC katalyzátore. Zostávajúci percentuálny zostatok 40,38 % súvisí zrejme so vznikom príslušných oxidov kovov.

Záver

Pripravil sa DMCC katalyzátor na báze komplexu prechodných kovov, ktorý je potrebný pri výrobe polyéter polyolov. DMCC katalyzátor sa pripravil reakciou z vodných roztokov hexakyanokobaltitanu draselného a chloridu zinočnatého, ďalej komplexotvorného činidla na báze alkoholu a polyéterpolyolu. Katalyzátor DMCC bol charakterizovaný metódami röntgenovej difrakčnej analýzy, IČ spektroskopie a termickej analýzy (TG/DTG). Z RTG difrakčných záznamov pripraveného katalyzátora bolo zložité identifikovať difrakčné maximá, keďže DMCC

katalyzátory sú komplikované zlúčeniny. Vzorka DMCC katalyzátora obsahovala vo svojom zložení amorfnú, ako aj kryštalickú fázu. Práve amorfná forma DMCC katalyzátora spôsobuje, že katalyzátor je veľmi aktívny pre polymerizáciu propylénoxidu.

Z nameraných IČ spektier sa charakterizovali predovšetkým pásy prislúchajúce valenčným a deformačným vibráciám OH skupín, valenčné vibrácie C-H väzieb – najmä $\nu(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{CH}_2)$ a $\nu(\text{CH})$. Ďalej sa identifikovali valenčné vibrácie C=N skupiny, ako aj valenčné vibrácie M-CN a M-Cl. Pripravený katalyzátor DMCC obsahoval komplex $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, ďalej ZnCl_2 , H_2O , alkohol a polymérnu organickú zlúčeninu. Pri štúdiu termických vlastností DMCC katalyzátora sa na TG krivke prejavilo päť hmotnostných úbytkov zodpovedajúcich jednotlivým stupňom rozkladu v teplotnom intervale 40 – 950 °C.

Termický rozklad študovanej látky začínal únikom molekúl vody a príslušných organických zložiek. Celkový úbytok hmotnosti predstavoval 59,62 %. Tieto kroky rozkladu súviseli s únikom molekúl vody, s rozkladom komplexu hexakyanokobaltitanu zinočnatého, organických zložiek na báze alkoholu, polyolov a postupne s rozkladom ďalších zložiek prítomných v pripravenom DMCC katalyzátore. Zvyšný percentuálny zostatok súvisí so vznikom príslušných oxidov kovov.

Podakovanie

Autori ďakujú Slovenskej grantovej agentúre za finančnú podporu projektov KEGA 007TnUAD-4/2013, KEGA 006TnUAD-4/2014 a VEGA 1/0385/14.

Literatúra

- [1] MARTIN, E., DUBIOUS, P., JÉÔME, R. Controlled Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone Promoted by "in Situ" Formed Yttrium Alkoxides, *Macromolecules*, 2000, vol. 33, p. 1530–1535
- [2] DHINGRA A SPOL., vynálezca DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.; majiteľ WO 2004/105944. 21.11.2005
- [3] O'CONNOR A SPOL., vynálezca; SynUthene International, Inc.; majiteľ; US 6,359,101 B1. 19.03.2002
- [4] POLYURETHANES EXPO 2001 International Technical Conference & Exposition: *New DMC catalyst for manufacturing polyols*
- [5] LE-KHAC A SPOL., vynálezca; ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY; majiteľ; US 5,470,813. 28.11.1995
- [6] DHINGRA A SPOL., vynálezca; THE DOW CHEMICAL COMPANY; majiteľ; US 2007/0191216 A1. 16.08.2007
- [7] MILGROM, J., vynálezca; The General Tire&Rubber; majiteľ; US 3,278,457. 1966
- [8] WU, LI-CHUAN, et al. *DMC Catalyzed Epoxide Polymerization: Induction Period, Kinetics, and Mechanism*, Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China, 2003
- [9] WOJDEL, J.C., BROMLEY, S.T., ILLAS, F. *Development of realistic models for Double Metal Cyanide catalyst active sites*, Department de Química Física & Centre Especial de Recerca en Química Teòrica, Universitat de Barcelona & Parc Científic de Barcelona, C/Martí i Franquès 1, E08028 Barcelona, Spain, Ceramic Membrane Centre "The Pore", DelftChemTech, Delft University of Technology, Julianalaan 136, 2628BL Delft, The Netherlands, 30. 04. 2007
- [10] ZELENÁK, V., GYÖRYOVÁ, K., VARGOVÁ, S. Synthetic, Spectroscopic And X-Ray Crystallographic Studies Of Nicotinamide And Antipyrine Zinc(II) Complexes, *Main Group Metal Chemistry*, Vol. 22, No. 3, 2011, 179–184
- [11] NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4th ed. New York : Wiley, 1986
- [12] NAKAMOTO KAZUO, *Infrared and Ramman spectra of Inorganic Coordination compounds*. 6th ed. New Jersey : Wiley, 2009, p. 110–117. ISBN 978-0-471-74493-1
- [13] MILATA, V., SEGĽA, P., GATIAL, A., ŠIMA, J., KOVÁČIK, V. *Spektrálne tabuľky pre riešenie úloh a problémov z molekulovej spektroskopie*. Bratislava : FCHPT STU, 2009
- [14] IONESCU, M. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*. Shrewsbury : Rapra technology, 2005. ISBN 978-1-84735-035-0

Tvrdsí, lehčí, výhodnejší

Handelsblatt.com

28.06.2015

Konkurencia stojí pripravená: hliník alebo uhlík se již dostávají na úroveň oceli. Nové slitiny mají zajistit budoucnost. V laboratořích ocelářských koncernů jde o mnoho; rozhoduje se zde o budoucím dlouhodobém přežití tradičního odvětví v regionu Evropa. Hospodářské perspektivy pro kolosy, jako je ArcelorMittal, ThyssenKrupp nebo Tata Steel jsou různé, v žádném případě však dobré. Ocel je sice používána na celém světě, ale je stále více vyráběna mimo Evropu. Tam, kde ještě zůstává silný růst – v Číně, Indii a v poslední době i v USA. Už začínají obíhat scénáře, že Evropa v průběhu deseti nebo dvaceti let již sama nebude ocel vyrábět, ale jen zpracovávat. Ale potenciál oceli ještě dlouho nebude vyčerpán. Článek popisuje různé přístupy a možnosti, nové receptury, a slitiny, možnosti válcování za tepla, za studena, tepelné zpracování a podobně. Ocel hledá cesty k nové generaci automobilů, podílí se na lehkých konstrukcích, díky vysokopecvným ocelím se snižují hmotnosti karosérií. V konkurenci s hliníkem vznikají materiálové mixy, stále více se ale přibližuje okamžik, kdy materiály narazí na hranice svých možností. Ani ne tak z fyzikálních důvodů, ale kvůli přáním zákazníků. Tak například plech na dveřích aut bude v budoucnu silný již jen 0,5 mm. Již dnes jsou používány plechy o síle 0,7 mm. Před dvaceti lety to bylo běžně ještě 10 mm.

Termická a spektrálna analýza prírodného klinoptilolitu a Co^{2+} formy klinoptilolitu

Thermal and Spectral Analysis of Natural and Co^{2+} -exchanged Clinoptilolite

Ing. Lenka Buňová, prof. Ing. Darina Ondrušová, PhD., Ing. Slavomíra Domčeková, Ing. Lukáš Ranik, Ing. Mário Vančo

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Klinoptilolit, patriaci do minerálnej skupiny zeolitov, je hlinítokremičitan s trojrozmernou štruktúrou pozostávajúcou z pórov a kanálikov ústiacych do dutín. Dutiny a kanáliky obsahujú molekuly vody, ale tiež slabo viazané a ľahko vymeniteľné katióny alkalických kovov a kovov alkalických zemín. Procesom iónovej výmeny je možné tieto katióny zameniť za iné, a tým modifikovať sorpčné vlastnosti a iónovú kapacitu klinoptilolitu. Práca sa zaoberá modifikáciou prírodného klinoptilolitu procesom iónovej výmeny s roztokom chloridu kobaltnatého. Pripravená bola kobaltnatá forma klinoptilolitu, ktorá bola rovnako ako prírodný klinoptilolit podrobená štúdiu termických (DTA, TG) a spektrálnych (IČ) vlastností. Pri termickej analýze bola u vzorky kobaltnej formy klinoptilolitu pozorovaná zmena teplotného maxima endotermických a exotermických efektov v porovnaní s prírodným klinoptilolitom. Zmenil sa aj celkový hmotnostný úbytok študovaných vzoriek. Modifikácia prírodného klinoptilolitu iónmi kobaltu sa prejavila tiež na infračervených spektrách vzoriek, na ktorých možno pozorovať zmenu polohy a intenzity absorpčných pásov.

Kľúčové slová: klinoptilolit; iónový výmenný proces, kobalt, termická analýza, IČ spektrometria

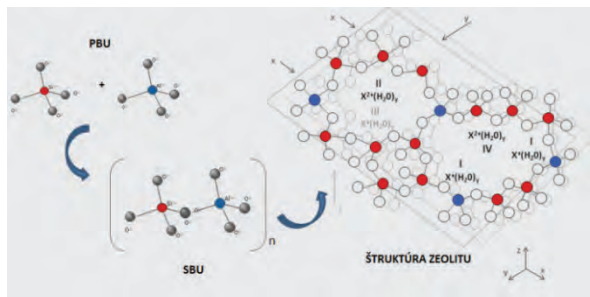
Clinoptilolite is a natural aluminosilicate material belonging to zeolite group. Zeolite form a large family of aluminosilicates and they are microporous crystalline solids with well-defined structure consisting of a three dimensional network of SiO_4 and AlO_4 tetrahedra linked together by common oxygen atoms. The isomorphic substitution of Si^{4+} by Al^{3+} causes a negative charge density in zeolite lattice. This charge is neutralized by introducing the exchanged cations in the structural sites of zeolite (sodium, calcium and potassium ions). These cations can be exchanged with any others by ion-exchange process and it means that the properties of zeolites (e.g. ion-exchange capacity and sorption properties) can be changed. Based on the properties of zeolites, they are used in agriculture, building industry and in various industrial sectors. The given study is focused on preparation of modified Co^{2+} form of clinoptilolite. Then prepared Co^{2+} form (CoZ) and natural clinoptilolite (PZ) were studied by thermal and spectral analysis. Natural clinoptilolite and prepared form are used as light filler in rubber compounds, where they are applied as replacement of carbon black filler. The obtained results of thermal analysis of samples show changes in temperature corresponding to processes of dehydration and structural changes. Dehydration process of samples is observed in temperature range of 30 – 200 °C with endothermic maximum at 81 °C for PZ and at 84 °C for CoZ sample. Exothermic effect corresponding to structural changes in zeolite structure is observed at 538 °C for PZ and at 409 °C for CoZ. Change in mass loss of analyzed samples can be also seen. Total mass loss of natural clinoptilolite sample was 10.04 %. Increase of total mass loss to 12.02 % is observed in the case of prepared CoZ sample and it can be attributed to ionic radius and hydration energy of cations in zeolite structure. Modification of natural clinoptilolite by Co^{2+} cations caused also some changes of infrared spectra and change of location as well as intensity of absorption bands can be observed.

Keywords: clinoptilolite, ion-exchange process, cobalt, thermal analysis, infrared spectroscopy

Klinoptilolit je najznámejší prírodný zeolit so širokým technickým uplatnením. Nachádza sa v rozsiahlych ložiskách po celom svete. Jeho vnútorná pórovitá štruktúra je tvorená 4 a 5člennými kruhmi v rovine, ktoré sú kolmo orientované na 8 a 10členné kruhy (obr. 1). Ako člen kruhu vystupuje atóm kremíka alebo hliníka. Náhrada atómu Si^{4+} atómom Al^{3+} spôsobila negatívnu nábojovú hustotu hlinítokremičitanovej kostry

klinoptilolitu. Záporný náboj je preto kompenzovaný slabo viazanými a ľahko vymeniteľnými kationmi alkalických kovov a kovov alkalických zemín nachádzajúcimi sa v póroch a dutinách klinoptilolitu.

Dominantnými kationmi v štruktúre klinoptilolitu sú katióny K^+ a Ca^{2+} , ktoré môžu byť zo štruktúry rôznymi postupmi čiastočne odstránené, resp. nahradené inými kationmi [1 – 4].



Obr. 1 Štruktúrne jednotky klinoptilolitu [5]

Fig. 1 Structural units of clinoptilolite [5]

Jedným z týchto postupov je chemická modifikácia, konkrétne proces iónovej výmeny, pri ktorom sa používajú anorganické soli (často roztoky chloridov). Chemickou modifikáciou dochádza k zmene vlastností prírodných hlinítokremičitanov. Práve zmena vlastností vplyvom výmeny katiónov v štruktúre klinoptilolitu bola predmetom štúdií mnohých publikovaných prác. Mnohí autori tvrdia, že v závislosti od toho, akými katiónmi bol klinoptilolit modifikovaný, sa menia teplotné intervaly prislúchajúce procesom dehydratácie, dehydroxylácie a amorfizácie vzoriek. V závislosti od katiónu sa mení tiež množstvo vody viazanej vo vzorkách a celková tepelná stabilita vzoriek [6 – 10].

Chemická modifikácia sa prejaví aj zmenami na infračervených (IČ) spektrách vzoriek, kde dochádza k posunu absorpčných pásov charakteristických skupín, ako aj k zmene ich intenzity.

Predmetom práce je štúdium termických a spektrálnych vlastností prírodného klinoptilolitu (PZ) a Co^{2+} formy klinoptilolitu (CoZ) pripravené chemickou modifikáciou.

Experiment

Použité materiály

Klinoptilolit použitý v prírodnej a modifikovanej forme bol získaný z ložiska v lokalite Nižný Hrabovec na východnom Slovensku. Použitá bola vzorka s frakciou častíc menšou ako $7\ \mu\text{m}$. Na prípravu Co^{2+} formy klinoptilolitu bol použitý chlorid amónny a chlorid kobaltnatý, oba dodané spoločnosťou Centralchem (Bratislava) a destilovaná voda.

Príprava Co^{2+} formy klinoptilolitu

Prírodný klinoptilolit (100 g) bol najskôr modifikovaný miešaním v 1 M roztoku chloridu amónneho (1000 ml) pri laboratórnej teplote po dobu 24 hodín, pričom bola pripravená amónna forma, ktorá bola premývaná destilovanou vodou do negatívnej skúšky na prítomnosť chloridov a následne vysušená pri teplote $100\ ^\circ\text{C}$. Z pripravennej amónnej formy klinoptilolitu bola rovnakým spôsobom za použitia 1 M roztoku CoCl_2 pripravená Co^{2+} forma klinoptilolitu (vzorka CoZ).

Termická analýza

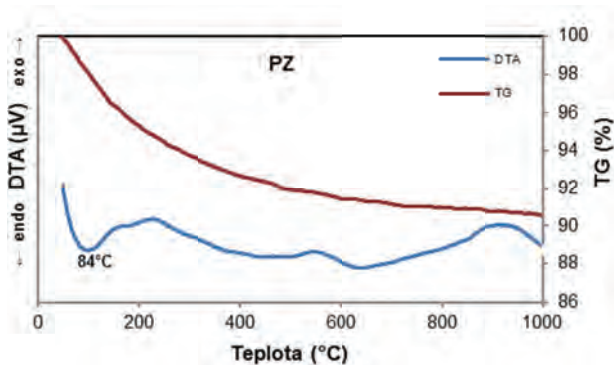
DTA a TG záznamy boli merané na Derivatographe Q-1500D MOM Budapešť, v teplotnom intervale $20 - 1000\ ^\circ\text{C}$ v atmosfére vzduchu, s rýchlosťou ohrevu $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

IČ spektrometria

IČ spektrá boli merané na FTIR spektrometri IFS 8400S, KBr tabletovou technikou, v strednej oblasti $4000 - 400\ \text{cm}^{-1}$.

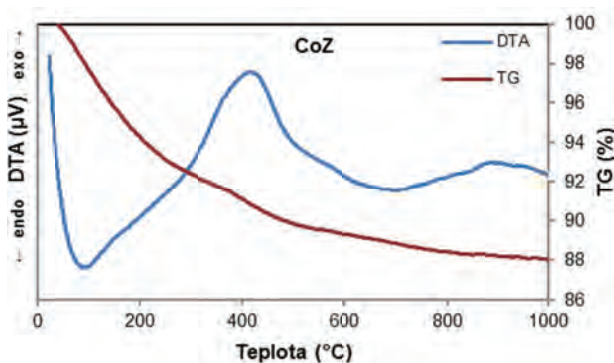
Výsledky a diskusia

DTA krivka prírodného klinoptilolitu (obr. 2) vykazuje dva endotermické efekty, ktoré zodpovedajú dvojkrokovému procesu dehydratácie. Prvý endotermický efekt zaznamenaný v rozmedzí teplôt $30 - 200\ ^\circ\text{C}$ vykazuje maximum pri teplote $84\ ^\circ\text{C}$ a môže byť priradený strate fyzikálne viazanej vody (teda vody adsorbovanej na povrchu). Druhý, výrazne nesymetrický široký endotermický efekt na DTA krivke s maximom pri teplote $440\ ^\circ\text{C}$ súvisí so stratou štruktúrne viazanej vody, pričom celkovému procesu dehydratácie na TG krivke zodpovedá úbytok hmotnosti 7,64 %. Exotermický efekt pri teplote $538\ ^\circ\text{C}$ zodpovedá fázovej premene a/alebo, resp. vzniku amorfnej štruktúry. Dehydroxylácii vzorky prírodného klinoptilolitu zodpovedá endotermický efekt s maximom pri teplote $626\ ^\circ\text{C}$. Od tejto teploty nastáva kolaps a deštrukcia kryštálovej štruktúry [7 – 10].



Obr. 2 DTA/TG krivka prírodného klinoptilolitu

Fig. 2 DTA/TG curve of natural clinoptilolite

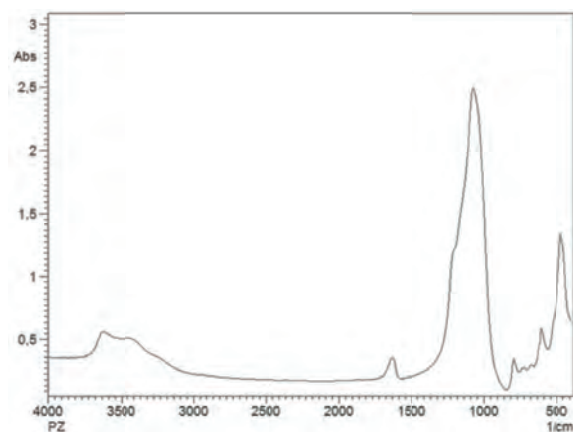


Obr. 3 DTA/TG krivka Co^{2+} formy klinoptilolitu

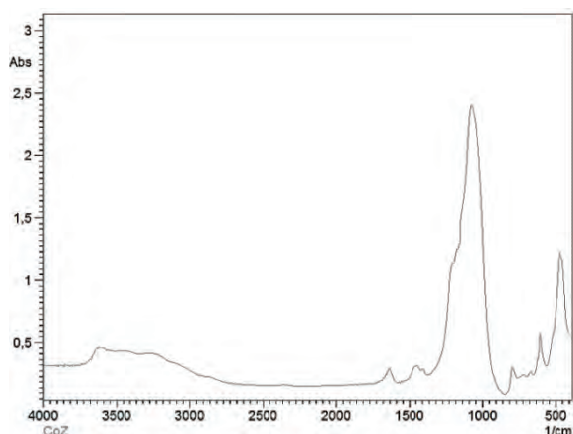
Fig. 3 DTA/TG curve of Co^{2+} -exchanged clinoptilolite

V prípade vzorky CoZ (obr. 3) je na DTA krivke pozorovaný jeden široký endotermický pás s maximom pri teplote 81 °C, pričom na TG krivke tejto vzorky je zaznamenaný pokles hmotnosti 8,5 %. Amorfizácia kryštálovej štruktúry nastáva u pripravenej kobaltnej formy klinoptilolitu pri nižšej teplote v porovnaní s PZ. Na DTA krivke sa táto fázová premena prejavila výrazným exotermickým efektom pri teplote 409 °C. Akdeniz a Ülkü [11] tvrdia, že rozdiely v teplote prislúchajúcej procesom dehydratácie a fázových premien možno pripísať prítomnosti vymenených kationov.

Celkový hmotnostný úbytok pre vzorku prírodného klinoptilolitu predstavuje 10,04 % a pre CoZ 12,02 %. Rozdiely v celkových hmotnostných úbytkoch študovaných materiálov súvisia s iónovým polomerom, iónovou silou a polarizačnou silou vymeniteľných kationov.



Obr. 4 IČ spektrum prírodného klinoptilolitu
Fig. 4 Infrared spectra of the natural clinoptilolite



Obr. 5 IČ spektrum Co²⁺ formy klinoptilolitu
Fig. 5 Infrared spectra of Co²⁺-exchanged clinoptilolite

IČ spektrum prírodného klinoptilolitu (PZ) (obr. 4) vykazuje prítomnosť skupín, ktoré sú pre klinoptilolit charakteristické. Vibrácie identifikované pri vlnóčte 3 626 cm⁻¹ zodpovedajú valenčným asymetrickým vibráciám izolovaných OH skupín, široký absorpčný pás pri 3 454 cm⁻¹ možno prisúdiť valenčným

symetrickým vibráciám OH skupín spojených vodíkovými mostíkmi. Absorpčný pás pri 1 633 cm⁻¹ zodpovedá deformačnej vibrácii skupiny H-O-H, táto vibrácia je typická pre všetky hydratované silikáty a potvrdzuje prítomnosť adsorbovanej molekulárnej vody vo vzorke prírodného klinoptilolitu. Asymetrickej valenčnej vibrácii tetraédrov odpovedá absorpčný pás pri vlnóčte 1 074 cm⁻¹ a pás pri 796 cm⁻¹ možno prisúdiť symetrickej valenčnej vibrácii vonkajších väzieb tetraédrov. Symetrické valenčné vibrácie vo vnútri tetraédrov (O-Si(Al)-O) môžu byť identifikované na základe absorpčných pásov pri 727 a 673 cm⁻¹. Vibrácia zaznamenaná pri 607 cm⁻¹ je charakteristická pre zeolity, ktoré obsahujú zdvojené 4 a 6 členné kruhy. Deformačným vibráciám tetraédrov odpovedá absorpčný pás pri 470 cm⁻¹ [12 – 13].

Keďže iónovýmenný proces spôsobuje vznik nových väzieb, teda môže byť zmenená aj štruktúra klinoptilolitu, môžu byť pozorované aj zmeny polohy a intenzity absorpčných pásov na IČ spektre (obr. 5, tab. 1).

Tab. 1 Vybrané absorpčné pásy (cm⁻¹) prírodného klinoptilolitu a Co²⁺ formy klinoptilolitu

Tab. 1 Selected bands (cm⁻¹) of the natural clinoptilolite and Co²⁺-exchanged clinoptilolite

Typ vibrácie [cm⁻¹]	PZ	CoZ
ν_{asym} (O-H)	3626	3616
ν_{sym} (O-H)	3454	3448
δ (H-O-H)	1633	1633
ν (N-H)	-	1454
ν (N-H)	-	1402
ν_{asym} (T-O ₄)	1074	1074
ν_{sym} (T-O ₄)	796	796
ν_{sym} (T-O)	727	719
ν_{sym} (T-O)	673	667
ν_{sym} (T-O) zdvojené kruhy	607	607
δ (T-O)	470	468

* T= Al, Si

Štruktúrne modifikácie klinoptilolitu kationmi kobaltu sa prejavili posunom a znížením intenzity absorpčného pásu zodpovedajúceho valenčnej asymetrickej vibrácii izolovaných OH skupín z vlnóčtu 3 626 cm⁻¹ k 3 616 cm⁻¹ u vzorky CoZ, čo možno pripísať interakcii medzi a kobaltnými kationmi a Brönstedovými centrami (hydroxylovými skupinami) vo veľkých dutinách klinoptilolitu. Taktiež môže byť zaznamenaný posun valenčných symetrických vibrácií OH skupín k nižším vlnóčtom (z 3 454 k 3 448 cm⁻¹). Na IČ spektre pripravenej Co²⁺ formy klinoptilolitu sa objavili nové absorpčné pásy (1 454 a 1 402 cm⁻¹) zodpovedajúce amónnym kationom viazaným v silných kyslých centrách zeolitu. Prítomnosť daných skupín na IČ spektre je priamym potvrdením, že modifikáciou prírodného klinoptilolitu roztokom chloridu amónneho bola pripravená NH₄-forma klinoptilolitu, ktorá sa použila na prípravu CoZ monoiónovej formy klinoptilolitu [14].

Zavedenie katiónu Co^{2+} do hlinítokremičitanovej štruktúry sa tiež prejavilo zmenami v oblasti vibrácií vyskytujúcich sa pri $750 - 660 \text{ cm}^{-1}$. Vplyvom modifikácií prírodného klinoptilolitu katiónom dvojmočného kovu nastal posun pozície skupín prislúchajúcim symetrickým valenčným vibráciám vo vnútri tetraédrov, ktoré boli u PZ identifikované na základe absorpčných pásov pri 727 a 673 cm^{-1} . Zaznamenaný bol posun k nižším vlnovým číslam. Taktiež sa mierne zvýšila intenzita vibrácie pri 673 cm^{-1} . Nezmenená pozícia, ale zmenená intenzita vibrácie môže byť taktiež pozorovaná u skupiny pri 607 cm^{-1} zodpovedajúcej vibráciám zdvojených kruhov hlinítokremičitanových tetraédrov. U vzorky CoZ môže byť pozorované mierne zvýšenie intenzity tejto skupiny. Katióny pravdepodobne spôsobili deformáciu hlinítokremičitanových kruhov, ktorá sa prejavila v zmene intenzity vibrácií daných skupín. Taktiež nastal posun absorpčného pásu pri $\sim 470 - 468 \text{ cm}^{-1}$ prislúchajúceho deformačným vibráciám tetraédrov [5].

Záver

Termická a spektrálna analýza potvrdila úspešnú modifikáciu prírodného klinoptilolitu najskôr amónnymi a následne i kobaltnatými katiónmi. Pri termickej analýze boli identifikované zmeny v teplotných intervaloch, ktoré prislúchajú procesom dehydratácie, štruktúrnych zmien, dehydroxylácie a kolapsu kryštálovej štruktúry študovaných vzoriek. Taktiež bol pozorovaný vyšší hmotnostný úbytok u modifikovanej vzorky CoZ v porovnaní s východiskovým prírodným klinoptilolitom, čo súvisí s rozdielnym iónovým polomerom a hydratačnou silou katiónov v štruktúre vzoriek. Na IČ spektre vzorky CoZ boli identifikované nové skupiny a taktiež tu bola pozorovaná zmena v intenzite a polohe niektorých absorpčných pásov, čo možno pripísať interakcii medzi kobaltnatými katiónmi a stavebnými jednotkami klinoptilolitu.

Pod'akovanie

Autori vyslovujú pod'akovanie za podporu grantovej organizácii VEGA: grant č. 1/0385/14 a grantovej organizácii KEGA: grant č. 007 TNUAD-4/2013 a grant č. 006 TNUAD-4/2014.

Literatúra

- [1] UZUNOVA, E.L., MIKOSCH, H. Cation site preference in zeolite clinoptilolite: A density functional study, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, vol. 177, p. 113–119
- [2] FÖLDESOVÁ, M., HUDEC, P. Štúdium povrchových vlastností slovenského prírodného zeolitu-klinoptilolitu fyzikálnou adsorpciou dusíka, *Petroleum & Coal*, 2007, vol.49, s. 34–40
- [3] MELENOVÁ, L., et al. Odstraňování amoniaku z odpadních plynů adsorpcí na zeolitech a jejich následné využití v zemědělství, *Chemické Listy*, 2003, vol. 97, s. 562–568
- [4] MOZGAWA, W. The influence of some heavy
- [5] y metals cations on the FTIR spectra of zeolites, *Journal of Molecular Structure*, 2000, vol. 555, p. 299–304
- [6] MARGETA, K. et al. Natural Zeolites in Water Treatment – How effective is their use, *Water Treatment*, 2013, p. 82–112
- [7] ZAJANCHI, M.A., EBRAHIMIAN, A. Studies on the solid-state ion exchange of nickel ions into zeolites using DRS technique, *Journal of Molecular Structure*, 2004, vol. 693, p. 211–216
- [8] ALVER ERDOGAN, B. et al. Investigation of clinoptilolite rich natural zeolites from Turkey: a combined XRF, TG/DTG, DTA and DSC study, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, vol. 100, p. 19–26
- [9] ERDOGAN, B. et al. Characterization and ethylene adsorption of natural and modified clinoptilolites, *Applied Surface Science*, 2008, vol. 254, p. 2450–2457
- [10] VUJAKOVIC, A.D. et al. Thermal study of surfactant and anion adsorption on clinoptilolite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001, vol. 63, p. 161–172
- [11] FÖLDESOVA, M. et al. Thermochemical properties of chemically modified zeolite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1999, vol. 58, p. 671–675
- [12] AKDENIZ, Y., ÜLKÜ, S. Thermal stability of Ag-exchanged clinoptilolite rich mineral, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, vol. 94, p. 703–710
- [13] PECHAR, F., RYKL, D. Infrared spectra of natural zeolites of stilbite group, *Chemické zvesti*, 1981, vol. 35, p.189–202
- [14] YÖRÜKOGULARI, E., et. al. Thermal treatment of zeolitic tuff, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, vol. 100, p. 925–928
- [15] RUIZ-SERRANO, D. et. al. Study by XPS of different conditioning processes to improve the cation exchange in clinoptilolite, *Journal of Molecular Structure*, 2010, vol. 980, p. 149–155

Schnitzer Steel sklouzává do ztrátové zóny

Stahl Aktuell

06.07.2015

Americký ocelářský koncern Schnitzer Steel Industries Inc. sklouzl ve třetím čtvrtletí svého běžícího obchodního roku výrazně do ztráty. Obzvláště neblaze se projevíly silně klesající ceny kovů, sdělil podnik. V příslušném čtvrtletí (do 31. května) vykázal koncern ztrátu 9,6 milionu USD. Obrat klesl o 26 % na 467,3 milionu dolarů. Schnitzer Steel již reagoval důrazným restrukturalizačním programem. Jako většina ocelářských podniků v USA trpí Schnitzer Steel přibývajícím importy.

Recenzované výzkumné články

Komparácia numerickej analýzy mikroštruktúry pre liatiny s vermikulárnym tvarom grafitu a globulárnym tvarom grafitu

Comparison of Numerical Analysis of Microstructure of Cast Iron with Vermicular Graphite Shape and Globular Graphite Shape

Ing. Radka Bezdedová, Ing. Petra Kováčiková, PhD., doc. Ing. Ján Vavro, PhD., prof. Ing. Ján Vavro, PhD.

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Metóda konečných prvkov je vysoko efektívna moderná numerická metóda pre riešenie technických a vedeckých úloh, ktorá sa v dnešnej dobe čoraz viac využíva. Príspevok sa zaoberá komparáciou analýz napäťových stavov mikroštruktúry pre liatiny s vermikulárnym typom grafitu a liatiny s globulárnym grafitom. Stručne popisuje ich chemické zloženie, mechanické vlastnosti a štruktúru, ktoré slúžia ako vstupné parametre pre vytvorenie výpočtového modelovania a numerickej analýzy. Model štruktúry pre výpočtové modelovanie bol vytvorený v 2D zobrazení pomocou trojuholníkových trojzlových elementov pre oba typy grafitickej liatiny. Podľa reálnej štruktúry liatiny s vermikulárnym tvarom grafitu a liatiny s globulárnym grafitom bol vytvorený model, z ktorého bola vykonaná numerická analýza napäťovo deformáčnych stavov metódou konečných prvkov (MKP) v softvérovom prostredí ADINA. Tento výpočtový program pomáha riešiť aj veľmi komplikované úlohy a jeho výhodou je, že vytvorený model môže veľmi dobre zodpovedať skutočnej geometrii objektu.

Kľúčové slová: numerická analýza; výpočtové modelovanie; vermikulárny tvar grafitu; globulárny tvar grafitu

The finite element method is one of the most effective modern numerical methods which are used for solving of technical and scientific tasks and nowadays, the utilisation of this method has the versatile and multi-disciplinary increasing tendency. The introduced paper is concerned with comparison of stress conditions analysis of microstructure for cast iron with vermicular type of graphite and cast iron with globular type of graphite. The evaluation of the elements was performed by the means of image analysis and using the shape factor, number, content and shape of graphite. In the paper, there is the brief description of the chemical composition, mechanical properties and structure of the mentioned cast irons with the specific types of graphite. The parameters presented above were used as input parameters to perform computational modelling and numerical analysis. The model of the structure for computational modelling was generated in 2-D area by the means of linear triangular elements for both types of graphite cast iron. The size of the elements was defined on the basis of sensitivity analysis and it was 0,5 μm while the size of the analysed area was 1mm $\times$ 1mm. The creation of the computational model was in accordance with the real structure of cast iron with vermicular type of graphite and cast iron with globular type of graphite. Utilisation of the mentioned created computational model enabled us to perform the numerical analysis of stress deformation states by finite element method (FEM) in software environment of ADINA. This computational programme helps to solve even very complicated tasks and its advantage is that the created model can meet real geometry of the object. For the needs of reliable computing and statistic evaluation of the results, it is necessary to make a greater number of geometrical models in the future. The process of the mentioned model creations can be applied for different types of structures and due to fast development of computer technique it is possible to make also 3D analyses of models. This paper is mainly focused on microstructure modelling of materials and the numerical analysis opens new areas and outlooks for usage of computing instruments when analysing the material structure in the area of tension as well as absorption or frequency qualities of the material.

Keywords: cast iron; numerical analysis; vermicular graphite; computational modelling; structure model

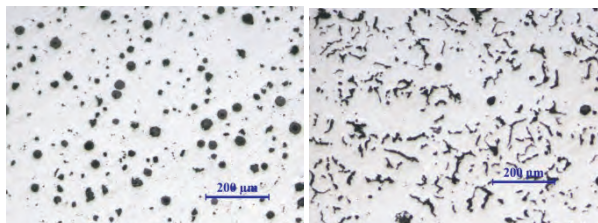
Moderné programy zabezpečujú takmer kompletný servis, či už z pohľadu materiálov, mechaniky, technológie a iných oblastí, ktoré sú viazané s realizáciou

inžinierskeho diela. Článok je zameraný na komparáciu numerickej analýzy napäťových stavov štruktúr grafitickej liatiny s vermikulárnym tvarom grafitu

a liatiny s globulárnym tvarom grafitu. Stručne popisuje o štruktúre a mechanických vlastnostiach. Pomocou obrazovej analýzy bol na vzorkách vyhodnotený počet častíc grafitu, obsah a jeho tvar. Takto spracované výsledky boli použité ako vstupné parametre pre analýzu napätia v okolí grafitických častíc pomocou metódy konečných prvkov a programe ADINA.

Materiálové charakteristiky liatiny s vermikulárnym grafitom

Metalografická príprava vzoriek sa uskutočnila pre hodnotenie na svetelnom mikroskope a mikroštruktúra bola hodnotená podľa normy STN 42 0461. Štruktúra liatiny s globulárnym tvarom grafitu je tvorená kovovou maticou, v ktorej je vylúčený grafit vo forme guľôčkových častíc. Morfológia grafitu vo vermikulárnej liatine je charakteristická priestorovo rozvetvenými, náhodne orientovanými časticami so zaoblenými vetvami. Morfológický variant vermikulárneho grafitu sa nachádza medzi lupienkovým a globulárnym. V štruktúre vermikulárnej liatiny môže byť vylúčený aj grafit vo forme guľôčok (obr. 1). Množstvo globulárneho grafitu v štruktúre vermikulárnej liatiny sa označuje ako nodularita. Obsah nodularity môže byť až 20 %. Liatina s vermikulárnym grafitom do určitej miery kombinuje vlastnosti liatiny s lupienkovým a globulárnym grafitom (tab. 1) [1, 2].



Obr. 1 Mikroštruktúra vzorky liatiny s globulárnym a vermikulárnym tvarom grafitu, zv. 100x

Fig. 1 Mikrostructure of the cast iron with spheroidal and vermicular-type of graphite, 100x zoomed

Tab. 1 Porovnanie mechanických vlastností liatiny s vermikulárnym a globulárnym tvarom grafitu

Tab.1 Mechanical properties of the cast iron with vermicular type of graphite

Vlastnosti	Jednotka	Vermikulárny grafit	Globulárny grafit
Pevnosť v ťahu R_m	MPa	300 – 550	380 – 900
Zmluvná medza klzu $R_{p0,2}$	MPa	250 – 380	250 – 600
Pevnosť v tlaku R_{mt}	MPa	600 – 1200	600 – 1200
Ťažnosť A	%	2 – 8	2 – 25
Tvrdosť HB	-	130 – 280	120 – 350
Medza únavy ťah-tlak	MPa	120 – 180	150 – 310
Modul pružnosti E	GPa	130 – 160	140 – 185

Chemické zloženie vstupnej tavby je spoločné pre liatinu s vermikulárnym a globulárnym tvarom grafitu (tab. 2).

Tab. 2 Chemické zloženie vstupnej tavby pre obe liatiny v %

Tab.2 Chemical composition (%) of the basic melting procedure for both cast irons

C	Si	Mn	P	S
3,4 – 3,8	2,4 – 2,7	max. 0,6	max. 0,06	max. 0,02

Automatická obrazová analýza

Pre nasnímanie, digitálne spracovanie obrazu a meranie štruktúrnych parametrov sa využil program LUCIA. Na nenaleptaných vzorkách boli za použitia obrazovej analýzy získané vstupné parametre pre numerickú analýzu. Mikroštruktúra naleptaných vzoriek bola nasnímaná z mikroskopu kamerou. Zo záznamu obrazu boli zadefinované častice grafitu – prahovanie. Z obrazu sa následne vylúčili inklúzie a po výbere štruktúrnych parametrov prebehlo hodnotenie. Tento postup bol uskutočnený pre liatinu s vermikulárnym aj globulárnym tvarom grafitu. Z nameraných hodnôt boli získané nasledujúce údaje: počet častíc, tvar a rozloženie grafitu. Pre rýchle hodnotenie tvaru grafitu je odporúčaný faktor S:

$$S = \frac{4\pi \cdot A}{p^2} \quad (1)$$

kde A je plocha častíc a p je obvod častíc. Tvarový faktor nadobúda tieto hodnoty [3]:

- pre lupienkový grafit $S < 0,1$.
- pre vermikulárny grafit $S = 0,1 - 0,5$.
- pre globulárny grafit $S > 0,5$.

Na rozdiel od globulárneho grafitu boli zistené častice grafitu v morfológii liatin s vermikulárnym grafitom charakterizované širokým rozmedzím hodnôt tvarových faktorov. Prezintovaný spôsob kvantitatívneho hodnotenia tvaru je použiteľný pre lupienkový, červíkovitý, nedokonale zrnitý a pravidelne zrnitý grafit; v ohraničenej miere pre pavúčikovité alebo vločkový grafit [2, 3].

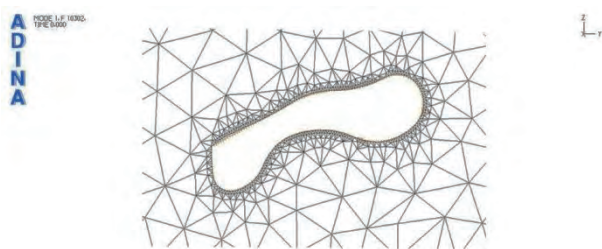
Numerická analýza napät'ových stavov

Skúmaná problematika je v tomto prípade analyzovaná deterministicky s využitím numerických metód, pričom modelové riešenie je realizované prostredníctvom programového systému. Dôležitým faktorom pri numerickej analýze metódou konečných prvkov (MKP) je hustota siete konečných prvkov (veľkosť elementu) a typ elementov. Modelovanie problému a analýza napät'ových stavov bola urobená v programe ADINA. Pre numerickú analýzu boli použité trojuholníkové trojzložkové elementy. Pre výpočtový model štruktúry

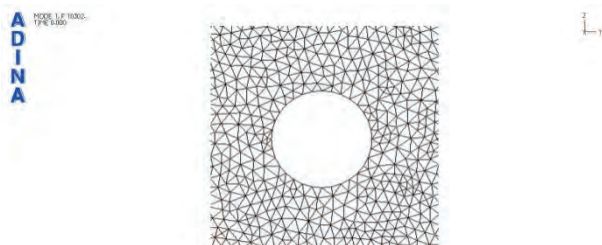
liatiny s vermikulárnym tvarom grafitu bola vykonaná aj citlivostná analýza na zmenu veľkosti rozloženia napätí v oblasti okolí grafitických častíc. Na základe citlivostnej analýzy sa zvolila veľkosť elementu 0,0005 mm, kedy bola dosiahnutá dostatočná presnosť riešenia a chyba neprekročila 2,5 %.

Tvorba geometrického modelu pre numerickú analýzu

Pre častice vermikulárneho a globulárneho tvaru bolo v rámci hodnotenia kvality grafitickej častice potrebné stanoviť geometriu, ktorá bude popisovať takúto časticu. Presný popis hranice grafitických častíc sa získa až počas hodnotenia výsledkov MKP analýzy. Toto čiastočné obmedzenie je dané tým, že nie je možné získať iný popis hranice ako pomocou siete konečných prvkov (obr. 2 a 3). Tvar grafitickej častice má významný vplyv na veľkosť vlastných frekvencií a rovnako i na stav napätosti v jej okolí. Ak chceme hodnotiť kvalitu grafitickej častice, je potrebné stanoviť geometrické charakteristiky, ktoré budú popisovať takúto časticu. Získané charakteristické údaje z optickej analýzy obrazu slúžia ako vstupné parametre. Matrica sa uvažovala ako homogénna štruktúra s lineárnou závislosťou deformácia - napätie. Grafická častica pre vermikulárny a globulárny tvar predstavuje dutinu, ktorá je modelovaná tak, že v jej mieste sa nevytvorí sieť konečných prvkov. Takéto modelovanie grafitických častíc je prípustné vzhľadom na ich vlastnosti, a to nízku pevnosť v ťahu a častú dekohéziu od matrice [4, 5].



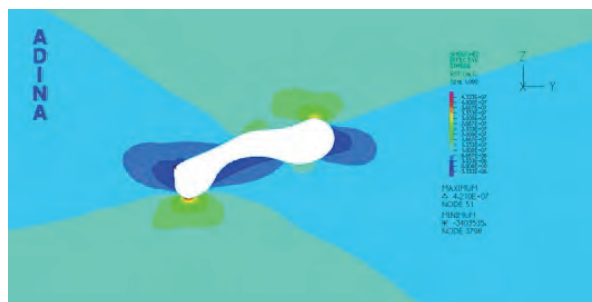
Obr. 2 Vygenerovaná sieť pre jednu časticu vermikulárneho tvaru
Fig. 2 Generated mesh for one particle with vermicular shape



Obr. 3 Vygenerovaná sieť pre jednu časticu globulárneho tvaru
Fig. 3 Generated mesh for one particle with spheroidal shape

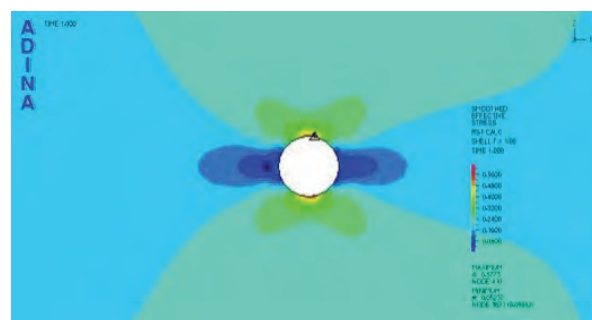
K riešenému problému sa pristupovalo ako k rovinnej úlohe. Ako vstupné parametre pre numerickú analýzu

boli zadefinované okrajové podmienky. Boli odobraté stupne voľnosti po celom obvode modelu. Použitý je lineárny materiálový model: Yangov modul pružnosti $E = 1,59 \cdot 10^5$ MPa, Poissonove číslo $\nu = 0,26$ a hustota materiálu $\rho = 7100$ kg·m⁻³. Veľkosť oblasti riešenia pre jednu vermikulárnu grafitickú časticu je 1×1 mm. Rozloženie napätia v oblasti častice vermikulárneho tvaru je zobrazené na obr. 4 a v oblasti častice globulárneho tvaru na obr. 5.



Obr. 4 Rozloženie napätia v oblasti okolia jednej grafitickej častice vermikulárneho tvaru

Fig. 4 Distribution of the stress around graphitic particle with vermicular shape



Obr. 5 Rozloženie napätia v oblasti okolia jednej grafitickej častice globulárneho tvaru

Fig. 5 Distribution of the stress around graphitic particle with spheroidal shape

Záver

Z výsledkov analýzy vyplýva, že tvar grafitickej častice má významný vplyv na veľkosť vlastných frekvencií a rovnako i na stav napätosti v jej okolí. Grafitické častice spôsobujú v matrici koncentráciu napätia. Veľkosť koncentrácie napätia závisí od tvaru grafitických častíc. Z výsledkov numerickej simulácie aj z metalografických rozborov možno povedať, že koncentrácia napätia sa zväčšuje nepravidelnosťou grafitickej častice. Numerická analýza napätí stavov liatiny s vermikulárnym tvarom grafitu bola riešená metódou konečných prvkov v programe ADINA. Konečnoprvkový model bol vytvorený na základe hodnotenia mikroštruktúry a obrazovej analýzy. Výsledky analýz môžu poskytnúť prvé informácie o vlastnostiach sústavy alebo štruktúre materiálu ešte pred samotným technologickým spracovaním v praxi.

Pod'akovanie

Práca bola podporená grantom VEGA č. 1/0358/14, grantom KEGA č. 007TnUAD-4/2013 a grantom KEGA č. 006TnUAD-4/2014.

Literatúra

- [1] ROUČKA, J. *Metalurgie litin*. 1. vyd. Brno : PC-DIR real, 1998. ISBN 80-214-1263-1
- [2] SKOČOVSKÝ, P., MATEJKA, M. *Mikroštruktúra litin – metalografická príručka*. Fomplex Trenčín ES VŠDS, Žilina, 1994
- [3] VAŠKO, A., SKOČOVSKÝ, P. *Kvantitatívne hodnotenie štruktúry litin*. Žilina : EDIS, Žilinská univerzita, 2007. ISBN 978-80-8070-748-4
- [4] VAVRO, J., HAJSKÁ, H., VAVRO, J. ml., VAVROVÁ, A. *Nové metódy a prístupy experimentálnej mechaniky pri identifikácii väd a porúch výrobkov*. 1. vyd. Krakow : Spolok Slovákov v Poľsku, 2011. ISBN 978-83-7490-461-2
- [5] HANDRIK, M., KOPAS, P., DEKÝŠ, V. *Príspevok k modelovaniu a analýze napätosti konečných prvkov s ohľadom na náhodné rozloženie inklúzií v štruktúre*, Nekonenčné technológie 2006, Žilina

Vyšší exporty brzdí pokles výroby

Stahl Aktuell

01.07.2015

Čína v roce 2015 míří u poptávky po oceli zřejmě již na druhý roční pokles za sebou. Hovoří pro to odhad J.P.Morgan podle viditelné poptávky po oceli, která byla v květnu ve srovnání s předcházejícím měsícem o 5 % slabší. K tomu přispěly svým dílem sektory stavebnictví, nemovitostí a infrastruktury. Pro druhé letošní pololetí vidí J.P.Morgan sice jisté zotavení, které ale nebude stačit, aby se docílilo rekordního růstu poptávky. Vyšší exporty oceli ovšem přispěly k tomu, že v prvních pěti měsících poklesla výroba oceli jen o 1,6 %.

Cena niklu na nejnižší úrovni za posledních šest let

Börsen-Zeitung

01.07.2015

Cena niklu spadla poprvé od roku 2009 pod 11 000 dolarů. Kov klesl až o 9 % na 10 795 USD. Podstatnou roli zde zřejmě hrají pesimisticky naladěni spekulanti, kteří se i u niklu stahují z trhu resp. své sázky budují na klesajících cenách.

Evraz modernizuje ocelárnu v Regina

Stahl Aktuell

03.07.2015

Ocelářský koncern modernizuje svoji ocelárnu v kanadské provincii Saskatchewan. Předpokládá se kompletní řešení pro zlepšení kvality včetně mechanického a elektrotechnického vybavení jakož i automatizační techniky počínaje tekutým kovem až k hotovému výrobku. Zakázka obsahuje instalaci nového vakuového odplyňovacího zařízení a modernizaci již existující tratě na plynulé odlévání bram a válcovacích tratí na hrubé plechy a Steckelovy válcovny. To má Evrazu umožnit vyrábět druhy oceli API X70 a X80 s tloušťkou 25,4 mm resp. 19,1 mm pro výrobu rour a trubek pro rostoucí kanadský trh

VoestAlpine staví v Linci nový provoz

Stahl Aktuell

06.07.2015

Rakouský ocelářský koncern VoestAlpine investuje 25 milionů € do rozšíření výrobní kapacity laserově svařovaných ploštín v Linci. Podnik tak nesází jen na svoji strategii internacionalizace, ale i na svůj domácí trh v Rakousku. Začátkem července byla zahájena stavba druhého provozu Europlatine GmbH, ve kterém budou v budoucnu vyráběny ploštiny pro stavbu karoserií osobních automobilů. Zahájení výroby je plánováno na polovinu roku 2016. Podle dostupných informací bude možné v novém provozu vyrábět i hliníkové výstřižky a výlisky a Alu-Alu ploštiny. Výrobou pěti milionů ploštín navíc by se měl obrát Europlatine GmbH v příštích třech letech zvýšit z dnešních 100 na 140 milionů €.

Numerická analýza mikroštruktúry pre liatinu s vermikulárnym tvarom grafitu

Numerical Analysis of Cast Iron Microstructure with Vermicular Type of Graphite

Ing. Petra Kováčiková, PhD., Ing. Radka Bezdedová, doc. Ing. Ján Vavro, PhD., prof. Ing. Ján Vavro, PhD.

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Výpočtové modelovanie pomáha v súčasnosti riešiť najkomplikovanejšie inžinierske úlohy. Moderné výpočtové metódy sú závislé od tvorby virtuálneho modelu a následnej simulácie. Práca sa zaoberá analýzou napätových stavov mikroštruktúry pre liatinu s vermikulárnym typom grafitu. Pojednáva o mechanických vlastnostiach a štruktúre, ktoré je nevyhnutné poznať ako vstupné parametre pre výpočtové modelovanie a numerickú analýzu. Pre prípravu geometrického modelu bola využitá kvantitatívna metalografia, ktorá umožňuje zhodnotiť morfológiu štruktúry materiálu na základe obrazovej analýzy. Výpočtový model štruktúry bol vytvorený v 2D zobrazení pomocou trojuholníkových trojzlových elementov. Na základe reálnej štruktúry liatinu s vermikulárnym tvarom grafitu bol vytvorený model, na ktorom bola vykonaná numerická analýza napäťovo-deformačných stavov metódou konečných prvkov v softvérovom prostredí ADINA. Táto práca modelovania mikroštruktúry materiálov a následnej numerickej analýzy otvára nové možnosti a pohľady pre využitie výpočtových prostriedkov pre štúdium stavu štruktúry v oblasti napätových, tlmiacich prípadne frekvenčných vlastností materiálu.

KLúčové slová: liatina; numerická analýza; vermikulárny tvar grafitu; výpočtové modelovanie; model štruktúry

Nowadays, the computing modelling helps us to solve a lot of the most complicated engineering tasks. Modern calculation methods depend on designing of a virtual model and following simulation. The paper is concerned with the analysis of tension conditions of microstructure in cast iron with vermicular type of graphite. It also deals with its chemical composition and structure that are inevitable to know as input parameters for computing modelling and numerical analysis. To prepare a geometrical model, quantitative metallography has been used because it enables us to evaluate the structure of the material on the basis of image analysis. The computing structure model has been created in 2-D area by triangle trefoil knot elements. The size of the elements has been set on the basis of sensitivity analysis to 0.5 μm while the analysed area was of 1 mm $\times$ 1 mm size. On the basis of the real structure of the cast iron with vermicular type of graphite, a model was created and subsequently, this model was used for performance of numerical analysis of tension deformation conditions using the finite element method in a software environment ADINA 8.8.0 This calculation program helps to solve a very difficult tasks and has the advantage that the generated model can reflect the actual geometry of the object very well. For the calculation and following statistic evaluation needs, it is necessary to generate a greater number of geometrical models in the future. This paper relating to the microstructure modelling of materials and following numerical analysis opens new areas and outlooks for usage of computing instruments when analysing the state of the material structure in the area of tension, absorption or frequency qualities. Stress concentration is increasing with irregularities of shape of graphite particles. From the results of this experiment, it could be concluded that the graphite particles have a negative impact, because these graphite particles cause the stress concentration.

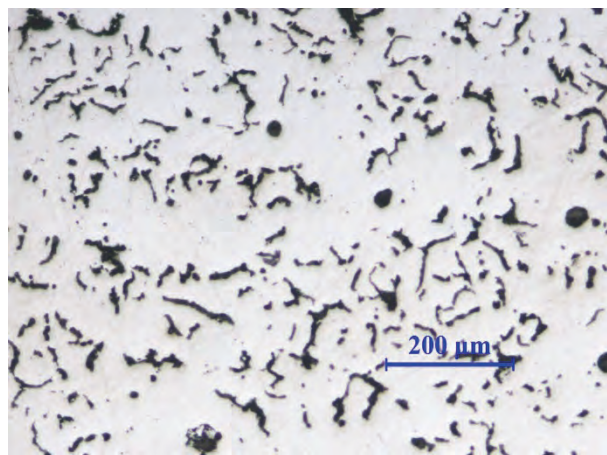
Keywords: cast iron; numerical analysis; vermicular-type graphite; computing modelling; structure model

Riešenie problémov dnešnej technickej praxe je úzko späté s výpočtovou technikou. Moderné výpočtové metódy úzko súvisia s tvorbou virtuálneho modelu a ich následnej simulácie prevádzkového procesu. Práca je zameraná na liatinu s vermikulárnym – červikovitým typom grafitu, štruktúru a mechanické vlastnosti. Tvar grafitických častíc má vplyv na veľkosť vlastných

frekvencií a stav napätosti v ich okolí. Preto je dôležitá aj kvantitatívna metalografia, ktorá umožňuje zhodnotiť morfológiu týchto častíc. Získané vstupné parametre sú potrebné pre prípravu geometrického modelu a pre následnú napäťovo-deformačnú numerickú analýzu stavov štruktúr v programe ADINA.

Materiálové charakteristiky liatiny s vermikulárnym grafitom

Častice grafitu vo vermikulárnej liatine sú charakteristické svojim tvarom a rozvetvením, nesmú mať ostré zakončenia a sú náhodne orientované. Na obr. 1 možno pozorovať pri dvojrozmernom pohľade jednotlivé častice grafitu červíkovitého tvaru. Zároveň je vidieť, že časť grafitu je vylúčená vo forme guľôčok. Charakter globulárneho grafitu sa označuje ako nodularita. Práve špecifický tvar vermikulárneho grafitu, ktorý má dobrú adhéziu v kovovej matici, zaručuje zvýšenie mechanických vlastností (tab. 1).



Obr. 1 Mikroštruktúra vzorky liatiny s vermikulárnym tvarom grafitu pri 10% nodularite, zv 100×

Fig. 1 Mikrostructure of the cast iron with vermicular type of graphite, 100× zoomed

Tab. 1 Mechanické vlastnosti vermikulárnej liatiny

Tab. 1 Mechanical properties of the cast iron with vermicular type of graphite

Vlastnosti	Jednotky	Grafit
Pevnosť v ťahu R_m	MPa	300 – 550
Zmluvná medza klzu $R_{p0,2}$	MPa	250 – 380
Pevnosť v tlaku R_{mt}	MPa	600 – 1 200
Ťažnosť A	%	2 – 8
Tvrdosť HB	-	130 – 280
Medza únavy ťah-tlak	MPa	120 – 180
Modul pružnosti E	GPa	130 – 160

Odporúčané chemické zloženie vermikulárnej liatiny po spracovaní je v tab. 2 [1].

Tab. 2 Chemické zloženie liatiny s vermikulárnym grafitom v hm. %
Tab. 2 Chemical composition of the cast iron with vermicular type of graphite, wt. %

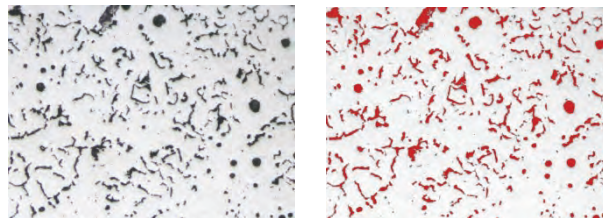
C	Si	Mn	P	Ce	Mg	S
3,3 – 3,6	2 – 2,5	max. 0,6	max. 0,06	max. 0,015	max. 0,015	max. 0,012

Kvantitatívna metalografia

Úlohou kvantitatívnej metalografie je modelovanie štruktúry, ktorú je možné získať na základe údajov získaných v rovine rezu v dvojrozmernom priestore. Pomocou obrazovej analýzy boli na naleptaných vzorkách vyhodnotené vstupné parametre, ako počet grafitu, veľkosť, jeho obsah a prostredníctvom tvarového faktora aj geometria grafitu. Výsledkom je konkrétne číslo charakteristické veľkou presnosťou. Zároveň bol na naleptaných vzorkách vyhodnotený obsah feritu. Mikroštruktúra naleptaných vzoriek bola nasnímaná z mikroskopu kamerou. Zo záznamu obrazu boli zadefinované častice grafitu – prahovanie. Z obrazu sa následne vylúčili inklúzie a po výbere štruktúrnych parametrov prebehlo metalografické hodnotenie. Hodnotenie bolo vykonané na niekoľkých náhodne vybraných miestach, z ktorých bol vytvorený aritmetický priemer. Výsledky sa exportovali do programu Excel a boli následne spracované a štatisticky vyhodnotené. Pre rýchle hodnotenie grafitu je odporúčaný faktor podľa rov. (1) ako priemerný údaj celého pola, kde A je poloha častíc a p je ich obvod:

$$S = \frac{4\pi \cdot A}{p^2} \quad (1)$$

Tento tvarový faktor je obsiahnutý v softvéri LUCIA. Kruhovitosť tvarov je v prípade potreby automaticky vypočítaná pre hodnotené častice. V morfológii liatiny s vermikulárnym grafitom boli zistené grafitické častice charakterizované širokým rozmedzím hodnôt pre tvarový faktor. Hranice medzi týmito hodnotami nie sú pre jednotlivé typy grafitu ostro definované. Podľa urobeného merania je možné typické častice vermikulárneho grafitu charakterizovať tvarovým faktorom $S_c < 0,1; 0,5 >$. Hodnotenie grafitu pomocou obrazovej analýzy zobrazuje obr. 2. Prezintovaný spôsob kvantitatívneho hodnotenia tvaru je použiteľný pre lupienkový, červíkovitý, nedokonale zrnitý a pravidelne zrnitý; v ohraničenej miere pre pavčíkovitý alebo vložkový grafit [2, 3].



Obr. 2 Definovanie častíc grafitu farebným odlíšením, zv. 100×

Fig. 2 Definition of the particles of graphite by color modulation, 100× zoomed

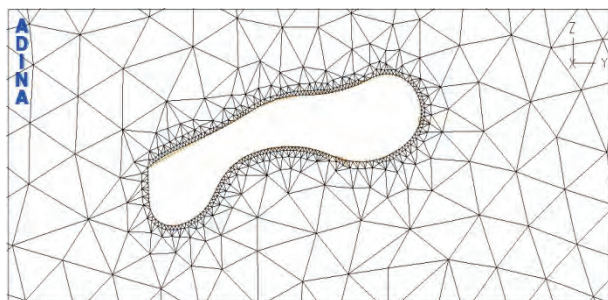
Numerická analýza napätových stavov

Skúmaná problematika je v tomto prípade analyzovaná deterministicky s využitím numerických metód, pričom modelové riešenie je realizované prostredníctvom

programového systému. Dôležitým faktorom pri numerickej analýze metódou konečných prvkov (MKP) je hustota siete konečných prvkov (veľkosť elementu) a typ elementov. Modelovanie problému a analýza napätí v okolí grafitickej častice bola urobená v programe ADINA. Pre numerickú analýzu boli použité trojuholníkové trojuzlové elementy. Pre výpočtový model štruktúry liatiny s vermikulárnym tvarom grafitu bola vykonaná aj citlivostná analýza na zmenu veľkosti a rozloženia napätí v okolí grafitickej častice. Na základe citlivostnej analýzy sa zvolila veľkosť elementu 0,0005 mm, kde bola dosiahnutá dostatočná presnosť riešenia a chyba neprekračovala 2,5 %.

Tvorba geometrického modelu pre numerickú analýzu

Hodnotenie kvality grafitickej častice vermikulárneho tvaru si vyžaduje stanoviť geometrické charakteristiky, ktoré budú popisovať takúto časticu. Presný popis hranice grafitickej častice sa získa až počas hodnotenia výsledkov MKP analýzy. Toto čiastočné obmedzenie je dané tým, že nie je možné získať iný popis hranice ako pomocou siete konečných prvkov (obr. 3). Takúto hranicu popisujú pomocou súradníc uzlových bodov možno považovať za dostatočne presnú. Vzhľadom na požadovanú presnosť riešenia sa zvolila vysoká hustota siete konečných prvkov. V prvej fáze prípravy modelov je potrebné určiť základné vlastnosti modelu a charakteristické údaje získané z optickej analýzy obrazu, ktoré slúžia ako vstupné parametre. Kovová matrica sa uvažovala ako homogénna štruktúra s lineárnou závislosťou deformácia - napätie. Grafická častica predstavuje dutinu, ktorá bude modelovaná tak, že v jej mieste sa nevytvorí sieť konečných prvkov. Takéto modelovanie grafitickej častice je prípustné vzhľadom na ich materiálové vlastnosti a na nízku pevnosť v ťahu a častú dekohéziu od matrice.



Obr. 3 Vygenerovaná sieť pre jednu časticu vermikulárneho tvaru
Fig. 3 Generated mesh for one particle with vermicular shape

K riešenému problému sa pristupovalo ako k rovinnej úlohe. Ako vstupné parametre pre numerickú analýzu boli zadefinované okrajové podmienky. Boli odobraté stupne voľnosti po celom obvode modelu. Použitý je lineárny materiálový model, Yangov modul pružnosti $E = 1,59 \cdot 10^5$ MPa, Poissonove číslo $\nu = 0,26$ a hustota materiálu $\rho = 7100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Veľkosť oblasti riešenia pre

jednu vermikulárnu grafitickej časticu je $1 \times 1 \text{ mm}$. Rozloženie napätia v oblasti častice vermikulárneho tvaru je zobrazené na obr. 4 [2, 4, 5].



Obr. 4 Rozloženie napätia v oblasti okolia jednej grafitickej častice
Fig. 4 Distribution of the stress around graphitic particle with vermicular shape

Záver

Numerická analýza napätí v liatinách s vermikulárnym tvarom grafitu bola riešená metódou konečných prvkov v programe ADINA. Konečný prvkový model bol vytvorený na základe hodnotenia mikroštruktúry a obrazovej analýzy. Z výsledkov numerickej analýzy možno povedať, že grafické častice (ich tvar) majú veľký vplyv na rozloženie napätí v ich okolí. V matrici spôsobujú v nezaoblených zakončeniach vrubový účinok prejavujúci sa koncentráciou napätia, ktorá sa zväčšuje nepravidelnosťou tvaru častice. Výsledky analýz môžu poskytnúť prvé informácie o vlastnostiach štruktúry liatinového materiálu ešte pred samotným technologickým spracovaním a zaťažením v prevádzke.

Pod'akovanie

Práca bola podporená grantom VEGA č. 1/0358/14, grantom KEGA č. 007TnUAD-4/2013 a grantom KEGA č. 006TnUAD-4/2014.

Literatúra

- [1] SKOČOVSKÝ, P., PODRÁBSKÝ, T. *Grafické liatiny*. 1. vyd. Žilina : EDIS, 2005. ISBN 80-8070-390-6
- [2] VAVRO, J. *Numerická analýza napätí v štruktúrach grafických liatin*. Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, 2013. ISBN 98-80-075-614-7
- [3] VAŠKO, A. *Využitie obrazovej analýzy pri hodnotení mikroštruktúry grafických liatin. Lokální mechanické vlastnosti*, Nečtiny, 2006
- [4] HANDRIK, M., KOPAS, P., DEKÝŠ, V. *Príspevok k modelovaniu a analýze napätí konečných prvkov s ohľadom na náhodné rozloženie inklúzií v štruktúre*, Nekonenčné technológie 2006, Žilina, 2006
- [5] RAPPAZ, M., BELLET, M., DEVILE, M. *Numerical Modeling in Materials Science and Engineering*. Berlin : Springer, 2003

Vplyv primárnej technológie výroby implantátov na vznik degradácie

Influence of the Primary Production Technology on the Degradation Occurrence

Ing. Daniela Košťaliková, prof. Ing. Františka Pešlová, PhD., Ing. Mariana Janeková

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Predložená práca sa zaoberá problematikou možnosti vzniku nežiaducej degradácie, ktorej príčinou môže byť nekvalitná štruktúra. V prípade, že sa jedná o výrobu implantátu, je nebezpečenstvo predčasného ukončenia jeho životnosti. Implantát patrí medzi konštrukčné prvky, ktoré sú vystavené kombinovanému namáhaniu v prostredí živých buniek. To znamená, že musí byť vyrobený tak, aby nemuselo dôjsť k reoperácii, ktorá môže následne negatívne ovplyvniť živý organizmus. Medzi materiály využívané pre výrobu implantátov patria ocele (odolné voči opotrebeniu), ktoré sú v súčasnosti nahrádzané titánom alebo zliatinami titánu. V poslednej dobe sa využíva aj povrchová úprava povlakovania titánom. V tejto práci sa autori venovali dvom vybraným východiskovým materiálom – čistému titánu a titánovej zliatine (Ti-6Al-4V), ktoré boli poznačené nekvalitnou technológiou výroby. Štúdium mikroštruktúry preukázalo, ako nedodržanie základných technologických kritérií vedie k iniciácii porušenia. Vychádzalo sa z poznatkov dodržiavania chemického zloženia, charakteru mikroštruktúry a kvality povrchov. Každá zmena na povrchu alebo nehomogenita kovového materiálu sa odráža v reakcii živých buniek. Je tu nebezpečenstvo vzniku nekrózy alebo väčšieho rozmnoženia buniek. V práci bolo poukázané, ako nekvalitná technológia prípravy implantátu môže ovplyvniť vznik a charakter neprípustnej degradácie.

Kľúčové slová: implantát; titán; titánová zliatina; mikroštruktúra; intermediárna fáza; degradácia; porušovanie

The introduced paper is closely connected with the observation as well as analysis of samples prepared of material which is commonly used for manufacturing of biomedical implants. The investigation was mainly focused on influence of primary production technology on degradation processes of the given implants when they are in the direct interaction with the surrounding environment including tissue. In relation to the materials for implants, these materials have to meet the basic requirements or criteria involving predetermined lifetime as well as human life enhancement. Both these mentioned criteria are closely connected with investigation of the whole complex of problems relating to influence of poor-quality structure referring to implant material because the mentioned structure imperfections commonly lead to the non-adherence of the cells which were cultivated on the surface of the material used for biomedical implants. Based on the theoretical as well as practical knowledge which has been published, the investigation, which is described in this paper, was focused on microstructure observation regarding to the selected samples. The given mentioned selected samples included the pure titanium samples, samples of selected titanium alloy (Ti-6Al-4V) and samples of pure titanium with TiN coating. These all materials were selected as the representatives of tested materials in order to make the evaluation and comparison relating to suitability of these materials to be used as biomedical implants. In addition, influence of the thermal treatment on the final structure of the samples was also investigated because it can have negative influence on final implant product if the strictly specified conditions or requirements are not kept. Taking the thermal treatment into attention, on the basis of the evaluation of the microstructure of the mentioned selected materials, it can be pointed out that there is the occurrence of undesired structural changes and defects in specific micro-sites of tested material if the requirements of the predetermined primary production technology are not kept. The undesired primary crystallisation of the tested materials can cause that the cultivation of living cells is different in comparison with cultivation of living cells in the structure, which has the desired microstructures quality (inhomogeneity vs. homogeneity). There is a risk of formation of tissue reaction with undesired elements (O, H, S, N), where necrosis can be observed or even, uncontrolled reproduction of cells can occur and it can lead to the formation of tumour.

Keywords: implant; titanium; titanium alloy; microstructure; intermediate phase; degradation; defect

Popis riešenej problematiky

Cieľom práce bolo hodnotenie vybraných materiálov pre výrobu implantátov z pohľadu technológie výroby.

Implantát ako konštrukčný prvok musí spĺňať súbor rôznych požiadaviek, kladených na materiál v živom organizme, ktoré budú ovplyvňovať jeho funkčnosť a celkovú životnosť v špecifických podmienkach.

Sú to napr. [1]:

- biokompatibilita, biotolerancia (znášanlivosť materiálu v biologickom prostredí);
- dobré fyzikálne, mechanické, chemické a biologické vlastnosti;
- vyrobiteľnosť implantátov rôznymi technológiami (tvárniteľnosť, opracovateľnosť, zvariteľnosť);
- možnosť zobrazenia implantátu v živom organizme (RTG kontrast);
- sterilizovateľnosť (teplotná záťaž, čas);
- osteoinduktivita/osteokonduktivita (novotvorba a zarastanie kostného tkaniva);
- schopnosť dobrej revaskularizácie (obnovenie cievneho zásobenia);
- skladovateľnosť (prostredie, čas, balenie);
- dostupnosť (materiálna, technologická a cenová);
- nedoráždivosť pre živý organizmus;
- splnenie požiadavky na zmyslové vnímanie (chuť, zápach, farba, hmat) apod.

Pre predikciu vzniku akéhokoľvek medzného stavu implantátu a vzniku nežiadúcich zmien – povrch verzus živé tkanivo, je dôležité skúmať, ako sa tieto zmeny budú prejavovať a čo môžu spôsobovať.

Východiskové poznatky o materiáloch

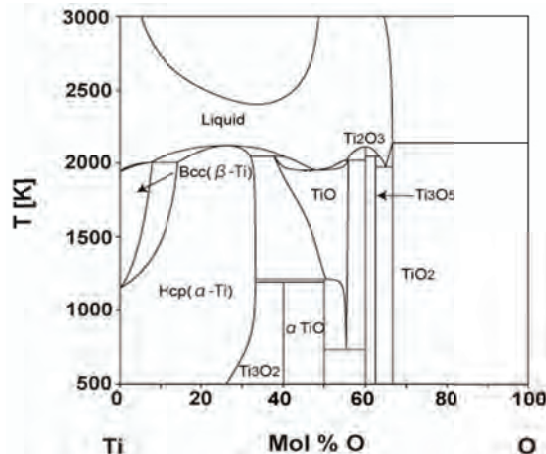
Pozornosť bola venovaná dvom vybraným materiálom na báze titánu. Jednalo sa o čistý titán (podľa normy ASTM označený ako Grade 2) a titánovú zliatinu Ti-6Al-4V (Grade 5), dodaných v štandardnej čistote odpovedajúcej norme. Východiskový materiál bol zhotovený z polotovarov valcovaných za tepla vo forme tyčoviny Ø 16 mm. Niektoré zliatiny titánu boli povlakované vrstvou nitridu titánu TiN pomocou metódy PVD. Na povlakovaných materiáloch bol uskutočnený test biokompatibility, pri ktorom sa na pripravené vzorky naniesla bunková kultúra, a bolo overené, ako živé bunky proliferujú. Pri hodnotených materiáloch bola venovaná väčšia pozornosť štruktúrnej kvalite ovplyvnenej históriou výroby.

Rozpustnosť nekovových prvkov v titáne

Vzhľadom k tomu, že výskyt rôznych nekovových prvkov v štruktúre materiálu môže byť príčinou vzniku nežiaducich intermediárnych fáz, je dôležité sledovať rozpustnosť vybraných prvkov v danej zliatine. Už v „čistom titáne“ sa môžu vyskytovať škodlivé prvky, predovšetkým H, O, N, C, ktorých prítomnosť a ich množstvo je potrebné kontrolovať vo východiskovom materiáli. Na základe štúdia rovnovážnych binárnych diagramov (RBD) na obr. 1 a 2 je možno predpokladať vytvorenie rôznych typov intermediárnych fáz. To znamená, že už primárna kryštalizácia môže ovplyvniť budúcu heterogenitu

materiálu v prípade nedodržania povoleného obsahu prvkov, ktoré intermediárne fázy tvoria.

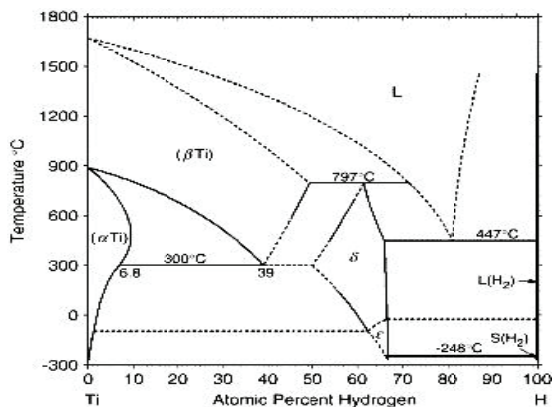
Najmä kyslík a vodík patria v titáne a jeho zliatinách ku škodlivým prvkom, ktorých obsah by mal byť minimálny, ako zobrazujú RBD. Kyslík tvorí rôzne typy oxidov a vodík hydridy, čím sa znižuje húževnatosť titánu alebo titánovej zliatiny. Vzájomnú rozpustnosť vodíka a kyslíka v titáne v molových percentách zobrazujú RBD na obr. 1 a 2.



Obr. 1 Binárny diagram Ti-O [2]

Fig. 1 Binary diagram of Ti-O [2]

Keď titán obsahuje len 0,003 % H₂, 0,02 % N₂ alebo 0,7 % O₂, úplne stráca schopnosť plastickej deformácie a krehko sa porušuje. Zvlášť škodlivý je H₂, ktorý môže vyvolať vodíkovú krehkosť Ti-zliatin.



Obr. 2 Binárny diagram Ti-H [3]

Fig. 2 Binary diagram of Ti-H [3]

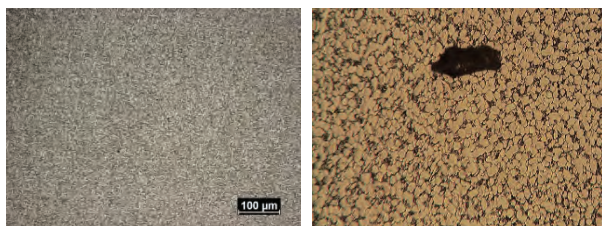
Technologické vlastnosti titanu a jeho zliatin

Charakteristické vlastnosti titánu a jeho zliatin už vopred ukazujú, že tvárnenie nie je jednoduché a líši sa od podmienok bežného spracovania zvyčajných materiálov, ako napríklad nízkouhlíkových ocelí. Príčinou tohto problému je hlavne jeho vysoká pevnosť, malý rozdiel medze klzu a pevnosti v ťahu a pomerne

malý modul pružnosti, ako aj malá ťažnosť zliatiny pri izbovej teplote. Obrábanie zliatiny Ti-6Al-4V je prirovnávané k obrábaniu koróziivzdorných ocelí alebo žiarupevných zliatin. Pri bežných podmienkach obrábania, pri kontakte nástroja a obrobku dochádza k vzájomnému styku malých plôch, čo spôsobuje veľké merné tlaky, ktoré vedú k vysokému treniu a zahriatiu v mieste obrábania. To má za následok zníženie životnosti nástroja. Na obrobenom povrchu môže dochádzať ku vzniku zvyškového napätia. Medzi moderné spôsoby obrábania titánu a jeho zliatin patrí trieskové obrábanie, predovšetkým vysokorýchlostné obrábanie. Zváranie titánovej zliatiny Ti-6Al-4V je možné len pri dodržaní niekoľkých podmienok, a to najmä zamedzením kontaktu zvaru s atmosférou a zaistením tepelného spracovania (žihaného stavu) pred samotným zváraním.

Vplyv defektov na charakter mikroštruktúry

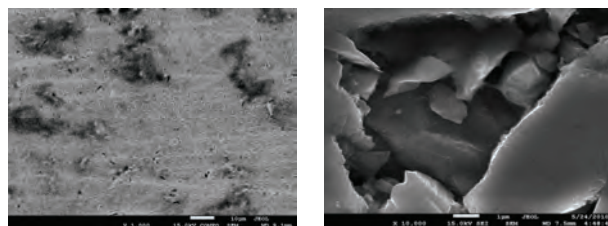
U metalograficky pripravených materiálov (titánu a zliatiny Ti-6Al-4V) sa mikroskopicky, prípadne fraktograficky, hodnotil charakter defektov, ktoré sa stávajú potenciálnymi iniciátormi nežiaduceho porušenia implantátu v živom organizme. Boli vybrané také defekty, ktoré môžu ovplyvniť aj samotné uchytenie buniek na povrchu kovového materiálu. Pokiaľ sa vyskytujú v titánovej štruktúre (obr. 3) defekty vo forme dutín alebo iných necelistvostí, stávajú sa tieto mikrolokalilty na povrchoch tzv. čiernymi dierami priťahujúcimi živé bunky do vnútra s tým, že dochádza ku ich kumulácii a nerovnomernému rozloženiu.



a) Mikroštruktúra Ti b) Defekt v mikroštruktúre

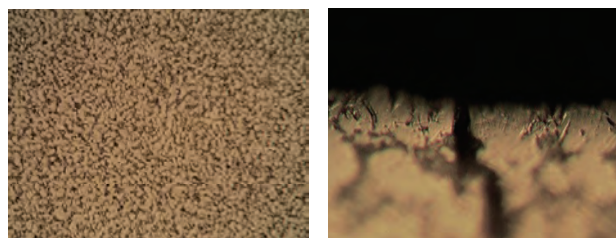
Obr. 3 Štruktúra čistého titánu a titánu s výskytom dutiny
Fig. 3 Structure of the pure titanium with occurrence of cavity

V prípade, že je povrch titánu pokrytý veľkým množstvom necelistvostí (obr. 4), dochádza v týchto oblastiach k zoxidoванию, čo znamená, že môže dochádzať za určitých podmienok aj k chemickej reakcii medzi bunkami a kyslíkom (prípadne oxidmi). Nedodržanie čistoty mikroštruktúry materiálu, môže celý chemický proces ešte umocňovať.

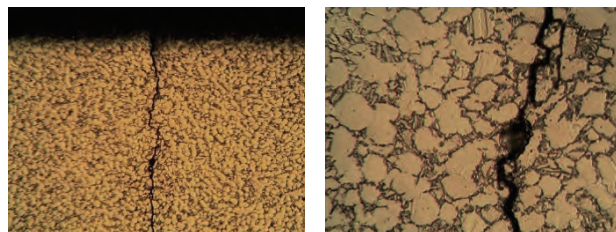


Obr. 4 Povrchové defekty čistého titánu, detail
Fig. 4 Surface defects of the pure titanium, detailed view

U trieskovo obrobenej mikroštruktúry titánovej zliatiny Ti-6Al-4V (obr. 5), pomerne kvalitnej z pohľadu metalurgickej homogenity, môže obrábaním doísť ku vzniku vrubov, ktoré sa už pri malom zaťažení rozvíjajú do trhlín (obr. 6). Charakter šírenia trhliny a jej vetvenie ovplyvňuje potom samotná mikroštruktúra zliatiny.

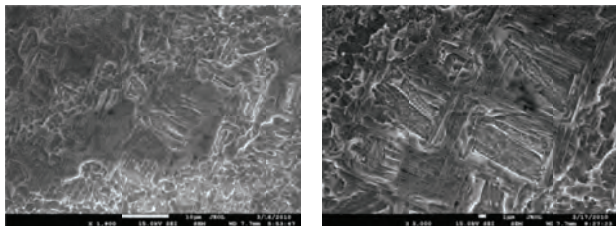


Obr. 5 Mikroštruktúra Ti-6Al-4V – iniciácia trhliny z povrchu [1]
Fig. 5 Microstucure Ti-6Al-4V – initiation of surface crack [1]



Obr. 6 Výskyt trhliny s iniciáciou od povrchu a jej detail [1]
Fig. 6 Crack occurrence on the surface, detailed view [1]

Tepelným spracovaním zvolenej titánovej zliatiny Ti-6Al-4V (obr. 7) môže zasa dôjsť k morfolologickej zmene mikroštruktúry, ktorá sa prejaví vznikom typickej heterogénnej štruktúry. Podľa charakteru vylúčených fáz sa môže vedľa seba vyskytovať súčasne ako lamelárna, tak aj globulárna štruktúra (obr. 7). Polymorfnou zmenou (po tepelnom spracovaní) môže byť zvýraznený výskyt α fázy, čo vedie k menšej interakcii živých buniek na povrchu tepelne spracovanej mikroštruktúry. Z literatúry [4] je známe, že živé bunky uprednostňujú pri ich uchytení β fázu.

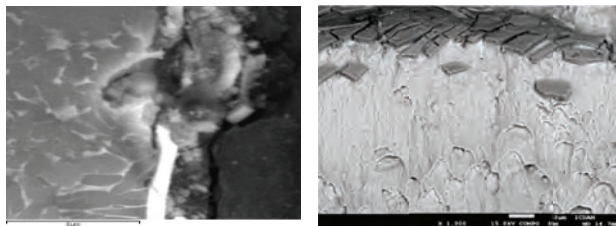


Obr. 7 Zmena morfológie štruktúry po tepelnom spracovaní Ti-6Al-4V

Fig. 7 Morphological change of the structure after thermal treatment Ti-6Al-4V

Pri tepelnom spracovaní titánových zliatin sa prejaví výška teploty a rýchlosť ochladzovania. Tak napríklad, po kalení je predpoklad vzniku β fázy v metastabilnom stave, ktorá zostáva obklopená určitým množstvom α fázy. Toto môže byť spôsobené aj charakterom rozloženia hliníka a vanádu v materiáli. Pre biokompatibilný materiál bude potrebné zvoliť optimálnu teplotu výdrže, ktorá ovplyvňuje výskyt a morfológiu β fázy.

Vzhľadom k tomu, že sa pri biomedicínskych materiáloch v súčasnosti uplatňuje čoraz vo väčšej miere povlakovanie titánových zliatin nitrídom titánu, bola táto zliatina tiež experimentálne povlakovaná metódou PVD. Autori venovali pozornosť charakteru povlaku na menej kvalitnom substráte (obr. 8). Z lomovej plochy je zrejma hrúbka povlaku a spôsob jej priľnutia k povrchu materiálu (obr. 8). Pokiaľ sa v povrchu vyskytovala nejaká nerovnosť alebo necelistvosť, prejavila sa aj necelistvosťou samotného povlaku. Z toho vyplýva, že pre kvalitný povlak musí byť dodržaná optimálna drsnosť povrchu a nesmie byť povrch porušený do väčšej hĺbky.



Obr. 8 Defekt TiN povlaku a jeho lom

Fig. 8 Defect of TiN coating and its fracture

Defekty v štruktúrach titánu a titánových zliatin

Defekt, vada štruktúry, sa stáva kritickou lokalitou vzniku budúcej degradácie implantátu. Pre predikciu porušovania je dôležité určiť jeho pôvod. Charakter defektu štruktúry je možné rozoznať pomocou mikroskopických metód. Defekty titánových zliatin možno potom rozlišovať na:

1) *Defekty metalurgického pôvodu* – bývajú to monolitické inklúzie s oxidickým pásom a rozpraskaním štruktúry:

- nekovové inklúzie – svetlé pružky a pásma;
- pásma obohatené o α stabilizátory: O_2 , N_2 , C. Pri deformácii takéto pásma tvoria póry, trhliny;
- inklúzie vo forme čiar alebo vrstiev kovu s odlišným zložením;
- chemická nehomogenita – obohatenie alebo ochudobnenie o jednotlivé legujúce prvky (alebo nečistoty);
- heterogenita zŕn – ihlice, košíkové, polyédrické zrná. Pásma s hrubým zrnom, ochudobnené o Al;
- riadkovitosť v α/β zliatinách; striedajú sa pásy rovnoosej $\alpha+\beta$ štruktúry alebo stabilizovanej α fázy na pozadí základnej košíkovej štruktúry alebo lamelárnej štruktúry s hrubými zrnami počiatočnej β fázy.

2) *Defekty technologického pôvodu* – pri trieskovom spracovaní kovu (častice cudzieho materiálu), deformácii (trhliny, póry, štruktúrne nehomogenity) a ďalšej výrobe:

- náhodné inklúzie z iných kovov;
- povrchové bodové inklúzie brusiva pravidelného tvaru;
- vnútorné trhliny – pri mechanickom a tepelnom spracovaní. Okuje na povrchu – pri deformácii je možný vznik trhlín. Mikrotvrdosť sa od povrchovej vrstvy do hĺbky znižuje [5];
- deformačné nehomogenity. Tečenie kovu pri deformácii môže vyvolať pružky „kovacie kríže“ viditeľné v priereze po leptaní (vysoký stupeň deformácie pri teplotách nižších ako teploty polymorfnej premeny), v ktorých je umožnený vznik trhlín;
- spáleniny počas brúsenia a leštenia, v dôsledku nízkej tepelnej vodivosti.

3) *Defekty štruktúry polotovarov:*

- inklúzie ťažkovateľných kovov – Mo, Zr, WC a iné;
- nekovové inklúzie bielej farby, značne obohatené o prvky O_2 a N_2 , a tmavé inklúzie obohatené o H_2 (tvoriace hydridy).

Záver a odporúčania

Pre každý konštrukčný prvok, ktorý bude implantovaný do živého organizmu je potrebné vykonať veľké množstvo štruktúrnych, materiálových a biologických skúšok, výpočtové modelovanie deformačne-napätových stavov ako samotného prvku, tak aj celej konštrukcie v súčinnosti s okolím organizmu. Pomocou experimentálneho a výpočtového modelovania je možné predikovať vznik medzných stavov ako v materiáli, tak aj v živom organizme, čo súvisí s funkčnou životnosťou a elimináciou reoperácií.

Pod'akovanie

Autori d'akujú Slovenskej grantovej agentúre za finančnú podporu projektov KEGA 007TnUAD-4/2013 a VEGA 1/0385/14.

Literatúra

- [1] ANISIMOV, E. *Degradační procesy v povrchových vrstvách vybraných materiálů pro implantáty*. Dizertační práce. Praha : ČVUT, 2011
- [2] *Calculation of Phase Diagrams using the CALPHAD Method. Computational Thermodynamics*. [online]. 2015. [cit. 2015-06-06]. Dostupné na: <http://www.calphad.com/phase_diagrams.html>
- [3] *Thermodynamic Assessment, Binary diagrams*. [online]. 2015. [cit. 2015-06-06]. Dostupné na: <<http://www.nims.go.jp/cmsc/pst/database.html>>
- [4] FAJNOR, P., LIPTÁKOVÁ, T., ANISIMOV, E. *The resistance of aisi 316ti stainless steel on pitting corrosion with various treated surface*, 28th Danubia Adria Syposium 2011. ISBN 978-963-9058-32-3
- [5] *Co mají společného kolenní klouby a foukači skla (Was Kniegelenke und Glasbläser gemeinsam haben)*, 2015, Stahl und Eisen 135/2015 Nr.1

Německý trh s jemným plechem

Stahl Aktuell

02.07.2015

Přece jen je to trochu paradox: na německém trhu s plochou ocelí jsou výrobci dobře vytíženi. Poptávka z automobilního průmyslu je jednoznačným motorem růstu. Současně však mohli nákupci, kteří minulý týden uzavírali smlouvy na druhé pololetí, dosáhnout mírně nižších cen u jemného plechu. „Všechno se to odehrává v kosmetické oblasti, ale ceny tendovaly dolů,“ říká většina nákupců. Možná je to malé minus odvozeno od nižších cen surovin. Svoji roli hraje i dobrá dostupnost a krátké dodací lhůty. Heslem dne je: Nelze oddiskutovat, že zde dnes máme trh kupujícího a na tom se tak rychle nic nezmění. Musíme ale vycházet z toho, že výrobci se po letní přestávce pokusí znovu zvýšit ceny“. Na podzim bude mnoho odběratelů muset doplňovat sklady.

Povzbuzující výrobní čísla – indické ocelářské odvětví musí ale trvalejší růst ještě prokázat

Stahl Aktuell

03.07.2015

Skepse ohledně zotavení indického ocelářského průmyslu zatím zůstává. V květnu se výroba oceli podle vládních statistik zvýšila ve srovnání s předcházejícím měsícem o 2,6 %, což bylo nejvyšší číslo za posledních 8 měsíců. Experti hospodářského a poradenského institutu Deloitte chtějí ale ještě několik příštích měsíců vyčkat, zda je tento trend dlouhodobější. Přírůstek v květnu je povzbuzující, vzhledem k situaci na indickém trhu a globálním výhledům poptávky je ovšem třeba tato čísla vnímat opatrně. Jako další dobré znamení je ovšem třeba vnímat i nejnovější růst výroby cementu.

Představenstvo Rio Tinto brání svoji strategii

Stahl Aktuell

06.07.2015

Sam Walsh, šéf představenstva důlního koncernu Rio Tinto se brání kritikům, kteří mu předhazují špatnou strategii u těžby železné rudy. Rio Tinto dále buduje svoje železnorudné kapacity, i když poptávka na základě ochlazení čínského hospodářství klesla a cena ocelářské suroviny se od začátku roku doslova zřítila. Mezitím klesla cena železné rudy na spotovém trhu pod 50 USD/t. Rio Tinto vytěžilo v roce 2012 zhruba 199 milionů tun železné rudy. V minulém roce to bylo již 234 milionů tun, a růst má dále pokračovat. Ke kritikům patří především Ivan Glasenberg, šéf důlního gigantu Glencore se sídlem ve Švýcarsku. Předhazuje koncernu Rio Tinto, že svou politikou výstavby přebytečných kapacit žene ceny na trhu do sklepa. Podle něj existuje nyní mezi důlními koncerny „hluboká krize důvěry“. Rio Tinto argumentuje, že v nejbližších letech dojde k razantnímu zvýšení poptávky po surovinách především díky Indii, kde prudce narůstá počet obyvatelstva a počet obyvatel Afriky se zdvojnásobí.

Vplyv tepelného zaťažovania na lomové správanie vybraných materiálov

Influence of the Thermal Loading on the Fracture Behaviour of the Selected Materials

Ing. Mariana Janeková, Ing. Michaela Ďurovcová, Ing. Daniela Košťaliková, prof. Ing. Františka Pešlová, PhD.

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Článok sa zaoberá problematikou hodnotenia medzného stavu porušovania materiálov, ktoré sú vystavené veľkým teplotným zmenám, resp. teplotným šokom. U takýchto materiálov dochádza k pomerne veľkému prevádzkovému opotrebeniu. Medzi teplotne odolné materiály možno zaradiť aj ocele Toolox 33 a Toolox 44, ktoré sa bežne v sklárskom priemysle nevyužívajú ako materiály pre výrobu sklárskych súčastí. Pokiaľ by experiment preukázal menšiu citlivosť na teplotné cykly, bolo by možné tento materiál využiť ako náhradu za súčasne používané materiály. Predložená práca sa venovala predovšetkým fraktografickému hodnoteniu materiálov po simulovaných cyklických teplotných zaťaženiach. Po konečnom porušení (ukončené statickou skúškou v ťahu) boli sledované zmeny lomových plôch v interakcii s mikroštruktúrami východiskového materiálu Toolox 33 a Toolox 44. Pri cyklických teplotných zaťaženiach boli materiály superponované tepelnou únavou. Výsledky experimentov a ich detailné analýzy preukázali, že uvedené materiály sa prejavili ako nesmierne citlivé na teplotné zaťaženie ako aj na náhle teplotné zmeny (šoky), a preto autormi neboli v konečnej fáze odporúčané ako vhodné na výrobu teplotne zaťažených sklárskych súčastí. Z experimentov je možné na základe fraktografických analýz predikovať vznik medzných stavov mikroštruktúry v priebehu prevádzkovania konkrétnej sklárskej súčasti.

KLúčové slová: fraktografia; lom; cyklické tepelné zaťaženie; statická skúška ťahom; degradácia

The given introduced paper is closely connected with the whole complex of problems relating to investigation as well as analysis and evaluation of the critical states referring to the degradation and rupture of the materials which are exposed to the high thermal changes or thermal shocks. In the case of these materials, the enormous wear can be observed during their operation. In relation to the stainless chrome-nickel steels designated as Toolox 33 and Toolox 44, these mentioned materials can be included into the materials which are able to withstand high temperatures but these materials are not commonly used as materials for the manufacturing of the component parts which are applied for production of the different glass products. The given paper is closely connected with the investigation of the mentioned steels which are exposed to the cyclic loading which is strictly predefined. The given investigation is devoted to determination of the susceptibility of the tested materials to the thermal cycling loading. If the material shows the lower susceptibility to the thermal cycles, the given tested material can be used as the replacement of materials which are currently used as component parts for production of the different glass products. The introduced paper was mainly focused on fractographic evaluation of the materials samples after the simulation of the cyclic thermal loading. Using the static tensile test, the surface fracture of the materials samples was observed and analysed after the thermal cyclic loading and moreover, this surface fracture was also compared with the surface fracture of samples which were not exposed to the thermal cyclic loading. It is important to point out that in relation to the cyclic loading, the given cycling loading was superposed by thermal fatigue. On the basis of the analysis and experimental results, it can be concluded that the tested materials are very susceptible to thermal changes as well as shocks and therefore, they are not recommended to be used as component parts for production of glass products in glass industry. Based on the results of fractographic analysis, it is possible to predict the occurrence of the microstructure critical states during the operation of the given component part used for manufacturing of the glass products.

Keywords: fractography; fracture; cyclic thermal loading; static tensile test; degradation

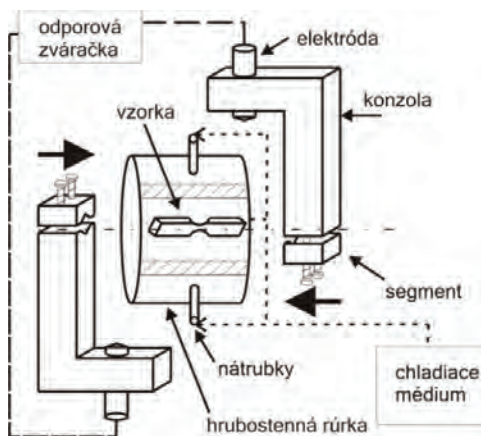
Cieľom riešenia predloženej problematiky bolo zhodnotiť vybrané ocele (Toolox 33 a Toolox 44) z hľadiska vhodnosti použiť ich ako náhrady za materiály, ktoré sa využívajú pre výrobu konštrukčných prvkov vystavených v sklárskej prevádzke pomerne vysokým teplotným zmenám. Riešenie daného problému vychádzalo zo skúseností cyklického

teplotného zaťažovania špeciálne vyrobených skúšobných vzoriek tak, aby bolo možné teplotu koncentrovať do minimálneho objemu v materiáli. Týmto boli simulované teplotné zaťaženia, ktoré odpovedali simulovanému cyklickému teplotnému zaťaženiu pri náročnejších teplotných podmienkach, tak ako v prevádzke [1].

Z materiálu Toolox 33 a Toolox 44 bol vyrobený štatistický počet vzoriek, na ktorých bolo možné otestovať, akým spôsobom bude materiál reagovať na vysoké teplotné zaťaženie.

Proces tepelného zaťaženia vybraných materiálov

V experimente bola využitá odporová bodová zväčšička, kde sa jej úpravou zmechanizoval postup tepelného zaťažovania. Vyrobené konzoly sa namontovali na elektródy odporovej bodovej zväčšičky. Medzi tieto sa upevnila testovacia vzorka a na nej sa nastavili všetky skúšobné parametre, čas, teplota z veľkosti ohrievacieho prúdu a ochladzovanie. Nožný ovládač spúšťal ohrev a pomocou optického pyrometra sa merala dosiahnutá teplota. Ohrievací prúd sa zvyšoval dovtedy pokiaľ sa nedosiahla požadovaná teplota materiálu vzorky. Sklárské formy sú zaťažované teplotou cca 900 °C. Preto aj v tomto prípade sa skúšaná vzorka zaťažovala danou teplotou. Po odskúšaní zariadenia a nastavení príslušných parametrov sa na miesto testovacej vzorky upínali skúšobné vzorky, na ktorých sa priebežne teplotne cyklovali ďalšie vzorky. Veľkosť ohrievacieho prúdu, prípadne čas ohrevu sa zvyšoval tak dlho, dokiaľ nedošlo k prehriatiu celého objemu vzorky. Maximálna teplota zo zväčšičkeho agregátu bola lokalizovaná do strednej, najviac zúženej časti vzorky. Prudké ochladenie materiálu zabezpečil prívod chladiaceho média (vody), ktoré trvalo cca 5 sekúnd medzi jednotlivými cyklami. Po každom ochladení sa uskutočnila vizuálna kontrola povrchu rovinnej časti na valcovej oblasti vzorky. Pokiaľ nebol žiadny náznak trhliny, dochádzalo k ďalšiemu zaťaženiu. Počet cyklov sa zvyšoval dovtedy, pokiaľ nebolo možné vizuálne identifikovať iniciáciu porušenia. Počet cyklov bol závislý na prvej identifikácii vznikajúcej trhliny. Hodnotený materiál Toolox 33 bol skúšaný do 80 cyklov a cyklovanie Toolox 44 bolo ukončené po 50 cykloch na uvedenom zariadení (obr. 1).



Obr. 1 Schéma zariadenia na tepelné zaťaženie vzoriek [2]
Fig. 1 Scheme of the device for thermal loading of samples [2]

Popis skúmaných materiálov

V danej prevádzke sa v súčasnosti používa legovaná chróm-niklová austenitická oceľ, deklarovaná ako žiaruvzdorná, žiarupevná s dobrou odolnosťou voči korózii. Vzhľadom k tomu, že na funkčných povrchoch dochádza ku vzniku oxidických vrstiev, ktoré sa podieľajú na nepodarkovosti sklenených výrobkov, hľadá sa iný materiál, ktorý by pôvodný nahradil. Z toho dôvodu sa skúmala možnosť použitia martenzitickej oceli; Toolox 33 a Toolox 44. V tab. 1 a 2 sú uvedené predpísané chemické zloženia týchto dvoch materiálov.

Tab. 1 Chemické zloženie Tooloxu 33 [2], hm. %

Tab. 1 Chemical composition of Toolox 33 [2], wt. %

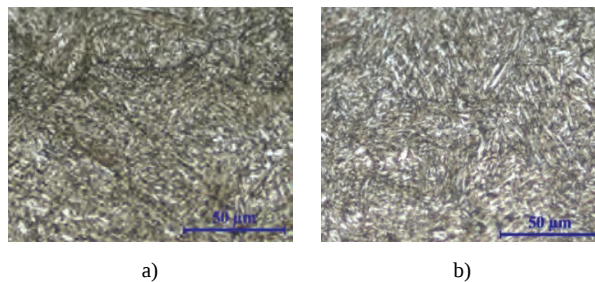
C	Si	Mn	P max	S max	Cr	Mo	Ni	V
0,25	0,60	0,90	0,010	0,004	1,20	0,40	0,70	0,125

Tab. 2 Chemické zloženie Tooloxu 44 [2], hm. %

Tab. 2 Chemical composition of Toolox 44 [2], wt. %

C	Si	Mn	P max	S max	Cr	Mo	Ni	V
0,31	0,60	0,90	0,010	0,004	1,35	0,80	0,70	0,145

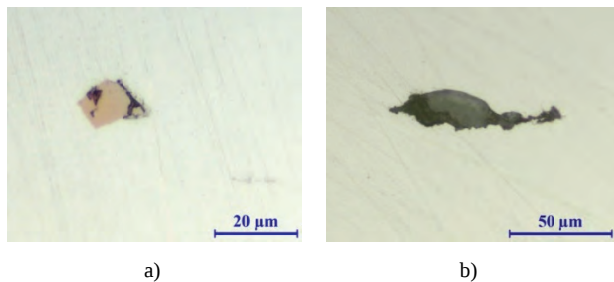
Na metalografických výbrusoch (necyklovaných vzoriek) bolo možné hodnotiť oba materiály – Toolox 33 a Toolox 44. Mikroštruktúra bola klasifikovaná ako dolný bainit, s lokálnym výskytom martenzitických ihlíc (obr. 2 a, b). V danej štruktúre sa tiež vyskytoval zvyškový austenit a výrazné pôvodné hranice zŕn austenitu (obr. 2b).



Obr. 2 Mikroštruktúra materiálov v priečnom reze; Toolox 33 (a) a Toolox 44 (b) [2]

Fig. 2 Microstructure of material in cross-section; Toolox 33 (a) and Toolox 44 (b) [2]

Z pohľadu mikročistoty má štruktúra pomerne veľký výskyt nežiadúcich inklúzií. V materiáli Toolox 33 (obr. 3a) sa vyskytovali vo väčšej miere karbonitridy a komplexy inklúzií na báze oxikarbonitridov. U Tooloxu 44 (obr. 3b) bol výskyt karbonitridov aj komplexov zriedkavejších, pričom sa častejšie vyskytovali sulfidické fázy. V oboch prípadoch bol v týchto oceliach v pomerne veľkej miere zastúpený lokálny výskyt oxidických fáz. Mikroštruktúra u takto dodaného materiálu bola mikroskopicky klasifikovaná ako nežiaduca, a to vzhľadom na teplotné cyklické zaťažovanie tohto materiálu v prevádzke. Prítomnosť takýchto nečistôt môže spôsobovať nežiaduce deformačne-napätňové stavy v daných mikrolokalitách.



Obr. 3 Mikročistota materiálov Toolox 33 (a) a Toolox 44 (b) [2]
Fig. 3 Micro-purity of Toolox 33 (a) a Toolox 44 (b) [2]

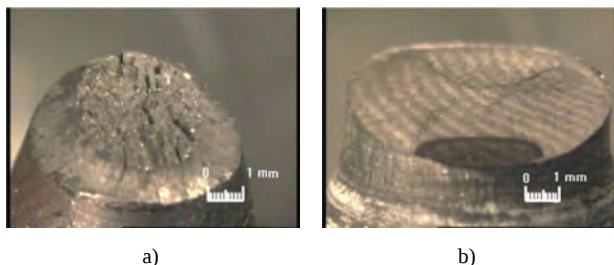
Makrofraktografická analýza

Makrofraktografická analýza vychádzala zo skúmania lomových plôch, ktoré boli získané z dolomených vzoriek pomocou statickej skúšky v ťahu (obr. 4).



Obr. 4 Vzorky po statickej skúške v ťahu (Toolox 33) [2]
Fig. 4 Samples after the static tensile test (Toolox 33) [2]

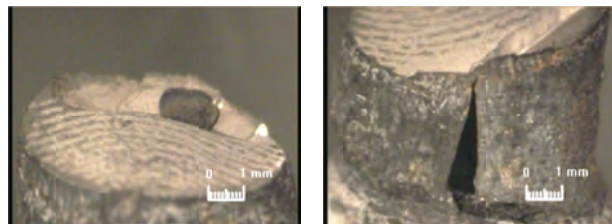
Na stereolupe STM 723 bol analyzovaný charakter lomových plôch necyklovaných aj cyklovaných materiálov Toolox 33 a Toolox 44 (obr. 5 – 8), pričom celkové lomové plochy boli vždy zdokumentované pri min. 7násobnom zväčšení.



Obr. 5 Toolox 33 (a) necyklovaná (b) cyklovaná [3]
Fig. 5 Toolox 33 (a) without cyclic loading (b) with cyclic loading [3]

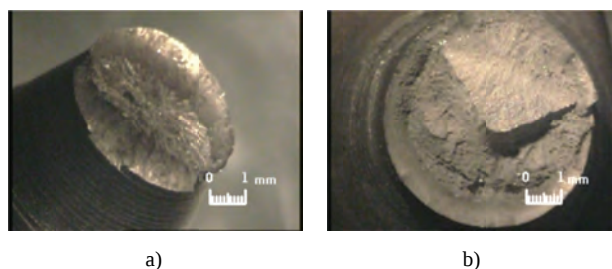
Po teplotnom cyklickom zaťažení (30 cyklov) lom Tooloxu 33 zmenil svoj charakter. V tomto prípade sa jeho morfológia blížila lomu únavovému (obr. 5b a 6). Na lomovej ploche bola vytvorená tmavá škvrna, ktorá sa (po chemickej analýze) identifikovala ako

zoxidovaná mikrolokalita (preukázané prvkovou analýzou), čo svedčí o iniciácii materiálových zmien pri teplotných šokoch. Túto tmavú škvrnu možno teda nazvať zoxidovaným ohniskom lomu, kde je predpoklad, že sa v tomto mieste sústreďovalo najväčšie teplotné napätie. Je možné predpokladať, že sa v tejto lokalite pôvodne mohla vyskytovať inklúzia, ktorá na zmenu teplôt, vzhľadom na rôznu teplotnú rozťažnosť, reagovala inak ako základný materiál. Lomová plocha je vplyvom stáleho roztvárania a zatvárania trhliny otláčená a čiastočne zoxidovaná.

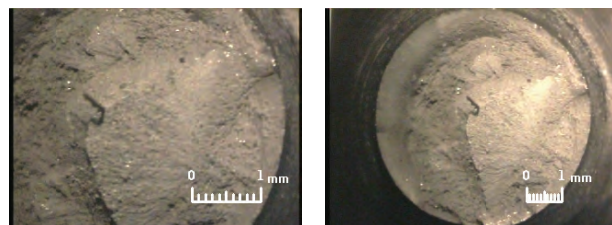


Obr. 6 Toolox 33, 80 cyklovaná vzorka [3]
Fig. 6 Toolox 33, sample loaded by 80 cycles [3]

Zoxidované ohnisko porušenia bolo tiež zreteľne viditeľné na ďalšej vzorke Tooloxu 33 pri najvyššom počte cyklov teplotného zaťaženia (80 cyklov). Vplyvom veľkej napätosti v materiáli vznikali aj pozdĺžne trhliny. Pri cyklickom tepelnom zaťažení v mikroobjektoch materiálu dochádza k zmene tepelnej rozťažnosti, čo môže spôsobiť napätový stav, ktorý sa prejaví vo vzniku rôzne orientovaných trhlín (obr. 6).



Obr. 7 Toolox 44 (a) necyklovaná (b) cyklovaná [2]
Fig. 7 Toolox 44 (a) without cyclic loading (b) with cyclic loading [2]

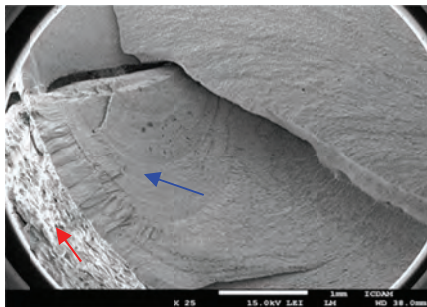


Obr. 8 Toolox 44, 50 cyklovaná vzorka [3]
Fig. 8 Toolox 44, sample loaded by 50 cycles [3]

Toolox 44 po maximálnom cyklovaní (50 cyklov) tiež menil svoj morfológický charakter (obr. 8), u ktorého sa objavili únavové stupne.

Mikrofraktografická analýza

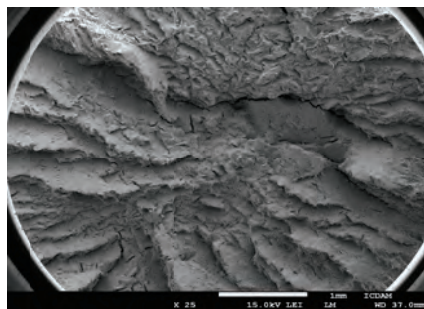
Skúšobné tyče Tooloxu 33 a Tooloxu 44 (obr. 4) po teplotných šokoch dolomené statickou skúškou v ťahu boli ďalej skúmané pomocou elektrónového mikroskopu JEOL JSM 7600F. V materiáli Toolox 33 (obr. 9 a 10) boli pozorované trhliny na celej lomovej ploche, a to vo všetkých smeroch. Z detailného skúmania lomovej plochy bolo možné usúdiť, že sa jedná o krehké porušenie s iniciátormi porušenia v slabších miestach štruktúry.



Obr. 9 Toolox 33, necyklovaná vzorka [2]

Fig. 9 Toolox 33(a) without cyclic loading [2]

Pri 80 cykloch sú v materiáli Toolox 33 (obr. 9) viditeľné typické únavové striácie (miesto označené modrou šípkou) charakterizujúce teplotné cykly, čo spôsobilo vznik vrstvenia materiálu na okraji vzorky. Na povrchu možno vidieť aj riečkové stupne (miesto označené červenou šípkou). Na základe pozorovania lomovej plochy je možné predpokladať, že sa v priebehu zaťažovania a odľahčovania materiál lokálne spevňoval, čo neskôr viedlo ku krehkému porušeniu.



Obr. 10 Toolox 44, necyklovaná vzorka [2]

Fig.10 Toolox 44 without cyclic loading [2]

Na obr. 10 je zdokumentovaná lomová plocha materiálu Toolox 44. V celom objeme je možné identifikovať veľké množstvo trhlín, ktoré vyústili do jednej magistralnej trhliny prechádzajúcej stredom vzorky. Tiež v tejto lomovej ploche pri detailnejšom pozorovaní boli registrované jazýčkovité stupne. Aj v tomto prípade sa jednalo o krehké porušenie daného materiálu. Na základe lomového správania ocelového materiálu v simulovaných teplotných skúškach je možné predikovať, ako bude daný materiál reagovať na prevádzkové teplotné zaťaženie.

Diskusia a závery

Materiály Toolox 33 a Toolox 44 sú normou deklarované ako martenzitické ocele, pokiaľ sa ešte ďalej tepelne nespracovávajú (popúšťajú) a ktoré je podľa normy, možné použiť pri vyšších teplotách. Materiál hodnotený v tomto prípade bol tepelne spracovaný na dolný bainit s výskytom heterogénnej štruktúry ako z pohľadu nečistôt, tak aj samotnej mikroštruktúry. Ukazuje sa, že je pre pôvodne zamýšľaný účel nevyhovujúci.

Vzhľadom na to, že štruktúra skúmaných materiálov bola tvorená dolným bainitom s lokálnym výskytom martenzitických ihlíc (Toolox 33, Toolox 44) dochádzalo pri teplotnom cyklovaní k rôznej teplotnej rozťažnosti v jednotlivých mikrolokalitách materiálu, čo spôsobovalo vznik veľkej napätosti. Dá sa predpokladať, že takto spracovaný materiál bude vykazovať rôzne správanie pri teplotnom zaťažení. Prejaví sa tu rôzny teplotný gradient, ktorý bude v priebehu ohrevu aj ochladzovania pôsobiť rôzne na jednotlivé štruktúrne fázy, čo povedie k ich rôznej teplotnej rozťažnosti a v dôsledku toho k porušovaniu.

Možno konštatovať, že v procese teplotných šokov prebieha súčasne proces teplotnej únavy aj creepu. Tento proces sa v prevádzkových podmienkach označuje ako termomechanická únava. V tomto prípade bude dôležité, aká je východisková štruktúra, čistota štruktúry a aké je rozloženie intermediárnych fáz v celom objeme materiálu.

Na základe experimentu a vyššie uvedených konštatovaní je možné dôjsť k záveru, že materiály sú veľmi citlivé na teplotnú zmenu, a preto materiál Toolox 33 a Toolox 44 neodporúčame na výrobu teplotne zaťažených súčastí v sklárskom priemysle.

Pod'akovanie

Autori d'akujú Slovenskej grantovej agentúre za finančnú podporu projektov KEGA 007TnUAD-4/2013 a VEGA 1/0385/14.

Literatúra

- [1] STODOLA, J., PEŠLOVA, F., KRMELA, J. *Opotřebení strojních součástí*. Brno : Univerzita obrany Brno, 2008, 195 s., ISBN 978-80-7231-552-9.
- [2] HORŇÁK, M. *Fraktografia vybranej ocele po tepelnom zaťažení*. Diplomová práca. Púchov : Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta Priemyselných technológií, 2014. 69 s.
- [3] PAVÚČKOVÁ, A. *Vplyv tepelného zaťaženia materiálov pre sklárske formy*. Dizertačná práca. Púchov : Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií, 2014. 118 s.

Návrh materiálu pre odporový snímač teploty média

Proposal for Selection of Material for Temperature Sensor

doc. Ing. Ján Vavro, PhD., prof. Ing. Ján Vavro, PhD., Ing. Petra Kováčiková, PhD., Ing. Radka Bezdedová

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Článok sa zaoberá návrhom materiálu pre odporový snímač teploty média na základe analýzy a simulácie zaťaženia odporového snímača teploty pri prúde tekutín v potrubí so súčasným prestupom tepla v telesách a tekutine. Odporové snímače teploty sú určené pre diaľkové meranie teploty tekutín, pary, vzduchu a iných médií, pre ktoré sú svojimi vlastnosťami vhodné v teplotnom rozsahu od -70 do $+600$ °C. Simulácia zaťaženia bola vykonaná pomocou metódy konečných prvkov v programovom prostredí Cosmos Motion 2.86 pre rôzne teploty média, rôzne rýchlosti prúdenia média a pre tri rôzne materiály odporového snímača teploty. Z porovnania jednotlivých simulácií vyplýva, že najvhodnejším materiálom pre odporový snímač teploty je oceľ 17 248. Pre uvedený materiál je v článku uvedená chemická zloženie, mechanické vlastnosti a priemyselné využitie. V článku je venovaná tiež pozornosť degradácii materiálu vplyvom teploty. Experiment bol vykonaný na vzorkách nezaťažených teplotou a vzorkách zaťažených do teploty 900 °C pre rôzne časové dĺžky. Pre porovnanie degradácie materiálu vplyvom teploty je uvedená mikroštruktúra daného materiálu bez teplotného zaťaženia a s teplotným zaťažením pri 900 °C po dobu 12 hodín. Po vyhodnotení vzoriek, rôzne zaťažovaných teplotne a časovo, možno usúdiť, že materiál – oceľ 17 248 bude vyhovovať dlhodobo pre teplotné zaťaženie ~ 600 °C a bude tiež odolný voči zmene štruktúry.

Kľúčové slová: odporový snímač teploty; simulácia zaťaženia; chemické zloženie; mikroštruktúra materiálu; degradácia materiálu

The given introduced paper deals with the proposal relating to the selection of material which is expected to be the most suitable for the production of the resistance temperature sensor. The given proposal and selection of material is closely connected with analysis and simulation of loading used for the mentioned resistance temperature sensor during the liquid medium flow in the piping where the transfer of heat occurs in relation to the different solid parts and flowing liquid medium. The resistance temperature sensors are commonly used for the impulse remote temperature measurement of different liquids, steam or vapours, air as well as any other media which are measurable in this way because of their properties. The measurement range of the mentioned media is from -70 up to $+600$ °C. The simulation of the loading was performed by help of utilisation of finite element method in Cosmos Motion 2.86 program software and it was based on utilisation of various media temperatures, various rates relating to media flow. In relation to investigation of the most suitable material for the given resistance temperature sensor, three different types of materials were investigated. Based on the comparison of different simulations, it can be concluded that the best results were obtained for 17 248 steel (designated according to Slovak Technical Standards), therefore the mentioned steel was determined as the best material for production of resistance temperature sensor in comparison with the other two materials. In relation to 17248 steel, the chemical composition, mechanical properties and industrial applications are introduced in the paper. The given paper also includes the degradation of the material because of temperature influence. The experimental procedures were performed for thermally unloaded samples as well as for sampled which were loaded up to 900 °C temperature and it was in different time intervals. In relation to comparison of the materials degradation under the influence of the temperature, the microstructure of the investigated material is also presented in this paper while the given microstructure represents the material without any thermal loading as well as material, which was thermally loaded by 900 °C for 12 hours. After the evaluation of the samples which were differently loaded on the basis of temperature and time, it can be concluded that 17 248 steel is the suitable material for long-time thermal loading (~ 600 °C) and moreover, it is also important to point out that any of changes in its structure are also not supposed to occur.

Keywords: resistance temperature sensor; simulation of loading; chemical composition; material microstructure; material degradation

Odporové snímače teploty sú určené pre diaľkové meranie teploty tekutín, pary, vzduchu a iných médií, pre ktoré sú svojimi vlastnosťami vhodné v teplotnom

rozsahu od -70 do $+600$ °C. Na obr. 1 je znázornený odporový snímač teploty.

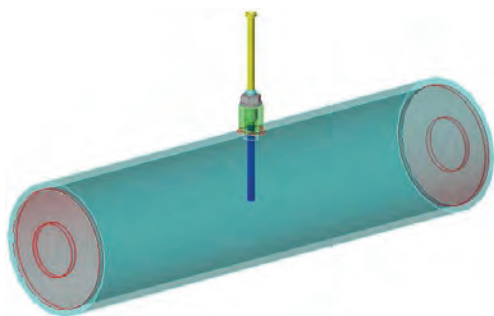


Obr. 1 Odporový snímač teploty
Fig. 1 The resistance temperature sensor

Merací odpor s vnútorným vedením v keramickej kapiláre je vložený do stonkovej rúrky a utesnený korundovým práškom. Stonková rúrka je ukončená prírubou a pripojovacou svorkovnicou. Celok tvorí meraciu vložku, ktorá je zasunutá do ochrannej armatúry. Ochranná armatúra je ukončená pripojovacou hlaviceou s upchávkovou vývodkou so závitom pre upevnenie odporového snímača teploty do príslušnej armatúry. Hlavica snímača teploty je urobená zo zliatiny hliníka. Nadstavec a matica nadstavca sú z ocele triedy 11 a sú povrchovo upravené niklovaním. Ochranná tlaková jímka a spojovací závit sú z ocele triedy 17, sú povrchovo leštené, rovnako tak i stonková rúrka meracej vložky.

Výpočtový model potrubia s teplomerom

Na obr. 2 je graficky znázornený výpočtový model potrubia s teplomerom.



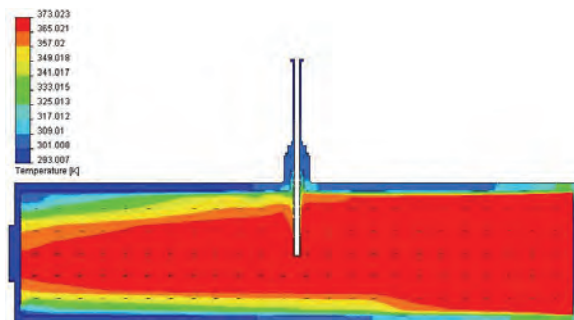
Obr. 2 Výpočtový model potrubia s teplomerom
Fig. 2 The computational model for piping system with the resistance temperature sensor

Okrajové podmienky výpočtového modelu:

- materiál odporového snímača teploty média: oceľ 17 248
- rýchlosť média: $3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- médium: voda
- koeficient prestupu tepla z povrchu častí zostavy, ktoré sú v kontakte s okolím: $\alpha = 15 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
- teplota vody: $T = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- tepelná vodivosť ocele 17 248: $\lambda \sim 20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- tepelná vodivosť vody: $\lambda \sim 0,6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Výsledok simulácie teplotných polí pre antikorošnú oceľ 17 248

Na obr. 3 sú zobrazené teplotné polia pre zadanú simuláciu.



Obr. 3 Rozloženie teplotných polí potrubia
Fig. 3 The distribution of the thermal fields of the pipeline

Materiál odporového snímača teploty musí vyhovovať nielen zaťaženiu pre dané prevádzkové podmienky, ale zároveň musí spĺňať kritéria presnosti merania teploty daného média. Aby bol odporový snímač teploty funkčný, musí vyhovovať rôznym kritériám, ktoré je možné získať zo simulácie uvedeného technického problému pomocou výpočtového modelu pri zadaných okrajových podmienkach. Teplota, ktorá nás pri simulácii zaujíma, je teplota v mieste umiestnenia snímača, teda v dolnej časti ochrannej stonkovej rúrky, v porovnaní s teplotou média. Najvhodnejším materiálom pre odporový snímač teploty bude taký materiál, ktorého teplota sa najviac približuje k teplote média. Z porovnania troch materiálov (oceľ 17 428, oceľ 17 248 a meď) pri rovnakých okrajových podmienkach tejto podmienke najviac vyhovoval materiál oceľ 17 248.

Antikorošná oceľ 17 248

Oceľ 17 248 je titánom stabilizovaná chrómniklová austenitická oceľ s dobrou pevnosťou a výbornými koróziouzdornými vlastnosťami. Austenitická štruktúra tejto ocele sa získa vhodnou kombináciou obsahu feritotvorného chrómu a austenitotvorného niklu.

Táto oceľ je charakteristická vysokou odolnosťou nielen proti atmosferickej korózii, ale aj proti korózii v prostrediach, ako sú: potraviny, farby, väčšina organických chemikálií, veľa anorganických chemikálií, horúce petrolejové výpary, horľavé plyny, kyselina dusičná a v menšej miere kyselina sírová. Vyказuje dobrú koróziu odolnosť pri zvýšených teplotách a má vynikajúcu odolnosť voči medzikryštalickej korózii.

Oceľ 17 248 sa obtiažne spevňuje tepelným spracovaním, ale pevnosť a tvrdosť môže byť podstatne zvýšená tvárnením za studena. Je v podstatnej miere využívaná pre aplikácie, kde pridaním titánu s jeho stabilizujúcim efektom (tvorenie karbidov TiC) umožňuje dobrú zvariteľnosť a v teplotnom rozsahu

430 – 870 °C zabraňuje precipitácii karbidov na hraniciach zŕn, čo zabraňuje medzikryštalickej korózii. Pre tieto vlastnosti je využívaná v potravinárskom, energetickom, chemickom, farmaceutickom a pridružených priemysloch. Je vhodná pre stavbu tlakových nádob a zvarovaných konštrukcií pracujúcich v náročných prostrediach.

V tab. 1 je uvedené chemické zloženie ocele 17 248 a v tab. 2 sú uvedené jej mechanické vlastnosti podľa normy STN.

Tab. 1 Chemické zloženie ocele nehrdzavejúcej ocele 17 248

Tab. 1 Chemical composition of the stainless steel 17 248

Chemické zloženie					
C	Mn	Si	Cr	Ni	Ti
0,03	1,3	0,5	17,5	9,2	>5C

Tab. 2 Mechanické vlastnosti nehrdzavejúcej ocele 17 248

Tab. 2 The mechanical properties of the stainless steel 17 248

Mechanické vlastnosti po valcovaní					
za tepla			za studena		
R_m [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	A [%]	R_m [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	A [%]
<680	>230	>42	<700	>240	>42

Degradácia materiálu vplyvom teploty

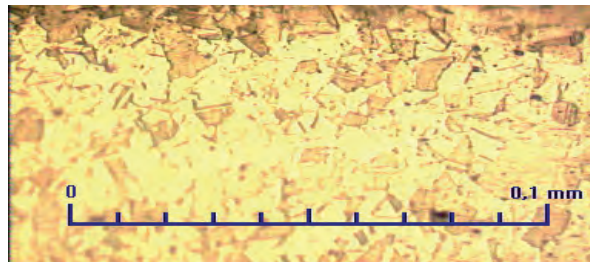
Zmeny vlastností materiálu spôsobené skúšobným prostredím s tvrdšími podmienkami za účelom odhadu životnosti materiálu v prirodzenom prostredí sa nazývajú umelé starnutie.

Počas experimentu sa menila teplota v peci a časová výdrž pri danej teplote. Na uskutočnenie experimentu sa použila pec s termostatom a časovačom, pričom sa volila teplota a výdrž na teplote vždy po analýze predchádzajúcej vzorky. Celkovo sa analyzovalo deväť tepelne ovplyvnených vzoriek a jedna tepelne neovplyvnená vzorka.

Ako prvá bola vyhodnotená vzorka bez tepelného ovplyvnenia a to v naleptanom aj nenaleptanom stave. Následne bola zvolená najnižšia teplota, od ktorej sa vzorky tepelne zaťažovali. Vzorky boli tepelne zaťažované nasledovne: vzorka sa umiestnila do pece, pec sa nastavila na požadovanú teplotu s ohrevom $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, vzorka bola po uplynutí času vybratá z pece a vychladená voľne na vzduchu s teplotou $\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

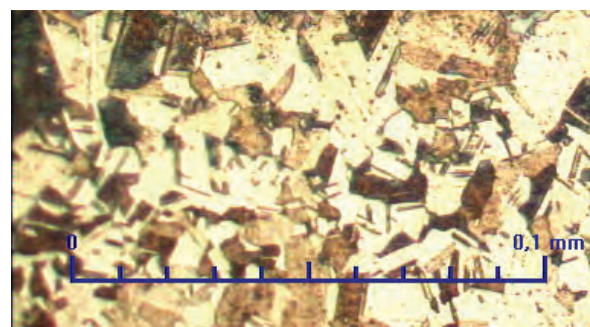
Pri teplote $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ a výdrži 12 h bola pri vzorke č. 9 pozorovaná zmena mikroštruktúry od okraja povrchu metalografických vzoriek. Hĺbka zmeny austenitickej štruktúry bola $h = 0,1 - 0,2\text{ mm}$. Na obr. 4 je zobrazená mikroštruktúra tepelne nezaťaženej vzorky a na obr. 5

tepelne zaťaženej vzorky pri teplote $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ a časovej záťaži 12 h.



Obr. 4 Tepelne nezaťažená vzorka, zv. 500×

Fig. 4 Thermally unloaded sample; 500× zoomed



Obr. 5 Tepelne zaťažená vzorka teplotou $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 12 hodín, zv. 500×

Fig. 5 Thermally loaded sample at $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 12 hours; 500× zoomed

Zo snímok mikroštruktúry na obr. 4 a obr. 5 je zrejmé, že u skúmanej nehrdzavejúcej ocele po dlhodobej vysokoteplotnej expozícii zhrubne štruktúra pôvodnej austenitickej matrice, čím sa zmenia jej mechanické vlastnosti i odolnosť voči koróznym vplyvom.

Záver

Pri vyhodnotení jednotlivých simulácií sa jednoznačne javí ako lepší materiál ocel 17 248, než tepelne vodivejšia meď pre vyhotovenie odporového snímača teploty média. Po vyhodnotení deviatich vzoriek, rôzne zaťažovaných tepelne a časovo, možno usúdiť, že materiál ocel 17 248 môže pracovať krátkodobu (~ 1 hodina) pri teplote $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pri zvýšení časovej výdrže pri danej teplote dochádza v materiáli k zhrubnutiu zrna, čo môže nepriaznivo ovplyvňovať koróziivzdornosť a mechanické vlastnosti daného materiálu. Možno predpokladať, že pri teplote $\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ bude daný materiál odolný voči zmene štruktúry.

Podakovanie

Práca prezentovaná v tomto článku bola podporená grantom VEGA č. 1/0358/14, grantom KEGA č. 007TnUAD-4/2013 a grantom KEGA č. 006TnUAD-4/2014.

Literatura

- [1] VAVRO, J., KOPECKÝ, M., VAVRO, J. ml. *Nové prostrídsky a metody riešenia sústav telies III.* Žilina, 2007, ISBN 978-80-8075-256-9
- [2] SÁGA, M., VAVRO, J., KOPECKÝ, M.: *Počítačová analýza a syntéza mechanických sústav.* Žilina : ZUSI, 2003, ISBN 80-968605-4-2
- [3] SAPIETOVÁ, A., SÁGA, M., HYBEN, B., SAPIETA, M. Effectivemethods of parameters refinement of machinery in the program MSC ADAMS. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, vol. 11, p. 67–74
- [4] SAPIETOVÁ, A., SAPIETA, M., HYBEN, B. Document Sensitivity analysis application for multibody system synthesis. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, vol. 420, p. 68–73

Zušlechtěná ocel je poptávána celosvětově

Westdeutsche Allgemeine Bochum

14.07.2015

Se svým tepelným zpracováním to Eisenhütte Heintzmann dotáhla ve stavbě tunelů a při plynařských a naftařských vrtech do výjimečného postavení. Když jedete tunelem pod Gotthardským průsmykem, můžete se cítit trochu jako v Bochumu. Důvodem je 35 000 tun ocelových profilových nosníků, vyrobených v Eisenhütte Heintzmann, které se starají o to, aby 57 km trubek neztratilo pod horským masivem svoji stabilitu. „Je to náš referenční projekt. A jsme na něj velmi pyšní“, říká jednatel firmy Rüdiger Oostenryck. Podnik je mistrovský příklad pro úspěšný další vývoj výrobků „starého“ průmyslu. Například v blízké budoucnosti bude nutné provádět vrty v hloubkách 5 nebo 6 km pod mořem a pro tyto práce budou nutná nová řešení. Ta musí dát oceli zpracováním v huti takovou pevnost a houževnatost, aby dlouhodobě vydržela v těchto extrémních podmínkách. Princip takového inteligentního tepelného zpracování tkví v tom, že se ocel nejprve v 34 m dlouhé průchozí peci zahřeje na 1000°C, ochladí se ve vodní lázni, ve které je každou hodinu na žhavé trubky hnáno 210 m³ vody, aby se potom ještě jednou ohřály v popouštěcí peci na 500 až 700 stupňů za účelem vyrovnání vnitřních napětí. Rozhodující přitom ale není ohřátí, ale ochlazení. V moderní materiálové technice je to alternativní postup k legovacímu konceptu, kde se mimořádných vlastností dosahuje kombinací materiálů a hledáním nových slitin.

Rogesa obnovuje vysokou pec 4

Stahl Aktuell

16.07.2015

V rámci renovace vysoké pece č. 4 pověřila Rogesa Roheisengesellschaft Saar mbH v Dillingenu stavitele zařízení Primetals Technologies obnovit elektro, měřicí, analytickou a automatizační techniku. Vysoká pec dostane nový řídicí systém na bázi Simatic PCS7, novou automatizační techniku, jakož i nová spínací a rozvodná zařízení. Cena zakázky obnáší víc jak 10 milionů €. Rogesa je společná dceřina společnost akciové společnosti Dillinger Hüttenwerke, Dillingen a Saarstahl AG, které mají přímo i nepřímo po 50 % podílů.

2700 spolupracovníků je v nasazení pro ocel na plechovky

Rhein-Zeitung

17.07.2015

Kukuřice, rajčata, polévky – tyto potraviny přicházejí na trh i v dobách plastových obalů ještě často v plechovkách. Rasselstein v Andernachu je podle vlastních údajů jediný výrobce bílého plechu pro plechovky v Německu. U vchodu do haly leží svitky oceli výšky člověka, svým tvarem připomínající toaletní papír. Surový materiál přichází z oceláren v Duisburgu. Není-li povrch dokonalý, pošle zákazník svitek zpět, takže je materiál pro dosažení vysoké kvality s pomocí kyseliny sírové napřed mořen. Tři mm silná ocel pak musí – podle potřeby – být za studena vyválcována na tloušťku zhruba 0,2 mm. Třením ve válcovací stolici se materiál zahřívá ne vysoké teploty, musí proto být směsí oleje a vody po válcování ochlazen. Ocelový pás získá po válcování délku až 10 km. Firma vyrábí téměř 1,5 milionu tun bílého plechu ročně pro asi 400 zákazníků v 80 zemích světa. Kapacita firmy Rasselstein je již roky vytižena na 100 %. V důsledku ochlazování olejem musí být plech odmaštěn. 44% plechu je používáno pro potravinářské plechovky, 22 % pro chemické výrobky, 18 % na uzávěry, například lahví a 16 % pro nápojové plechovky. Použitý materiál se z větší části vrací zpět do firmy, recyklace leží téměř až u 98 %.

Spracovanie PVC odpadov z káblov pomocou mikrovlnného žiarenia

Processing of PVC Waste from Cables by Microwave Radiation

Ing. Andrea Feriancová, PhD., prof. Ing. Darina Ondrušová, PhD., Ing. Lenka Buňová, Bc. Peter Novotný

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

PVC je pomerne nový materiál s dlhou životnosťou. Pri recyklácii ako aj likvidácii PVC je najzávažnejším problémom unikanie plyného HCl, ktorý poškodzuje technologické zariadenia a má nepriaznivý vplyv na ľudské zdravie. Najvhodnejším spôsobom recyklácie PVC je chemická a mechanická recyklácia. V súčasnosti je novou progresívnou metódou spracovania odpadu PVC využitie mikrovlnného žiarenia pre rôzne priemyselné aplikácie, pre syntézu organických materiálov, ako aj pre chemickú recykláciu polymérov – plastov. PVC v porovnaní s inými druhmi plastov absorbuje mikrovlnnú energiu selektívne, pričom dochádza k ohrevu materiálu. Oproti konvenčnému ohrevu mikrovlnný ohrev umožňuje pravidelnejšie prerozdelenie teploty v médiu. V príspevku sa skúmal rozklad PVC odpadu z elektrických káblov pomocou mikrovlnného žiarenia. Produkty rozkladu PVC boli analyzované pomocou IČ spektroskopie a obrazovou makroanalýzou. Ako absorbenty mikrovlnného žiarenia boli použité aktívne uhlie a prírodný zeolit – klinoptilolit.

Kľúčové slová: PVC; mikrovlnné žiarenie; aktívne uhlie; klinoptilolit; IČ spektroskopia

PVC is a relatively new material with a long lifetime. The recycling procedure as well as disposal of PVC is connected with the most serious problem and this problem is the leakage of gaseous HCl, which causes extreme corrosion in relation to the incineration plant and there is also an adverse effect on human health. A chemical and mechanical recycling of PVC is the most appropriate way of recycling. In order to reuse the PVC resin waste, thermal dehydrochlorination process has been developed. Recently, investigations of microwave technologies have been developed in various fields including synthesis of organic materials and chemical recycling of polymers. The fundamental difference between conventional and microwave heating is a manner of heat transition. If the polar material couples in the microwave field, the energy conversion takes place very rapidly to allow quick heating. The objective of the presented work is to elucidate the possibility of decomposition of PVC waste from cables under microwave irradiation. Activated carbon and natural zeolite-clinoptilolite as absorbents of MW irradiation have been used. The use of microwave absorbents such as activated carbon and clinoptilolite has a pronounced effect on the decomposition and dehydrochlorination of PVC. Under using of activated carbon higher weight loss of PVC sample (34 % w), required lower radiation power (100 W) and shorter time was observed. Decomposition products and MW radiation absorbents were studied by IR spectroscopy and by optical macro-analysis. Color change, the uneven surface and formation of pores on the product surface was observed because it may have created when releasing of HCl from PVC. From the results of IR spectroscopy we can conclude that some absorption bands, typical for PVC (stretching vibration of C-H groups, C-C stretching bond of backbone chain), decreased or disappeared. In the IR spectrum of activated carbon and clinoptilolite the shifts of vibration bands of the functional groups were also recorded. Since the activated carbon and clinoptilolite are good absorbent agents, we assume that gas products of decomposition have been adsorbed on the surface of absorbent.

Keywords: PVC; microwave irradiation; activated carbon; clinoptilolite; IR spectroscopy

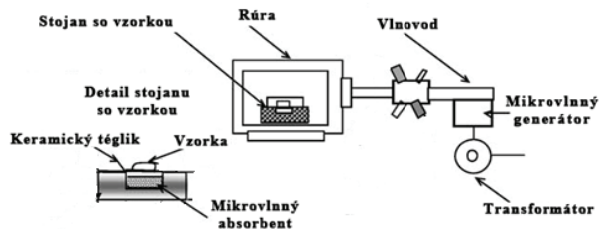
Polyvinylchlorid (PVC) je najvýznamnejším predstaviteľom skupiny vinylových polymérov so všeobecným vzorcom $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$. Zenviromentálneho hľadiska sú v súčasnosti posudzované rôzne metódy recyklácie odpadových plastov (materiálová, energetická a chemická). Recyklácia PVC je problematická z dôvodu prítomnosti chlóru v štruktúre, pričom pri termickom rozklade dochádza k jeho uvoľňovaniu za vzniku HCl, ktorý spôsobuje koróziu technologických zariadení [1]. Spaľovanie materiálu PVC je zdrojom emisií chlór-organických zlúčenín,

pričom chlór spôsobuje vznik vysoko toxických dioxínov. Surovinová (chemická) recyklácia je premena polyméru na monomér, resp. výroba nových surovín, zmenou chemickej štruktúry odpadových plastov krakovaním, splynovaním alebo depolymerizáciou bez energetického zhodnocovania a spaľovania. Väčšina postupov chemickej recyklácie PVC používa dehydrochloráciu vplyvom tepla v alkalickom prostredí. Hlavný produkt degradácie je vinyl a HCl, ktoré je možné využiť na syntézu monoméru vinylchloridu. Nevýhodou je, že zostávajúci monomér nie je úplne

zbavený chlôru, má príliš vysokú viskozitu taveniny, a preto nemôže byť použitý na priamu aplikáciu v ďalšom využití [2]. Novou progresívnou metódou je chemická recyklácia PVC pomocou mikrovlnného (MW) ohrevu. Polárne molekuly PVC interagujú s MW žiarením – pohltia ho, mikrovlnná energia sa rýchlo mení na teplo, pričom dôjde k rozkladu molekúl. Absorbovaná mikrovlnná energia závisí od sily elektromagnetického poľa (výkon W) a dielektrických vlastností materiálov. Elektromagnetické vlny sa najčastejšie používajú pri frekvencii 2 450 MHz. Pri organických syntézach asistovaných MW žiarením sa používajú rôzne absorbenty MW žiarenia, ako napr. alkoholy, estery. Pre dehydrochlorináciu PVC je možné použiť rôzne pevné absorbenty, napr. aktívne uhlie, feritový prášok apod. [3].

Experiment

Vzorku PVC odpadu z elektrických káblov poskytla spoločnosť ENEX trade, s.r.o. Ako absorbenty MW žiarenia boli použité: aktívne uhlie (zrniť 0,3–0,5 mm) a klinoptilolit (zrniť 0,5 mm), ktorý poskytol výrobca z ložiska v Nižnom Hrabovci. Ako neutralizačné činidlo bol použitý 0,1 M NaOH. Pre experiment bola upravená komerčná mikrovlnná rúra (obr. 1) s frekvenciou žiarenia 2 450 Hz a s výkonom 100–700 W. V hornej časti mikrovlnnej rúry bol vytvorený otvor pre chladič a odvádzanie unikajúcich plyných látok do roztoku neutralizačného činidla. Experiment prebiehal pri výkone 100–300 W.



Obr. 1 Schematické znázornenie zapojenia mikrovlnnej aparatury
Fig. 1 Schematic representation of the microwave apparatus

Vzorka PVC odpadu z káblov bola rozomletá na malé časti s veľkosťou cca 3–5 mm. Pre vzorku PVC-1 bolo ako absorbent MW žiarenia použité aktívne uhlie, pre vzorku PVC-2 klinoptilolit. Absorbent bol nasýpaný na dno banky, do ktorej bol uložený porcelánový téglik so vzorkou PVC. Hodnota pH 0,1 M roztoku neutralizačného činidla pri teplote 21,5 °C bola 13,28.

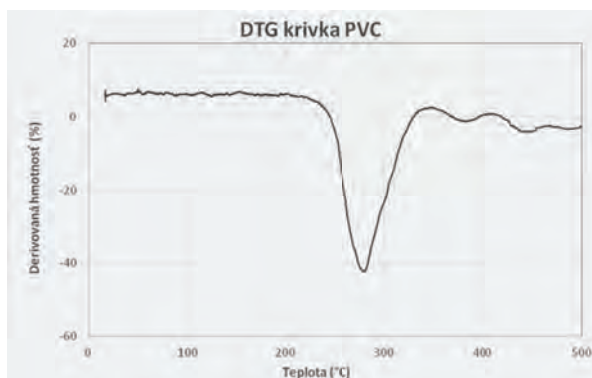
Termická analýza (DTG/TG) vzorky PVC bola vykonaná pomocou Derivatographu MOM 1500 na FPT v Púchove, rýchlosť ohrevu 10 °C·min⁻¹, pri teplote 20–500 °C v atmosfére vzduchu s referenčným materiálom Al₂O₃. Infračervené spektrá produktov rozkladu a absorbentov boli analyzované pomocou FT-IR spektrometra IFS 8400S, KBr tabletovou technikou, podľa PND 129-97-01, na pracovisku VUCHV a.s., Svit. Optická

makroanalýza povrchu PVC a produktov rozkladu PVC bola zaznamenaná pomocou Stereolupy STM 723 pri zväčšení 20–40× na FPT v Púchove.

Výsledky a diskusia

Termická analýza

Termický rozklad vzorky PVC z kábla mal stupňovitý charakter (obr. 2). V prvom stupni bol v teplotnom intervale 20–225 °C zaznamenaný úbytok hmotnosti 3 hm. % zodpovedajúci vlhkosti. V druhom stupni bol pri teplotách 225–322 °C najvyšší úbytok hmotnosti 40,4 hm. %. zodpovedajúci rozkladu PVC a úniku plyného chlorovodíka (HCl) – dehydrochlorácii, s maximom pri 272 °C. Tretí stupeň, v teplotnom intervale 322–500 °C, predstavoval pokračujúci rozklad PVC (úbytok hmotnosti 19 hm. %) [4].



Obr. 2 DTG záznam vzorky PVC
Fig. 2 DTG curve of PVC sample

Rozklad PVC pomocou MW žiarenia

Rozklad PVC-1 prebiehal pri výkone 100 W počas 10 minút (tab. 1). Od tretej minúty sa pozoroval unikajúci plyn (plynný chlorovodík) cez chladič do neutralizačného činidla. Po ukončení experimentu bol hmotnostný úbytok vzorky 0,1734 g (34,05 hm. %). pH neutralizačného roztoku NaOH, ktorý zachytával unikajúci plyn kleslo na hodnotu 13,23.

Tab. 1 Výsledky z rozkladu PVC pomocou MW žiarenia
Tab. 1 Results from the decomposition of PVC by MW radiation

Vzorka	Absorbent	Úbytok hm. vzorky [g]	pH NaOH	Výkon MW ohrevu [W]	Čas ohrevu [min]
PVC-1	aktívne uhlie	0,1734	13,23	100	10
PVC-2	klinoptilolit	0,0927	13,26	100-300	20

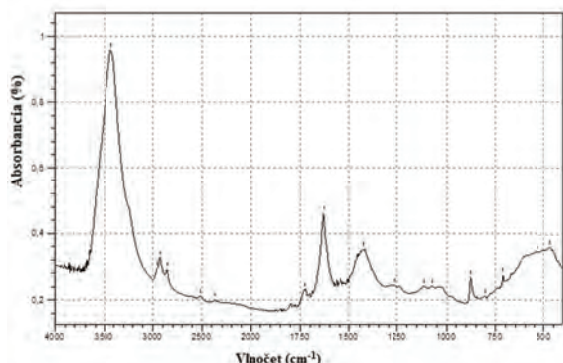
Rozklad PVC-2 prebiehal pri výkone 100 W 13 minút. Počas tejto doby bolo pozorované menšie množstvo unikajúcich plynov bez viditeľnej zmeny vzorky. Preto bol zvýšený výkon na 300 W a reakcia prebiehala ďalších

7 minút. Hmotnosť vzorky po ukončení experimentu bola 0,4427 g, čo predstavuje hmotnostný úbytok vzorky 0,0927 g, (17,31 hm. %). Po ukončení experimentu bola hodnota pH neutralizačného roztoku 13,26.

Infračervená analýza produktov rozkladu a absorbentov

V infračervenom (IČ) spektre vzorky PVC sa nachádzajú absorpčné pásy pri vlnóčte $3\,433\text{ cm}^{-1}$ zodpovedajúce hydroxylovej skupine O-H z vlhkosti absorbovanej PVC vzorkou. Absorpčné pásy v oblasti $2\,956 - 2\,854\text{ cm}^{-1}$ a $1\,420 - 1\,437\text{ cm}^{-1}$ zodpovedajú valenčným a deformačným vibráciám skupín C-H a -CH_2 . Deformačné vibrácie C-H skupiny nachádzajúce sa v blízkosti atómu -Cl absorbujú pri $\sim 1\,261\text{ cm}^{-1}$. Valenčná vibrácia väzby C-C hlavného reťazca PVC absorbuje pri $\sim 1\,020\text{ cm}^{-1}$. Absorbčný pás v oblasti $699 - 613\text{ cm}^{-1}$ zodpovedá väzbe C-Cl [5].

Na obr. 3 je uvedené IČ spektrum vzorky PVC-1. V IČ spektre vzorky PVC-1 a aj PVC-2 došlo k vymiznutiu pásov v oblasti deformačných vibrácií skupín C-H a CH_2 , bola pozorovaná vibrácia len pri vlnóčte $1\,425\text{ cm}^{-1}$. V oblasti valenčnej deformácie väzby C-Cl je pozorovaný malý pík pri 605 cm^{-1} . Hodnoty vlnóčov vibrácií v spektrách vzoriek PVC, PVC-1 a PVC-2 sú zosumarizované v tab. 2.



Obr. 3 IČ spektrum vzorky PVC-1 po experimente
Fig. 3 IR spectrum of PVC-1 sample after experiment

Tab. 2 Vybrané absorpčné pásy vzoriek PVC, PVC-1, PVC-2
Tab. 2 Selected absorption bands of samples – PVC, PVC-1, PVC-2

Typ vibrácie	PVC	PVC-1	PVC-2
	[cm ⁻¹]		
$\nu(\text{O-H})$	3433	3427	3427
$\nu(\text{C-H})$	2956 - 2854	2963 - 2852	2955 - 2852
$\delta(\text{C-H})$	1420 - 1437	1425	1429
$\delta(\text{C-H-Cl})$	1261	1261	1260
$\nu(\text{C-C})$	1020	-	-
(C-Cl)	699 - 613	605	605

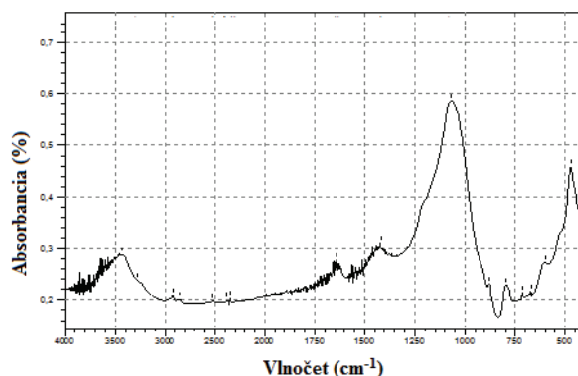
Pre IČ spektrum aktívneho uhlia sú charakteristické absorpčné pásy pri $3\,500 - 2\,900\text{ cm}^{-1}$, $1\,250 - 1\,000\text{ cm}^{-1}$

a $750 - 450\text{ cm}^{-1}$. Pás v oblasti $3\,433\text{ cm}^{-1}$ zodpovedá hydroxylovej skupine O-H z absorbovanej vlhkosti. Aromatická väzba C-C, predstavujúca preukaznú stopu prítomnosti aktivovaného uhlia, absorbuje pri vlnóčoch $1\,125 - 1\,150\text{ cm}^{-1}$. Pásky pri 480 a 485 cm^{-1} prislúchajú mimorovinným deformačným vibráciám aromatického kruhu [6].

V IČ spektre aktívneho uhlia ako absorbenta pre vzorku PVC-1 bol zaznamenaný posun valenčnej vibrácie aromatickej väzby C-C (preukazná stopa prítomnosti aktívneho uhlia) na hodnotu $1\,101\text{ cm}^{-1}$. Zaznamenaný bol aj posun pásu mimorovinnej deformačnej vibrácie aromatického kruhu k nižšej hodnote 456 cm^{-1} .

V IČ spektre klinoptilolitu je možné pozorovať prítomnosť typických skupín pre prírodný klinoptilolit. Absorbčné pásy v oblasti $3\,623 - 3\,432\text{ cm}^{-1}$ zodpovedajú asymetrickým a symetrickým valenčným vibráciám OH skupín. Pás v oblasti $1\,637\text{ cm}^{-1}$ zodpovedá deformačnej vibrácii vody. Adsorpčný pás pri $1\,042\text{ cm}^{-1}$ zodpovedá asymetrickým valenčným vibráciám Si-O skupiny. Symetrické valenčné vibrácie tetraédrov SiO_4 a AlO_4 sú reprezentované píkmi pri 795 a 712 cm^{-1} . Deformačné vibrácie tetraédrov SiO_4 a AlO_4 sú reprezentované absorpčnými pásmi pri 672 cm^{-1} , 523 cm^{-1} a 468 cm^{-1} [7].

Na obr. 4 je znázornené IČ spektrum absorbenta MW žiarenia klinoptilolitu po rozklade vzorky PVC-2. V spektre došlo k vymiznutiu pásu valenčnej vibrácie OH skupiny pri $3\,623\text{ cm}^{-1}$. V spektre tiež došlo k výraznému posunu absorpčného pásu valenčnej vibrácie Si-O skupiny na hodnotu $1\,066\text{ cm}^{-1}$. Aktívne uhlie aj klinoptilolit je dobrým absorpčným činidlom. Preto sa predpokladá, že došlo k adsorbovaniu plyných produktov z rozkladu PVC absorbentmi, čo výsledky IČ spektroskopie potvrdzujú.

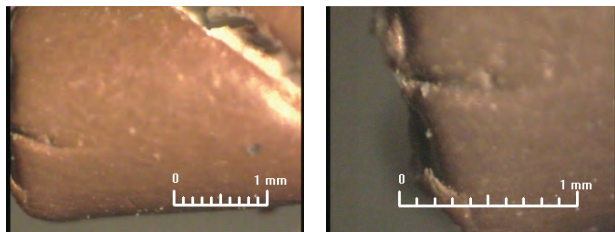


Obr. 4 IČ spektrum vzorky klinoptilolitu po experimente
Fig. 4 IR spectrum of clinoptilolite sample after experiment

Optická mikroskopia

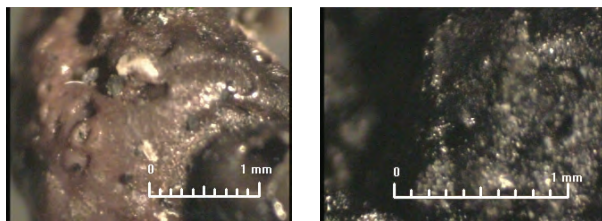
Metódou optickej mikroskopie bola skúmaná štruktúra PVC pri zväčšení $20 - 40\times$ pred a po rozklade pomocou mikrovlnného žiarenia. Na obr. 5 a 6 sú pozorované zmeny vzorky PVC-1. Došlo k výraznej zmene farby a štruktúry vzorky, pričom na povrchu vznikla čierna

spečenina. V štruktúre sú výrazné póry, ktoré sa vytvorili pravdepodobne pri uvoľňovaní HCl a iných plyných produktov z PVC.



Obr. 5 Vzorka PVC-1 pred úpravou, zv. 20× (vľavo) a 40× (vpravo)

Fig. 5 Sample of PVC-1 before treatment, zoomed: 20× (left) and 40× (right)



Obr. 6 Vzorka PVC-1 po úprave, zv. 20× (vľavo) a 40× (vpravo)

Fig. 6 Sample of PVC-1 after treatment, zoomed: 20× (left) and 40× (right)

Záver

Spracovanie PVC odpadu z elektrických káblov pomocou mikrovlnného žiarenia je perspektívnym a vhodným spôsobom spracovania tohto problematického odpadu. Ako absorbent mikrovlnného žiarenia je účinné aj aktívne uhlie, aj prírodný zeolit – klinoptilolit. Pri použití aktívneho uhlia bol zaznamenaný väčší percentuálny úbytok hmotnosti vzorky ako pri použití klinoptilolitu. Pri rozklade vzorky PVC-1 bola dosiahnutá väčšia zmena pH neutralizačného roztoku, postačoval kratší čas ohrevu pri nižšom výkone mikrovlnného žiarenia. Výsledky IČ spektroskopie sú dokladom, že pri rozklade PVC vplyvom mikrovlnného žiarenia došlo k zmenšeniu a vymiznutiu niektorých absorpčných pásov typických pre PVC, čo súvisí so zmenou štruktúry PVC. Obrazovou makroanalýzou bola zaznamenaná zmena farby a štruktúry, pravdepodobne vplyvom uvoľňovania

HCl a plyných produktov z PVC. V IČ spektrách absorbentov boli zaznamenané posuny vibrácií funkčných skupín spôsobené absorpciou plyných produktov z termického rozkladu PVC, pretože aktívne uhlie a aj klinoptilolit sú dobrými absorpčnými činidlami.

Ako absorbent mikrovlnného žiarenia pre rozklad PVC pomocou mikrovlnného žiarenia je účinnejšie aktívne uhlie, a to z dôvodu potreby nižšej doby ohrevu pri nižšom výkone.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla s podporou slovenskej grantovej agentúry KEGA (KEGA 006TnUAD-4/2014) a s podporou projektu „Transfer technológií a odborných poznatkov do praxe“ ITMS kód 26110230118.

Literatúra

- [1] LIPTÁKOVÁ, T., ALEX, P., GONDÁR, E., KHUNOVÁ, V. *Polymérne konštrukčné materiály*. Žilina: Edis, 2012, s.189. ISBN 9788055405056.
- [2] BRAUN, D. Recycling of PVC, *Progress in Polymer Science*, 2002, vol. 27, p. 2171–2195
- [3] MORIWAKI, S., MACHIDA, M., TATSUMOTO, H., OTSUBO, Y., AIKAWA, M., OGURA, Dehydrochlorination of poly (vinyl chloride) by microwave irradiation, *Applied Thermal Engineering*, 2006, vol. 26, p.745–750
- [4] MC NEIL, I.C., MEMETEA, L., COLE, W.J. A study of the products of pvc thermal degradation, *Polymer degradation and stability*, 1995, vol. 49, no. 1, p. 181–191
- [5] STROMBERG, R., STRAUS, S., ACHHAMMER B.G. Infrared spectra of thermally degraded poly (vinyl chloride), *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1958, vol 60, no. 2, p. 147–152
- [6] AL-QODAH, Z., SHAWABKAH, R. Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2009, vol. 26, no. 1, p. 127–136
- [7] UNALDI, T., MIZRAK, I., KADIR, S. Physicochemical characterization of natural K-clinoptilolite and heavy-metal forms from Gördes, *Journal of Molecular Structure*, 2013, vol. 1054, p. 349–358

Tata Steel – jednáme ďalej exkluzívne s Kleschem

Stahl Aktuell

21.07.2015

Tata Steel Europe poprel zprávy, že by již exkluzívne nevyjednával o prodeji svého evropského obchodu s dlouhou ocelí s americkým miliardářem Kleschem. Mluvíci koncernu zdůraznil, že „Due Dilligence“ ďalej probíhá. Transakce se skupinou Klesch měla být původně uzavřena už v dubnu.

Využitie zelených katalyzátorov pri spracovaní odpadu z PET fliaš pomocou mikrovlnného žiarenia

Utilisation of the Green Catalysts in the Processing of PET Bottles Waste by Microwave Irradiation

Ing. Andrea Feriancová, PhD., prof. RNDr. Mariana Pajtášová, PhD., Ing. Katarína Holcová, PhD.,
Bc. Eva Psotná

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku
491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Chemická recyklácia PET je efektívna metóda spracovania odpadov z PET materiálov vzhľadom k tomu, že produkty získané touto metódou môžu byť znova použité na výrobu základného polyméru. Energeticky úspornejší mikrovlnný ohrev vedie k urýchleniu reakcie a k zvýšeniu výťažku. Degradácia PET na krátke oligomérne reťazce alebo na hydroxylové produkty s nízkou molekulovou hmotnosťou prebieha ako solvolýza s použitím katalyzátorov. Heterogénne katalyzátory na báze hlinítokremičitanov, ako napr. montmorillonity, zeolity, kaolín apod., môžu pri rôznych chemických transformáciách nahradiť kvapalné chemické zlúčeniny. Hlinítokremičitany sa pre svoj environmentálny charakter používajú ako zelené katalyzátory na organické reakcie pre ich prirodzenú dostupnosť, nízke výrobné aj prevádzkové náklady, netoxickosť, dobrú regenerovateľnosť a pre zníženie množstva nebezpečného odpadu spojeného so syntézou nových zlúčenín. Práca sa zaoberá depolymerizáciou odpadu z PET pomocou Bentonitu P130, kaolínu a ich modifikovaných Cu^{2+} a Co^{2+} foriem vo funkcii zelených katalyzátorov, ktorá je asistovaná mikrovlnným žiarením.

Kľúčové slová: PET; mikrovlnné žiarenie; montmorillonit; kaolín; IČ spektroskopia

Chemical recycling of PET waste is an effective method for the processing of PET wastes due to the fact that the products obtained by this method can be used again for the production of the basic polymer. Energy-efficient microwave heating leads to acceleration of the reaction and increase of the yields. The degradation of PET to short oligomeric chains or hydroxy-products with low molecular weight takes place by means of solvolysis, using a catalyst. Heterogeneous catalysts, such as aluminosilicates – montmorillonites, zeolites, kaolin and other can replace some liquid chemical compounds in a variety of chemical transformations. Based on their natural availability, low cost, and facility of use, application of aluminosilicates in organic synthesis comprises an attractive topic for further investigation. The reaction proceeds efficiently in high yields at ambient pressure in a short time and without involvement of any toxic and expensive material. The paper deals with the depolymerization of PET waste using P130 Bentonite, modified kaolin and its Cu^{2+} and Co^{2+} form in the function of green catalyst while the microwave irradiation is used as assisting procedure. Using P130 bentonite and modified CuKA, PET has decomposed to colourless and odourless soluble oligomers. PET was depolymerized with using the modified Cu^{2+} and Co^{2+} forms of P130 bentonite to solid products on base of bis (2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET), ethylene glycol, and water-soluble oligomers. PET degradation by MW irradiation was carried out in a relatively short time (8 – 22 minutes) when the temperature reaches from 160 to 210 °C. The decomposition of PET was effective by means of microwave radiation with an amount of CuP130 in range from 1 to 1.5 g. The IR spectrum of the decomposition products showed -OH band at 3 431 – 3 404 cm^{-1} , C=O stretching at 1 716 – 1 720 cm^{-1} , alkyl C-H at ~ 2 966 – 2 874 cm^{-1} and C(O)-O stretching of ester groups in BHET. When the amount of catalyst was less than 1 g, the chemical decomposition of PET was not complete.

Keywords: PET; microwave irradiation; montmorillonite; kaolin; IR spectroscopy

Polyetyléntereftalát (PET) je termoplast zo skupiny polyesterov. Je používaný pre potravinárske aplikácie na výrobu nádob pre nápoje, vodu, jedlé oleje a aj na nepotravinárske aplikácie, napr. v automobilovom priemysle apod. Pre svoju pevnosť sa používa aj na výrobu syntetických vlákien. Je to jeden z najlepších materiálov na výrobu uvedených typov produktov. PET sa pripravuje polykondenzačnou reakciou (esterifi-

káciou) etylén-glykolu (etán-1, 2-diol) s kyselinou tereftalovou, prípadne izoftalovou. Molekuly polyméru polyetylén-tereftalátu sú zložené z reťazcov opakujúcich sa monomérnych jednotiek. Odpadový PET nepredstavuje vďaka svojej vysokej stabilite priame riziko pre životné prostredie. Priemysel sa v súčasnosti zaoberá otázkami, ako napríklad výrazne znížiť množstvo materiálu potrebného pre výrobu PET. Ďalšou

dôležitou vlastnosťou PET z environmentálneho hľadiska je jeho úplná recyklovateľnosť. V roku 1977 bola recyklovaná prvá PET fľaša na inú fľašu [1]. V súčasnosti je najrozšírenejšia fyzikálna recyklácia suchým a mokrým spôsobom. Ďalej je chemická recyklácia PET, ktorá zahŕňa hydrolýzu, metanolýzu, glykolýzu, aminolýzu a ostatné transesterifikácie. V chemických recyklačných procesoch je PET solvolyzovaný buď na primárne látky, ako etylénglykol, kyselina tereftalová, bis(2-hydroxyetyl)tereftalát (BHET), alebo dimetyltereftalát, prípadne len oligoméry [2]. Použitie mikrovlnného žiarenia pre aktiváciu rôznych chemických procesov je predmetom intenzívneho záujmu už viac ako 10 rokov. Energeticky úspornejší mikrovlnný ohrev môže v porovnaní s klasickým ohrevom viesť k urýchleniu reakcie a k zvýšeniu výťažku produktov.

Degradácia PET na krátke oligomérne reťazce alebo na hydroxylové produkty s nízkou molekulovou hmotnosťou môže byť dosiahnutá glykolýzou. Glykolýza prebieha pri ohreve PET v glykole (etylénglykol, dietylénglykol, propylénglykol, dipropylénglykol, 1,4-butandiol, atď.) pri normálnom alebo zvýšenom tlaku v prítomnosti katalyzátora [3]. Typické katalyzátory pre glykolýzu sú amíny, alkoholáty (alkoxydy) alebo kovové soli kyseliny octovej. V patentovej literatúre [4] sa uvádzajú aj heterogénne katalyzátory na báze hlinítokremičitanov, ako sú napr. montmorillonit K10 a KSF, zeolity apod., ktoré môžu pri rôznych chemických transformáciách nahradiť kvapalné katalyzátory. Hlinítokremičitany sa pre svoj environmentálny charakter používajú ako zelené katalyzátory na celý rad organických reakcií pre ich prirodzenú dostupnosť, nízke výrobné a prevádzkové náklady, netoxickosť, dobrú regenerovateľnosť a znovupoužitie. Vývoj zelených katalyzátorov predstavuje prielom v zelenej chémii v súvislosti so znížením množstva nebezpečného odpadu spojeného so syntézou nových zlúčenín.

Montmorillonit – ílový minerál zo skupiny smektitu je hlavnou zložkou bentonitu. Z hľadiska klasifikácie a štruktúry je montmorillonit dioktaedrický vrstevnatý silikát s expandujúcou štruktúrou, patriaci do skupiny smektitov. Základnou štruktúrnou jednotkou montmorillonitu je vrstva typu 2:1, ktorá je tvorená dvomi nepretržitými sieťami tetraédrov s centrálnymi atómami kremíka, medzi ktorými je uložená jedna oktaedrická sieť s centrálnymi atómami hliníka [5].

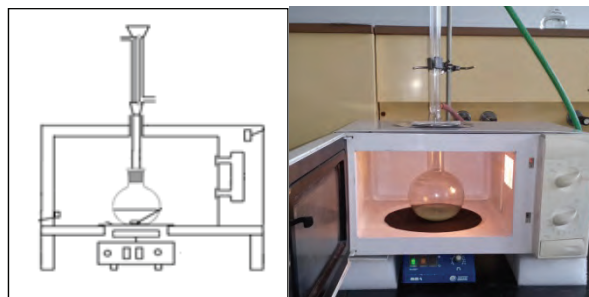
Kaolín je hornina reziduálneho pôvodu, ktorá vznikla kaolinizáciou – zvetrávaním hornín bohatých na živce, kremeň a sľudu, ktorého majoritným minerálom je kaolinit. Kaolinit je hydratovaný kremičitan hlinitý, ktorý patrí medzi dioktaedrické vrstevnaté silikáty. Základnou štruktúrnou jednotkou kaolinitu je vrstva typu 1:1, ktorá je tvorená jednou sieťou tetraédrov s centrálnymi atómami kremíka a jednou oktaedrickou sieťou s centrálnymi atómami hliníka. Jedna vrstva je tvorená jednou tetraedrickou a jednou oktaedrickou sieťou [6].

Prírodné hlinítokremičitany je možné rôznymi chemickými reakciami modifikovať pomocou organických zlúčenín, katiónov kovov apod., a tým upravovať ich požadované vlastnosti.

Experiment

Na experiment bol použitý polyetyléntereftalát z odpadových PET fliaš, ktoré boli nastrihané na časti cca 5×7 mm. Ako reakčné činidlo bol použitý dietylénglykol (DEG) (2-hydroxyethoxy)ethan-2-ol), v pomere PET/reagent: 2 g / 80 ml. Zelené katalyzátory: Bentonit P130 a modifikované formy bentonitu (Cu^{2+} P130, Co^{2+} P130), modifikovaná forma kaolínu (Cu^{2+} KA). Bentonit P130 je komerčný produkt spoločnosti Envigo a.s. (zrnitosť 0,045 mm) z lokality Jelšovský Potok. Bentonit P130 bol modifikovaný pomocou iónov Cu^{2+} a Co^{2+} . Kaolín pochádza z ložiska LB Minerals Kaznějov s jemnosťou mletia pod 0,045 mm. Kaolín bol modifikovaný pomocou iónov Cu^{2+} .

Na experiment bola upravená komerčná mikrovlnná (MW) rúra (obr. 1) s frekvenciou 2 450 Hz a s výkonom 100 – 700 W. V hornej časti mikrovlnnej rúry bol vytvorený otvor pre chladič so spätným refluxom. Experiment prebiehal pri výkone 400 – 700 W.



Obr. 1 Upravená komerčná mikrovlnná rúra

Fig. 1 Adjusted commercial microwave oven

Do banky so zábrusom boli vložené vložky z PET fľaše, reagent DEG a katalyzátor. V priebehu reakcie bola reakčná zmes kontinuálne miešaná magnetickým miešadlom a teplota reakčnej zmesi bola sledovaná pomocou infračerveného teplomera. Rozklad PET bol sledovaný vizuálne. Po ukončení reakcie bola k zmesi pridaná destilovaná voda, pH bolo upravené pomocou kyseliny chlorovodíkovej. Horná časť zmesi s kryštálmi produktu bola odsatá, premytá destilovanou vodou a produkty rozkladu boli prefiltrované. Na dne kadičky sa usadil použitý katalyzátor, ktorý bol prefiltrovaný, premytý destilovanou vodou a voľne usušený. Získané produkty rozkladu PET pomocou mikrovlnného žiarenia boli podrobené analýze pomocou infračervenej (IČ) spektroskopie.

Infračervené spektrá produktov rozkladu boli merané na FT-IR spektrometri IFS 8400S tabletovou technikou v KBr podľa PND 129-97-01 na pracovisku VUCHV a.s., Svit.

Výsledky a diskusia

Rozklad PET pomocou zelených katalyzátorov

Pripravilo sa 10 vzoriek PET s označením PET1 – PET10. V tab. 1 je uvedené označenie vzoriek, množstvá pridaných katalyzátorov, ktoré ovplyvňovali priebeh rozkladu PET. Množstvo reakčného média DEG bolo pri všetkých vzorkách 80 ml.

Tab. 1 Zloženie reakčných zmesí s rôznymi ílovými katalyzátormi
Tab. 1 Composition of the reaction mixtures with various clay catalysts

Označenie vzorky	Množstvo PET [g]	Katalyzátor	Množstvo katalyzátora [g]
PET1	2	CuKA	1,42
PET2	2	P130	1,50
PET3	2	CoP130	1,51
PET4	2	CuP130	1,53
PET5	2	CuP130	1,5
PET6	2	CuP130	1,24
PET7	2	CuP130	1,07
PET8	2	CuP130	1,05
PET9	2	CuP130	0,48
PET10	2	CuP130	0,26

K úspešnému rozkladu PET došlo pri použití všetkých typov ílových katalyzátorov. Reakčné zmesi sa najskôr ochladili vo vodnom kúpeli, pričom sa vytvorila zrazenina v podobe kryštálikov. V zmesi bolo upravené pH pomocou kyseliny chlór vodíkovej, čo podporilo tvorbu kryštálikov. Výsledky s uvedením potrebného času, výkonu a dosiahnutej teploty reakčnej zmesi sú uvedené v tab. 2.

Tab. 2 Reakčné podmienky rozkladných procesov vzoriek PET1 – PET10

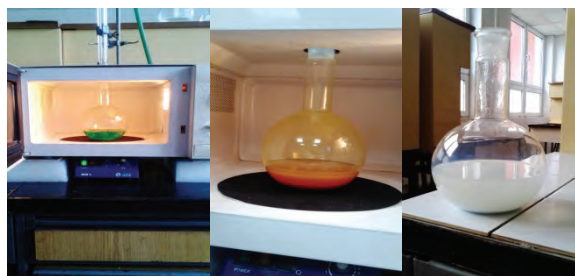
Tab. 2 Reaction conditions of decomposition process for PET1 – PET10 samples

Vzorka	Katal.	Čas [min]	Výkon MW [W]	Teplota [°C]	Pevný zvyšok [g]
PET1	CuKA	10	700	183	-
PET2	P130	15	450	189	-
PET3	CoP130	15	600	187	-
PET4	CuP130	10	450	189	-
PET5	CuP130	10	600	176	-
PET6	CuP130	10	600	190	-
PET7	CuP130	18	600	160	-
PET8	CuP130	15	450	190	-
PET9	CuP130	8	600	210	1,89
PET10	CuP130	22	700	160	1,63

Po odfiltrovaní produktu vznikla voskovitá tuhá látka pravdepodobne na báze bis(2-hydroxyetyl)tereftalátu (BHET) a rôznych oligomérov. BHET je pevná voskovitá látka s vysokou teplotou tavenia, s obsahom fyzikálnych nečistôt, ktorá sa v priemysle čistí tavnou filtráciou. BHET je východiskovou látkou pre výrobu PET [7].

Pri vzorke PET9, PET10 nedošlo k rozkladu celého materiálu, pričom zostal nezreagovaný zvyšok PET (1,89 a 1,63 g). Pri zníženom množstve katalyzátora bola produktom rozkladu PET zápachajúca olejovitá kvapalina tmavej farby. Pri vzorkách PET1 a PET2 nevznikol žiaden pevný produkt rozkladu, pretože materiál PET sa rozložil najmä na rozpustné bezfarebné oligoméry bez zápachu, ktoré boli pravdepodobne katalyzátormi na báze ílových minerálov absorbované.

Pri rozklade PET pomocou MW žiarenia bol potrebný pomerne krátky čas (8 – 22 min.) pri dosiahnutých teplotách 160 – 210 °C (obr. 2 a 3). Pri depolymerizácii PET pomocou mikrovlnného žiarenia bol najúspešnejší katalyzátor CuP130 v množstve 1,5 – 1,05 g, pričom došlo k úplnému chemickému rozkladu materiálu PET. Získané boli pevné produkty rozkladu pravdepodobne na báze BHET, etylénglykol a vo vode rozpustné oligoméry.



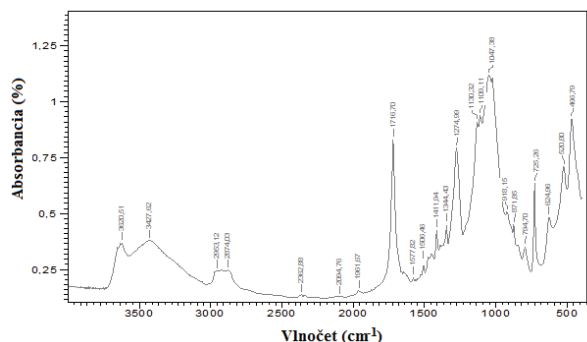
Obr. 2 Rozklad odpadového PET pomocou mikrovlnného žiarenia
Fig. 2 Decomposition of PET waste using microwave irradiation



Obr. 3 Priebeh spracovania produktov rozkladu PET
Fig. 3 Processing of the decomposition products of PET

Infračervená analýza produktov rozkladu

Na obr. 4 je zobrazené IČ spektrum vzorky rozkladného produktu PET3. Široký absorpčný pás v oblasti vlnočtov $\sim 3431 - 3425 \text{ cm}^{-1}$, typický pre valenčné vibrácie -OH skupín, zodpovedá obsahu -OH skupín z reagenta DEG, ktorý bol do reakčnej zmesi dávkaný v nadbytku a po reakcii nebol z produktu odstraňovaný.



Obr. 4 IČ spektrum produktu rozkladu vzorky PET3
Fig. 4 IR spectrum of decomposition product of samples PET3

Absorpčné pásy v ďalšom priebehu krivky v oblasti $\sim 2966 - 2874 \text{ cm}^{-1}$ zodpovedajú valenčným vibráciám alifatickej C-H väzby v CH , CH_2 a CH_3 skupine uhl'ovodíkového reťazca pochádzajúceho prevažne z etylénglykolových jednotiek depolymerizovaného PET, resp. z reagenta DEG [8]. V oblasti $\sim 1716 - 1722 \text{ cm}^{-1}$ sú pozorované pásy valenčnej vibrácie karbonylovej skupiny C=O, ktoré zodpovedajú prítomným esterovým skupinám v BHET [9]. V oblasti vlnocetov $\sim 1583 - 1504 \text{ cm}^{-1}$ sa nachádzajú pásy valenčných vibrácií väzby C=C aromatického skeletu, ktoré boli zaznamenané vo všetkých IČ spektrách produktov rozkladu PET. V oblasti $\sim 1284 - 1274 \text{ cm}^{-1}$ sú pozorované valenčné vibrácie esterovej skupiny C(O)-O z oligomérov PET. Pásy v oblasti $\sim 881 - 842 \text{ cm}^{-1}$ sú charakteristické pre vibrácie C-H aromatickej väzby benzénového jadra vzniknutej z depolymerizovaného PET [8, 10]. Vybrané absorpčné pásy produktov rozkladu PET vzoriek PET3, PET5, PET6, PET8 sú zosumarizované v tab. 2.

Tab. 3 Vybrané absorpčné pásy produktov rozkladu PET
Tab. 3 Selected absorption bands of decomposition products of PET

Typ vibrácie	PET 3	PET 5	PET 6	PET 8
	[cm ⁻¹]			
v(O-H)	3427	3427	3404	3431
v(C-H) _{alif}	2966, 2875	2953, 2874	2931, 2881	2924
v(C=O)	1716	1716	1720	1718
v(C=C) _{skelet}	1506	1577, 1506	1583	1506
v(C(O)-O)	1274	1274	1276	1274
v(C-H)	871	871	842	842

Záver

Progresívnym spôsobom recyklácie PET je recyklácia asistovaná mikrovlnným žiarením, ktoré nahrádza konvenčný ohrev reakčnej zmesi. Je uprednostnená

z dôvodu, že nepoškodzuje životné prostredie a nevzniká vedľajší odpad. Výsledky experimentu preukázali, že pre depolymerizáciu PET je možné použiť tzv. zelené katalyzátory na báze hlinítokremičitanov: bentonit P130, kaolín a ich modifikované formy. Pri použití prírodného bentonitu P130 a modifikovaného CuKA došlo k rozkladu PET na rozpustné bezfarebné oligoméry bez zápachu. Pri použití modifikovaných foriem bentonitu Cu²⁺P130 a Co²⁺P130 došlo k depolymerizácii PET, pričom vznikli pevné produkty na báze bis(2-hydroxyetyl)tereftalátu (BHET), prípadne etylénglykol a vo vode rozpustné oligoméry.

Pod'akovanie

Táto práca vznikla s podporou slovenskej grantovej agentúry KEGA (KEGA 006TnUAD-4/2014) a s podporou projektu „Transfer technológií a odborných poznatkov do praxe“ ITMS kód 26110230118.

Literatúra

- [1] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J. *Polyméry: výroba, štruktúra, vlastnosti a použitie*. Brno : Sobotáles, 2000, 544 s. ISBN 80-85920-72-7
- [2] FAKIROV, S. *Handbook of Thermoplastic Polymers*. Homopolymers, Copolymers, Blends, and Composites ed. Weinheim : Wiley, 2002. ISBN 3-527-30113-5
- [3] BARBOZA, E.S., LOPEZ, D.R., AMICO, S.C., FERREIRA, C.A. Determination of a recyclability index for the PET glycolysis, *Resources Conservation and Recycling*, 2009, no. 53, p. 122–128
- [4] HÁJEK, M., SOBEK, J., BRUSTMAN, J., VESELÝ, V., DRAHOŠ, J. *Method for the chemical depolymerization of waste polyethylene terephthalate*. Patent No. CN101688015, applied: 10.01.2012, patented: 19.09.2012
- [5] ŠUCHA, V. *Íly v geologických procesoch*. Bratislava : UK, 2001
- [6] UDDIN, F. Clays, nanoclays and montmorillonite minerals, *Metallurgical and Materials Transactions*, 2008, no. 39 A, p. 2084–2814
- [7] GENTA, M. Development of Chemical Recycling Process for Post-Consumer PET Bottles by Methanolysis in Supercritical Methanol, *Mitsubishi Heavy Industries Ltd. Technical Review*, 2003, vol. 40 Extra, no. 1
- [8] HOLLAND, B., HAY, J. *The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis- Fourier transform infrared spectroscopy*. Birmingham : Univ. of Metallurgy and materials, 2001
- [9] PINGALE, N., SHUKLA, S. Microwave – assisted aminolytic depolymerization of PET waste, *European polymer Journal*, 2008, no. 44, p. 4151–4156
- [10] SLABÁ, J. *Nízkoenergetická recyklace odpadního polyethylen-tereftalátu*. Diplomová práca. Praha : Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, 2011

Vplyv bielych plnív na vlastnosti EPDM zmesí pre automobilový priemysel

Effect of White Fillers on the Properties of EPDM Blends for the Automotive Industry

Ing. Vladimíra Krmelová, PhD.¹, Ing. Lenka Fusíková², Ing. Petr Křivák³, Peter Alexy⁴

¹ Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

² Dongil Rubber Belt Slovakia s. r. o., Robotnícka 2198, 017 01, Považská Bystrica, Slovenská republika

³ Hexpol Compounding s.r.o., Šumperská 1344, 783 91, Uničov, Česká republika

⁴ WERBA-CHEM GmbH, Lugeck 1, A-1010, Wien, Rakúsko

Článok sa zaoberá prípravou a hodnotením EPDM zmesí používaných v automobilovom priemysle. Za účelom zníženia vodivosti EPDM zmesi sa v receptúre vodivé sadze nahradili vybranými druhmi minerálnych plnív a novými vývojovými typmi bielych plnív od spoločnosti WERBA CHEM GmbH. U pripravených EPDM zmesí sa hodnotili mechanické a fyzikálne vlastnosti zmesi, ako pevnosť v ťahu, predĺženie pri pretrhnutí a tvrdosť. Taktiež sa hodnotili viskoelastické vlastnosti viskozimetrom Mooney a oscilačným reometrom. V EPDM zmesiach sa zisťovala aj objemová a povrchová rezistivita. Spracovateľské vlastnosti sa vyhodnocovali pomocou Garvey vytlačovania. Zo získaných výsledkov z jednotlivých meraní vyplýva, že je možné nahradiť štandardne používané sadze v EPDM zmesiach bielymi plnivami.

KLúčové slová: minerálne plnivá; EPDM zmesi; Mooney; Garvey vytlačovanie; spracovateľnosť

The article deals with the preparation and evaluation of EPDM blends used in the automotive industry. In this work, we focused on the demands of the automotive industry to reduce conductivity of EPDM blends. In most rubber blends the carbon black is mostly used as filler. In the prescribed used formula relating to procedure of preparation, N 550 carbon black containing 99 % carbon was used but it led to the increase of conductivity of the blends. In order to reduce the conductivity of the prepared blends, the formula was modified by reducing the carbon black content and adding the white filler content. The aim was to investigate some basic types of rubber mineral fillers (Sillitin Z 86, Talc, Mistron R 10C, Omyacarb 2 VA) and new developed types of white fillers (WERBALINK® KK 20 R, MPK-2, VPK 76, IL) from the WERBA-CHEM GmbH company while the mentioned fillers were stirred into rubber blends. The rubber blends were prepared in the company called Hexpol Compounding, Ltd. And it was according to the formula of WERBA-CHEM GmbH. As reference blend we used an EPDM blend with the filler called Silitin N 85. In rubber practice, this filler is most commonly used. The prepared EPDM blends were submitted to measurements of Mooney viscosity, vulcanizing characteristics (M_H , M_L , t_{10} , t_{90}) mechanical and physical properties (tensile strength, elongation at break, hardness) as well as surface and volume resistivity. Workability of modified blends was evaluated by Garvey extrusion. From the results it can be seen that in terms of the hardness of the blend with the filler called Silitin Z 86 (85 ± 0.21 ShA), the results were comparable with the reference blend (85 ± 0.33 ShA). Other blends were characterized by lower hardness values, except blend designated as no. 7 (86 ± 0.55 ShA) which had the highest hardness value. The tensile strength of the tested blends exhibited from 82 to 96 % of the strength of the reference sample. Elongation ranged from 81 to 108 % of the reference sample. In the terms of extruding and creeping of blends into the edges of the nozzle, blends of no. 2 WERBALINK® MPK -2, no. 3 WERBALINK® KK 20 R and no. 5 Omyacarb 2 VA exhibited the best results.

Keywords: mineral fillers; EPDM, Mooney; Garvey extrusion; workability

Výrobky z gumárenských zmesí majú nezastupiteľné miesto na dnešnom trhu a sme s nimi v každodennom kontakte. Vývoj technológií napreduje a nevyhol sa ani gumárenskému priemyslu. Počet druhov gumárenských prísad používaných pri výrobe gumárenských zmesí možno počítať v stovkách. Niektoré z nich možno zameniť, ale niektoré tieto suroviny sú nenahraditeľné vďaka svojim jedinečným vlastnostiam. Kaučukové

zmesi umožňujú vyrábať materiály s vlastnosťami, ktoré nie je možné docieľiť použitím iných surovín.

Na zmesi používané v automobilovom priemysle sú kladené veľké požiadavky a nároky. Preto či už výrobcovia surovín, alebo výrobcovia samotných gumárenských zmesí musia vyvíjať nové postupy a receptúry, aby vyhověli týmto požiadavkám.

Táto práca sa zameriava na požiadavku automobilového priemyslu, a to vodivosť EPDM zmesí v zmysle platnej normy Volkswagen PV 1015 [1]. Vo väčšine gumárenských zmesí sú základným plnivom sadze. V receptúre, podľa ktorej boli zmesi miešané, sa použili sadze typu N 550 s obsahom uhlíka 99 %, čo spôsobuje zvýšenú vodivosť zmesi. Aby sa znížila vodivosť zmesi, upravila sa pôvodná receptúra, v ktorej sa znížil obsah sadzí a nahradil sa ich podiel dsk bielymi plnivami. Zmesi s vyšším obsahom bielych plnív však majú horšie spracovateľské vlastnosti.

Cieľom bolo vyskúšať niektoré typy základných gumárenských plnív a nové vývojové typy bielych plnív od spoločnosti WERBA-CHEM GmbH a ich vplyv na tokové, mechanické a fyzikálne vlastnosti zmesí. Spracovateľnosť takto upravených zmesí sa vyhodnocovala Garvey vytlačovaním. Takto získané poznatky môžu byť prínosom pre výrobcov plnív, ale aj pre výrobcov gumárenských zmesí.

Experiment

Materiály a metódy

Z dôvodu ochrany výrobného tajomstva sa neuvádzajú presné názvy surovín a presná receptúra zmesi. Použili sa kaučuky EPDM 1, EPDM 2 a plnivá: sadze N550 (Degussa), Sillitin N 85 a Z 86 (Hoffman mineral), WERBALINK® KK 20 R, MPK-2, VPK76, IL (WERBA-CHEM GmbH), Talc a Mistrion R 10C (Luzanac), Omyacarb 2 VA (Vápenná, ČR). ZnO a CBS (Saficalcan, Germany), kyselina stearová (Behn Mayer), parafinický olej (Behn Mayer), síra (Solvay), MBT a ZBEC (Delta gran Europe), ZBDP (Rhein Chemie).

Príprava EPDM zmesi

Gumárenská zmes bola pripravená v spoločnosti Hexpol Compounding s. r. o. (Uničov, ČR) podľa receptúry WERBA-CHEM GmbH (Wien, Rakúsko). Zmes bola miešaná v jednom kroku na laboratórnom miešači s objemom komory 2,0 l pri teplote 90 – 95 °C. Množstvo dsk na návažku bolo prepočítané na objem komory. Ako prvé sa do komory miešača vložili EPDM kaučuky a po ich nahriatí boli postupne pridávané jednotlivé suroviny podľa receptúry, ktorá je uvedená v tab. 1.

Tab. 1 Zloženie gumárenskej zmesi

Tab. 1 Composition of common polymeric rubber blend

Zložky zmesi	Obsah zložky v dsk ^a
Kaučuk EPDM 1	60,00
Kaučuk EPDM 2	40,00
N550	60,00
Sillitin N 85	150,00
ZnO	5,00
Kyselina stearová	1,00
Parafinický olej	30,00
Síra	1,50
CBS	1,70
ZBEC	0,30
MBT	1,50
ZBDP	2,00
Spolu	353,00

a – množstvo prísad na 100 hmotnostných dielov kaučuku

Metódy hodnotenia EPDM zmesí

Statická skúška v ťahu v jednoosej napätosti sa uskutočnila podľa normy DIN 53 504 [2]. Tvrdosť bola vyhodnocovaná podľa normy ASTM D 240-05 [3]. Meranie Mooney viskozity prebiehalo podľa normy DIN 5323 [4]. Meranie vulkanizačných charakteristík použitím oscilačného reometra prebiehalo podľa normy DIN 53 529 [5]. Elektrická rezistivita bola vyhodnocovaná na základe požiadaviek normy Volkswagen PV 1015 [1]. Trvalá deformácia sa hodnotila podľa normy ASTM D 395-14 [6]. Skúška spracovateľnosti Garvey hubicou prebiehala a vyhodnocovala sa podľa normy ASTM D 2230-96 [7].

Výsledky a diskusia

Práca bola zameraná na prípravu EPDM zmesí s bielymi plnivami pre automobilový priemysel. Hlavným cieľom bolo na základe získaných výsledkov z experimentov nájsť spomedzi testovaných plnív v EPDM zmesiach optimálnu variantu, ktorá bude spĺňať požiadavky automobilového priemyslu či už z hľadiska spracovateľnosti, ale aj mechanických a fyzikálnych skúšok.

V tab. 2 sú uvedené výsledky vybraných mechanických a fyzikálnych skúšok. Ku číslu zmesi je priradený i typ bieleho plniva v EPDM zmesi.

Tab. 2 Mechanické a fyzikálne vlastnosti EPDM zmesí

Tab. 2 Mechanical and physical properties of EPDM blends

Zmes č.	Plnivo	Tvrdosť [ShA]	Pevnosť v ťahu [MPa]	Predĺženie pri pretrhnutí [%]
1	Sillitin N 85	85 ± 0,33	10,7 ± 0,02	312 ± 0,99
2	WERBALINK® MPK -2	82 ± 0,21	10,0 ± 0,85	290 ± 28,00
3	WERBALINK® KK 20 R	82 ± 0,16	10,2 ± 0,42	327 ± 24,81
4	Sillitin Z 86	85 ± 0,21	9,3 ± 1,10	275 ± 48,72
5	Omyacarb 2 VA	77 ± 0,18	9,3 ± 0,16	338 ± 10,60
6	Talc	76 ± 0,61	10,3 ± 0,25	256 ± 4,94
7	WERBALINK® VPK 76	86 ± 0,55	9,8 ± 0,34	259 ± 8,15
8	WERBALINK® IL	84 ± 0,14	8,8 ± 1,4	253 ± 45,28

Ako referenčný variant z hľadiska vyhodnocovania sa použila zmes č. 1 s plnivom Silitin N 85. Toto plnivo je v gumárenskej praxi najčastejšie používané. Z výsledkov je možné pozorovať, že z pohľadu tvrdosti zmes č. 4 s plnivom Silitin Z 86 (85 ± 0,21 ShA) je porovnateľná s referenčnou zmesou (85 ± 0,33 ShA). Ostatné zmesi sa vyznačovali nižšími hodnotami tvrdosti okrem zmesi č. 7, ktorá mala najvyššiu hodnotu tvrdosti. Pevnosť v ťahu testovaných zmesí bola 82 – 96 % pevnosti referenčnej vzorky. Predĺženie pri pretrhnutí sa pohybovalo v rozmedzí 81 – 108 % hodnoty referenčnej vzorky.

V tab. 3 sú uvedené hodnoty Mooney viskozity a vulkanizačné charakteristiky. Z pohľadu viskozity má k referenčnej zmesi (110 MU) najbližšie zmes č. 4 s plnivom Silitin Z 86 (104 MU). Ostatné zmesi sa vyznačovali nižšími hodnotami, a to v rozmedzí 88 – 95 MU, čo svedčí o rôznej tuhosti zmesí. Pre získanie uceleného pohľadu na tokové vlastnosti zmesí boli vyhodnocované aj vulkanizačné charakteristiky. Z výsledkov vulkanizačných charakteristík zmesí č. 2 – 8 je minimálny krútiaci moment M_L výrazne nižší v porovnaní s referenčnou vzorkou č. 1, kde je hodnota výrazne vyššia, čo svedčí o vyššej tuhosti zmesi na začiatku vulkanizácie a vyššej viskozite vulkanizátu v porovnaní s ostatnými testovanými zmesami.

Tab. 3 Mooney viskozita a vulkanizačné charakteristiky EPDM zmesí

Tab. 3 Mooney viscosity and vulcanization characteristics of EPDM blends

Zmes č.	Viskozita 100 °C (ML1+4) [MU]	M_L [dN·m]	M_H [dN·m]	t_{10} [s]	t_{90} [s]
1	110,00	3,52	26,10	0,42	1,63
2	95,00	2,20	22,47	0,48	1,76
3	88,00	1,89	23,00	0,48	1,75
4	104,00	2,58	22,59	0,45	1,69
5	71,00	1,44	20,69	0,45	1,46
6	87,00	1,91	23,32	0,53	1,86
7	93,00	2,21	20,90	0,47	1,63
8	79,00	1,91	20,37	0,46	1,64

Výsledné hodnoty maximálneho krútiaceho momentu M_H testovaných zmesí sú rovnako výrazne nižšie v porovnaní s referenčnou zmesou. Nižšie hodnoty M_H svedčia o nižšej tuhosti zmesi a tým aj nižšej viskozite. Všetky zmesi majú približne rovnaký čas optimálnej doby vulkanizácie t_{90} .

V tab. 4 sú uvedené výsledky merania rezistivity podľa normy Volkswagen PV 1015 [1]. Táto norma špecifikuje požiadavky na elastoméry a plasty, ktoré sú v kontakte s karosériou vozidla. Norma určuje špecifický objemový odpor pre hliník 106 $\Omega \cdot \text{cm}$ a pre horčík 109 $\Omega \cdot \text{cm}$. Všetky testované zmesi spĺňajú požiadavku tejto normy len pre hliník. Pre horčík zmesi nespĺňajú požiadavku.

Tab. 4 Elektrická rezistivita EPDM zmesí

Tab. 4 Electrical resistivity of EPDM blends

Zmes č.	Povrchová rezistivita [Ω]	Objemová rezistivita [$\Omega \cdot \text{cm}$]
1	$1,85 \cdot 10^7$	$3,48 \cdot 10^7$
2	$2,27 \cdot 10^6$	$5,72 \cdot 10^6$
3	$6,20 \cdot 10^7$	$9,22 \cdot 10^6$
4	$2,59 \cdot 10^6$	$8,98 \cdot 10^6$
5	$2,79 \cdot 10^8$	$9,95 \cdot 10^6$
6	$1,50 \cdot 10^6$	$6,61 \cdot 10^5$
7	$5,73 \cdot 10^5$	$3,51 \cdot 10^5$
8	$6,86 \cdot 10^6$	$1,46 \cdot 10^6$

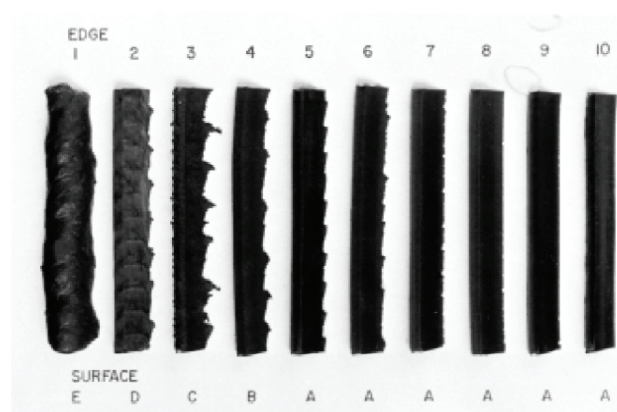
V tab. 5 sú uvedené výsledky vyhodnotenia trvalej deformácie jednotlivých zmesí v porovnaní s referenčnou zmesou. Najlepšie hodnoty dosiahli zmes č. 2 s plnivom WERBALINK® MPK -2 a zmes č. 3 s plnivom WERBALINK® KK 20 R.

Tab. 5 Trvalá deformácia zmesí EPDM zmesí

Tab. 5 Deformation of EPDM blends

Zmes č.	70 °C /25 %/ 22 h [%]	100 °C /25 %/22 h [%]
1	15,50	39,38
2	14,10	33,70
3	14,70	32,20
4	19,40	38,10
5	19,50	39,40
6	30,00	49,90
7	25,80	45,60
8	22,90	44,70

V ďalšej časti práce sa vizuálne hodnotil vytlačený profil z Garvey hubice (obr. 1) a každému profilu bola pridelená známka podľa etalonu v norme [7].



Obr. 1 Hodnotenie vzhľadu vytlačeného profilu [7]

Fig. 1 Evaluation of extruded profile shape [7]

Sledovalo sa množstvo vytlačeného profilu za minútu. Výsledky merania a hodnotenia po Garvey vytlačovaní sú uvedené v tab. 6.

Tab. 6 Hodnotenie Garvey vytlačovania EPDM zmesí

Tab. 6 Evaluation of Garvey extrusion of EPDM blends

Zmes č.	Garvey vytlačovanie	Množstvo [$\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$]
1	8	41
2	10	37
3	10	35
4	8	33
5	10	34
6	6	33
7	7	32
8	8	32

V porovnaní s referenčným variantom dosiahli lepšie hodnotenie zmesi s plnivami č. 2 WERBALINK® MPK -2, č. 3 WERBALINK® KK 20 R a č. 5 Omyacarb 2 VA. Referenčný variant č. 1 Sillitin N 85 nesplnil všetky požiadavky dotekania do hrán pri vytlačovaní. Najhoršie výsledky z hľadiska vytlačovania dosiahla zmes s plnivom č. 7 WERBALINK® VPK 76, ktorá vôbec nesplnila požiadavky dotekania do všetkých hrán pri vytlačovaní, a preto bola najhoršie hodnotená.

Z hľadiska množstva vytlačeného profilu za minútu dosiahol najlepšie hodnotenie referenčný variant Sillitin N 85, čo svedčí o dobrých tokových vlastnostiach. V porovnaní s referenčným variantom dosiahli dobré hodnoty plnivá č. 2 WERBALINK® MPK -2, č. 3 WERBALINK® KK 20 R.

Záver

Práca bola zameraná na prípravu a hodnotenie EPDM zmesí používaných v automobilovom priemysle. Na základe výsledkov z experimentov možno formulovať nasledujúce závery:

- Z pohľadu fyzikálnych a mechanických vlastností v porovnaní s referenčným variantom najlepšie výsledky dosiahli zmesi s plnivami č. 2 WERBALINK® MPK -2, č. 3 WERBALINK® KK 20 R. Najhoršie výsledky dosiahla zmes s plnivom Omyacarb 2 VA.
- Z pohľadu merania rezistivity zmesí v zmysle platnej normy všetky zmesi splnili požiadavku len pre hliník, ktorý je špecifikovaný objemovou rezistivitou 106 Ω -cm. Pre horčík zmesi požiadavku nesplnili. Aby sa táto požiadavka na zmes mohla splniť, odporúčame urobiť zásah do receptúry zmesi. Faktor, ktorý môže ovplyvniť výsledok merania rezistivity zmesi, je dispergácia plnív v zmesi.

- Z pohľadu použiteľnosti zmesi v praxi sú dôležité tokové vlastnosti zmesí. Tieto vlastnosti sa prejavujú pri spracovávaní zmesi. Z vytlačovania a dotekania zmesi do všetkých hrán hubice dosiahli najlepšie hodnotenie zmes č. 2 WERBALINK® MPK -2, č. 3 WERBALINK® KK 20 R a č. 5 Omyacarb 2 VA. Pri vážení množstva vytlačeného profilu za minútu tieto plnivá dosiahli rovnako veľmi dobré výsledky, čo svedčí o dobrých tokových vlastnostiach.

Spomedzi testovaných zmesí pri vytlačovaní nesplnila požiadavku zmes č. 7 WERBALINK® VPK 76, i keď fyzikálne a mechanické vlastnosti sú porovnateľné s ostatnými testovanými zmesami.

Literatúra

- [1] DIN 53 504 *Determination of tensile stress, strain properties of rubber*. May 1992
- [2] ASTM D 2240-05 *Standard test method for rubber property – Durometer Hardness*. July 2014
- [3] DIN 5323 *Determination of Mooney viscosity of rubber*. May 1991
- [4] DIN 53 529 *Measurement of vulcanization characteristics (curemetry), general working principles, part 1*. March 1983
- [5] PV 1015 *Kontaktkorrosion durch Elastomere und Kunststoffe in Verbindung mit Leichtmetallen*, Volkswagen AG. Dezember 2002
- [6] ASTM D 395 – 14 *Standard test Methods for Rubber Property – Compression set*. June 2012
- [7] ASTM D 2230 – 96 *Standard Test Method for Property – Extrudability of Unvulcanized Compounds*. June 2012

Podnikové rady požadují politickou pomoc

Betriebsräte fordern politische Hilfe

17.07.2015

Německý ocelářský průmysl bije na poplach: „Ocel z Číny proudí do Evropy a do Německa za dumpingové ceny ve velkém množství“, říká Hans Jürgen Kerkhoff, prezident hospodářského sdružení Ocel (WV Stahl). „Ocel za dumpingové ceny nemá nic společného s fairovou soutěží,“ kritizuje Kerkhoff. V Číně jsou momentálně přebytkové kapacity ve výši 300 milionů tun ročně. To je dvojnásobek toho, co je spotřebováváno v Evropě. Čína vyvezla v minulém roce více jak 90 milionů tun oceli, což zatěžuje i německý trh. Protože je na trhu příliš mnoho oceli, jsou nízké ceny. Také EU již reagovala zavedením předběžných cel na jednotlivé druhy oceli z Číny. Největším ocelářským regionem v Evropě je Duisburg. ThyssenKrupp, ArcelorMittal a Hüttenwerke KruppMannesmann (HKM) zde podle údajů WV Stahl v minulých letech investovaly zhruba 1 miliardu €. V SRN poskytuje ocelářský průmysl 87 000 pracovních míst. Podle jedné studie essenského institutu RWI závisí jen v Německu na ocelářském průmyslu přímo či nepřímo až 3,5 milionu pracovních míst. Velké starosti dělají ocelářskému průmyslu také plány na přísnější regulaci trhu s emisními povolenkami na skleníkový plyn CO₂. „Před dalším zpřísněním obchodu s povolenkami mohou jen varovat. Jinak se mohou někteří výrobci dostat do dramatické situace“, říká Kerkhoff.

Využitie spracovateľských prostriedkov v EPDM zmesiach

Utilization of Processing Resources in EPDM Blends

Ing. Vladimíra Krmelová, PhD.¹, Ing. Lenka Fusíková², Ing. Petr Křivák³, Peter Alexy⁴

¹ Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

² Dongil Rubber Belt Slovakia s. r. o., Robotnícka 2198, 017 01, Považská Bystrica, Slovenská republika

³ Hexpol Compounding s.r.o., Šumperská 1344, 783 91, Uničov, Česká republika

⁴ WERBA-CHEM GmbH, Lugeck 1, A-1010, Wien, Rakúsko

Článok sa zaoberá prípravou a hodnotením EPDM zmesí s obsahom bieleho plniva WERBALINK® VPK 76 pre automobilový priemysel. Za účelom zlepšenia spracovateľnosti zmesí s obsahom bielych plnív sa k EPDM zmesi pridali rôzne spracovateľské prostriedky. U pripravených EPDM zmesí sa následne hodnotili mechanické a fyzikálne vlastnosti, ako pevnosť v ťahu, predĺženie pri pretrhnutí a tvrdosť. Taktiež sa overil vplyv rôznych spracovateľských prostriedkov na vulkanizačné charakteristiky. Pomocou Garvey vytlačovania sa hodnotil vplyv spracovateľských prostriedkov kombináciou rôznych typov interných a externých lubrikantov na vytlačovanie EPDM zmesí. Pre vulkanizačné zmesi sa našla vhodná kombinácia interných a externých lubrikantov Aflux 42 + Aflux 16. Zo získaných výsledkov z jednotlivých meraní vyplýva, že spracovateľské prostriedky môžu zlepšiť spracovateľnosť EPDM zmesí s bielymi plnivami.

KLúčové slová: EPDM zmes; minerálne plnivo; spracovateľské prostriedky; spracovateľnosť; Garvey vytlačovanie

The article deals with the preparation and evaluation of EPDM blends with white filler WERBALINK® VPK 76 with processing resources used in the automotive industry. The tested EPDM consist of a lower proportion of the carbon black and oil, and higher proportion of white filler, which results in inferior processability of the EPDM blends. The processing resources as Aflux 16 and 42, Struktol WS 180, Werbalub PP and AP were used in EPDM blends. The rubber blends were prepared in the company Hexpol Compounding s.r.o. according to the formula of WERBA-CHEM GmbH. As reference blend we used an EPDM blend with the filler WERBALINK® VPK 76 without processing resource. The prepared EPDM blends were submitted to measurements of Mooney viscosity, vulcanizing characteristics (M_H , M_L , t_{10} , t_{90}) mechanical and physical properties (tensile strength, elongation at break, hardness). Processability of modified blends was evaluated by Garvey extrusion. The results of the mechanical and physical properties of the EPDM blends as well as the curing characteristics showed the visible change between EPDM blends with processing resources and reference EPDM blend. The values for the tensile strength moved between 10.0 to 11.4 MPa for EPDM blends, while being 11.80 for reference EPDM blend. The values for elongation at break moved between 256 to 294 % for EPDM blends with processing resources and for the reference EPDM blend is 281 %. From the results of curing characteristics of the mixtures no. 2 – 6 is the value of minimum torque M_L comparable to the reference variant no. 1. A higher value was recorded in the mixture no. 3 and 7, indicating a mixture of the higher stiffness that could affect the blend extrusion. The best variant at the Garvey extrusion are EPDM blend no. 4 with processing resources Aflux 42 + Aflux 16, EPDM blend no. 5 with Struktol WS 180 and EPDM blend no. 6 with Werbalub PP. From the results of the individual measurements, the processing resource can improve the processability of EPDM blends with white fillers.

Keywords: EPDM blend; mineral filler; processing resource; processability; Garvey extrusion

V súčasnosti sú sadze najpoužívanějšími plnivami pre gumárske výrobky. Avšak vzhľadom k tomu, že znečisťujú prírodu a sú závislé od ropných produktov pri ich syntéze, je nutné, aby výskumní pracovníci hľadali nové biele plnivá, ktoré by boli šetrnejšie k životnému prostrediu [1]. V analyzovanej EPDM zmesi boli sadze čiastočne nahradené bielym plnivom kaolinitom s prímiesou minerálov (WERBALINK® VPK 76).

V receptúrach, v ktorých prevláda obsah sadzí, nie je potrebné obzvlášť sledovať vlastnosti spracovateľských

prostriedkov, pretože sadze sú masťné a dobre sa vytlačujú. V zmesiach, v ktorých prevláda obsah bielych plnív, je sledovanie spracovateľských prostriedkov dôležité hlavne u tvrdších zmesí dosahujúcich hodnotu 70 ShA a viac. V testovanej EPDM zmesi je menší podiel sadzí a oleja a väčší podiel bieleho plniva, čo má za následok horšiu spracovateľnosť zmesi. Aby sa spracovateľnosť zmesi zlepšila, pridávali sa k EPDM zmesi rôzne spracovateľské prostriedky. Tie musia mať dobrú schopnosť zmáčať biele plnivo, čo uľahčí

spracovateľnosť zmesi. Použité spracovateľské prostriedky sa hodnotili aj z hľadiska ich funkčnosti v zmesi. Cieľom bolo vyskúšať niektoré typy spracovateľských prostriedkov v EPDM zmesi a ich vplyv na tokové, mechanické a fyzikálne vlastnosti zmesi. Spracovateľnosť takto upravených zmesí sa vyhodnocovala Garvey vytlačovaním. Získané poznatky môžu byť prínosom pre výrobcov plnív, ale aj pre výrobcov gumárenských zmesí.

Experiment

Materiály a metódy

Z dôvodu ochrany výrobného tajomstva sa neuvádzajú presné názvy surovín a presná receptúra zmesi. Použili sa kaučuky EPDM 1, EPDM 2 a plniva: sadze N550 (Degussa), WERBALINK® VPK 76, (WERBA-CHEM GmbH), spracovateľské prostriedky: Aflux 16 a 42 (RheinChemie), Struktol WS 180, Werbalub PP a AP (WERBA-CHEM GmbH). ZnO a CBS (Saficalcan, Germany), kyselina stearová (Behn Mayer), parafinický olej (Behn Mayer), síra (Solvay), MBT a ZBEC (Delta gran Europe), ZBDP (Rhein Chemie).

Príprava EPDM zmesi

Gumárenská zmes bola pripravená v spoločnosti Hexpol Compounding s. r. o. (Uničov, ČR) podľa receptúry WERBA-CHEM GmbH (Wien, Rakúsko). Zmes bola miešaná v jednom kroku na laboratórnom miešači s objemom komory 2,0 l pri teplote 90 – 95 °C. Množstvo dsk na návažku bolo prepočítané na objem komory. Ako prvé sa do komory miešača vložili EPDM kaučuky a po ich nahriatí boli postupne pridávané jednotlivé suroviny podľa receptúry, ktorá je uvedená v tab. 1.

Tab. 1 Zloženie gumárenskej zmesi

Tab. 1 Composition of common polymeric rubber blend

Zložky zmesi	Obsah zložky v dsk ^a
Kaučuk EPDM 1	60,00
Kaučuk EPDM 2	40,00
N550	60,00
WERBALINK® VPK 76	150,00
ZnO	5,00
Kyselina stearová	1,00
Parafinický olej	30,00
Síra	1,50
CBS	1,70
ZBEC	0,30
MBT	1,50
ZBDP	2,00
Spolu	353,00

a – množstvo prísad na 100 hmotnostných dielov kaučuku

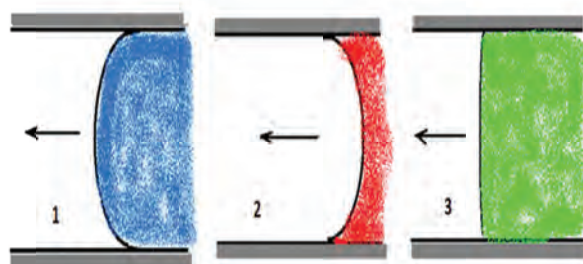
Metódy hodnotenia EPDM zmesi

Statická skúška v ťahu s jednoosou napätosťou sa uskutočnila podľa normy DIN 53 504 [2]. Tvrdosť bola vyhodnocovaná podľa normy ASTM D 240-05 [3]. Meranie Mooney viskozity prebiehalo podľa normy DIN 5323 [4]. Meranie vulkanizačných charakteristík použitím oscilačného reometra prebiehalo podľa normy DIN 53 529 [5]. Skúška spracovateľnosti Garvey hubicou prebiehala a vyhodnocovala sa podľa normy ASTM D 2230-96 [6].

Výsledky a diskusia

Testovaná EPDM zmes s menším podielom sadzi a oleja a väčším podielom bieleho plniva sa modifikovala pridaním rôznych spracovateľských prostriedkov, za účelom zlepšenia spracovateľnosti výslednej zmesi.

Z hľadiska funkčnosti pri vytlačovaní zmesi možno spracovateľské prostriedky rozdeliť do troch základných skupín (obr. 1): interný lubrikant, externý lubrikant a kombinácia interného a externého lubrikantu. Interný lubrikant pomôže zoradiť molekuly polyméru tak, aby bol dobrý vnútorný tok zmesi pri vytlačovaní. Externý lubrikant má opačný efekt pri vytlačovaní, kedy brzdí vnútorný tok zmesi pri vytlačovaní.



Obr. 1 1 - interný lubrikant, 2 - externý lubrikant, 3 - kombinácia interného s externým lubrikantom

Fig. 1 1 - internal lubricant, 2 - external lubricant, 3 - combination of internal with external lubricant

Preto sa v druhom kroku práca zamerala na vyhodnotenie spracovateľských prostriedkov kombináciou rôznych typov interných a externých lubrikantov vhodných pre vytlačovanie gumárenských zmesí.

Pre vyhodnotenie bola ako referenčný variant zvolená zmes s plnivom WERBALINK® VPK 76, ktorá dosiahla najhoršie výsledky z hľadiska vytlačovania v porovnaní s bielymi plnivami Sillitin N 85 a Z 86, WERBALINK® KK 20 R, MPK-2, IL a Talc, Mistron R 10C. Pri miešaní tejto zmesi nebol pridaný spracovateľský prostriedok aj z toho dôvodu, aby bolo možné objektívne vyhodnotiť vplyv spracovateľských prostriedkov.

Výsledky základných mechanických a fyzikálnych skúšok EPDM zmesi s vybranými druhmi spracovateľských prostriedkov sú uvedené v tab. 2.

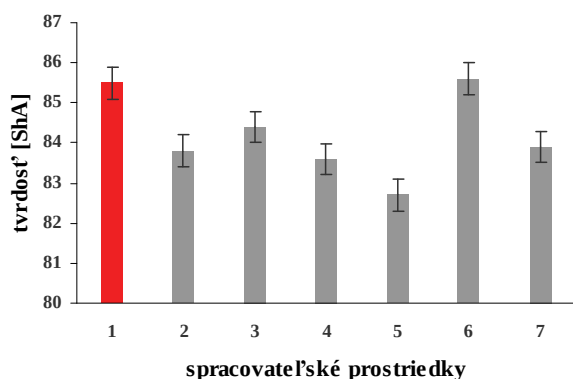
Tab. 2 Mechanické a fyzikálne vlastnosti EPDM zmesí so spracovateľskými prostriedkami

Tab. 2 Mechanical and physical properties of EPDM blends with processing resources

Zmes č.	Spracovateľský prostriedok	Tvrdosť [ShA]	Pevnosť v ťahu [MPa]	Predĺženie pri pretrhnutí [%]
1	— ^a	86 ± 0,30	11,8 ± 0,48	281 ± 20,60
2	Aflux 42	84 ± 0,23	10,7 ± 0,72	294 ± 28,40
3	Aflux 16	84 ± 0,18	11,4 ± 0,31	294 ± 11,80
4	Aflux 42 + Aflux 16	84 ± 0,18	10,5 ± 1,00	282 ± 38,00
5	Struktol WS 180	83 ± 0,28	10,7 ± 0,33	288 ± 15,80
6	Werbalub PP	86 ± 0,34	10,0 ± 0,46	268 ± 8,31
7	Werbalub AP	84 ± 0,14	10,0 ± 0,28	256 ± 10,52

a – bez pridania spracovateľského prostriedku

Z výsledkov merania tvrdosti zmesí (obr. 2) možno zhodnotiť, že v porovnaní s referenčným variantom č. 1 WERBALINK® VPK 76 (86 ShA) dosiahol porovnateľný výsledok tvrdosti spracovateľský prostriedok Werbalub PP (zmes č. 6).



Obr. 2 Tvrdosť zmesí so spracovateľskými prostriedkami

Fig. 2 Hardness of blends with processing resources

Spracovateľské prostriedky v ostatných testovaných zmesiach znížili tvrdosť EPDM zmesí.

Rovnako pri výsledkoch pevnosti v ťahu a predĺžení dosiahnutého v okamihu pri pretrhnutí testovaných zmesí možno pozorovať zmeny pri jednotlivých vulkanizátoch.

V tab. 3 sú uvedené hodnoty Mooney viskozity a vulkanizačné charakteristiky.

Možno vidieť, že v porovnaní s referenčným variantom, ktorý neobsahuje spracovateľské prostriedky, sa viskozita zmesí pohybuje v nižších hodnotách, čo svedčí o tom, že prídavok spracovateľských prostriedkov ovplyvnil tokové vlastnosti zmesí. Z výsledkov vulkanizačných charakteristík zmesí č. 2 – 6 je minimálny krútiaci moment M_L porovnateľný

s referenčným variantom č. 1. Vyššia hodnota sa zaznamenala pri zmesi č. 3 a 7, čo svedčí o vyššej tuhosti zmesí, čo môže ovplyvniť vytlačovanie zmesí.

Tab. 3 Mooney viskozita a vulkanizačné charakteristiky EPDM zmesí

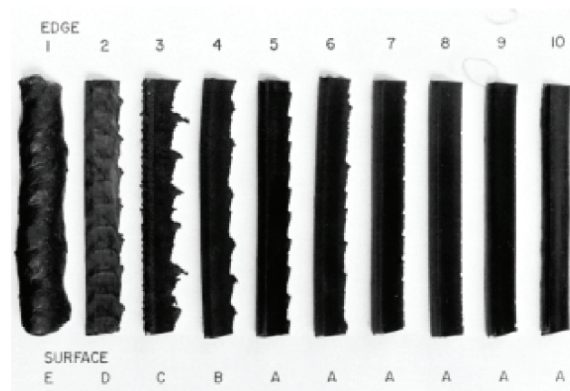
Tab. 3 Mooney viscosity and vulcanization characteristics of EPDM blends

1	Viskozita 100 °C (ML1+4) [MU]	M_L [dN·m]	M_H [dN·m]	t_{10} [s]	t_{90} [s]
1	99,00	2,30	22,00	0,44	1,63
2	88,00	2,26	20,74	0,48	1,61
3	93,00	2,51	21,30	0,48	1,66
4	88,00	2,25	20,48	0,49	1,66
5	90,00	1,70	21,27	0,45	1,48
6	90,00	2,36	22,40	0,52	1,79
7	95,00	2,45	20,72	0,50	1,64

Výsledné hodnoty maximálneho krútiaceho momentu M_H EPDM zmesí so spracovateľskými prostriedkami sú v porovnaní s referenčným variantom nižšie, čo svedčí o nižšej tuhosti zmesí a nižšej viskozite. Mierne vyššia hodnota sa zaznamenala vo zmesi č. 6, avšak táto zvýšená hodnota nemusí mať nepriaznivý vplyv pri vytlačovaní zmesí.

Výsledky optimálnej doby vulkanizácie t_{90} sú porovnateľné s výsledkami referenčnej varianty zmesí. Malé odchýlky vo výsledkoch sú podobné ako u M_H , pretože obe hodnoty závisia od stupňa sieťovania.

Pri spracovateľských prostriedkoch bolo taktiež hodnotené Garvey vytlačovanie. Vytlačený profil z hubice bol vizuálne hodnotený a každému profilu bola pridelená známka podľa etalonu v norme [6].



Obr. 3 Hodnotenie vzhľadu vytlačeného profilu [6]

Fig. 3 Evaluation of extruded profile shape [6]

Po vytlačení profilu boli hodnotené všetky hrany vytlačeného profilu. Taktiež bolo sledované množstvo vytlačeného profilu za minútu. Výsledky merania a hodnotenie po Garvey vytlačovaní sú v tab. 4.

Tab. 4 Hodnotenie Garvey vytlačovania EPDM zmesí
Tab. 4 Evaluation of Garvey extrusion of EPDM blends

Zmes č.	Garvey vytlačovanie	Množstvo [g·min ⁻¹]
1	4	33,5
2	5	31,8
3	5	30,8
4	6	31,0
5	6	30,1
6	7	33,9
7	5	28,0

V porovnaní s referenčným variantom č. 1 je možné vidieť, že pridané spracovateľské prostriedky v EPDM zmesi mali vplyv na vytlačovanie zmesi. Zmesi č. 2, 3 a 7 nesplnili všetky podmienky dotekania do hrán hubice pri vytlačovaní. Najlepšie výsledky pri vytlačovaní dosiahli zmesi č. 4, 5 a 6.

Z množstva vytlačeného profilu za minútu dosiahla najlepšie výsledky zmes č. 6 s pridaním spracovateľského prostriedku Werbalub PP, čo svedčí o dobrých tokových vlastnostiach.

Záver

Práca bola zameraná na prípravu a hodnotenie EPDM zmesí v kombinácii so spracovateľskými prostriedkami. Pre hodnotenie sa použila ako referenčný variant zmes s plnivom, ktoré dosiahlo najhorší výsledok z hľadiska vytlačovania (WERBALINK® VPK 76), aby bolo možné vyhodnotiť vplyv spracovateľských prostriedkov v zmesi.

Pri riešení práce sa našla vhodná kombinácia interných a externých lubrikantov. Z výsledkov mechanických a fyzikálnych vlastností zmesí, ale aj vulkanizačných charakteristík sú viditeľné zmeny vlastností medzi

referenčným variantom, keď nebol pridaný spracovateľský prostriedok, a zmesami s pridaním spracovateľských prostriedkov. I keď tieto rozdiely nie sú v niektorých prípadoch veľké, ako najlepší variant pri vytlačovaní na Garvey hubici sa prejavili zmesi so spracovateľskými prostriedkami č. 4 Aflux 42 + Aflux 16, č. 5 Struktol WS 180 a č. 6 Werbalub PP.

Kombinácia interného a externého lubrikantu dodala zmesi lepší vnútorný tok, ktorý napomohol lepšiemu sklzu zmesi pri vytlačovaní.

Získané výsledky poskytli pohľad na použitie bielych plnív v gumárenských zmesiach. Z nameraných hodnôt vulkanizačných charakteristík, mechanických a fyzikálnych vlastností vyplýva, že je možné nahradiť štandardne používané sadze v zmesiach bielymi plnivami a použitím spracovateľských prostriedkov zachovať spracovateľnosť zmesi.

Literatúra

- [1] LASKOWSKA, A. LIPIRISKA, M., ZABORSKI, M Effect of the Type of Layered Mineral on the Mechanical and Thermal Properties of Carboxylated Butadiene-Acrylonitrile Rubber. *Modern Polymeric Materials for Environmental Applications*, 2010, vol. 4, p. 181–187
- [2] ASTM D 2240-05 *Standard test method for rubber property – Durometer Hardness*. July 2014
- [3] DIN 5323 *Determination of Mooney viscosity of rubber*. May 1991
- [4] DIN 53 529 *Measurement of vulcanization characteristics (curemetry), general working principles, part 1*. March 1983
- [5] PV 1015 *Kontaktkorrosion durch Elastomere und Kunststoffe in Verbindung mit Leichtmetallen*, Volkswagen AG. Dezember 2002
- [6] ASTM D 2230 – 96 *Standard Test Method for Property – Extrudability of Unvulcanized Compounds*. June 2012

Lehké za stejnou cenu ? Ne s ocelovým hybridním materiálem !

Stahl-Hybrid-Werkstoff

17.07.2015

Oceli pro lehké konstrukce nebo hliník? Výrobci automobilů se musí při konstruování nových modelů většinou rozhodovat mezi těmito dvěma materiály. Sendvičový materiál Litecor zde teď nabízí alternativu: ocelový hybridní materiál je lehčí než ocel a až o 30 % výhodnější než hliník. Ve verzi pro rallye u VW Polo je Litecor už na cestě po silnici. Do roku 2020 musí výrobci aut snížit průměrné emise kyslíčnicku uhličitého u svých evropských flotil na 95 g/km, nyní je to ještě 130 g/km. Aby byly tyto cíle dosaženy, musí se především snížit hmotnost vozidel. O půl litru menší spotřeba může emise CO₂ snížit o 12 g. S odstupem největším popoháněčem snížení spotřeby vozidel je hnací ústrojí, hned potom je v pořadí snížení hmotnosti. S materiálem Litecor nabízí ThyssenKrupp Steel Europe autovýrobci další opci. Sendvičový materiál sestává zvnějšku ze dvou tenkých ocelových plechů a má jádrovou vrstvu z lehkého plastu. Spojuje přitom výhody obou materiálů – vysokou pevnost oceli a lehkou váhu plastu. U plošných konstrukčních dílů vyplňuje hybridní materiál mezeru mezi ocelí pro lehké konstrukce a hliníkem.

Fyzikálne a mechanické vlastnosti kaučukových zmesí s nano-ZnO

Physical and Mechanical Properties of Rubber Blends with Nano-ZnO

Ing. Marián Božek¹, Ing. Jiří Švrček, PhD.², doc. Ing. Petra Skalková, PhD.¹

¹ Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

² BOCHEMIE, a. s., Lidická 326, 735 95 Bohumín, Česká republika

Štúdiá sa zaoberá vplyvom nanoforiem ZnO na fyzikálne a mechanické vlastnosti kaučukových zmesí v porovnaní so štandardne používaným ZnO. Príspevok je priamym pokračovaním výskumu s názvom „Vplyv nanoformy ZnO na vulkanizačnú aktivitu elastomérnych zmesí“, kde všetky pridané vzorky nanoforiem ZnO vykazovali vulkanizačnú aktivitu porovnateľnú so štandardne používaným ZnO. Vo všeobecnosti platí, že aktivitu ZnO vo veľkej časti ovplyvňuje veľkosť špecifického povrchu častíc. Na základe výskumu vplyvu vzoriek nanoforiem ZnO z hľadiska vulkanizačných parametrov a sieťovej hustoty možno reálne zmesi podrobiť komplexnému hodnoteniu ich základných fyzikálnych a mechanických vlastností. Pre lepšiu interpretáciu sú tieto parametre stanovené aj po termooxidačnom starnutí. V praxi je overený predpoklad, že zvýšenie špecifického povrchu ZnO vedie k zvýšeniu počtu vzniknutých priečnych väzieb medzi makromolekulami kaučukovej zmesi.

Kľúčové slová: oxid zinočnatý; špecifický povrch, fyzikálne a mechanické vlastnosti; kaučuková zmes

The paper presents the investigation relating to the nano-zinc oxides used in the rubber blends. In recent years, due to the environmental and economic issues in relation to the amount of zinc in rubber products, there is the tendency to minimize a content of zinc. Consequently, it is necessary to look for ways to reduce the content of ZnO in rubber blends. If we want to reduce the required amount of ZnO, we must increase the activity of zinc. Therefore, the availability of Zn^{2+} ions should be maximized on the surface of the crystals. The reasons may be connected with better dispersion of nano-ZnO and nano-ZnO can thus get into the better contact with the multiple bonds of NR and the sulphur surface in rubber matrix and by this way it is possible to increase the efficiency of rubber vulcanization and physical as well as mechanical properties of rubber blends. Some recommended options include the application of "active zinc oxide" or the use of so-called "nano-zinc oxide" while it is used in the system of chemical reaction between the accelerator, stearic acid and ZnO in relation to the addition to the rubber mixture. Research process was based on the preparing of real deposition rubber blends with application of nanoforms of ZnO in amounts down to 25 % compared to the standard ZnO. Real rubber blends were based on natural rubber. The rubber blends were prepared by help of two procedure stages. The first stage consisted of natural rubber, fillers, and other additives, the second stage consisted of the sulphur vulcanization system. Subsequently, the prepared rubber blends have undergone determination of physical and mechanical properties and hardness before and after ageing process. The thermo-oxidative ageing process was carried out for 96 hours at 100 °C. We compared 4 different nanoforms of zinc oxide. Nanoforms of ZnO exhibited excellent results before and after aging at 100% and 50% of the dose applied in the rubber blend in comparison with the standard sample of ZnO. The values of hardness were comparable with the standard blend in all of measured blends. This means that the use of nanoforms of ZnO has great potential application in the rubber industry and these types of ZnO may be used in a large scale in most cases.

Keywords: zinc oxide; specific surface; physical and mechanical properties; rubber blend

Aj keď je zinok jedným z menej škodlivých ťažkých kovov, podľa smernice EÚ 2004/73/ES zníženie zinku v životnom prostredí sa stalo dôležitou úlohou, pretože má toxický účinok na vodné organizmy. ZnO je klasifikovaný ako Nnebezpečný pre životné prostredie a v príslušných normách sa označuje charakteristikou špecifické rizikovosti R50/53: „Vysokotoxický pre vodné organizmy“. Oxid zinočnatý obsahuje v malom množstve aj čiastočky olova, ktoré majú z environmentálneho hľadiska výrazný vplyv najmä na vodný biotop [1].

Autori porovnávali vplyv nano-ZnO so štandardným typom ZnO v gumárenskej zmesi obsahujúcej len 20 hm. % nanoformy ZnO na vulkanizačné a fyzikálno-mechanické vlastnosti. Vulkanizačné charakteristiky a mechanické vlastnosti sú na rovnakej úrovni ako v zmesi so štandardným ZnO. Autori to vysvetľujú tým, že zvýšenie špecifického povrchu nanoformy ZnO vedie k zvýšeniu stupňa vytvárania priečnych väzieb medzi makromolekulami kaučukovej zmesi. Vplyv nanoformy ZnO na vulkanizačné a mechanické vlastnosti vulkanizátov bol vyšší v zmesiach plnených oxidom

kremitým ako v neplnenej zmesi (bez plnív). Je to z dôvodu použitia dispergačného činidla pri modifikovaní siliky, ktoré tiež zlepšuje dispergáciu nanoforiem ZnO v kaučuku [2].

V ďalšej práci bola nanoforma ZnO pripravená zrážacou metódou a SSD pyrolytickou metódou. TEM a XRD metódy potvrdili, že oxid zinočnatý pripravený v laboratóriu má veľkosť častíc v nanometroch a tiež vysoký špecifický povrch. Pripravený ZnO bol použitý ako aktivátor v zmesiach na báze NR. Vulkanizačné parametre a mechanické vlastnosti vulkanizátov boli porovnané so zmesami obsahujúcimi štandardný typ oxidu zinočnatého. Z výsledkov vyplýva, že nízka dávka nanoformy ZnO bola dostatočná, aby sa výsledné ťahové a mechanické vlastnosti vyrovnali vlastnostiam zmesí, ktoré obsahovali štandardné množstvo ZnO v kaučukovej zmesi [3].

Experiment

Reálne kaučukové zmesi sa pripravovali na laboratórnom hnetacom stroji PLASTOGRAF BRABENDER dvojstupňovým miešaním. Prvý stupeň pozostával z miešania kaučuku, plnív a ostatných prísad (okrem vulkanizačného systému). Pracovalo sa pri teplote 130 °C a rýchlosti otáčania miešacích lopatiek hnetacieho zariadenia 50 min⁻¹. Najskôr sa rozpracoval kaučuk po dobu 1,5 min, potom sa postupne pridali sadze a ostatné zložky a miešalo sa ešte 5 min. Prvý stupeň kaučukovej zmesi sa nechal 24 h odstáť. Potom sa zamiešal vulkanizačný systém – opäť na hnetacom stroji PLASTOGRAF BRABENDER, pri teplote 110 °C a rýchlosti otáčania lopatiek 50 min⁻¹. Najskôr sa rozpracoval kaučuk po dobu 1 min, potom sa 5 min zapracoval vulkanizačný systém [4].

Pojem ťahové vlastnosti zahŕňa viacero parametrov stanovených zo závislosti deformácie od napätia. Štandardné skúšobné telesá tvaru obojstranných lopatiek sa ťahovali v trhácom stroji INSTRON 4466 konštantnou rýchlosťou 100 mm·min⁻¹ v upínacích čelustiach, pričom sa odčítali hodnoty sily a predĺženia, potrebné na hodnotenie požadovaných charakteristík ťahovaných skúšobných telies v priebehu ich ťahovania a v okamihu pretrhnutia. Vyhodnocovali sa nasledujúce veličiny:

- pevnosť v ťahu (MPa) – maximálne napätie v ťahu, zaznamenané pri ťahovaní skúšobného telesa do okamihu pretrhnutia;
- ťažnosť (%) – ťahová deformácia pracovnej dĺžky skúšobného telesa pri dosiahnutí danej hodnoty ťahového napätia;
- Youngov modul pružnosti 300 (MPa) – modul pružnosti v ťahu [5, 6].

Ďalej sa stanovila tvrdosť pripravených zmesí. Metóda je založená na meraní odporu gummy proti vtlačeniu sférického indentora. Je to meranie rozdielu medzi hĺbkou vtlačenia indentora do skúšobného telesa

vplyvom preťaženia a celkového zaťaženia. Zistený rozdiel sa prevádza na medzinárodné jednotky tvrdosti (IRHD) [7].

Všetky pripravené kaučukové zmesi sa podrobili termooxidačnému starnutiu pri teplote 100 °C po dobu 96 h [8].

Výsledky a diskusia

Na výskum aktivity nano-ZnO boli poskytnuté celkom 4 vzorky nanoforiem ZnO. Vzorky sa do zmesi miešali v 100, 50 a 25% dávkovaní voči štandardnej zmesi. Vzorky dodala spoločnosť Bochemie, a. s., Bohumín. Ich charakterizácia je uvedená v tab. 1.

Tab. 1 Charakterizácia dodaných vzoriek nano ZnO

Tab. 1 Characteristics of the samples of ZnO nanoforms

Vzorka	BET [m ² ·g ⁻¹]	Amorfna fáza [%]	Veľkosť častíc [nm]	Obsah ZnO [%]
1	44	11	15 ± 3	98,91
2	35	2	22 ± 5	99,96
3	40	2	13 ± 2	99,91
4	70	10	9 ± 1	99,47

V tab. 2 sú uvedené hodnoty fyzikálnych a mechanických vlastností vulkanizátov pred starnutím.

Tab. 2 Fyzikálne a mechanické vlastnosti vulkanizátov pred termooxidačným starnutím

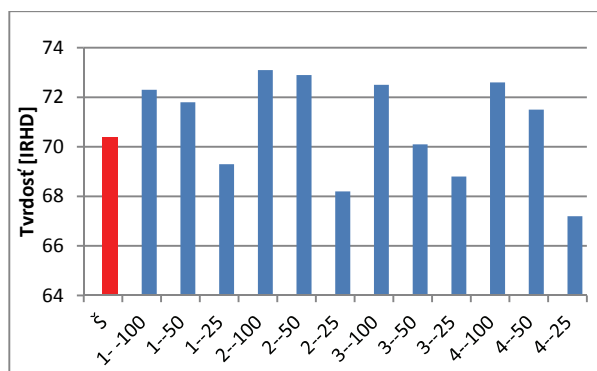
Tab. 2 Physical and mechanical properties of the vulcanizates before thermo-oxidative ageing

Vzorka, dávkovanie	Pevnosť v ťahu [MPa]	Ťažnosť [%]	Modul 300 [MPa]
Štandard	29,66 ± 0,75	469 ± 8,27	18,3 ± 0,69
1 – 100 %	25,87 ± 0,68	582 ± 6,35	13,55 ± 0,77
1 – 50 %	26,37 ± 0,63	604 ± 7,01	13,28 ± 0,71
1 – 25 %	22,61 ± 0,72	713 ± 5,98	8,94 ± 0,92
2 – 100 %	24,94 ± 0,37	566 ± 7,38	13,61 ± 0,55
2 – 50 %	23,73 ± 0,69	565 ± 5,22	12,94 ± 0,83
2 – 25 %	23,38 ± 0,55	683 ± 7,21	11,03 ± 0,72
3 – 100 %	27,45 ± 0,41	596 ± 7,69	14,28 ± 0,36
3 – 50 %	24,82 ± 0,81	601 ± 8,64	12,67 ± 0,85
3 – 25 %	21,41 ± 1,02	659 ± 8,25	9,27 ± 0,83
4 – 100 %	24,78 ± 0,91	595 ± 7,95	12,83 ± 0,66
4 – 50 %	23,03 ± 0,65	614 ± 4,32	11,41 ± 0,81
4 – 25 %	22,28 ± 0,74	641 ± 5,13	10,05 ± 0,79

Hodnoty pevností v ťahu boli v porovnaní so štandardnou zmesou vyhovujúce takmer pri všetkých zmesiach okrem zmesí s 25% dávkovaním nano-ZnO. Najlepšie výsledky dosahovali zmesi 3-100 a 1-50. Znamená to, že pred termooxidačným starnutím sa z hľadiska pevností v ťahu stanoví optimálne

dávkovanie nanoforiem ZnO v zmesi v rozmedzí 100 až 50 %. Ťažnosť všetkých pripravených zmesí výrazne vzrástla, najviac sa tento efekt prejavil pri zmesiach s 25% dávkaním nano-ZnO v zmesi. Výsledky čiastočne korešpondujú s teoretickými poznatkami, kde pevnosť v ťahu a ťažnosť sú v nepriamej úmERE. To znamená, že pri nižšej pevnosti v ťahu ťažnosť vzrástla. Youngov modul pružnosti 300 priamoúmerne klesol spolu s pevnosťou v ťahu. Ani jedna pripravená zmes s použitím nano-ZnO sa nepriblížila hodnote Youngovho modulu štandardnej zmesi. Najviac sa tejto hodnote priblížili zmesi 1-100 a 3-100.

Na obr. 1 sú znázornené hodnoty tvrdosti všetkých pripravených zmesí pred termooxidatčným starnutím.



Obr. 1 Tvrdosť pripravených zmesí pred termooxidatčným starnutím
Fig. 1 Hardness of the prepared rubber blends before thermo-oxidative ageing

Hodnoty tvrdosti sú porovnateľné so štandardne pripravenou zmesou a pohybujú sa v rozmedzí 67 až 73 IRHD. Zmesi so 100 a 50% dávkaním nano-ZnO v zmesi vykazujú vyššie hodnoty tvrdosti v porovnaní so štandardnou zmesou. Zmesi 3-100 a 3-50 dosiahli priaznivé výsledky aj z hľadiska tvrdosti zmesí, čo ich radí medzi najvhodnejšie typy nano-ZnO z pohľadu všetkých doteraz meraných parametrov. Napriek tomu, že žiadna zmes s nano-ZnO nepresiahla hodnotu pevnosti v ťahu štandardne pripravenej zmesi, ich štruktúrna pevnosť je voči štandardu vyššia, okrem zmesí s 25% dávkaním nano-ZnO v zmesi. Znamená to, že z pohľadu fyzikálnych a mechanických vlastností a tvrdosti je 25% dávkovanie nano-ZnO voči štandardnej zmesi nevýhodné, resp. nedosahuje uspokojivé hodnoty pre ďalší výskum.

Následne sa všetky pripravené zmesi vrátane štandardnej zmesi podrobili termooxidatčnému starnutiu pri teplote 100 °C po dobu 96 h. Fyzikálne a mechanické vlastnosti zmesí sú uvedené v tab. 3.

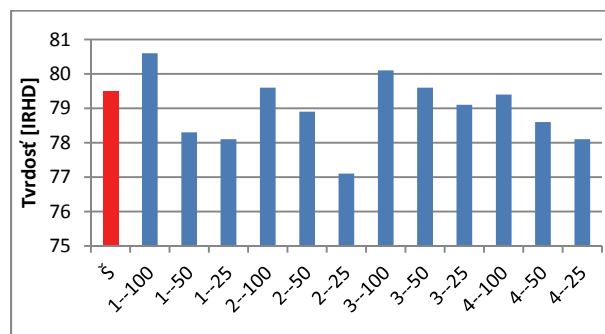
Hodnoty pevnosti v ťahu po termooxidatčnom starnutí vykazujú veľmi zaujímavé hodnoty. Po starnutí takmer všetky pripravené zmesi, okrem zmesí s 25% dávkaním nano-ZnO, dosiahli hodnoty porovnateľné so štandardnou zmesou. Zmesi 1, 2 a 3 pri 100 a 50% dávkaní nano-ZnO dokonca presiahli hodnotu pevnosti v ťahu štandardne pripravenej zmesi. Znamená to, že nano-ZnO priaznivo vplýva na kvalitu a trvanlivosť

zmesí voči pôsobeniu tepelného a oxidačného starnutia. Zmesi s obsahom nano-ZnO opäť vykazujú vyššie hodnoty ťažnosti v porovnaní so štandardne pripravenou zmesou. Tieto hodnoty znamenajú výraznejší prepad z hľadiska Youngovho modulu pružnosti 300. Avšak zmesi 1, 2 a 3 pri 100 a 50% dávkaní nano-ZnO v zmesi dosahujú porovnateľné hodnoty so štandardne pripravenou zmesou. Na obr. 2 sú znázornené hodnoty tvrdosti všetkých pripravených zmesí po termooxidatčnom starnutí.

Tab. 3 Fyzikálne a mechanické vlastnosti vulkanizátov po termooxidatčnom starnutí

Tab. 3 Physical and mechanical properties of the vulcanizates after thermo-oxidative ageing

Vzorka, dávkovanie	Pevnosť v ťahu [MPa]	Ťažnosť [%]	Modul 300 [MPa]
Štandard	19,85 ± 0,54	352 ± 4,33	16,92 ± 0,56
1 – 100 %	20,58 ± 0,63	425 ± 5,69	14,52 ± 0,68
1 – 50 %	20,88 ± 0,55	448 ± 7,32	13,98 ± 0,53
1 – 25 %	17,36 ± 0,91	501 ± 5,36	10,39 ± 0,58
2 – 100 %	19,37 ± 0,47	412 ± 4,36	14,11 ± 0,55
2 – 50 %	20,11 ± 0,71	479 ± 5,99	12,59 ± 0,48
2 – 25 %	15,36 ± 0,39	553 ± 4,89	8,33 ± 0,81
3 – 100 %	22,54 ± 0,73	478 ± 8,23	14,15 ± 0,61
3 – 50 %	20,38 ± 0,84	521 ± 6,55	11,73 ± 0,74
3 – 25 %	16,58 ± 0,96	536 ± 4,38	9,27 ± 0,69
4 – 100 %	19,25 ± 0,51	464 ± 7,35	12,44 ± 0,71
4 – 50 %	18,44 ± 0,88	488 ± 4,37	11,33 ± 0,44
4 – 25 %	15,22 ± 0,69	529 ± 6,25	8,63 ± 0,58



Obr. 2 Tvrdosť pripravených zmesí po termooxidatčnom starnutí
Fig. 2 Hardness of the prepared rubber blends after thermo-oxidative ageing

Tvrdosť pripravených zmesí s použitím nano-ZnO sa po termooxidatčnom starnutí pohybovala v rozmedzí 77 až 80,5 IRHD. Všetky zmesi obsahujúce nano-ZnO dosiahli hodnoty porovnateľné so štandardnou zmesou a rozdiely medzi jednotlivým dávkaním boli zanedbateľné. Po termooxidatčnom starnutí všetky zmesi s použitím nano-ZnO vykazujú podobnú štruktúrnú pevnosť ako štandardne pripravená zmes.

Záver

Z nameraných údajov reálnych kaučukových zmesí pred termooxidačným starnutím je zrejme, že najvýhodnejšie parametre, či už z hľadiska fyzikálno-mechanických vlastností alebo tvrdosti, dosahuje zmes 3 pri 100 a 50% dávkovaní nano-ZnO, avšak zmesi 1 a 2 zaostávajú len mierne. Po termooxidačnom starnutí pri 100 °C po dobu 96 h. dosiahli zmesi 1, 2 a 3 pri 100 a 50% dávkovaní nano-ZnO pozitívne výsledky. V niektorých prípadoch dokonca presiahli hodnoty pevnosti v ťahu štandardne pripravenej zmesi. Odkúšanie uvedených štyroch vzoriek nano-ZnO v reálnych gumárenských zmesiach pri množstve 100, 50 a 25 hm. % voči štandardu preukázalo, že dávkovanie nanoformy ZnO v množstve 100 a 50 % voči štandardu je výhodné, čo prináša veľký priestor pre optimalizáciu dávkovania. Množstvo 25 % nanoforiem ZnO je z hľadiska fyzikálno-mechanických vlastností a tvrdosti nevýhodné. Zmesi 1, 2, 3 celkovo spĺňajú požiadavky, resp. dosahujú vo väčšine prípadov hodnoty porovnateľné so štandardom a je možné použiť ich vo veľkovýrobe.

Pod'akovanie

Táto práca bola realizovaná za finančnej podpory z prostriedkov štátneho rozpočtu prostredníctvom Ministerstva průmyslu a obchodu České republiky (MPO FR-TI4/364).

Literatúra

- [1] RAINBOW, P. S. et al. *Metal uptake, regulation, and excretion in freshwater invertebrates*. Society of environmental toxicology and chemistry special publication series. Boca Raton : Lewis Publishers, 1993. 480 p. ISBN 0-87371-734-1
- [2] Alkadienes; New findings from Pusan National University in the area of alkadienes published, *Science Letter*, 2010, vol. 107, p. 1407. Dostupné na: <<http://search.proquest.com/docview/603135467?accountid=59680>>
- [3] SABURA BEGUM, P. M. et al. Preparation of Nano Zinc Oxide, its Characterization and use in Natural Rubber, *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, 2008, vol. 24, p. 141–152
- [4] STN 62 1425 *Kaučuky - príprava a vulkanizácia kaučukových zmesí*, 1984
- [5] STN 62 1436 *Guma. Stanovenie ťahových vlastností*. Bratislava : Úrad pre normalizáciu, metrológiu a skúšobníctvo Slovenskej Republiky, 1982
- [6] STN ISO 37 *Guma alebo termoplastové elastoméry. Určovanie ťahových vlastností*. Bratislava : Úrad pre normalizáciu, metrológiu a skúšobníctvo Slovenskej Republiky, 2008
- [7] STN 62 1433 *Guma. Stanovenie tvrdosti v medzinárodných jednotkách (tvrdosť od 30 do 85 IRHD)*. Bratislava : Úrad pre normalizáciu, metrológiu a skúšobníctvo Slovenskej Republiky, 1998
- [8] STN 62 1522 *Guma. Metóda stanovenia urýchleného teplotného starnutia na vzduchu*. Bratislava : Úrad pre normalizáciu, metrológiu a skúšobníctvo Slovenskej Republiky, 1981

Ocelársky gigant v Braniborsku

Industrieland Brandenburger Beilage HB

01.07.2015

Od konce února se vyrábí v ArcelorMittal Eisenhüttenstadt (AMEH) zase ve dvou vysokých pecích. Menší pec byla zprovozněna po 3 letech odstávky. Od jejího uvedení do provozu se na ní vytavilo téměř 100 000 tun surového železa. V pozadí nového uvedení do provozu stojí zesílená poptávka po bramách v koncernu ArcelorMittal. Celkově je podle vlastních údajů zakázková situace v AMEH dobrá. Zařízení jsou dobře vytížena a zákaznická poptávka je stabilní. Paleta výrobků z AMEH je ale podstatně širší: kromě za tepla válcovaného se vyrábí i za studena válcované, zároveň pozinkované a organicky povrstvené zboží, plechy a pásy, které jdou ze 70 % do střední a východní Evropy, 26 % zůstává v Německu. „Velmi důležitým trhem je pro nás automobilový průmysl,“ říká Pierre Jacobs, šéf vedení podniku. Sedm specifických značek ocelí má snížit hmotnost vozidel o téměř 24 procent. Kromě toho byly sníženy emise CO₂ o 15 %.

Lehká užitková vozidla by měla ztratit na hmotnosti

Stahl Aktuell

21.07.2015

Hnací ústrojí u lehkých užitkových vozidel by mělo být ještě lehčí, a to od motoru, přes převodovku až k uložení kol. V iniciativě „masivní lehké konstrukce fáze II LNfz“ se sdružilo počátkem tohoto roku 17 firem z oboru masivního tváření, 11 výrobců oceli a jeden poskytovatel inženýrských služeb pod střechou průmyslového sdružení masivního tváření a ocelářského institutu VDEh. Cílem této celosvětově jedinečné iniciativy je s novými ocelovými slitinami i konstrukcemi součástí a výrobními metodami snižovat hmotnost vozidel. Přitom se jedná o pokračování předsmutného společného projektu „iniciativa masivní lehké konstrukce fáze I Pkw“ z roku 2013.

Aktivačný účinok nanoforiem ZnO na vulkanizáciu elastomérených zmesí

The Activation Effect of ZnO Nanoforms on Vulcanization of Elastomer Blends

Ing. Marián Božek¹, Ing. Jiří Švrček, PhD.², doc. Ing. Petra Skalková, PhD.¹

¹ Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

² BOCHEMIE, a. s., Lidická 326, 735 95 Bohumín, Česká republika

Článok sa zaoberá problematikou použitia nanoforiem ZnO v kaučukových zmesiach ako náhrady za štandardne používaný ZnO. Vzhľadom k environmentálnym a ekonomickým otázkam vo vzťahu k množstvu zinku v kaučukových výrobkoch je tendencia minimalizovania obsahu zinku. Pokiaľ chceme znížiť potrebné množstvo ZnO, musí sa zvýšiť jeho aktivita. Preto by mala byť dostupnosť Zn^{2+} iónov na povrchu kryštálov maximálna. Možnosti znižovania obsahu ZnO zahŕňajú použitie aktívneho oxidu zinočnatého alebo tzv. nano oxidu zinočnatého v systéme chemickej reakcie medzi urýchľovačom, kyselinou stearovou a ZnO pred pridaním do kaučukovej zmesi. Pre hodnotenie aktivity reálnych gumárenských zmesí je veľmi dôležité stanoviť vulkanizačné charakteristiky reálnych kaučukových zmesí a sieťovú hustotu. Podľa týchto základných parametrov možno overiť kvalitu použitého oxidu zinočnatého v kaučukových zmesiach.

Kľúčové slová: oxid zinočnatý; vulkanizačná aktivita; sieťová hustota; kaučuková zmes

The paper presents the investigation of the nano-zinc oxides and their application in the rubber blends. In recent years, due to the environmental and economic issues in relation to the amount of zinc in rubber products, there is the tendency to minimize content of zinc. Reduction of the chemicals used in the preparation of rubber products is an important fact in rubber industry. The European Union pays enormous attention to solution of the given mentioned problem. ZnO is one of the representatives which are desired to be reduced in relation to the amount in rubber blends. It has to be pointed out that 60 % of the total world production of ZnO is consumed in the rubber industry. Consequently, it is necessary to look for ways to reduce the content of ZnO in rubber blends. One way is to use the nanoforms of ZnO. If we want to reduce the required amount of ZnO, we must increase the activity of zinc. Therefore, the availability of Zn^{2+} ions should be maximized on the surface of the crystals. There may be a potential for higher activity of ZnO in the sulphur vulcanization system of the rubber mixtures due to the size of the particles in nanometers. Research was based on the preparing of real deposition rubber blends, where the nanoforms of ZnO were used in amounts down to 25% and subsequently, the obtained values of research were compared with the values of standard ZnO. Real rubber blends were based on natural rubber. The rubber blends were prepared in two predetermined production stages. The first stage consisted of utilisation of natural rubber, fillers and other additives and then, the second stage consisted of a sulphur curing system. Thus prepared rubber blends have undergone determination of curing characteristics and cross-link density of vulcanizates. We compared 4 different nanoforms of zinc oxide. Compared to the standard sample of ZnO, these parameters provide sufficient information about the activity of used nanoforms of ZnO. Nanoforms of ZnO exhibited excellent results at 50 and 25 % of the dose in the rubber blend compared with the standard sample of ZnO. This means that the use of nanoforms ZnO has great potential in the rubber industry and moreover, in most cases, these types of ZnO may be used in a large scale.

Keywords: zinc oxide; vulcanization activity; cross-link density; rubber blends

Príspevok prezentuje výskum a použitie nanoforiem oxidu zinočnatého v kaučukových zmesiach s akcentom na zníženie obsahu ZnO v gumárenských zmesiach. V posledných rokoch, najmä vzhľadom k environmentálnym a ekonomickým otázkam ohľadne množstva zinku v gumárenských výrobkoch, je tendencia k minimalizácii jeho obsahu. Ak chceme znížiť potrebné množstvo ZnO, musí sa zvýšiť jeho aktivita. Preto dostupnosť Zn^{2+} iónov na povrchu kryštálov by mala byť maximálna. Niektoré odporúčané možnosti

zahŕňajú aplikácie aktívneho oxidu zinočnatého alebo používanie tzv. nano oxidu zinočnatého v systéme chemickej reakcie medzi urýchľovačom, kyselinou stearovou a ZnO pred pridaním do kaučukovej zmesi. Viaceré práce naznačujú možnosť zníženia obsahu ZnO bez zhoršenia vlastností vulkanizátov [1 – 3].

Vlastnosti vulkanizovaného prírodného kaučuku (NR), vrátane mechanických vlastností a vlastností po starnutí boli skúmané v práci [4]. Výsledky ukázali, že

vysokodisperzný nano-ZnO v NR má vyššiu odolnosť voči teplotám, stupeň vytvárania priečných väzieb je vyšší a v 99,5 % prípadov je vyššia aj odolnosť voči starnutiu v porovnaní s bežným ZnO za rovnakých podmienok vulkanizácie. Zamiešaním nano-ZnO v množstve 80% do zmesi z bežnej dávky boli mechanické vlastnosti a odolnosť voči atmosférickému starnutiu NR lepšie ako u zmesi s klasickým typom ZnO v tradičnej receptúre. Dôvodom môže byť lepšia dispergácia nano-ZnO. V dôsledku toho sa ZnO lepšie dostane v kaučukovej matici do styku s násobnými väzbami NR a povrchom síry tak, aby sa zvýšila účinnosť vulkanizácie kaučuku. Z toho dôvodu sa zlepšia aj fyzikálno-mechanické vlastnosti pripravených vulkanizátov na báze NR [4].

S rastúcim záujmom v oblasti životného prostredia nariadenie Komisie Európskej únie vedie k znižovaniu množstva používaných materiálov v oblasti autoplášťov. V práci [2] sa autori zaoberali otázkou zníženia obsahu ZnO v zmesi. Namiesto konvenčného ZnO v zmesi NR/BR bol použitý nano-ZnO s veľkosťou častíc 30–40 nm a špecifickým povrchom 25–50 m².g⁻¹. Cieľom práce bolo zníženie obsahu zinku v zmesi. Použitých bolo iba 20 hm. % nano-ZnO v porovnaní s konvenčným ZnO. Výsledky dokázali, že vulkanizačné charakteristiky a mechanické vlastnosti vulkanizátov sú rovnaké. Zvýšenie špecifického povrchu nano-ZnO vedie k zvýšeniu počtu priečných väzieb. Vplyv nano-ZnO na vulkanizačné charakteristiky a mechanické vlastnosti bol výraznejší v zmesiach plnených silikou (SiO₂) ako v neplnenej zmesi. Zmesi NR/BR plnené silikou obsahujúce 0,3–3 dsk nano-ZnO majú lepšie mechanické vlastnosti (moduly 100, 300, pevnosť v ťahu) v porovnaní so zmesami obsahujúcimi 5 dsk klasického ZnO. Optimálne množstvo nano-ZnO a kyseliny stearovej boli 1 a 0,1 dsk [2].

Experiment

Reálne kaučukové zmesi sa pripravovali na laboratórnom hnetacom stroji PLASTOGRAF BRABENDER dvojstupňovým miešaním. Prvý stupeň pozostával z kaučuku, plnív a ostatných prísad (okrem vulkanizačného systému). Pracovalo sa pri teplote 130 °C a rýchlosti otáčania miešacích lopatiek hnetacieho zariadenia 50 min⁻¹. Najskôr sa po dobu 1,5 min rozpracoval kaučuk, potom sa postupne pridali sadze a ostatné zložky a miešalo sa ešte 5 min. Prvý stupeň kaučukovej zmesi sa nechal 24 h odstáť. Potom sa zamiešal vulkanizačný systém – opäť na hnetacom stroji PLASTOGRAF BRABENDER, pri teplote 110 °C a rýchlosti otáčania lopatiek 50 min⁻¹. Najskôr sa po dobu 1 min rozpracoval kaučuk a potom sa 5 min zapracoval vulkanizačný systém [5–6].

Vulkanizačné parametre a vulkanizačná krivka sa robili na reometri MONSANTO 100 s časom zapisovania krivky 60 min a teplote 150 °C (postup skúšky v súlade

STN) [7]. Medzi základné vulkanizačné parametre patrí:

- minimálna hodnota krútiaceho momentu M_{MIN} – zodpovedá odporu kaučukovej zmesi voči rotačnému disku na začiatku vulkanizácie;
- maximálna hodnota krútiaceho momentu M_{MAX} – zodpovedá odporu kaučukovej zmesi voči rotačnému disku na konci vulkanizácie;

(Na základe hodnôt krútiacich momentov je možné orientačne zistiť viskozitu zmesí ako jeden z najdôležitejších technologických parametrov kaučukových zmesí. Čím vyšší odpor – vyššia hodnota krútiacich momentov – tým vyššia viskozita zmesí a tým ťažšie sa spracovávajú.)

- začiatok vulkanizácie t_{02} alebo tiež označovaný ako spracovateľská bezpečnosť – dôležitá spracovateľská vlastnosť; nie je vhodné ak je príliš nízka hodnota, ale ani príliš vysoká, pretože by to zapríčinilo pomalý nábeh vulkanizácie;
- optimálna doba vulkanizácie $t_{c(90)}$ – jeden z najdôležitejších vulkanizačných parametrov;
- koeficient rýchlosti vulkanizácie R_V – charakterizuje aktivitu vulkanizačného mechanizmu, určuje aj strmosť vulkanizačnej krivky.

V priebehu vulkanizácie teda dochádza medzi lineárnymi reťazcami kaučuku k vzniku chemických väzieb a tvorí sa trojrozmerná priestorová sieť. Počet priečných väzieb medzi polymérnymi reťazcami sa nazýva sieťová hustota a je vyjadrením kvantitatívnej miery vulkanizácie kaučuku. Číselne sa fyzikálna sieťová hustota stanovuje z rovnice pre rovnováhu pri napučíavaní vzorky odvodené z výsledkov statickej termodynamiky roztokov a statickej teórie kaučukovej elasticity, ktorú odvodil Flory. Experimentálne sa fyzikálna sieťová hustota stanovuje z rovnovážneho stupňa napučania kaučukovej vzorky v termodynamicky vhodnom rozpúšťadle (xylén). Experimentálne práce sa riadili podľa postupu uvedeného v [7].

Výsledky a diskusia

Na výskum aktivity nano-ZnO boli poskytnuté celkom 4 vzorky nanoforiem ZnO. Vzorky sa do zmesi miešali v 100, 50 a 25% dávkovaní voči štandardnej zmesi. Vzorky nanoforiem ZnO dodala spoločnosť Bochemie, a. s., Bohumín. Ich charakterizácia je uvedená v tab. 1.

Tab. 1 Charakterizácia dodaných vzoriek nano ZnO
Tab. 1 Characteristics of the samples of ZnO nanoforms

vzorka	BET [m ² .g ⁻¹]	amorfná fáza [%]	veľkosť častíc [nm]	obsah ZnO [%]
1	44	11	15 ± 3	98,91
2	35	2	22 ± 5	99,96
3	40	2	13 ± 2	99,91
4	70	10	9 ± 1	99,47

Z parametrov vzoriek nanoforiem ZnO vyplýva, že vzorky 1, 2 a 3 majú približne rovnaké hodnoty špecifického povrchu. Keďže všetky vzorky obsahujú približne rovnaké množstvo ZnO možno predpokladať, že vyšší špecifický povrch týchto vzoriek nanoforiem ZnO má veľký vplyv na výslednú vulkanizačnú aktivitu.

V tab. 2 sú uvedené vulkanizačné charakteristiky pripravených kaučukových zmesí.

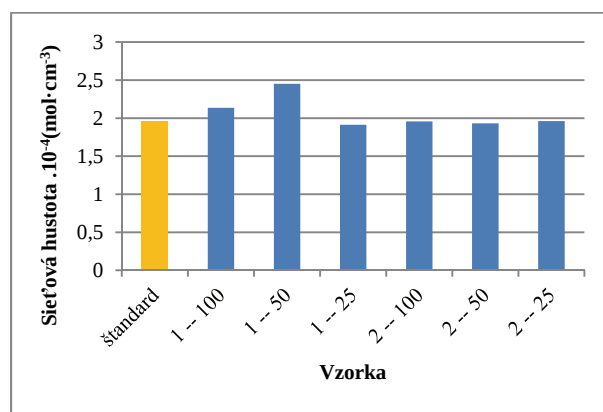
Tab. 2 Vulkanizačné charakteristiky kaučukových zmesí
Tab. 2 Vulcanization characteristics of the rubber blends

Vzorka	M_{MIN} [dN·m]	M_{MAX} [dN·m]	t_s [min]	$t_C(90)$ [min]	R_V [min ⁻¹]
štandard	9,2	42,5	4,43	9,84	18,48
1 - 100	10,1	44,3	4,25	10,63	15,67
1 - 50	9,8	41,2	4,48	11,47	14,30
1 - 25	10,2	39,4	5,06	11,7	15,06
2 - 100	9,2	43,2	4,93	11,95	14,24
2 - 50	10,3	43,1	5,36	12,55	13,90
2 - 25	9,8	39,5	4,57	10,58	16,63
3 - 100	11,3	42,5	4,05	11,2	13,98
3 - 50	10,4	41,3	4,58	11,76	13,92
3 - 25	9,6	40,2	4,18	10,52	15,77
4 - 100	10,9	41,5	4,96	11,84	14,53
4 - 50	10,4	41,6	4,88	11,91	14,22
4 - 25	9,7	40,8	5,21	12,31	14,08

Hodnoty minimálnych krútiacich momentov M_{MIN} sú pri všetkých zmesiach, kde sa použil nano-ZnO, približne rovnaké (9,2 – 11,3 dN·m) a veľmi sa približujú štandardu. Znamená to, že stužujúci účinok nanoforiem ZnO je podobný ako pri klasickom ZnO. Hodnoty maximálnych krútiacich momentov M_{MAX} sú tiež porovnateľné so štandardom (39,4 – 44,3 dN·m). Hodnoty krútiacich momentov ukazujú, že nanoformy ZnO výraznejšie viskozitu neovplyvňujú. To znamená, že tokové vlastnosti uvedených kaučukových zmesí by nemali byť výrazne odlišné od štandardu. Z hľadiska tvaru vulkanizačných kriviek všetky zmesi vykazujú reverziu. Vulkanizačná sieť teda nie je dosť pevná a postupom času dochádza k preskupovaniu väzieb. Bezpečnosť vulkanizácie (doba začiatku vulkanizácie) bola nepatrne predĺžená takmer pri každej vzorke okrem vzoriek 1 - 100, 3 - 100 a 3 - 25. Optimálny čas vulkanizácie sa predĺžil pri všetkých vzorkách, najmä však pri vzorke 2 - 50. Koeficienty rýchlosti vulkanizácie vzrastajú so znižujúcim sa množstvom nano-ZnO v zmesi. Avšak všetky vzorky nedosiahli rýchlosť vulkanizácie štandardnej vzorky. Znamená to, že vulkanizácia sa uskutoční pomalšie, čo môže mať priaznivý vplyv na vytvorenie dostatočnej priestorovej siete. Navyše, vzorky s 50 a 25% dávkovaním nano-ZnO v zmesi vykazujú približne rovnaké hodnoty, ako vzorky so 100% dávkovaním nano-ZnO. Znamená to,

že 100% dávkovanie nano-ZnO je technicky i ekonomicky nevýhodné. Opäť možno uvažovať, že to môže byť spôsobené vyšším špecifickým povrchom vzoriek nano-ZnO voči štandardnej zmesi. Súhrnne experimentálne výsledky preukázali, že z hľadiska vulkanizačných charakteristík všetky pripravené zmesi s nano-ZnO vykazovali takmer rovnaké hodnoty ako referenčná štandardne pripravená zmes.

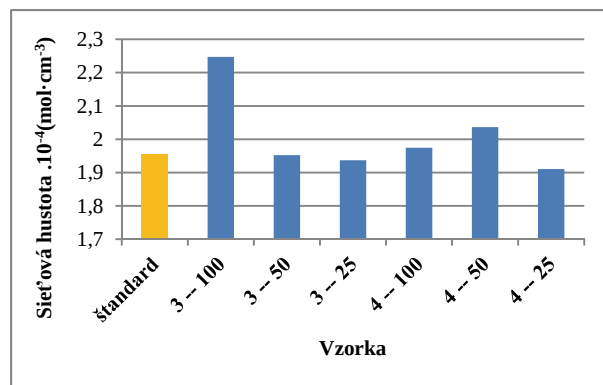
Na pripravených kaučukových zmesiach sa stanovila sieťová hustota ako miera počtu vzniknutých priečných väzieb. Hodnoty sieťovej hustoty sú znázornené na obr. 1 a 2.



Obr. 1 Sieťová hustota zmesí 1 a 2

Fig. 1 Cross-link density of the mixtures designated as 1 and 2

Z nameraných údajov zmesí 1 a 2 je zrejmé, že modifikované dávkovanie nanoforiem ZnO malo na sieťovú hustotu pripravených vulkanizátov rozdielny vplyv. Zmes 1 presiahla hodnotu sieťovej hustoty štandardnej zmesi pri 100 a 50% dávkovaní, pri 25% zaostávala len mierne. Znamená to, že 50% dávkovanie v zmesi je výhodnejšie nielen z hľadiska vulkanizačných charakteristík, ale aj z pohľadu sieťovej hustoty vulkanizátov. Navyše, 25% dávkovanie nanoforiem ZnO v zmesi zaostávalo len mierne, čo vytvára veľký priestor pre optimalizáciu dávkovania a dosiahnutie lepších vlastností daných vulkanizátov.



Obr. 2 Sieťová hustota zmesí 3 a 4

Fig. 2 Cross-link density of the mixtures designated as 3 and 4

Hodnotenie sieťovej hustoty vzoriek 3 a 4 ukázalo podobné výsledky ako pri vzorkách 1 a 2. Opäť

najlepšie hodnoty boli dosiahnuté pri 100 a 50% dávkovaní nanoforiem ZnO v zmesi. Avšak priestor pre optimalizáciu dávkovania sa pri zmesi číslo 3 stanoví v rozmedzí dávkovania 100 až 50 %, pri zmesi číslo 4 sa 50% dávka ukázala ako najvhodnejšia. V konečnom dôsledku rozptyl medzi najvyššou a najnižšou hodnotou sieťovej hustoty pripravených vulkanizátov je iba $0,541 \cdot 10^{-4}$ (mol·cm⁻³). Znamená to, že prakticky všetky zmesi boli porovnateľné so štandardnou vzorkou a spĺňali podmienky pre komplexnejšie hodnotenie z hľadiska fyzikálnych a mechanických vlastností vulkanizátov.

Záver

Z nameraných údajov reálnych kaučukových zmesí je zrejmé, že najvýhodnejšie parametre, či už z hľadiska vulkanizačných charakteristík alebo sieťovej hustoty, dosahuje vzorka 1, avšak ostatné vzorky zaostávali len mierne. Najmä vzorka číslo 3 vykazovala pozitívne výsledky z hľadiska stanovenia sieťovej hustoty. Výsledky odskúšania uvedených štyroch vzoriek v reálnych gumárenských zmesiach pri množstve 100, 50 a 25 hm. % voči štandardu ukazujú, že dávkovanie nanoformy ZnO v množstve 100 % voči štandardu neje technicky ani ekonomicky výhodné. Množstvo 50 a 25 % nanoforiem ZnO je výhodnejšie z hľadiska vulkanizačných parametrov, ako aj sieťovej hustoty vulkanizátov. Všetky štyri vzorky celkovo spĺňajú požiadavky, resp. dosahujú vo väčšine prípadov hodnoty porovnateľné so štandardom a je možné podrobiť ich komplexnejšiemu hodnoteniu fyzikálnych a mechanických vlastností vulkanizátov.

Pod'akovanie

Táto práca bola realizovaná za finančnej podpory z prostriedkov štátneho rozpočtu prostredníctvom Ministerstva priemyslu a obchodu České republiky (MPO FR-TI4/364).

Literatúra

- [1] THOMAS, S. P. et al. Synthesis and effect of surface modified nano ZnO in natural rubber vulcanization, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, Vol. 124, Issue 4, p. 3099–3107
- [2] IL-JIN, K. et al. Effect of Nano Zinc Oxide on the Cure Characteristics and Mechanical Properties of the Silica-Filled Natural Rubber/Butadiene Rubber Compounds, *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, Vol. 117, Issue 3, p. 1535–1543
- [3] MOTTAGHI, M. et al. Comparison of the effect of nano ZnO and conventional grade ZnO on the cross-linking densities of NR/BR and NR/SBR blends, *Journal of Elastomers & Plastics*, 2012, Vol. 44, Issue 5, p. 443–451
- [4] LING, L., LAN, L. Effect of High-dispersed Nano-ZnO on the Properties of Vulcanized Natural Rubber, *Energy and Environment Materials* (Book Series: Materials Science Forum), 2010, Vol. 650, p. 367–373
- [5] STN 62 1425 *Kaučuky - príprava a vulkanizácia kaučukových zmesí*, 1984
- [6] STN 62 1415 *Kaučuky a gumárenské zmesi. Stanovenie viskozity a navulkanizovania na viskozimetri Mooney*, 1989
- [7] AKIBA, M., HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers, *Proges in Polymer Science*, 1997, Vol. 22, Issue 3, p. 475–521

Vzduch má byť čistší

Süddeutsche Zeitung

16.07.2015

Kvůli lepší ochraně životního prostředí a klimatu chce Evropská komise přepracovat pravidla pro obchod s CO₂ povolenkami a pro období po roce 2020 tato pravidla zpřísnit. Záměrem je, aby emise CO₂ do roku 2030 oproti roku 1990 klesly o 40 % - počet dostupných průmyslových znečišťovacích práv od roku 2021 každý rok snižovat a to rychleji než dosud. Zatímco se do roku 2020 roční počet povolenek (certifikátů) snižoval každý rok o zhruba 38 milionů, bude se roční počet od roku 2021 až do roku 2028 snižovat každý rok o 48 milionů. Jedna povolenka představuje tunu vypuštěného skleníkového plynu. Kromě toho chce komise připustit méně výjimek pro některé energeticky intenzivní obory průmyslu, jako je ocelářství, cementárny nebo chemie. Bezplatným přidělováním CO₂ povolenek chce EU již dnes přispět k tomu, aby podniky před evropskou ochranou klimatu „neutíkaly“ do třetích zemí. Ze seznamu oborů, které mají tuto výhodu (a je jich dnes asi 177), má zůstat podle EU potom již jen 50. Německé ocelářské sdružení WV Stahl varuje před zvýšením nákladů v ocelářském průmyslu do roku 2030 ročně až o miliardu €. Ochráncům životního prostředí připadá opatření naopak nedostatečné. Evropský parlament a státy EU se budou ještě o navrhovaných opatřeních radit. První reformní krok ke stabilizaci ceny za povolenky je už ale schválen – asi 1,5 miliardy povolenek CO₂ má být od roku 2019 jako jakási tržní stabilizační rezerva odsunuta a tím staženo z trhu.

AFM analýza gumárenských zmesí plnených uhlíkovými nanorúrkami

AFM Analysis of Rubber Compounds filled by Carbon Nanotubes

Ing. Dana Bakošová, PhD.

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Práca sa zaoberá štúdiom vplyvu plnív na mechanické vlastnosti gumárenských zmesí. Porovnával sa modul pružnosti v ťahu štandardnej gumárenskej zmesi – standard 1 a zmesi, v ktorej boli dispergované nanočastice tvaru nanorúrky – CNT 1. Použil sa atómový silový mikroskop NT-206, ktorý spolu s riadiacim programovým zabezpečením a prostriedkami spracovania AFM-zobrazení je určený na meranie mikro a submikroreliefu povrchov, objektov mikro a nanometrovných rozsahov s vysokým rozlíšením. Použitím AFM NT-206 je možné snímať krivky zobrazujúce závislosť sily spolupôsobenia sondy a povrchu vzorky od vzdialenosti medzi nimi. Sú to krivky priblíženia/oddialenia. Tieto krivky sú dôležité na meranie vertikálnej sily prikladanej k povrchu zo strany hrotu v procese skenovania. Z krivky možno okrem sily vyhodnotiť viskozitu zašpineného povrchu, hrúbku vrstvy pokrytia a tiež miestne variácie pružných vlastností povrchu. Krivka priblíženia/oddialenia je grafickou závislosťou odklonu meracej konzolky od predĺženia skenovacieho zariadenia. Spektroskopická krivka sa zosnímala na desiatich rôznych miestach každej vzorky. Krivky sa v požadovanom úseku aproximovali na priamku za účelom získania smernice priamky k ; pri každej vzorke sa robil aritmetický priemer získaných smerníc. Pre výpočet pomeru modulov pružnosti jednotlivých vzoriek sa použil Snedonov vzťah udávajúci závislosť medzi záťažovým gradientom dP/dh , ktorý zodpovedá smernici priamky a Youngovým modulom pružnosti E .

Kľúčové slová: AFM; gumárenská zmes; nanorúrky; Youngov modul

The works deals with a study of fillers influence on chosen mechanical properties of rubber compounds filled by carbon nanotubes and the given influence was investigated by using the atomic force microscopy (AFM). Atomic force microscope is a complex device with the control and image processing software and it is intended for measurement and analysis of surface micro- and submicro-relief, objects of the micro- and nanometer range with high resolution. Using AFM, it is possible to scan curves that show dependence of composite action force of the probe and surface of the sample on the distance between them – they are curves of approach/ moving off. These curves are very important for measurements of vertical force attached to the surface from the side of the tip in the process of scanning. Besides the force, it is also possible to evaluate viscosity of dirty surface, thickness of the covering layer as well as local variations of elastic features of the surface from the curve. The curve of approach /moving off is a graphic dependence of cantilever deviation measuring on scanning device extension. In presented measurements we investigated homogeneity and ratio of Young's modulus of rubber mixtures of standard designated as 1 and rubber mixtures with carbon nanotubes designated as CNT 1 by using the spectroscopic curve. By help of the ten different points of each mixture, we created the spectroscopic curve. We employed the general approximation and Snedon's formula for analysis of data and calculation of Young's modulus of complete rake curve. The Sneddon's model gives the relationship between load gradient, dP/dh , and Young's modulus, E . Based on the results relating to spectroscopic curves and calculations, Young's modulus of elasticity of sample designated as CNT 1 is 1.204 times higher than modulus of sample designated as standard 1. On the basis of the investigation, we can conclude that there is the improvement in mechanical properties of mixtures with carbon nanotubes (investigation of sample designated as CNT 1). In addition, from surface topography and spectroscopic curves, we could see that the sample designated as standard 1 exhibited homogenous integrity while the mixture sample with carbon nanotubes, designates as CNT 1 exhibited the slight inhomogeneities because of carbon nanotubes in the mixture.

Keywords: AFM; rubber compound; nanotubes; Young's modulus

Pod pojmom gumárenská zmes sa rozumie zmes prírodného a syntetického kaučuku s viacerými prísadami, ktorými sa upravuje jej spracovateľnosť, umožňuje sa vulkanizácia a určujú sa vlastnosti vulkanizátu. Kvalita vulkanizátu je jedným zo základných predpokladov pre kvalitný gumárenský výrobok. Jednotlivé výrobky majú rozdielne funkcie.

Preto sa na ich výrobu používajú rôzne druhy zmesí. Plnením zmesí sa všeobecne menia všetky vlastnosti nevulkanizovaných zmesí, ale i vulkanizátov. Upravuje sa spracovateľnosť, mení sa merná hmotnosť, pevnosť, ťažnosť, technický modul, dynamické vlastnosti apod. Niektoré vlastnosti sa s rastúcim obsahom plniva menia monotónne, napr. tvrdosť alebo odrazová pružnosť, iné

sa zlepšujú do určitého maxima a potom sa ďalším prídavkom plniva zhoršujú (pevnosť). Plnivá sa rozdeľujú na aktívne a neaktívne. Aktívne zlepšujú niektoré dôležité vlastnosti ako pevnosť, modul. Zvyšuje sa energia potrebná na pretrhnutie. Mierou tejto energie je plocha pod ťahovou krivkou. Plnivá sa rozdeľujú na svetlé plnivá a sadze. Pod pojmom svetlé plnivá sa rozumejú nesadzové plnivá s najrôznejšou chemickou skladbou a vlastnosťami. Patria sem napr. zrážaný oxid kremičitý, zrážaný kremičitan vápenatý, kaolín. Účinok plnív je daný predovšetkým veľkosťou častíc, ich tvarom a povrchovou aktivitou

Atómová silová mikroskopia

Atómový silový mikroskop (AFM NT-206) je zariadené využívané najmä na výskum povrchových vlastností vzoriek. Patrí do širokej rodiny skenovacích sondových mikroskopov (SPM – Scanning probe microscope), pomocou ktorých sa zisťujú lokálne vlastnosti skúmaných vzoriek, ako napríklad povrchová morfológia, lokálna magnetizácia, odrazivosť a absorpcia svetla, elektrická a tepelná kapacita, vodivosť atď.

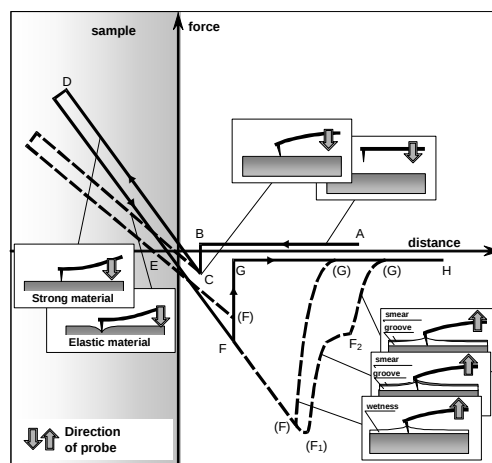
Atómová silová mikroskopia využíva na meranie povrchu vzorky ostrý hrot, dĺžky niekoľko mikrometrov, ktorý je vytvarovaný na voľnom konci pružného nosníka. Hroty sú vyrobené prevažne z kremíka alebo Si_3N_4 , pričom polomer špičky hrotu je 2 až 20 nm. Nosník slúži na snímanie interakčných síl medzi hrotom a povrchom vzorky. Pomocou piezoelektrického křišťálu sa nosník s hrotom pohybuje (rastruje) v rovine x-y (paralelne s povrchom vzorky). Ostrý hrot tak „kopíruje“ nerovnosti na povrchu vzorky a podľa jeho reliéfu sa ohýba v smere osi z (kolmo na povrch vzorky). Detekcia ohýbu je založená na optickom princípe. Lúč z laserovej diódy dopadá na špičku nosníka a od neho sa odráža na fotodetektor. Ten je rozdelený na dve alebo štyri citlivé časti. Pred vlastným skenovaním sa systém mechanicky nastaví tak, aby energia zväzku dopadala na všetky časti fotodetektora rovnako. Pri meraní sa ohýb nosníka prejaví posunom stopy odrazeného lúča, takže energia dopadajúca na jednotlivé časti detektora nebude rovnaká a z ich pomeru je možné určiť vychýlenie nosníka. Detektor umožňuje detegovať pohyb svetelnej stopy aj v horizontálnom smere, teda možno snímať aj skrut nosníka (mikroskopia laterálnych síl). Detektor je schopný registrovať zmenu polohy lúča od jedného nanometra. Pomer dĺžky lúča medzi nosníkom a detektorom ku dĺžke nosníka spôsobuje zosilnenie. To má za následok, že systém môže detegovať vertikálny pohyb nosníka po úrovni 0,1 nm. Vychýľovanie nosníka sa počas merania zaznamenáva a ďalším programovým spracovaním sa generuje výsledná topografia povrchu [1].

Použitím AFM NT-206 je možné snímať spektroskopické krivky zobrazujúce závislosť sily spolupôsobenia sondy a povrchu vzorky od vzdialenosti

medzi nimi – sú to krivky priblíženia/oddialenia. Tieto krivky sú dôležité na meranie vertikálnej sily prikladanej k povrchu zo strany hrotu v procese skenovania. Z krivky možno okrem sily vyhodnotiť viskozitu zašpineného povrchu, hrúbku vrstvy pokrytia a tiež miestne variácie pružných vlastností povrchu [2].

Krivka priblíženia/oddialenia (obr. 1) je grafickou závislosťou odklonu meracej konzolky od predĺženia skenovacieho zariadenia. Van der Waalsove sily sú iba jednou zložkou pôsobenia na odklonenie konzolky. Na meranie môžu zároveň vplývať tenké vrstvy vlhkosti, ktoré sú obyčajne prítomné pri práci s AFM za prítomnosti vzduchu a tiež šmuhy a nečistoty [3].

Získané krivky priblíženia/oddialenia sú dostatočne špecifické pre každú vzorku a zároveň možno na nich vyčleniť všeobecne charakteristické úseky zobrazené na obr. 1.



Obr. 1 Krivky priblíženia/oddialenia. Plnou čiarou sú schematicky zobrazené krivky získané vo vákuu. Čiarkované čiary ukazujú variácie kriviek priblíženia/oddialenia podmienené pružnými vlastnosťami vzorky a prítomnosťou povrchových vrstiev vlhkosti a šmúh (nečistôt) [3, 4]

Fig. 1 Nomograph of the approach/moving-off curves. The solid lines are schematic presentation of curves obtained in vacuum. Dashed lines show variations of curves of approach/moving-off subjected to elastic features of the sample as well as presence of surface layers of moisture and impurities [3, 4]

Úsek A-B – v ľavej časti krivky je skenovacie zariadenie úplne oddialené a konzolka sa neohýba, pretože sa hrot nedotýka vzorky. Pri priblížení k povrchu sa konzolka neohýba kým na ňu nezačnú pôsobiť Van der Waalsove sily (bod B). V tejto časti krivka neobsahuje žiadne užitočné informácie.

Úsek B-C – v bode B sa konzolka náhle pohne smerom k povrchu a hrot sa dotkne povrchu (bod C). Táto časť krivky je známa ako skok ku kontaktu. Pri práci v prostredí vzduchu okrem príťažlivých Van der Waalsových síl a elektrostatických síl budú na hrot spolupôsobiť kapilarita vlhkosti na povrchu a tiež nečistoty, šmuhy a mastnota. Zmenu sily v časti krivky B-C môžeme pripočítať ku zmršteniu hrotu podľa

Hookovho zákona ($F = -k\Delta x$), čo dovoľuje posúdiť hrúbku adsorbovanej vrstvy na povrchu vzorky.

Úsek C-D – táto časť charakterizuje ďalšie priblíženie sondy ku vzorke, je to sprevádzané pritláčaním hrotu ihly k povrchu a takmer lineárnym ohybom konzolky smerom od povrchu. Podľa tvaru úseku C-D možno posudzovať modul pružnosti systému sonda - povrch. Napríklad v prípade, ak je meracia sonda oveľa mäkkšia ako povrch vzorky, sklon krivky z väčšej časti zobrazuje konštantu pružnosti samotnej konzolky. Naopak, ak je tvrdosť konzolky oveľa tvrdšia ako povrch vzorky, sklon úseku C-D dovoľuje skúmať pružné vlastnosti vzorky. Úsek C-D vôbec nemusí byť priamkou, zmena sklonu tejto časti krivky ukazuje rozdiely reakcie povrchu na rôznu prikladajú silu.

Úsek D-E – bod D zodpovedá ukončeniu fázy priblíženia a začiatok oddialenia sondy od povrchu. Ak sa neprejaví hystereza skenovacieho zariadenia, tak úsek D-E sa prakticky zhoduje s úsekom krivky C-D, ktorá sa získala pri priblížení. V prípade, že sú oba tieto úseky priame a paralelné, tak neprinášajú žiadne doplnujúce informácie (okrem vyššie uvedeného). V prípade, ak sú neparalelné dovoľuje to zistiť plastickú alebo elastickú deformáciu vzorky (ak je rýchlosť regenerácie geometrických vlastností povrchu menšia ako oddialenie sondy).

Úsek E-F – bod E zodpovedá neutrálnej odchýlke konzolky. Pri ďalšom oddiaľovaní sondy od povrchu sa začína konzolka nakláňať ku vzorke, pretože na hrot pôsobí príťažlivá alebo adhézna sila. Na tvar úseku E-F pôsobí prítomnosť adsorpčných vrstiev na povrchu vzorky. V prípade práce vo vákuu na hrot ihly pôsobia Van der Waalsove a elektrostatické sily. Ak sa pracuje na vzduchu, tak sa k nim pridáva celkom silná kapilárna sila od vrstvy vlhkosti na povrchu, mastnoty a nečistoty. Hrúbka povrchovej vrstvy má vplyv na dĺžku úseku E-F a jeho sklon, ktorý je rozdielny od sklonu spôsobeného tvrdosťou vzorky a poukazuje na zdvihnutie adsorpčných vrstiev spolu s oddiaľujúcou sa sondou. Keď pružná reakcia konzolky predbieha príťažlivé sily zo strany povrchu a vrstiev nachádzajúcich sa na ňom, sonda sa odtrháva od povrchu vzorky. Na krivke priblíženia/oddialenia tomu zodpovedá bod F, známy ako bod odtrhnutia.

Úsek F-G – veľkosť namáhania v bode F sa rovná maximálnej celkovej adhezívnej sile medzi sondou a vzorkou a dáva kľúčovú informáciu pri sledovaní adhézie. Ak je vrstva vlhkosti dodatočne pokrytá vrstvou mastnoty alebo iného znečistenia, v tom prípade možno pozorovať nie iba jeden bod odtrhnutia (F_1 a F_2). Poloha bodov F_1 a F_2 závisí od viskozity a hrúbky týchto vrstiev. Prechod medzi úsekmi E-F a F-G nemusí mať nevyhnutne strmý vzostup. V prípade že adsorpčná vrstva má dostatočne veľkú viskozitu, môže sa sonda oddiaľovať od povrchu postupne a prechod E-F - F-G bude mať zaoblené tvary [3, 4].

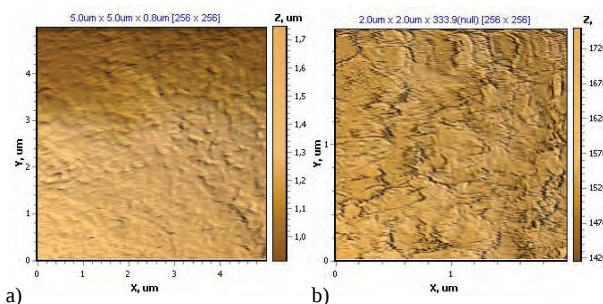
Experiment

V práci sa hodnotil vplyv plnív na mechanické vlastnosti gumárenských zmesí. V prezentovaných meraniach sa použitím spektroskopické krivky AFM vyhodnocovala homogenita a pomer Youngovho modulu gumárenských zmesí *standard 1* a *CNT1*. Krivka sa robila pre 10 rôznych miest každej zmesi. Vzorky boli vyrobené v laboratóriu prípravy polymérnych zmesí na Fakulte priemyselných technológií v Púchove. Chemické zloženie jednotlivých zmesí je uvedené v tab. 1. Vzorka označená ako *standard 1* bola bez rúrok a vzorka označená ako *CNT1* mala identické zloženie, ale bolo v nej pridané určité množstvo jednostenných uhlíkových nanorúrok (CNT).

Tab. 1 Chemické zloženie gumárenských zmesí *standard 1* a *CNT 1*
Tab. 1 Chemical composition of the rubber mixtures designated as *standard 1* and *CNT 1*

Zložka zmesi	Obsah zložky v DSK	
	standard 1	CNT 1
NR plastikový	100	100
sadze N660	27,6	27,6
ZnO	2,1	2,1
Gumodex	3,4	3,4
Síra	2,7	2,7
Urýchľovač	0,7	0,7
CNT	–	1,63

Na obr. 2 je znázornená topografia povrchu jednotlivých vzoriek.



Obr. 2 Topografia mikropovrchu vzorky: a) *standard 1*; b) *CNT 1*
Fig. 2 Topography of the microsurface of sample: a) *standard 1*; b) *CNT 1*

Krivky sa v požadovanom úseku aproximovali na priamku, a to za účelom získania smernice priamky k ; pri každej vzorke sa urobil aritmetický priemer získaných smerníc. Pre výpočet pomeru modulov pružnosti jednotlivých vzoriek sa použil Snedonov vzťah, ktorý udáva závislosť medzi záťažovým gradientom dP/dh , ktorý zodpovedá smernici priamky a Youngovým modulom pružnosti E systému vzorka - sonda v tvare [3, 4]:

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2A^{1/2}}{\pi^{1/2}} E \quad (1)$$

$$\text{kde} \quad E = \left\{ \left[(1 - \nu_m^2) / E_m \right] + \left[(1 - \nu_c^2) / E_c \right] \right\}^{-1}. \quad (2)$$

V rov. (2) je E_m , ν_m modul pružnosti vzorky a Poissonova konštanta vzorky, E_c , ν_c je modul pružnosti sondy a Poissonova konštanta sondy, P je normálové zaťaženie a A je kontaktná plocha, h je hĺbka zárezu. Ak modul pružnosti sondy je o mnoho väčší ako modul vzorky, Snedonov vzťah udáva závislosť medzi záťažovým gradientom dP/dh , a Youngovým modulom pružnosti E vzorky.

Podľa rov. (1) pre Youngov modul dvoch rôznych materiálov (E_1 a E_2) platí:

$$\frac{dP_1}{dh_1} = \frac{2A^{1/2}}{\pi^{1/2}} E_1 \Rightarrow E_1 = \frac{dP_1}{dh_1} \frac{\pi^{1/2}}{2A^{1/2}}, \quad (3)$$

$$\frac{dP_2}{dh_2} = \frac{2A^{1/2}}{\pi^{1/2}} E_2 \Rightarrow E_2 = \frac{dP_2}{dh_2} \frac{\pi^{1/2}}{2A^{1/2}}. \quad (4)$$

Pomer modulov pružnosti je:

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{\frac{dP_1}{dh_1} \frac{\pi^{1/2}}{2A^{1/2}}}{\frac{dP_2}{dh_2} \frac{\pi^{1/2}}{2A^{1/2}}} \Rightarrow \frac{E_1}{E_2} = \frac{dP_1}{dh_1} \frac{dh_2}{dP_2}. \quad (5)$$

Rovnica priamky:

$$y = kx + q, \quad \text{kde} \quad k = \frac{dP}{dh}, \quad (6)$$

$$\frac{dP_1}{dh_1} = k_1 \quad \text{a} \quad \frac{dP_2}{dh_2} = k_2, \quad (7)$$

$$\Rightarrow \frac{E_1}{E_2} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (8)$$

Úpravou rov. (8) pre E_1 – Youngov modul pružnosti vzorky *CNT 1* a E_2 – Youngov modul pružnosti vzorky *standard 1* platí:

$$\Rightarrow E_1 = \frac{k_1 E_2}{k_2} \quad (9)$$

Zo spektroskopických kriviek a ich aproximáciou sa získali z rovnice priamky hodnoty smerníc k , ktoré sú uvedené v tab. 2.

Tab. 2 Hodnoty k_1 a k_2 z aproximácie spektroskopických kriviek na priamku

Tab. 2 The values of k_1 and k_2 obtained by approximation of the spectroscopic curves using assignation of line

k_{1-1}	k_{1-2}	k_{1-3}	k_{1-4}	k_{1-5}	k_{1-6}	k_{1-7}	k_{1-8}	k_{1-9}	k_{1-10}	k_1
-1,6411	-1,7204	-1,9565	-1,7411	-1,8579	-1,7053	-1,6363	-1,8953	-1,7841	-1,9136	-1,7855
k_{2-1}	k_{2-2}	k_{2-3}	k_{2-4}	k_{2-5}	k_{2-6}	k_{2-7}	k_{2-8}	k_{2-9}	k_{2-10}	k_2
-1,4883	-1,4845	-1,4856	-1,4825	-1,4724	-1,4892	-1,4833	-1,4805	-1,4813	-1,4851	-1,4833

Použitím priemerných hodnôt smerníc priamkových úsekov:

$$k_1 = -1,7855 \quad \text{CNT 1}$$

$$k_2 = -1,4833 \quad \text{standard 1}$$

sa dospelo k vzťahu Youngových modulov pružnosti oboch vzoriek vo tvare

$$\Rightarrow E_1 = \frac{k_1 E_2}{k_2} = \frac{-1,7855}{-1,4833} E_2$$

$$E_1 = 1,204 E_2$$

teda že Youngov modul pružnosti vzorky *CNT* je 1,204krát väčší než Youngův modul pružnosti vzorky *standard 1*.

Záver

Z grafov a výpočtov sa zistilo, že Youngov modul pružnosti vzorky *CNT 1* je 1,204násobne vyšší ako modul vzorky *standard 1*. Z toho možno usudzovať, že pridaním nanorúrok sa dosiahlo, že materiál je schopný lepšie odolávať elastickej deformácii. Z topografie povrchu a sklonu spektroskopických kriviek na vzorke *standard 1* sa zistilo, že zmes je homogénna. Nanorúrky spôsobili mierne nehomogenity v zmesi *CNT 1*.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená projektmi VEGA 1/0385/14 a KEGA 007 TnUAD-4/2013.

Literatúra

- [1] WIESENDANGER, R. *Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*. Cambridge University Press, 1994
- [2] WEISENHORN, A.L., HANSMA, P.K., ALBRECHT, T.R., QUATE, C.F. Forces in Atomic Force Microscopy in Air and Water, *Applied Physics Letters*, 1989, vol. 54, no. 26, p. 2651–2653
- [3] HUTTER, J.L., BECHHOEFER, J. Measurement and manipulation of Van der Waals forces in atomic force microscopy, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 1994, vol. 12, p. 2251–2253
- [4] СУСЛОВ, А.А., ЧИЖИК, С.А. Сканирующие зондовые Микроскопы, *Материалы технологии, инструменты*, 1997, №3, 78–79

Dynamicko-mechanická analýza gumárenských zmesí obsahujúcich uhlíkové nanorúrky

Dynamic-mechanical Analysis of Rubber Compounds Containing Carbon Nanotubes

Ing. Dana Bakošová, PhD.

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Práca sa zaoberá štúdiom dynamicko-mechanických vlastností gumárenských zmesí s obsahom uhlíkových nanorúrok. Na meranie dynamicko-mechanických vlastností gumárenských zmesí sa použilo meracie zariadenie firmy PerkinElmer „PYRIS Diamond Dynamic Mechanical Analyzer“ (DMA). Dynamická mechanická analýza (DMA) je technika umožňujúca charakterizovať viskózo-elastické vlastnosti polymérov. Porovnávali sa vlastnosti štandardnej gumárenskej zmesi – standard 1 a zmesi, v ktorej boli dispergované nanočastice tvaru nanorúrky – CNT 1. Určovali sa závislosti E' , E'' , E^* a $\tan \delta$ od teploty, pri rôznych frekvenciách. Vykonala sa dynamická ťahová skúška v teplotnom rozsahu od 20 do 100 °C. Na vzorkách sa aplikovali postupne frekvencie v 9 hladinách v rozsahu od 0,01 do 50 Hz. Z porovnania vzoriek standard 1 a CNT1 sa zistilo, že hodnoty reálnej časti modulu pružnosti E' sa vo vzorke s nanorúrkami výrazne zvýšili – zlepšila sa elasticita vzorky. Hodnoty imaginárnej časti modulu pružnosti E'' nevykazovali výrazné zmeny, teda viskózna, stratová časť modulu pružnosti sa výrazne nemenila. Hodnoty komplexného modulu pružnosti E^* sa zvýšili – nanorúrky zlepšili schopnosť materiálu odolávať elastickej deformácii. Hodnoty $\tan \delta$ vo vzorke CNT 1 klesli, teda znížila sa adhézia za morka a klesol valivý odpor zmesi.

Keľúčové slová: DMA; gumárenská zmes; nanorúrky; elastické vlastnosti; viskózne vlastnosti

The given paper is closely connected with the observation of dynamic-mechanical properties of special rubber mixtures designated as standard 1 and CNT 1, while the nanoparticles of nanotube shape were dispersed in the given investigated mixture designated as CNT 1. We used the testing apparatus called PerkinElmer „PYRIS Diamond Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) for measurement of dynamic-mechanical properties. Dynamic-mechanical Analysis (DMA) is a technique which is used to study and characterize materials. It is most useful technique for studying the viscoelastic behaviour of polymers. A sinusoidal stress is applied and the strain in the material is measured and it allows determining of the complex modulus. The temperature of the sample or the frequency of the stress are often varied, leading to variations in the complex modulus and this approach can be used to locate the glass transition temperature of the material as well as to identify transitions corresponding to other molecular motions. Dynamic tensile test was performed during the specified time program from 20 °C to 100 °C. We gradually applied frequencies 0.01 Hz, 0.05 Hz, 0.2 Hz, 0.5 Hz, 1 Hz, 5 Hz, 10 Hz, 20 Hz and 50 Hz. From the graphic dependence of real number of modulus of elasticity (E'), imaginary number modulus of elasticity (E'') and complex modulus of elasticity (E^*), it can be seen that values for moduli were slightly decreased with the increase in temperature and but with increasing frequency, the given values of moduli were increased. In relation of the dependence of $\tan \delta$ on temperature, it can be seen that with increasing temperature values of $\tan \delta$ were decreased and with increasing frequency, the values of $\tan \delta$ were increased. The results relating to the mutual comparison of mixtures designated as standard1 and CNT1 (in the samples, nanoparticles of the nanotube shape were dispersed) led to the following conclusion: the values for real part of modulus of elasticity (E') were markedly increased in the sample with nanotubes – elasticity of sample was improved. On the other side, there were not any significant changes in relation to the values for imaginary part of modulus of elasticity (E'') and it means that the viscous and loss part of complex modulus of elasticity was not changed. Values for complex modulus of elasticity (E^*) were increased in comparison with standard sample and it means that nanotubes caused the improvement in mechanical properties of rubber mixture. In comparison with standard sample, the values for $\tan \delta$ relating to the sample CNT 1 were decreased and in means that there was the decrease of adherence in wet and decrease of rolling-resistance force.

Keywords: DMA; rubber compound; nanotubes; elastic properties; viscous properties

Rozvoj vedy a techniky si vyžaduje neustály vývoj nových materiálov, ktoré dokážu splniť rôznorodé požiadavky užívateľov čoraz komplikovanejších

zariadení. Platí to aj o užívateľoch gumárenských výrobkov, ktorých mnohotvárnosť je spojená s variabilitou zloženia kaučukových zmesí. Kaučuková

zmes obsahuje pravidelne tieto zložky:

- elastomér – kaučuk prírodný alebo syntetický,
- vulkanizačné činidlo – najčastejšie síra,
- urýchľovač vulkanizácie,
- aktivátor vulkanizácie,
- plnivá neaktívne alebo aktívne,
- zmäkčovadlá,
- ochranné látky proti starnutiu a únave,
- farbivá,
- zvláštne prísady.

Pri hodnotení vplyvu faktorov na dynamicko-mechanické vlastnosti je vhodné zdôrazniť, že pôsobenie niektorých faktorov je navzájom späté a ich vplyv nie je možné od seba jednoznačne kvantitatívne oddeliť. Možno ich rozdeliť do nasledovných skupín:

chemické:

- obsah a typ použitého kaučuku, resp. kombinácie kaučukov,
- stupeň sieťovania a dispergácie plniva,
- samotná receptúra zmesi, t.j. pomerné zastúpenie zložiek v zmesi,
- typ použitých aditív,
- povaha interakcií plnivo - plnivo a kaučuk - plnivo,
- stupeň plnenia zmesi,
- distribúcia fáz v systéme,
- typ použitého plniva (morfológia povrchu, povrchová energia, veľkosť častíc, distribúcia veľkosti častíc, merný povrch),
- interfáza medzi kaučukom a plnivom.

fyzikálne:

- viskózne-elastické vlastnosti vulkanizátov,
- teplota skelného prechodu zmesi,
- podmienky merania,
- frekvencia, pri ktorej sa uskutočňuje meranie,
- teplota merania,
- veľkosť deformácie vzorky počas merania.

aplikačné:

- podmienky exploatácie vulkanizátu (teplota prevádzky, prostredie, stupeň zaťaženia).

Dynamicko-mechanická analýza

Dynamická mechanická analýza (DMA) je jedna z najcitlivejších techník schopná charakterizovať a interpretovať mechanické správanie materiálu. Podstata metódy DMA je založená na sledovaní viskoelastickej odozvy materiálu podrobeného malému oscilačnému napätiu.

Metóda rozdeľuje viskoelastickú odozvu materiálu na dve časti:

- E' – reálnu časť, ktorá reprezentuje elastické vlastnosti materiálu,
- E'' – imaginárnu časť, ktorá reprezentuje viskózne vlastnosti materiálu.

Celkový, tzv. komplexný modul pružnosti je:

$$E^* = E' + iE'' \quad (1)$$

Táto separácia merania do dvoch komponentov popisuje dva nezávislé procesy v materiále:

- elasticitu – vratnú zložku,
- viskozitu – stratovú, disipačnú energiu.

Základom prístroja na určenia dynamicko-mechanickej analýzy sú dve rovnobežné ramená, uložené na špeciálnych čapoch, umiestnených blízko stredu ramien. Čapy sú vysoko presné torzne pružiny. Medzi ramená sa do špeciálneho držiaka upína vzorka. Celé zariadenie je umiestnené v termostatickom prostredí, čo umožňuje izotermické meranie, ako aj meranie pri zmene teploty, obvykle od -150 do 500 °C. Deformácie vzorky sú spôsobené dvoma protichodnými momentmi rovnakej veľkosti, ktoré pôsobia na protiľahlých koncoch vzorky upnutých do svoriek.

Pomocou DMA možno charakterizovať polymérny materiál, jeho závislosť modulu (tuhosť, tvrdosť), tlmenia (útlmu) alebo stratového uhlu $\tan \delta$ od teploty, prípadne od času pri rôznych frekvenciách. Tým sa získajú základné údaje o mechanických vlastnostiach, ktoré majú priamy vzťah k spracovateľnosti a použiteľnosti výrobku.

Popis meracieho zariadenia

Na meranie dynamicko-mechanických vlastností gumárenských zmesí sa použilo meracie zariadenie *PYRIS Diamond Dynamic Mechanical Analyzer (DMA)*. Dynamická mechanická analýza je technika umožňujúca charakterizovať viskózne-elastické vlastnosti polymérov. DMA meria hodnoty modulu (tuhosť, tvrdosť) a tlmenia (útlmu) materiálových vlastností, popisuje dôležité mechanické vlastnosti, ako odolnosť proti nárazu a húževnatosť (tuhosť). Tieto merania poskytnú kvantitatívnu informáciu o charakteristike materiálov. Technika môže byť používaná na hodnotenie veľkého množstva materiálov: termoplasty, kompozity, teplom tvrditeľné materiály, elastoméry, filmy (povlaky), vlákna, obaly a spojivá. DMA je cenná metóda kvôli svojej vlastnej vysokej citlivosti a je najcitlivejšou tepelnou analytickou technikou pre meranie skelného prechodu T_g .

Vlastnosti uhlíkových nanorúrok

Uhlíkové nanorúčky sú tvorené z grafénových plástov zrolovaných do dlhého valca, ktoré môžu byť aj na koncoch uzavreté [1].

Hlavné charakteristiky uhlíkových nanorúrok sú [2, 3]:

- valcový tvar,
- výnimočný štruktúrny pomer (dĺžka niekoľko desiatok μm , priemer menší ako 2 nm),

- charakteristické usporiadanie šesťhranov s ohľadom na vlastné osi, nazývané chiralita,
- polovodičové alebo kovové správanie sa ohľadom na chiralitu,
- potenciál pre chemickú modifikáciu.

Zoznam fyzikálnych a mechanických vlastností CNT ukazuje (tab. 1), že môžu nahradiť ktorúkoľvek potenciálnu konkurenciu v určitých poliach aplikácií.

Tab. 1 Zoznam fyzikálnych a mechanických vlastností uhlíkových nanorúrok

Tab. 1 List of the physical and mechanical properties of the nanotubes

vlastnosť	CNT	porovnanie
Veľkosť	$d = (0,6 - 1,8) \text{ nm}$, 1 vrstva	Fotolitografia poskytuje priemery väčšie ako 50 nm
Hustota	$1,33 - 1,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Hustota hliníka je $2,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Pevnosť v ťahu	45 GPa	Oceľ cca 2 GPa
Max. prúdová hustota	$10^{13} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$	Roztavené medené drôty $10^{10} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$
Emisia elektrónov	pri 1 – 3 V a $d_{\text{elektrod}} = 1 \mu\text{m}$	Molybdénové potrebujú 50 – 100 V
Tepelná vodivosť (20 °C)	$6000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Diamant – $3320 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
T_{tavenia}	2800 °C – vákuum 750 °C – vzduch	Hliník – 660 °C na vzduchu

Experiment

V práci sa hodnotil vplyv plnív na dynamicko-mechanické vlastnosti gumárenských zmesí. Vzorky boli vyrobené v laboratóriu prípravy polymérnych zmesí na Fakulte priemyselných technológií v Púchove. Chemické zloženie jednotlivých zmesí je uvedené v tab. 2. Vzorka označená ako *standard 1* bola bez rúrok a vzorka označená ako *CNT1* mala identické zloženie, ale bolo v nej pridané určité množstvo jednotenných uhlíkových nanorúrok (CNT).

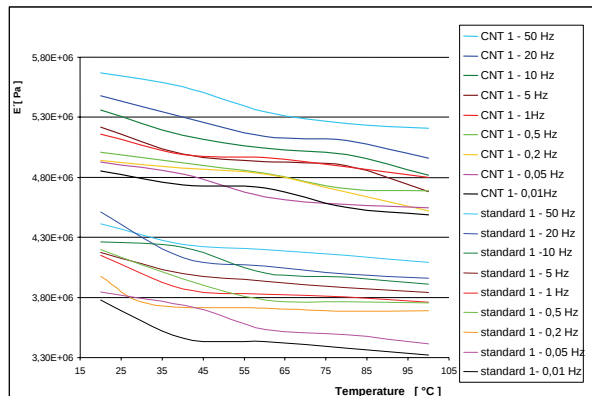
Tab. 2 Chemické zloženie gumárenských zmesí standard 1 a CNT 1

Tab. 2 Chemical composition of the rubber mixtures designated as standard 1 and CNT 1

Zložka zmesi	Obsah zložky v DSK	
	standard 1	CNT 1
NR plastikový	100	100 61661,87
sadze N660	27,6	27,6
ZnO	2,1	2,1
Gumodex	3,4	3,4
Síra	2,7	2,7
Urýchľovač	0,7	0,7
CNT	–	1,63

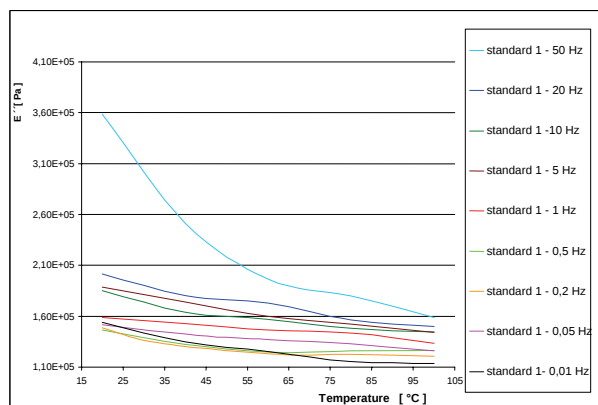
Uvedené vzorky sa analyzovali pomocou DMA.

Vykonal sa dynamická ťahová skúška v teplotnom rozsahu od 20 do 100 °C. Na vzorkách sa aplikovali postupne tieto frekvencie 0,01; 0,05; 0,2; 0,5; 1; 5; 10; 20 a 50 Hz. Merania sa vyhodnotili v grafoch na obr. 1 – 5.



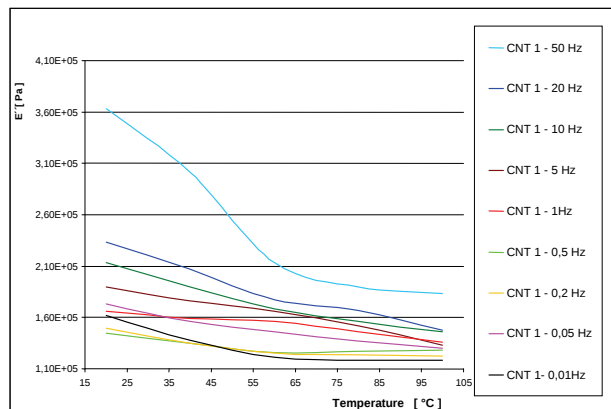
Obr. 1 Porovnanie závislosti E' od teploty vzoriek standard 1 a CNT 1 pri rôznych frekvenciách

Fig. 1 Comparison of the dependence of E' on the temperature at various frequencies – samples designated as standard 1 and CNT 1



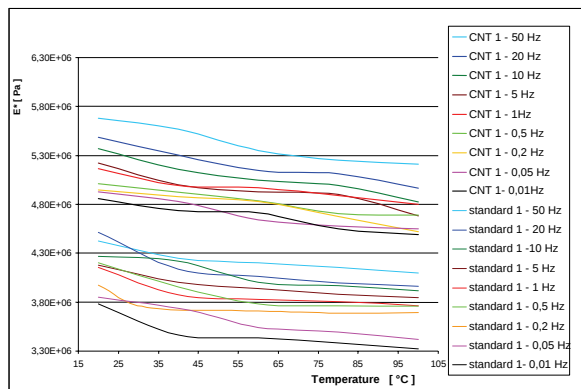
Obr. 2 Porovnanie závislosti E'' od teploty vzorky standard 1 pri rôznych frekvenciách

Fig. 2 Comparison of the dependence of E'' on the temperature at various frequencies – sample designated as standard 1



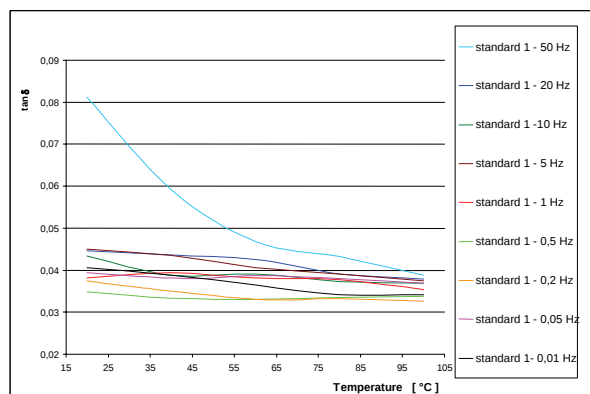
Obr. 3 Porovnanie závislosti E'' od teploty vzorky CNT 1 pri rôznych frekvenciách

Fig. 3 Comparison of the dependence of E'' on the temperature at various frequencies – sample designated as CNT 1



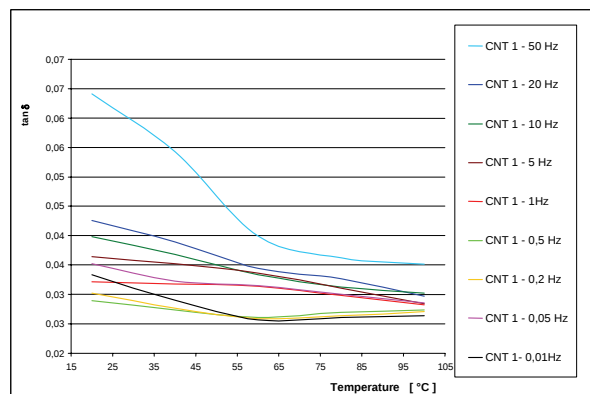
Obr. 4 Porovnanie závislosti E^* od teploty vzoriek standard 1 a CNT 1 pri rôznych frekvenciách

Fig. 4 Comparison of the dependence of E^* on the temperature at various frequencies – samples designated as standard 1 and CNT 1



Obr. 5 Porovnanie závislosti $\tan \delta$ od teploty vzorky standard 1 pri rôznych frekvenciách

Fig. 5 Comparison of the dependence of $\tan \delta$ on the temperature at various frequencies – sample designated as standard 1



Obr. 6 Porovnanie závislosti $\tan \delta$ od teploty vzorky CNT 1 pri rôznych frekvenciách

Fig. 6 Comparison of the dependence of $\tan \delta$ on the temperature at various frequencies – sample designated as CNT 1

Záver

Z grafickej závislosti reálnej zložky modulu pružnosti E' (obr. 1), imaginárnej zložky modulu pružnosti E''

(obr. 2 a 3) a komplexného modulu pružnosti E^* (obr. 4) od teploty vidieť, že pri všetkých vzorkách so stúpajúcou teplotou sa hodnoty modulov znižujú a so stúpajúcou frekvenciou hodnoty modulov stúpajú, čo svedčí o prítomnosti Maxwellovského člena v celkovom modeli viskózne-elastických vlastností gumy. Rovnako tak to platí pre parameter $\tan \delta$ u oboch typov vzoriek (obr. 5 a 6), a to s tým, že vplyv frekvencie sa viac prejaví pri nižších teplotách (najmä do teploty 55 °C).

Pokles modulu s rastúcou teplotou je len veľmi mierny, pretože guma pri teplote 85 °C podlieha len minimálnym zmenám svojich fyzikálnych vlastností. Z grafov komplexného modulu, ako aj jeho reálnej časti vidieť vzrast absolútnej hodnoty modulu u vzoriek s nanotrúbkami.

Imaginárna časť modulu pridaním nanotrúbok sa mení len zanedbateľne. Svedčí to o vzraсте elastických vlastností zmesi spôsobenej prítomnosťou nanotrúbok.

Z porovnania vzoriek standard 1 a CNT1, v ktorej boli dispergované nanočastice tvaru nanorúrky, vyplývajú tieto závery:

- hodnoty reálnej časti modulu pružnosti E' sa vo vzorke s nanorúrkami výrazne zvýšili – zlepšila sa elasticita vzorky,
- hodnoty imaginárnej časti modulu pružnosti E'' nevykazovali výrazne zmeny, teda viskózna, stratová časť modulu pružnosti sa výrazne nemenila,
- hodnoty komplexného modulu pružnosti E^* narástli – nanorúrky zlepšili schopnosť materiálu odolávať elastickej deformácii,
- hodnoty $\tan \delta$ vo vzorke CNT1 klesli, teda znížila sa adhézia za mokra a klesol valivý odpor zmesi.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená projektmi VEGA 1/0385/14 a KEGA 007 TnUAD-4/2013.

Literatúra

- [1] HUTTER, J.L., BECHHOEFER, J. Measurement and manipulation of Van der Waals forces in atomic force microscopy, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 1994, vol. 12, p. 2251–2253
- [2] REICH, S., THOMSEN, C., MAULTZSCH, J. *Carbon Nanotubes*. Berlin : Wiley-Vch, 2004, ISBN 3-527-40386-8
- [3] SAITO, R., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M.S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London : Imperial College Press, 1998, ISBN 1-86094-093-5

Štúdium gumárenských zmesí s plnivami na báze polypropylénu a odpadu z textilných vlákien

The Study of Rubber Compounds with Fillers Based on Polypropylene and Waste of Textile Fibers

Ing. Katarína Holcová, PhD., prof. RNDr. Mariana Pajtášová, PhD., Ing. Zuzana Mičicová, PhD.,
Ing. Andrea Feriancová, PhD., Ing. Lenka Buňová, Ing. Róbert Janík, PhD., Ing. Mariana Janeková

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku
491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Práca sa zaoberá návrhom vhodnej receptúry a prípravou gumárenskej zmesi, v ktorej boli aplikované materiály na báze polypropylénového prachu a textilného odpadu vo funkcii plnív. Pridaním plniva sa všeobecne menia všetky vlastnosti nevulkanizovaných zmesí, ale aj vulkanizátov. Upravuje sa spracovateľnosť zmesí, mení sa merná hmotnosť vulkanizátov, pevnosť, ťažnosť, dynamické vlastnosti a podobne. U všetkých gumárenských zmesí bol použitý typ plniva kombinovaný s používaným aktívnym plnivom (sadze typu N339). Hodnotil sa vplyv množstva a typ aplikovaného plniva na vulkanizačné a reologické vlastnosti gumárenských zmesí, ako minimálny krútiaci moment M_L , maximálny krútiaci moment M_H , čas začiatku vulkanizácie t_s , optimálna doba vulkanizácie $t_{c(90)}$, koeficient rýchlosti vulkanizácie R_v . Pripravené vulkanizáty boli hodnotené z hľadiska fyzikálno-mechanických vlastností (tvrdosť, pevnosť v ťahu, ťažnosť) a termooxidačného starnutia vulkanizátov. Namerané hodnoty boli porovnané s hodnotami referenčnej gumárenskej zmesi používanej v gumárenskej praxi.

KLúčové slová: gumárenská zmes; polypropylénový prach; textilný odpad; plnivá; polymérne materiály

The paper deals with the proposal and preparation of the suitable rubber blend, in which materials based on polypropylene dust and textile waste are utilised. It is important to point out that the mentioned materials were used in the function of the fillers. In relation to the prepared rubber blends, vulcanization and rheological properties were determined (minimum torque M_L , maximum torque M_H , time of start of vulcanization t_s , optimum vulcanization of $t_{c(90)}$, rate coefficient of vulcanization R_v). Prepared vulcanizates were evaluated from the aspect of physical-mechanical properties (tensile strength, tensibility) and heat aging of vulcanizates was also evaluated. These characteristic features were compared with those which are typical for standard rubber compounds used in the rubber industry while standard filler is carbon black of N339 type. Rubber compounds were prepared by the addition of fillers which were the representatives of the polypropylene dust and textile waste and the given addition was 1, 5 and 10 phr. The evaluation of the optimum vulcanization time $t_{c(90)}$ shows that in rubber mixtures with the addition of mentioned non-standard fillers, 1 phr based on polypropylene dust and textile waste leads to lowering of the value of the optimum vulcanization of times and it is connected with acceleration of the process of vulcanization. In the the case of rubber compounds with the addition of the non-standard filler in amount of 5 and 10 phr, the optimum vulcanization time was comparable to the standard rubber compound. The measured values of the physical and mechanical properties of the prepared vulcanizates were used for subsequent evaluation and mutual comparison as well as comparison with standard sample. It is important to point out that the tensile strength for almost all of vulcanizates with the addition of fillers in amount of 1 phr led to lowering of the tensile strength in comparison to standard (ST). In the case of vulcanizates with addition of 5 and 10 phr of filler, there was the highest decrease in tensile strength in comparison with standard reference sample (ST). The evaluation of the physical and mechanical properties of vulcanizates after the accelerated thermal aging in air at 100 °C showed that the addition of vulcanizate with polypropylene-based textile waste dust filler in amount of 1 phr led to lower tensile strength in comparison with the standard (ST). The greatest percentage increase in tensile strength was observed for the vulcanizate with the addition of the 5 phr and 10 phr of filler and the given filler was based on the polypropylene dust.

Keywords: rubber compound; polypropylene powder; textile waste; fillers; polymeric materials

Polymérne materiály v súčasnosti zaznamenávajú výrazný rozvoj. Používajú sa takmer vo všetkých priemyselných odvetviach, kde predstavujú dôležitý sortiment vo výrobe a spotrebe medzi rôznymi druhmi technických materiálov [1]. Polymérne materiály sa

v praxi používajú na výrobu úžitkových predmetov a zvyčajne obsahujú rôzne prídavné látky, ako napr. plnivá, zmäkčovadlá, prípadne sú tvorené zmesou viacerých polymérov, ktoré zlepšujú vlastnosti výsledných produktov [2]. Použitie prísad v gumáren-

ských zmesiach má vo všeobecnosti dva hlavné dôvody. Prvoradým dôvodom je úprava spracovateľnosti zmesí a fyzikálno-mechanických vlastností vulkanizátov. Druhý dôvod je ekonomický – použitím lacných plnív sa dosahuje podstatné zníženie ceny výrobku [3, 4].

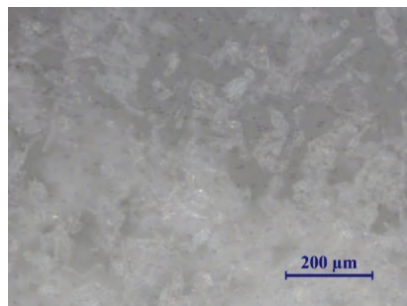
Experiment

Gumárenské zmesi boli pripravené dvojstupňovým miešaním v laboratórnom mixéri typu plastograf Brabender s objemom komory 70 cm³, s rýchlosťou miešania 50 ot./min., podľa STN 62 1425 [5]. V prvom stupni sa komora zahriala na teplotu 120 °C a následne sa pridal kaučuk, prísady, plnivá, sadze a zmäkčovadlo. Miešanie zmesi trvalo po dobu 12 minút a takto pripravený prvý stupeň sa nechal odležať do ďalšieho dňa. Pri druhom stupni sa komora zahriala na teplotu 100 °C, následne sa ku prvému stupňu pridal vulkanizačný systém a miešanie trvalo po dobu 6 minút. Po prvom aj druhom stupni sa pripravené gumárenské zmesi homogenizovali na laboratórnom dvojvalci [5].

Pripravené gumárenské zmesi sa nechali 24 hodín odstáť pri laboratórnej teplote a následne sa hodnotili vulkanizačné a reologické charakteristiky (M_L , M_H , t_s , $t_{c(90)}$, R_v) na prístroji RHEOMETER 100 MONSANTO pri teplote 150 °C po dobu 60 minút podľa STN 62 1416 [6]. Získané hodnoty vulkanizačných charakteristík gumárenských zmesí s obsahom alternatívnych plnív boli porovnané s hodnotami referenčnej gumárenskej zmesi. Fyzikálno-mechanické vlastnosti pripravených vulkanizátov boli merané na trhácom zariadení typu ZWICK pri laboratórnej teplote 25 °C a rýchlosti deformácie 50 mm·min⁻¹ podľa STN 62 1436 [7]. Namerané hodnoty modelových vulkanizátov boli porovnávané s hodnotami referenčného vulkanizátu ST.

Metóda urýchleného tepelného starnutia na vzduchu je založená na porovnaní fyzikálno-mechanických vlastností skúšobných teliesok vystavených v nedeformovanom stave účinku cirkulujúceho vzduchu po stanovenom čase pri zvýšenej teplote v termostate a skúšobných teliesok, ktoré neboli vystavené tepelnému starnutiu na vzduchu. Odolnosť gumy proti urýchlenému tepelnému starnutiu na vzduchu sa stanoví v závislosti od zmien tých fyzikálnych vlastností, ktoré sú dôležité pri praktickom použití výrobku. Výber teploty a času pôsobenia zvýšenej teploty sa volí podľa účelu skúšky a charakteru gumy. Účinkom zvýšenej teploty by nemalo dochádzať k viditeľnému poškodeniu skúšobných teliesok. Vulkanizáty boli vystavené pôsobeniu teploty 100 °C a doba trvania skúšky bola 24 hodín [8 – 11].

Vo funkcii alternatívnych plnív boli aplikované do gumárenskej zmesi plnivá na báze polypropylénového prachu (P; obr. 1) v množstve 1, 5 alebo 10 dsk a plnivo na báze odpadu z textilných vlákien (TO) v množstve 1, 5 alebo 10 dsk. TO (obr. 2) predstavuje 90 – 100%-zmes chemických vlákien ako polyester, polyamid, polypropylén, m-aramid, viskóza, polyuretán a iné.



Obr. 1 Polypropylénový prach

Fig. 1 Polypropylene dust



Obr. 2 Textilný odpad

Fig. 2 Textile waste

Výsledky a diskusia

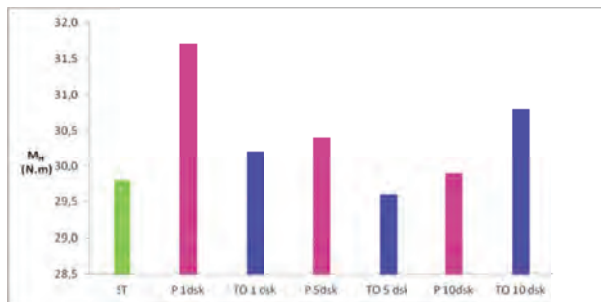
Priebeh sírnej vulkanizácie pripravených modelových gumárenských zmesí s obsahom plniva na báze polypropylénového prachu (P) a textilného odpadu (TO) sa hodnotil na základe parametrov vulkanizačných charakteristík a porovnával sa s referenčnou zmesou (ST). Základné parametre vulkanizačného procesu, ako minimálny krútiaci moment M_L , maximálny krútiaci moment M_H , spracovateľská bezpečnosť zmesi t_s , optimálny čas vulkanizácie $t_{c(90)}$ a koeficient rýchlosti vulkanizácie R_v , sa určili z reometrických záznamov vulkanizačných kriviek modelových gumárenských zmesí a referenčnej zmesi. Výsledky stanovení vybraných parametrov vulkanizačných charakteristík sú uvedené v tab. 1 a graficky znázornené na obr. 3 a 4.

Tab. 1 Vulkanizačné charakteristiky gumárenských zmesí

Tab. 1 Vulcanization characteristics of the rubber compounds

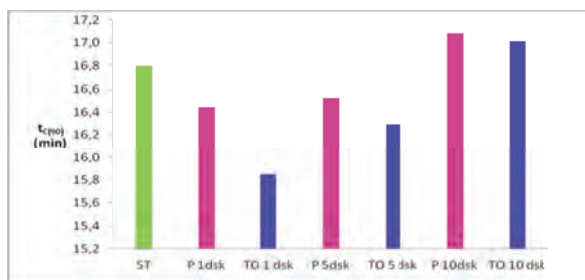
Vzorky/ množstvo alternatívneho plniva [dsk]	M_L [N·m]	M_H [N·m]	t_s [min]	$t_{c(90)}$ [min]	R_v [min ⁻¹]
ST/ 0 dsk	6,9	29,8	7,6	16,8	10,9
P/ 1 dsk	8,4	31,7	7,5	16,4	11,2
TO /1 dsk	6,8	30,2	6,7	15,9	10,9
P /5 dsk	6,7	30,4	7,3	16,5	10,9
TO/ 5 dsk	6,7	29,6	6,9	16,3	10,7
P/ 10 dsk	7,0	29,9	7,6	17,1	10,6
TO /10 dsk	7,5	30,8	7,5	17,0	10,5

Namerané hodnoty maximálneho krútiaceho momentu M_H (obr. 3) sú takmer u všetkých vzoriek vyššie, až na vzorku TO s prídavkom plniva 5 dsk a vzorku P s prídavkom plniva 10 dsk, ktoré sú porovnateľné s referenčnou vzorkou.



Obr. 3 Maximálny krútiaci moment gumárenských zmesí
Fig. 3 Maximum torque for the rubber compounds

Zistené hodnoty optimálnej doby vulkanizácie $t_{c(90)}$ (obr. 4) u vzoriek P/10 dsk a TO/10 dsk boli vyššie oproti referenčnej vzorke ST, čo môže spôsobiť spomalenie procesu vulkanizácie. Pokles $t_{c(90)}$ v porovnaní s dĺžkou tohto času u referenčnej vzorky bol pozorovaný u vzoriek P/1 dsk, TO/1 dsk, P/5 dsk, TO/5 dsk, čo nasvedčuje, že priebeh vulkanizácie môže byť zrýchlený.



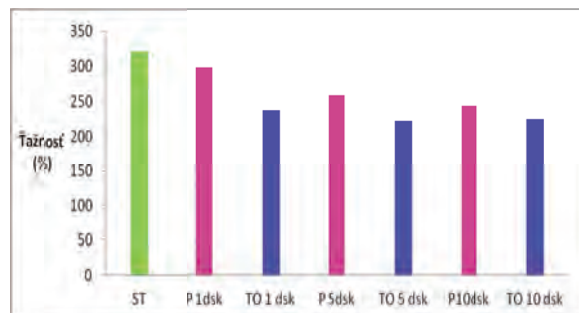
Obr. 4 Optimálna doba vulkanizácie gumárenských zmesí
Fig. 4 Optimum time of the vulcanization for the rubber compounds

Vybrané fyzikálno-mechanické vlastnosti (pevnosť v ťahu a ťažnosť) boli testované a hodnotené u vulkanizátov s obsahom alternatívnych plnív na báze polypropylénového prachu (P) a textilného odpadu (TO) v porovnaní s referenčným vulkanizátom ST. Vplyv typu a množstva daného plniva, polypropylénového prachu (P) a textilného odpadu (TO), na vybrané fyzikálno-mechanické vlastnosti je uvedený v tab. 2 a graficky znázornený na obr. 5 a 6.

Tab. 2 Fyzikálno-mechanické vlastnosti modelových vulkanizátov
Tab. 2 Physical-mechanical properties of the model vulcanizates

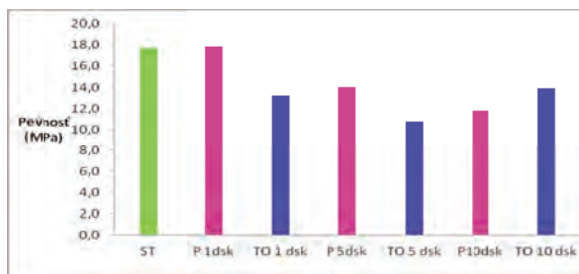
Vzorky/množstvo alternatívneho plniva [dsk]	Ťažnosť [%]		Pevnosť v ťahu [MPa]	
ST/ 0 dsk	321	± 6,88	17,7	± 0,70
P/ 1 dsk	298	± 10,39	17,8	± 0,67
TO /1dsk	237	± 36,99	13,2	± 2,68
P /5 dsk	259	± 33,53	14,0	± 1,72
TO/ 5 dsk	222	± 18,47	10,7	± 3,61
P/ 10 dsk	244	± 19,84	11,8	± 3,01
TO /10 dsk	225	± 6,73	13,9	± 0,45

Hodnoty ťažnosti (obr. 5) boli u všetkých vzoriek vulkanizátov s prídavkom plniva 1, 5 a 10 dsk nižšie ako hodnoty ťažnosti referenčnej vzorky ST. Najnižšiu ťažnosť dosiahla vzorka s obsahom plniva TO s prídavkom 5 dsk, čo svedčí o nižšej elasticite výsledného vulkanizátu.



Obr. 5 Ťažnosť modelových vulkanizátov
Fig. 5 Elongation for the model rubber vulcanizates

Namerané hodnoty pevnosti v ťahu modelových vulkanizátov s prídavkom plniva 1, 5 a 10 dsk (obr. 6) boli takmer u všetkých vzoriek nižšie ako pevnosť v ťahu vulkanizátu referenčnej vzorky ST. Môže to byť spôsobené slabšou interakciou a väzbami medzi časticami plniva polypropylénového prachu, textilného odpadu a kaučukovou maticou. V prípade vzorky s obsahom plniva P s prídavkom 1 dsk je pevnosť v ťahu porovnateľná s pevnosťou v ťahu pre referenčnú vzorku ST.



Obr. 6 Pevnosť v ťahu modelových vulkanizátov
Fig. 6 Tensile strength for the model rubber vulcanizates

U modelových vulkanizátov s obsahom polypropylénového prachu (P) a textilného odpadu (TO) sa stanovila odolnosť vulkanizátov voči urýchlenému tepelnému starnutiu na vzduchu, v porovnaní s referenčnou vzorkou ST.

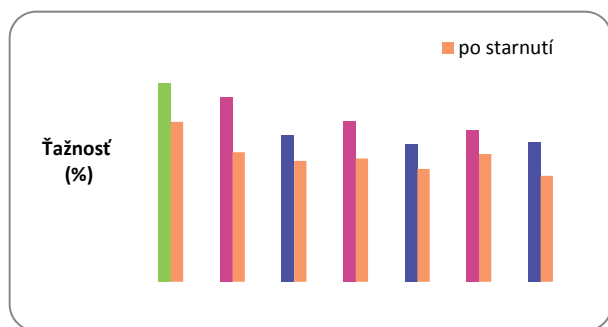
V tab. 3 sú uvedené vybrané fyzikálno-mechanické vlastnosti po urýchlenom tepelnom starnutí modelových vulkanizátov s prídavkom 1, 5 a 10 dsk a graficky sú znázornené na obr. 7 a 8 (po starnutí označené oranžovou farbou).

Tab. 3 Fyzikálno-mechanické vlastnosti modelových vulkanizátov po urýchlennom tepelnom starnutí na vzduchu

Tab. 3 Physical and mechanical properties of the model vulcanizates after aging in the air

Vzorky/množstvo alternatívneho plniva [dsk]	Ťažnosť [%]	Pevnosť v ťahu [MPa]
ST/ 0 dsk	258 ± 5,83	17,0 ± 0,70
P/ 1 dsk	209 ± 22,14	14,9 ± 1,51
TO /1dsk	195 ± 15,78	13,9 ± 1,05
P /5 dsk	199 ± 23,72	15,5 ± 3,80
TO/ 5 dsk	182 ± 17,49	12,8 ± 1,31
P/ 10 dsk	206 ± 6,50	12,7 ± 1,53
TO /10 dsk	171 ± 14,35	11,8 ± 0,79

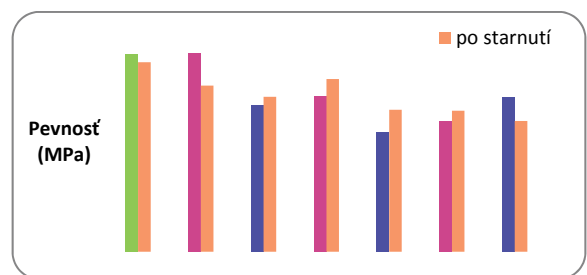
Z hodnotenia zmeny ťažnosti behúňových vulkanizátov pred a po urýchlennom tepelnom starnutí (tab. 2 a 3) vyplýva, že všetky vzorky vykazovali pokles ťažnosti. Najväčší pokles ťažnosti vykazovala vzorka P s obsahom plniva v množstve 1 dsk a vzorka TO s obsahom plniva v množstve 10 dsk (obr. 7).



Obr. 7 Ťažnosť modelových vulkanizátov pred a po starnutí

Fig. 7 Elongation for the model rubber vulcanizates before and after aging

Z nameraných výsledkov pevnosti v ťahu po urýchlennom tepelnom starnutí modelových vulkanizátov vyplýva, že u vzoriek TO/1 dsk, P/5 dsk, TO/5 dsk a P/10 dsk bol pozorovaný nárast pevnosti v ťahu oproti hodnotám pevnosti v ťahu pred starnutím uvedených vzoriek vulkanizátov. V prípade vzoriek ST, P/1 dsk a TO/10 dsk bol pozorovaný pokles pevnosti v ťahu po termooxidačnom starnutí.



Obr. 8 Pevnosť v ťahu modelových vulkanizátov pred a po starnutí

Fig. 8 Tensile strength for the model rubber vulcanizates before and after aging

Záver

Z hodnotenia optimálnej doby vulkanizácie $t_{c(90)}$ vyplýva, že pri gumárenských zmesiach s prídavkom plniva 1 dsk na báze P, TO došlo k zníženiu hodnôt optimálnej doby vulkanizácie, čo prispelo k urýchlenu procesu vulkanizácie. U takmer všetkých gumárenských zmesí s prídavkom plniva 5 dsk a 10 dsk bola optimálna doba vulkanizácie porovnateľná s referenčnou gumárenskou zmesou.

Z nameraných hodnôt fyzikálno-mechanických vlastností pripravených vulkanizátov bola pevnosť v ťahu takmer u všetkých vulkanizátov nižšia ako pevnosť v ťahu referenčnej vzorky ST. V prípade vulkanizátov s prídavkom plniva P v množstve 1 dsk bola pevnosť v ťahu porovnateľná s pevnosťou v ťahu pre štandard ST. Nižšie hodnoty pevnosti v ťahu môžu súvisieť so slabšou interakciou medzi časticami plniva a kaučukovou maticou. Pevnosť v ťahu sa postupne znižuje so zvyšovaním prídavku a náhrady plnív.

Pri hodnotení fyzikálno-mechanických vlastností vulkanizátov po urýchlennom tepelnom starnutí na vzduchu pri teplote 100 °C vykazovali vulkanizáty s prídavkom plniva P/5 dsk, P/10 dsk, TO/1 dsk a TO/5 dsk vyššie hodnoty pevnosti v ťahu v porovnaní s hodnotami pevnosti v ťahu pred termooxidačným starnutím. Najväčší percentuálny nárast pevnosti v ťahu po termooxidačnom starnutí dosahoval vulkanizát s prídavkom plniva 5 dsk na báze TO.

Podakovanie

Autori ďakujú Slovenskej grantovej agentúre za finančnú podporu projektov KEGA 007TnUAD-4/2013, KEGA 006TnUAD-4/2014 a VEGA 1/0385/14.

Literatúra

- [1] DULEBOVÁ, E., SOBOTOVÁ, L., BADIDA M. Influence of environment on selected properties of plastics used in automotive industry, *Strojárstvo EXTRA*. [online]. 2011. [cit. 2013-09-20]. Dostupné na: <http://www.engineering.sk/images/stories/pdf/stroj10_cb_kompl.pdf>
- [2] LIPTÁKOVÁ, T., ALEX, P., GONDÁR, E., KHUNOVÁ, V. *Polymérne konštrukčné materiály*. Žilina 2012. 189 s. ISBN 978-80-554-0505-6
- [3] ŠPAČEK J. *Technológia gumárenská a plastikárska II*. Brno : VUT, 1979
- [4] DVOŘÁK, Z. *Zpracovatelské procesy gumárenské pro konstrukční smery*. Zlín : Univerzita Tomáše Bati, 2011. 182 s.
- [5] STN 62 1425 *Příprava gumárenských zmesí miešaním*. 1983
- [6] STN 62 1416 *Stanovenie vulkanizačných charakteristík*. 1984
- [7] STN 62 1436 *Guma. Stanovenie ťahových vlastností*. 1982
- [8] PREKOP, Š. a kol. *Gumárenská technológia II*. Trenčín : GC Tech a Trenčianska univerzita v Trenčíne, 2003
- [9] STN 62 1522 *Stanovenie urýchlenného tepelného starnutia na vzduchu*. 1982

[10] PALIESKOVÁ, J., PAJTÁŠOVÁ, M., FERIANCOVÁ, A., ONDRUŠOVÁ, D., HOLCOVÁ, K., JÓNA, E., MOJUMDAR, S. Thermal properties of fillers on the based organoclays using in the polymeric materials, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, vol. 119, No. 2, p. 939–943

[11] HOLCOVÁ, K., PAJTÁŠOVÁ, M., PALIESKOVÁ, J., VAVRO, J., jr. Influence of polylactide fibers on the physical and mechanical properties of rubber compounds, *Technológ*, 2013, roč. 5, č. 4, s. 238–240. ISSN 1337-8996



Umělecké odlitky

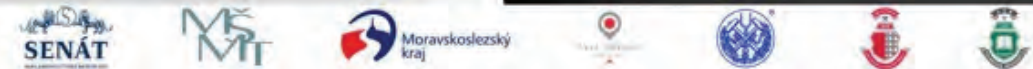
a prezentace vybraných technických oborů
VŠB - Technické univerzity Ostrava
v Senátu Parlamentu ČR

08/10 - 29/11
2015

Výstava probíhá pod záštitou
MUDr. Mgr. Vladimíra Plačka, MBA

Výstavní síň Senátu
Valdštejnské nám. 17/4, Praha 1

Otevřeno denně 10 - 16 hod.
Vstup volný



Náhrada ocelokordového nárazníku pláště pneumatiky pro výpočtové modelování

The Replacement of Steel-Cord Belt of Tire Casing for Computational Modeling

doc. Ing. Jan Krmela, Ph.D., Ing. Vladimíra Krmelová, PhD.

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Systémový přístup k výpočtovému modelování složitých kompozitů v automobilech, jako jsou pneumatiky, si vyžaduje bližší zaměření na kompozitní části pláště pneumatik. Tyto kompozitní části je třeba popsat vhodnými materiálovými parametry, které budou v sobě zahrnovat geometrické uspořádání výztuží v elastomerové matici. Článek se zabývá ocelokordovými nárazníky plášťů pro osobní automobily z pohledu materiálového popisu pro výpočtové modelování pneumatiky při aplikaci programového systému ANSYS. Je několik způsobů tuhostní náhrady ocelokordového nárazníku, a to ortotropním materiálem, rebar výztužným konečným prvkem, jejich kombinací, dále laminátovým konečným prvkem a speciálním výztužným prvkem typu Reinf. Náhradní materiály umožňují brát v úvahu morfologii a orientaci kordové výztuže. Vzhledem k rychlé časové odezvě výpočtů se často používá náhrada ortotropním materiálem, kterou se autoři v tomto příspěvku zabývají při aplikaci na konkrétní ocelokordový nárazník.

Klíčová slova: kompozit; plášť pneumatiky; ocelokordový nárazník; tuhostní náhrada; výpočtové modelování; ANSYS

The paper deals with steel-cord belt structure for computational modelling of radial tire for passenger cars. The tire can be generally understood as long-fiber composite material where there is an interaction of the elastomeric matrix with metallic as well as non-metallic reinforcements. In relation to the tire computational models, the composite component parts (textile carcass, steel-cord belt and textile belt) are not able to be implemented up to the level of reinforcing cords because of the time difficulty as well as the large number of the finite elements. The composite component parts are partially taken into account in the form of specified stiffness or in other words, the composite component parts are partially replaced with some specified stiffness. In the paper, there is a description of the different ways of replacement of structure represented by the steel-cord belt. The different descriptions of the composite component parts in the tire computational models can be done by: replacement of steel-cord belt with orthotropic material, replacement of the areas with so called rebar reinforcing finite element, replacement based on combination of orthotropic material with rebar element, replacement of the areas with so called layered finite element or shell finite element and replacement of steel-cord belt by special reinforcing finite element type Reinf in ANSYS. The suitable selection of the mentioned replacement is influenced by the specific factors including computational time, knowledge of the required materials parameters and expected accuracy of results. The authors pay their attention to the orthotropic material which is often used as a replacement of steel-cord belt (by homogenization of layers) because the given orthotropic material has quite good response to the surrounding environment. Computational models of tire are mostly prepared for stress-strain analyses. The given models include very important input parameters which can be used for complex description of tires and specification of their interaction with surface unevenness.

Keywords: composite; tire casing; steel cord belt; stiffness replacement; computational modeling; ANSYS

Pláště pneumatik silničních dopravních prostředků lze charakterizovat jako dlouhovláknové kompozity, vyztužené ocelovými a textilními kordy.

Vývoj radiálních plášťů z hlediska materiálového složení, konstrukce a geometrie neustále pokračuje vzhledem ke stále se zvyšujícím požadavkům a vyšším konstrukčním rychlostem osobních automobilů. Pro vývoj se využívá rychlých metod výpočtového modelování v kombinaci s klasickými experimenty nezbytnými jak pro ověření výsledků z výpočtů, tak i za účelem získání materiálových parametrů. Tyto

parametry je třeba do výpočtových modelů vhodně zahrnout, aby dávaly adekvátní výpočtové výsledky.

Ve výpočtovém modelování je třeba se zabývat komplexně z pohledu vstupních údajů jak materiálovými, tak geometrickými parametry, aby tyto vstupy charakterizovaly kompozit – plášť pneumatiky. Proto je třeba klást důraz pro správné stanovení materiálových parametrů jako vstupních dat do výpočtových modelů.

Aplikace materiálových charakteristik zároveň umožňuje přístup, jak lze plášť pneumatiky pro

vybranou výpočtovou analýzu co nejjednodušeji materiálově popsat při zachování deformačních charakteristik pláště, tj. jeho tuhostních parametrů.

Může se jednat např. o náhradu celého ocelokordového nárazníku pláště jedním homogenním materiálem s ortotropním charakterem chování pro deformačně-napěťovou analýzu.

Konstrukce ocelokordového nárazníku

Ocelokordový nárazník je vícevrstvý, nejčastěji dvouvrstvý prvek. Dvouvrstvý nárazník sestává ze dvou vrstev, neboli pásů, umístěných paralelně nad sebou. Nejčastěji jsou uloženy symetricky vzhledem ke svislé střední rovině pneumatiky s úhlem sklonu kordů v každé vrstvě obvykle 15 – 25° vzhledem k obvodovému směru pláště pneumatiky [1]. Kordové výztuže ve vrstvách se navzájem kříží pod úhlem 30 – 50°.

Struktura ocelokordového nárazníku, odpovídající konkrétnímu radiálnímu plášti určenému pro osobní automobily, je zobrazena na obr. 1. Každá vrstva nárazníku je tvořena z ocelových kordů, jejichž dostava, což je počet kordových nití na 10 cm šíře kostrové vrstvy, je 86 (tj. 860 kordů na metr šířky nárazníku).

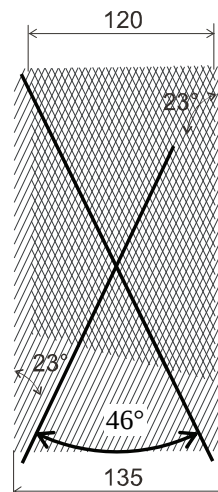
Kord má konstrukci 2×0,30, tj. skládá se ze dvou filamentů, přičemž průměr každého je 0,30 mm. Kordy jsou uloženy symetricky pod úhlem $\pm 23^\circ$. Jednotlivé vrstvy kordu tak mezi sebou svírají úhel 46° .

Pro výpočtové modelování jsou důležité interakce mechanických vlastností mezi vláknovou výztuží a matricí, které jsou charakterizovány bezrozměrnými parametry, jako je podíl Poissonových poměrů, nebo tahových, creepových a lomových vlastností jednotlivých vrstev.

Pláště pneumatik jsou určovány materiálovými parametry anizotropního systému kord – elastomer. Materiálové parametry, které by popisovaly celý

ocelokordový nárazník nebo podběhounovou část pláště, jsou dány také geometrickou konfigurací výztužných kordů.

Do výpočtových modelů celé pneumatiky nelze vzhledem k velkému počtu konečných prvků a časové náročnosti výpočtů detailně začlenit kompozitní prvky až do úrovně výztužných kordů.

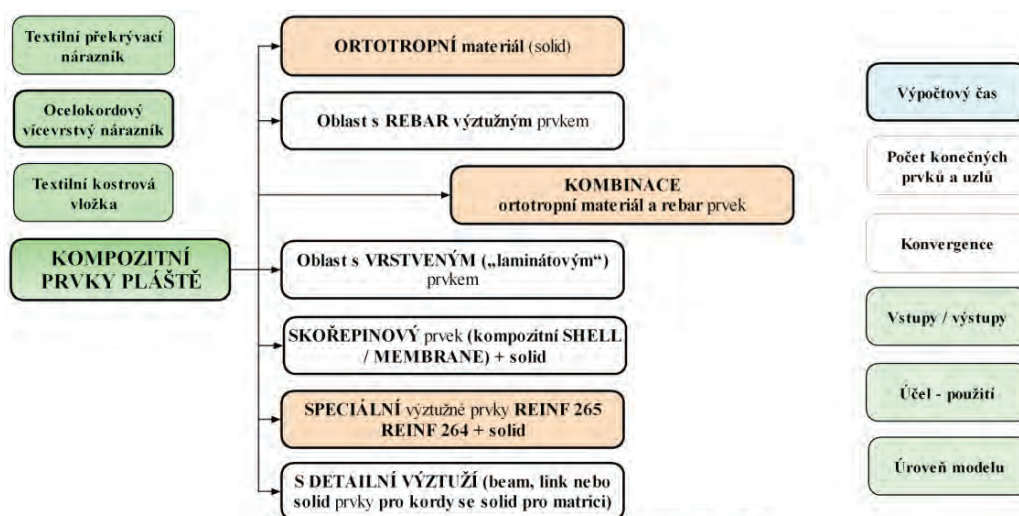


Obr. 1 Konstrukce ocelokordového nárazníku pláště
Fig. 1 Construction of the steel-cord belt of tire

Kompozitní prvky se zohledňují formou určité tuhostní náhrady, jak je uvedeno na obr. 2.

Způsoby náhrady ocelokordového nárazníku

Náhrada ocelokordového nárazníku je možná několika způsoby, přičemž každý má své výhody a nevýhody. Vhodný výběr náhrady ovlivňují faktory, jako je výpočtový čas, znalost potřebných materiálových parametrů a očekávaná přesnost výsledků daná úrovní výpočtových modelů.



Obr. 2 Způsoby náhrady kompozitních prvků pláště pneumatiky

Fig. 2 Possible ways of the replacement of structure parts of tire casing

A) Náhrada ortotropním materiálem (dále značeno ORTHO)

Dvě vrstvy ocelokordového nárazníku se symetricky kříženými výztužemi jsou homogenizovány do jedné oblasti s vlastnostmi ortotropního materiálu, který zohledňuje elastomerový nános s kordy (homogenizace dvou vrstev do jedné oblasti). Materiálové parametry jsou stanoveny na základě experimentálně získaných hodnot elastických konstant ocelokordového nárazníku v jednotlivých směrech pláště.

Výhodou této náhrady je poměrně rychlá konvergence výpočtů. V případě použití kvadratických prvků (např. v ANSYSu 20nódový element SOLID186) je možné výpočtové modely pláště hruběji zdiskretizovat. Náhrada je vhodná pro výpočty deformačně-napěťových stavů závislých na tlaku huštění bez dalšího zatěžování pneumatik.

Nevýhodou je časová náročnost výpočtů řešící interakci pláště s nerovnostmi. Pro určení modulů pružnosti v jednotlivých směrech je nezbytné provést náročné experimenty vzorků ocelokordového nárazníku. Náročnost spočívá ve správném stanovení hlavních Poissonových poměrů, které je třeba přepočítat na daný souřadný systém výpočtového modelu pláště. Pomocnými výpočty byla potvrzena výrazná citlivost pro některé Poissonovy poměry. Malá změna některých poměrů může vést k výrazné změně tuhostních parametrů nárazníku a celého pláště. Tento efekt se může projevit již při huštění pláště vnitřním tlakem ve změně poloměru pneumatiky, kde nepatrná změna Poissonových poměrů může způsobit až desetinásobnou změnu radiální deformace pláště.

B) Náhrada oblastí s tzv. rebar výztužným konečným prvkem (dále značeno REBAR)

Oblast nárazníku je vyjádřena jedním homogenním materiálem s parametry rovnajícími se materiálovým parametřům matrice zastoupené lineárním izotropním materiálem. Výztuž je definována reálnými konstantami (v ANSYSu se jedná o reálné konstanty k rebar 8nódovému elementu Solid 65 concret), kterými jsou úhly kordů a objemové zastoupení výztuže s uvedením materiálu kordů.

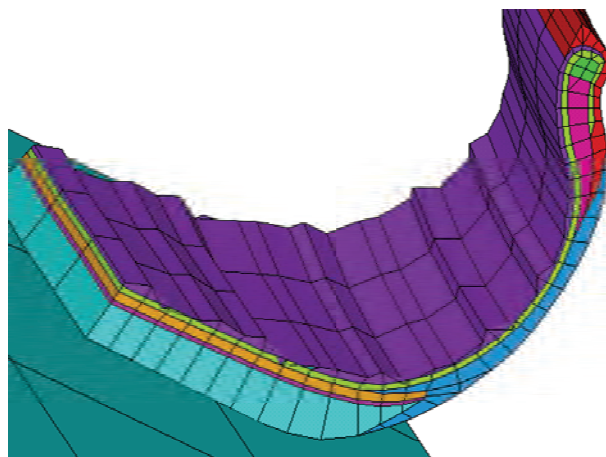
Výhodou této náhrady je, že není třeba provádět pomocné výpočty pro stanovení Poissonových poměrů, jako tomu bylo u náhrady ortotropním materiálem.

Nevýhodou je nemožnost přiřadit hyperelastické materiály definované např. Money-Rivlinovými parametry k elastomerům. Lze použít lineární model materiálu vyjádřený modulem pružnosti. Zde se naskytá otázka, jaký modul pružnosti se má uvažovat, zda sečný nebo tečný, a z jakého rozsahu naměřených dat ze zkoušek elastomerů modul určovat. Z důvodu použití nekadratického typu konečného elementu je zapotřebí provést jemnější diskretizaci nárazníku a z toho plynoucí jemnější diskretizaci všech navazujících oblastí pneumatiky. Výztuž je popsána zjednodušeně,

a to objemovým podílem, který nezohledňuje skutečnou konfiguraci a konstrukci kordů v nárazníku. Použití rebar prvku ve výpočtových modelech pláště v porovnání s ortotropním materiálem vede až k 3násobnému nárůstu počtu konečných prvků, a tím k výraznému navýšení výpočtového času (5 až 9násobné navýšení podle typu řešené úlohy).

C) Náhrada kombinací ortotropního materiálu a rebar prvku (ORTHO+REBAR)

Z důvodu snížení počtu konečných prvků je nutné při tvorbě výpočtových modelů pláště přistoupit ke kombinování 8 a 20nódových konečných prvků. Je nezbytné navrhnout takové řešení diskretizace a kombinace typu prvků, aby nedocházelo k jevům podobným tzv. Hourglassovu efektu (Hourglass deformation), který je popsán v [2]. Deformace vnitřní gumy je podobná tomuto jevu a je způsobena huštěním pláště vnitřním tlakem (obr. 3). Diskretizace musí být vhodně zvolena i z hlediska výpočtového času, konvergentnosti úlohy a přesnosti dosažených výsledků.



Obr. 3 Hourglassův efekt – vrásnění vnitřní gumy [1]
Fig. 3 Hourglass deformation [1]

D) Náhrada tzv. vrstveným (laminátovým) konečným prvkem (LAMIN)

Tato náhrada nárazníku spočívá v přiřazení reálných konstant k danému typu elementu (v Ansysu se jedná o element Solid46), kterými jsou úhly kordu, počet vrstev konkrétního výztužného prvku pláště s přiřazením parametrů ortotropního materiálu, které vyjadřují homogenizaci jednotlivých vrstev nárazníku.

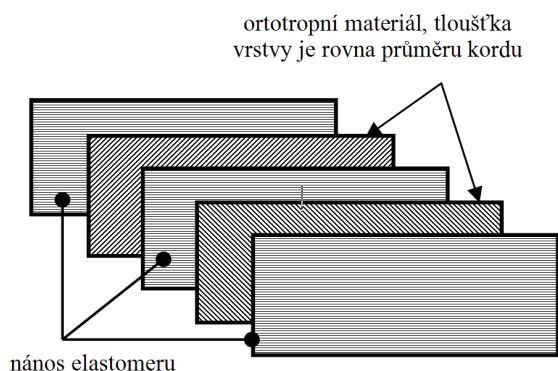
Dvouvrstvý ocelokordový nárazník je popsán jako dva paralelně umístěné pásy, které jsou popsány reálnými konstantami, tj. úhly orientace kordů $+23^\circ$ a -23° , a parametry ortotropního materiálu, pro obě vrstvy identického.

Mezi dvěma vrstvami je možné definovat třetí vrstvu, která popisuje elastomerovou mezivrstvu mezi nárazníkovými pásy. Případně lze dvouvrstvý nárazník sestavit z pěti paralelních vrstev v pořadí uvedeném

na obr. 4. Tato definice má nejbližší k reálnému popisu dvouvrstvého ocelokordového nárazníku.

Výhodou je možnost popsání elastomerů hyperelastickými materiálovými modely. Poissonovy poměry ortotropního materiálu, popisujícího každou nárazníkovou vrstvu, lze stanovit přesněji, než tomu bylo v případě homogenizace dvou vrstev nárazníku do jedné ortotropní oblasti.

Nevýhodou náhrady je, že se jedná o nekvalitní (8nódomý) prvek, což se projeví v nutnosti použít jemnější diskretizaci výpočtových modelů.



Obr. 4 Definice dvouvrstvého ocelokordového nárazníku vrstveným (laminátovým) konečným prvkem

Fig. 4 Definition of the two-layered steel-cord belt by layered (laminated) finite element

E) Náhrada speciálním výztužným konečným prvkem

Pro popis nárazníků pláště pneumatik je v ANSYSu doporučován nový, speciální typ prvku Reinf265 a Reinf264, který je přiřazen k oblastem nárazníku se Solid186. Tyto elementy umožňují brát v úvahu morfologii a orientaci kordové výztuže.

O použití tohoto prvku je pro výpočtové konečnoprvkové modely pláště známá velmi málo dostupných informací. Proto bude použit prvek Reinf, jako možné varianty náhrady nárazníku a ostatních kompozitních prvků pneumatiky, předmětem další výzkumné činnosti autorů.

Vstupy do výpočtových modelů

Hodnoty modulů pružnosti pro dvě vybrané tuhostní náhrady pro konkrétní ocelokordový nárazník, získané experimentálně a výpočtově na bázi teorie laminátů (např. s využitím programu CADEC „Computer Aided Design Environment for Composites“), jsou uvedeny v tab. 1. Zde je zřejmá výrazná odlišnost hodnot modulů v obvodovém směru. Je to dáno tím, že v případě ORTO se nahrazují obě vrstvy nárazníku a při LAMIN pouze vrstva jedna.

Stupeň anizotropie, který je definován jako podíl modulů pružnosti v obvodovém a meridiánovém směru

pláště, činí u daného ocelokordového nárazníku vybraného pláště přibližně 25.

Tab. 1 Moduly pružnosti pro vybrané tuhostní náhrady
Tab. 1 Modules of the elasticity for selected replacement

varianta náhrady	moduly pružnosti Ex / Ey / Ez [MPa]
homogenizace dvou vrstev ORTHO	12,0 / 23,1 / 550,0
homogenizace jedné vrstvy LAMIN	12,0 / 22,2 / 55,0

Směr X označuje směr radiální (ve směru poloměru pláště).

Směr Y označuje směr meridiánový (ve směru kostrových kordů).

Směr Z označuje směr obvodový (ve směru kordů překrývacího nárazníku).

Závěr

Správnému výběru tuhostní náhrady je třeba věnovat pozornost, protože nevhodně stanovené materiálové parametry mohou výrazně ovlivnit výsledky z výpočtů deformačně-napěťových stavů pneumatik.

Je třeba experimentálně ověřovat hodnoty modulů pružnosti získané vrstevnou (laminátovou) teorií. Přímé měření modulů vícevrstevných zkušebních vzorků kord – elastomer jednoosým tahem vykazuje hodnoty menší (v některých případech dokonce mnohem menší), nežli u teoretického stanovení klasickou vrstevnou (laminátovou) teorií. Tento vzrůst poddajnosti je obvykle způsoben mezivrstevnými napětími, která podporují snížení vnější tuhosti laminátů kord – elastomer. Tento efekt je zvláště výrazný u úzkých zkušebních vzorků.

Autoři doporučují využít náhrady kombinací ortotropního materiálu s rebar prvkem (ORTHO+REBAR), která může výrazně snížit výpočtový čas.

Poděkování

Výzkum byl realizovaný v rámci projektu Slovenské grantové agentury VEGA 1/0385/14.

Literatura

- [1] KRMEĽA, J. *Návrh výpočtového prostorového modelu radiální pneumatiky*. [Diplomová práce]. Pardubice : Univerzita Pardubice, Dopravní fakulta Jana Pernera, 2004. 226 s., 16 příl.
- [2] HALL, W., MOTTRAM, J.T., JONES, R.P. *Tire modeling methodology with the Explicit Finite Element Code LS-DYNA, Tire Science and Technology*, 2004, vol. 4, p. 236–261
- [3] BARBERO, E. J. *CADEC (Computer Aided Design Environment for Composites) software*. Dostupné na: <<http://en.cadec-online.com>>

Experimentálne meranie šírenia sa trhliny v autoplášti osobného motorového vozidla pri dynamickom zaťažení

Experimental Measurement of the Crack Propagation in the Passenger Car Tyre Casing at Dynamic Loading

prof. Ing. Ján Vavro, PhD., doc. Ing. Ján Vavro, PhD., Ing. Petra Kováčiková, PhD., Ing. Radka Bezdedová

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Článok sa zaoberá experimentálnym meraním šírenia trhliny v autoplášti osobného motorového vozidla pri dynamickom zaťažení. Meranie pohybu trhliny sa uskutočnilo tak, že sa menila rýchlosť vozidla, zaťaženie a časová dĺžka prevádzky pri konštantnom tlaku pneumatiky. Experiment bol realizovaný na skúšobnom stroji od firmy IGTT 25 kN – C s priemerom bubna 1707 mm. Experimentálne meranie šírenia trhliny sa uskutočnilo v oblasti ramena autoplášťa medzi prvým a druhým nárazníkom. Nastavenie CCD kamery pre testovanie autoplášťa na nedeštruktívnom zariadení ITT-1 bolo zamerané do plášťa z vnútornej strany. Kontrola plášťa sa robila v sekciách po obvode. Meranie sa uskutočnilo jednoduchým cyklom. Výsledkom testovania na analyzátore je protokol vyhotovený pomocou programu ITTView, ktorý je možné zobraziť a vytlačiť vo forme fázového pohľadu alebo video pohľadu. Šírenie trhliny bolo vyhodnotené na základe zaťaženia autoplášťa a tiež na základe odbehnutých kilometrov počas prevádzky motorového vozidla. Metóda shearografie je použiteľná na zisťovanie trhlín skúšaných plášťov pri laboratórnom skúšaní plášťov, ako aj pri kontrole kvality vyrábanej produkcie. Na základe poznatkov vzniku trhlín a jej šírenia, sa môžu ľahšie riešiť kritické oblasti plášťa a dá sa jednoznačne rozhodnúť, ktorý variant je vhodný pre použitie vo výrobe.

Kľúčové slová: meranie; tlak; dynamické zaťaženie; nedeštruktívna metóda; holografia

The paper deals with experimental measurement of defect and crack propagation in tyres which are under the dynamic loading. The given investigation is mainly focused on cracks and defects in tyre casing, which is used for passengers cars. The mentioned measurement or investigation was performed under the strictly specified conditions. The given measurement of crack propagation in car tyre casing was based on changes of speed, changes of loading as well as changes of service time interval. It is important to point out that the pressure in the tire was determined to be the constant value. The experimental procedures were carried out by help of special drum testing machine with designation: IGTT 25kN – C and with the 1707mm drum diameter. The mentioned measurement was performed for the area of tyre casing shoulder and it was in the site between the first and the second buffer lining. Using the non-destructive testing analyser ITT- 1, the position relating to CCD camera for testing procedure of tyre casing was based on the camera images from the internal side of the tyre casing. The inspection of the tyre casing was performed for the specified points or segments around the periphery of the tyre casing. The measurement was based on simple cycle. The analyser testing led to creation of the resulting protocol based on ITTView program and due to this program, it is possible to display or print this protocol in the form of the phase image mode or video mode. The crack propagation was evaluated on the basis of tyre casing loading as well as kilometres which were overrun during the car service. Shearography is a method which can be used for specification of tyre casing cracks at the laboratory conditions and it can be also useful during the quality inspection of the new made products. The obtained knowledge relating to crack initiation and propagation in tires can be used for easier solutions referring to different areas and cites of the tyre casing and by this way, it is possible to determine which of variants is the most suitable for utilisation in the production.

Keywords: measurement; pressure; dynamic loading; non-destructive method; holography

V súčasnej dobe u každého výrobku sú kladené zvýšené požiadavky na jeho kvalitu z pohľadu dlhej životnosti a bezporuchovej prevádzky. Výrobné podniky venujú tiež pozornosť ekonomickým nákladom výroby, možnosti recyklácie výrobku a ochrane životnému prostrediu.

Veľká pozornosť pri výrobe autoplášťov motorových vozidiel, či už osobných alebo nákladných, sa venuje

vzniku a šíreniu rôznych väd a trhlín. Rovnaká pozornosť sa venuje i chybám materiálu, ako sú separácie, bubliny, uzavretý vzduch apod., a tiež súdržnosti medzi jednotlivými materiálmi, z ktorých sa autoplášť motorového vozidla skladá.

Zisťovanie chýb a ich šírenie v autoplášti motorového vozidla sa môže robiť viacerými spôsobmi. Môžu byť

použité deštruktívne alebo nedeštruktívne metódy, pomocou ktorých sa dokážu odhaliť chyby a ich šírenie u nových, protektorovaných a ojazdených autoplášťov. Nevýhodou deštruktívnych metód je, že ich nemožno opakovane použiť na plášti pneumatiky, pretože pri nich dochádza k jej definitívnemu porušeniu. Tieto metódy sú potom náročné, pretože:

- z ekonomického hľadiska je potrebný veľký počet autoplášťov,
- je potrebné dodržiavať určitú reprezentatívnu homogenitu vzoriek.

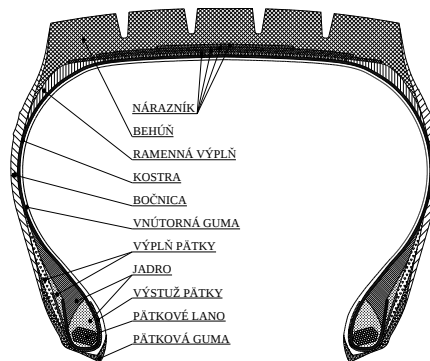
Preto je snaha uplatňovať pri skúmaniach plášťov pneumatík nedeštruktívne metódy, ktorých prínosom je:

- analýza plášťa pneumatiky bez jeho poškodenia alebo porušenia,
- možnosť skontrolovať výrobok a použiť ho na ďalšie účely,
- uplatnenie pri vývoji pneumatík, možnosť zmeny vo výrobe, kontrola kvality plášťov pneumatík a možnosť vykonávania únavové, rýchlostné a vozidlové skúšky životnosti pneumatík,
- možnosť vykonávať analýzu opakovane na tom istom výrobku,
- odhalenie chyby výrobku v priebehu niekoľkých minút v závislosti od použitej metódy.

Štruktúra autoplášťa

K tomu, aby sa dalo presne definovať, v ktorej časti pneumatiky sa tvoria trhliny a kam sa šíria, je nutné poznať štruktúru plášťa. Štruktúra plášťa [1] pozostáva z nasledovných častí (obr. 1):

- *kostra plášťa* – základný nosný prvok tvorený jednou alebo viacerými vložkami z pogumovaného kordu, ktoré sú zakotvené okolo pätkových lán,
- *pätkové láná* – tvorené oceľovými drôtni alebo pásikmi vysokej pevnosti; spolu s rôznymi gumovými a textilnými výplňami zabezpečujú plynulé a bezpečné ukotvenie kostrových vložiek a usadenie plášťa na ráfik,
- *vnútorná guma* – vrstva gumy nachádzajúca sa na vnútornej strane plášťa; slúži na ochranu kostry a pri bezdušových plášťoch zabraňuje prenikaniu vzduchu do kostry plášťa,
- *bočnica* – chráni bočnú časť plášťa pred poškodením a poveternostnými vplyvmi; je vyrobená zo zmesi odolnej voči prelamovaniu a vzniku trhlín,
- *behún* – dôležitá časť plášťa, ktorá je v priamom styku s povrchom vozovky; je vyrobený zo zmesi, ktorá má dobré adhézne vlastnosti a vysokú odolnosť voči opotrebovaniu,
- *nárazník* – zachytáva obvodové namáhania, priečne sily a tlmi nárazy od vozovky; je tvorený z jednotlivých, navzájom prekrížených vrstiev pogumovaného kordu,
- *výplne* – sú tvarované gumové profily, ktorých účelom je zlepšenie plynulosti prechodu medzi jednotlivými konštrukčnými prvkami plášťa.



Obr. 1 Štruktúra plášťa

Fig. 1 Structure of the tyre casing

Charakteristika chýb pneumatík

Chyby pneumatík, ktoré ovplyvňujú bezpečnosť a spoľahlivosť cestnej premávky možno rozdeliť na výrobné a prevádzkové.

Medzi výrobné chyby možno počítať predovšetkým uzatvorený vzduch v kostre pneumatiky, čo môže byť neskôr zdroj trhlín, a teda zníženie životnosti a spoľahlivosti danej pneumatiky. Ďalej sa môže jednať o nepravidelnosti stavby plášťa, čo má za následok zvýšenú intenzitu opotrebenia.

Vypelí výrobcovia plášťov pneumatík majú zatriedovanie hotových výrobkov spracované do príslušných tried kvality formou katalógu chýb.

Prevádzkové chyby sú:

- a) chyby spôsobené pri montáži na vozidlo; ich príčinou je neodborná obsluha a nesprávny stav servisného zariadenia,
- b) chyby spôsobené vlastnou prevádzkou – preťažovanie vozidla, nedostatočné hustenie pneumatík alebo nesprávna technika jazdy vodiča.

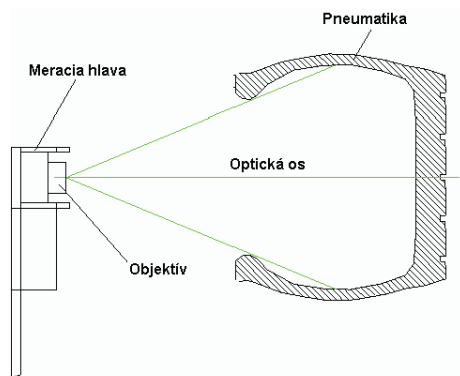
Experimentálne meranie šírenia trhlín

Pre sledovanie šírenia trhliny v pneumatikách bol použitý skúšobný stroj od firmy IGTT 25 kN – C s priemerom bubna 1 707 mm (obr. 2). Rýchlosť bubna je 10 – 320 km·h⁻¹, radiálne zaťaženie je 2 – 25 kN a maximálny regulovaný hustiaci tlak pneumatiky 600 kPa. Skúšobné usporiadanie pri jednoduchom cykle je znázornené na obr. 3.



Obr. 2 Bubnový skúšobný stroj

Fig. 2 Drum testing machine

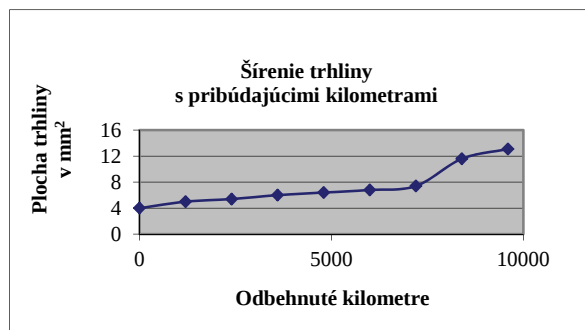


Obr. 3 Skúšobné usporiadanie pri jednoduchom cykle
Fig. 3 Testing assembly relating to the simple cycle



Obr. 4 Pozdĺžna trhlina v ramene plášt'a medzi prvým a druhým nárazníkom
Fig. 4 Kongitudinal crack in the area of the shoulder and in the site between the first and the second buffer lining

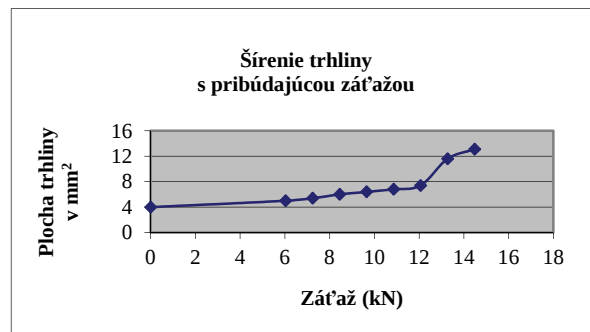
Šírenie trhliny v oblasti ramena plášt'a možno vidieť na obr. 4. Trhlina sa so zvyšovaním záťaže a odbehnutými hodinami, resp. kilometrami postupne zväčšovala. V grafoch na obr. 5 a 6 vidieť, že do ubehnutia 7 200 km sa trhlina rovnomerne zväčšovala o cca 0,4 až 0,6 mm² vždy po 1 200 hodinách. Po odbehnutí 7 200 km dochádza k zlomu a trhlina sa začína zväčšovať rýchlejšie, ak ukazuje graf na obr. 5. Táto trhlina sa šírila smerom k ramenu vo zmysle rotácie plášt'a. Rýchlosť šírenia trhliny v plášti bola cca 0,0014 mm²·km⁻¹.



Obr. 5 Šírenie trhliny v závislosti od odbehnutých kilometrov
Fig. 5 Crack propagation in the dependence on the overrun kilometres

V pneumatike počas dynamického namáhania v závislosti od počtu odbehnutých kilometrov pri rýchlosti nad 220 km·h⁻¹ dochádza k rýchlemu šíreniu trhliny a následnému poškodeniu plášt'a. Rovnako pri

konštantnej rýchlosti, ale zvyšujúcej sa záťaži dochádza pri záťaži cca 12,5 kN k zlomu a potom následne k deštrukcii plášt'a (obr. 6).



Obr. 6 Šírenie trhliny v závislosti od záťaže
Fig. 6 The crack propagation in dependence on the loading

Záver

Metóda shearografie (laserovej shearing interferometrie) je použiteľná na zisťovanie trhlín skúšaných plášťov v oblasti laboratórneho skúšania plášťov, ako aj pri kontrole kvality vyrábanej produkcie. Výhodou tejto metódy je, že nie je potrebná žiadna špeciálna príprava plášťov a pri analýze nedochádza k ich porušeniu.

Na plášťoch sa dá po jednotlivých krokoch dynamickej skúšky po obehnutí určitého počtu kilometrov nedeštruktúrnou analýzou presne zistiť miesto trhliny, jej šírenie a rozsah, čím sa ušetria nemalé finančné prostriedky v porovnaní s tým, že by sa po každom kroku robil rez plášt'a, čiže deštruktívna analýza.

Na základe poznatkov vzniku trhlín a ich šírenia sa môžu ľahšie riešiť kritické oblasti plášt'a a dá sa jednoznačne rozhodnúť, ktorý variant je vhodný pre použitie vo výrobe.

Pod'akovanie

Práca bola podporená grantom VEGA č. 1/0358/14, grantom KEGA č. 007TnUAD-4/2013 a grantom KEGA č. 006TnUAD-4/2014.

Literatúra

- [1] MARCÍN, J., ZÍTEK, P. *Gumárenské výroby I - Pneumatiky*, SNTL : Praha, 1985
- [2] VAVRO, J., KOPECKÝ, M., KOŠTIAL, P., HAJSKÁ, H., FANDÁKOVÁ M.: The Experimental Measurement of the Tyre Impurities Circulation by the Dynamic Loading and Application of the Experiment Evaluation by the Method of the Active Factor Experiment. *Machine Dynamics Problems*, Warsaw University of Technology, 2004
- [3] VAVRO, J., HAJSKÁ, H., VAVRO, J. ml., VAVROVÁ, A. *Nové metódy a prístupy experimentálnej mechaniky pri identifikácii väd a porúch výrobkov*. Krakov : Spolok Slovákov v Poľsku, 2011. ISBN 978-83-7490-461-2

Zhodnocení dat ze statických a dynamických zkoušek pneumatik pro osobní automobily

The Data Evaluation from Static and Dynamic Experiments of Tires for Passenger Cars

doc. Ing. Jan Krmela, Ph.D., Ing. Vladimíra Krmelová, Ph.D.

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Článek se zaměřuje na statické a dynamické experimenty pneumatik na zkušebních zařízeních nazývaných statický adhezor a dynamický adhezor. Výstupem z experimentů jsou radiální deformační charakteristiky, z kterých lze získat hodnoty radiální tuhosti. Radiální tuhost je dána také tlakem huštění a dosahuje jiných hodnot při statických a dynamických experimentech. Pro výpočet hodnot radiálních tuhostí je použit výpočtový vztah, který autoři modifikovali podle normy. V článku jsou výsledky z experimentů prezentovány i formou speciálních grafů s křivkami konstantní deformace, pomocí nichž lze predikovat hodnoty tuhosti pro případ jiných tlaků huštění pláště, než byly použity při měření. Je uveden prostorový graf závislosti tuhosti na tlaku huštění a rychlosti odvalování bubnu při zkouškách na dynamickém adhezoru. Z naměřených údajů je prezentován vzorec pro výpočet tuhosti pro konkrétní pneumatiku Matador 165/65 R13. Bylo potvrzeno, že některé experimenty na dynamickém adhezoru za daných podmínek měření (rychlost, tlak huštění pláště) lze nahradit experimenty na statickém adhezoru.

Klíčová slova: pneumatika; statický experiment; dynamický experiment; radiální tuhost

The paper deals with the static experiments of tires for passenger cars using testing machines – static adhesion and dynamic adhesion. The radial deformation characteristics and the contact patches of the tire can be obtained on the basis of the experiments where the adhesors are utilized. Knowledge of deformation characteristics as well as contact patches is necessary for the verification analysis of the experiments and computational modelling of the tires. The radial stiffness can be obtained by calculation relating to the radial deformation characteristics. The authors designed a new formula for calculation of the values of radial stiffness from the experimental data. The radial stiffness is an important parameter in relation to the calculation of car tires. In this paper, there is the presentation of the experimental results obtained from the selected tire called Matador 165/65 R13 for passenger cars. The tire inflation pressures used for dynamic experimental testing at different velocities 0, 30, 60, 90 and 120 km·h⁻¹ were 160 kPa (underinflated tire), 180, 205, 215, 230, 240, 250, 260, 280 kPa and the maximum inflation pressure 300 kPa. Evaluation of the stiffness from the experiment, using the dynamic adhesion, was carried out according to the methodology proposed by the authors of the article on the basis of experience with the static adhesion. The inflation pressure has much more influence on the change of radial stiffness in comparison to the velocity. When the tire is in a rolling motion, the radial stiffness of the tire is higher in comparison to the tire which is in the stationary position (dynamic experiments for velocity of 0 km·h⁻¹). Some of experiments, with utilization of the dynamic adhesion with drum, can be replaced by experiments with utilization of the static adhesion on the plane surface or some of experiments, with utilization of the static adhesion, can be replaced by experiments with utilization of the dynamic adhesion. The continuous research work of authors will be connected with including other parameters, such as width and diameter of tire into the equation in order to predict the radial stiffness of radial-ply tires for passenger cars by using static and dynamic adhesors.

Keywords: tire; static experiment; dynamic experiment; radial stiffness

Pro výzkum a vývoj pláště pneumatik pro automobily se používá výpočtového modelování v kombinaci s experimenty. Experimenty mohou být různého charakteru. Pro verifikační analýzy výsledků z výpočtového modelování s experimentálními údaji jsou potřebné experimenty celých pneumatik. Je třeba se

zaměřit jak na statické, tak dynamické experimenty. Pro experimenty jsou použity dvě zkušební zařízení nazývané „adhezory“. Pro statické experimenty je použit statický adhezor, pro dynamické experimenty dynamický adhezor.

Metodika experimentů na statickém adhezoru

Statický adhezor na Fakultě priemyselných technológií v Púchově je uzpůsobený statickým experimentům pláště pro osobní automobily (obr. 1) o rozměru R 13 do R 18 do maximální šířky pláště 235 mm. Maximální radiální (vertikální) zatížení je omezeno na 1,5 t.

Experimenty na statickém adhezoru podle normy ČSN 63 1511 [1] probíhají tak, že pneumatika připravena podle normy ČSN 63 1502 [2] a nahuštěná na daný tlak huštění je přitlačována postupně se zvyšujícím radiálním zatížením od 0 do 125 % maximálního dovoleného zatížení (index nosnosti, značeno LI) pláště. Přitlačování pneumatiky probíhá na rovnou, tuhou podložku. Pneumatika se zatěžuje podle normy ČSN 63 1511 [1] tak, aby deformace mezi ráfkem a podložkou za daný časový okamžik, což je tzv. rychlost zatěžování, byla v rozsahu 0,8 do 2,5 mm·s⁻¹.



Obr. 1 Statický adhezor
Fig. 1 Static adhesor

Na statickém adhezoru lze přitlačovat pneumatiku na různě definované překážky o dané geometrii. V případě tuhé podložky je možné použít podložky s různými drsnostmi povrchu, čímž se simuluje reálný povrch silnice.

Výstupy ze statických experimentů jsou:

- statická radiální deformační charakteristika;
- statická radiální tuhost.

Statická radiální deformační charakteristika [3] je závislost mezi radiálním zatížením pneumatiky nahuštěné na daný tlak a vzniklou radiální deformací mezi ráfkem a rovnou položkou. Směr zatížení je kolmý k rovině podložky. Úplná deformační charakteristika se docílí postupným zatěžováním a odlehčováním. Má tvar hysterezní smyčky. Radiální deformační charakteristika závisí na konstrukci pláště, tlaku huštění a charakteru deformace.

Statická radiální tuhost je důležitým parametrem vstupujícím do výpočtů celých automobilů tím, že tento parametr tuhostně nahrazuje pneumatiku jako celek, a zahrnuje tak geometrii pláště, jeho strukturu, materiálové parametry nebo vliv ocelových a textilních výztuží na pevnost pláště při konkrétním tlaku huštění.

Pro výpočet radiální tuhosti se používá výpočtový vztah podle normy ČSN 63 1511 [1]. Radiální tuhost je počítána z deformační charakteristiky při zatěžování. Pro výpočet jsou brány hodnoty radiální deformace odpovídající 75 a 125 % maximálního dovoleného zatížení pláště.

Na základě dlouhodobých experimentů autoři navrhli nový výpočtový vztah (1), který bere v úvahu reálné provozní podmínky zatěžování pneumatik. Hodnoty deformace jsou odečítány při 60 a 100 % maximálního dovoleného zatížení pláště, což je 0,8násobek normou daných 75 a 125 %

$$S = \frac{F_{z(0,8 \times 125)} - F_{z(0,8 \times 75)}}{\Delta z_{(0,8 \times 125)} - \Delta z_{(0,8 \times 75)}} = \frac{F_{z(100)} - F_{z(60)}}{\Delta z_{(100)} - \Delta z_{(60)}} [\text{N/mm}] \quad (1)$$

kde S – radiální tuhost [N·mm⁻¹], resp. [kN·m⁻¹],
 $F_{z(100)}$ – radiální zatížení odpovídající 100% LI [N],
 $F_{z(60)}$ – radiální zatížení odpovídající 60% LI [N],
 $\Delta z_{(100)}$ – radiální deformace při 100% LI [mm],
 $\Delta z_{(60)}$ – radiální deformace při 60% LI [mm].

Na statickém adhezoru, jak je zřejmé z názvu zkušebního zařízení, je možné měřit tzv. skluzovou charakteristiku pneumatiky, která je také velmi důležitou charakteristikou.

Metodika experimentů na dynamickém adhezoru

Pro dynamické experimenty se využívá zkušební zařízení nazývané dynamický adhezor. Dynamické experimenty probíhají podobně jako statické experimenty, tj. pneumatika nahuštěná na daný tlak je přitlačována postupně se zvyšujícím radiálním zatížením od 0 do 125 % maximálního dovoleného zatížení pláště s tím rozdílem, že pneumatika je přitlačována k rotujícímu válci o daném poloměru. Rychlost válce je měnitelná od 0 km·h⁻¹ do rychlosti, při které je požadováno měřit deformační charakteristiky.

Lze tak simulovat odvalování pneumatiky po silnici při dané rychlosti automobilu. Při nulové rychlosti, tj. buben nerotuje, se jedná o statické přitlačování pneumatiky na zaoblený povrch. Charakter deformace odvalující se pneumatiky je rozdílný od nerotující pneumatiky. Příklad dynamického adhezoru je uvedený na obr. 2.

Jedná se o zkušební zařízení na Univerzitě Pardubice s průměrem bubnu 1 705 mm, které umožňuje měřit až do rychlosti 180 km·h⁻¹. Maximální dovolené zatěžování pneumatiky při dynamických experimentech je 500 kg, což je pro zkoušení osobních pneumatik postačující.



Obr. 2 Dynamický adhezor
Fig. 2 Dynamic adhesor

Výstupy z dynamických experimentů při nenulové rychlosti jsou:

- dynamické radiální deformační charakteristiky;
- dynamické radiální tuhosti.

Statické a dynamické experimenty na adhezorech je třeba správně vyhodnocovat. Příkladem jsou výsledky z experimentů pro vybraný plášť Matador 165/65 R13 MP16 77 T nasazený na ráfku 5Jx13. Maximální zatížení (LI) pneumatiky je 412 kg, maximální tlak huštění je 300 kPa a maximální rychlost je stanovena na 190 km·h⁻¹.

Pro statické experimenty na statickém adhezoru byly aplikovány tlaky huštění 160 kPa (simulace podhuštěné pneumatiky) a 240 kPa (předepsaný tlak huštění pro konkrétní automobil).

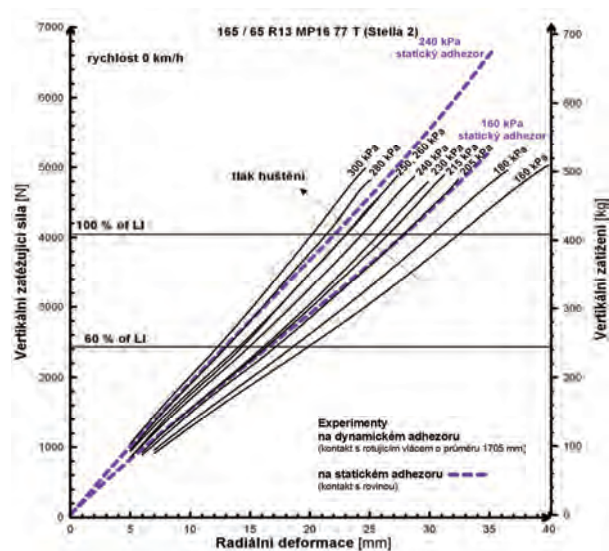
Experimenty na dynamickém adhezoru byly prováděny při rychlostech 0, 30, 60, 90 a 120 km·h⁻¹ a tlacích

huštění 160 (podhuštěná pneumatika), 180, 205, 215, 230, 240 (předepsaný tlak huštění), 250, 260, 280 a 300 kPa (maximální tlak huštění).

Zhodnocení dat z experimentů

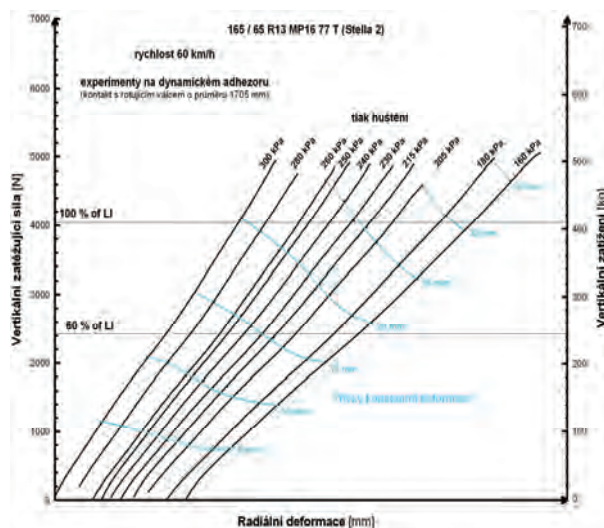
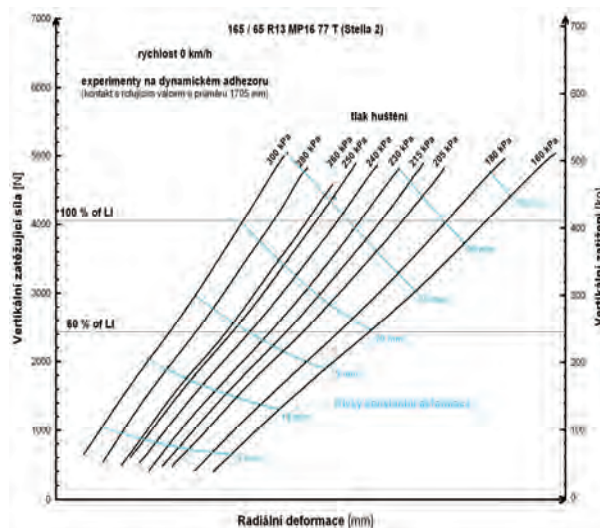
Statické radiální deformační charakteristiky získané měření na adhezorech pro různé tlaky huštění pláště jsou uvedeny na obr. 3.

Pro porovnání radiálních deformačních charakteristik z dynamického adhezoru byly na základě grafické inspirace v knize [4] použity grafy s křivkami konstantní deformace, na jejichž základě lze predikovat deformační charakteristiky a hodnoty radiální tuhosti pro jiné tlaky huštění než byly měřeny. Jako příklad těchto grafů byly vybrány dvě rychlosti z celého spektra měření, a to 0 km·h⁻¹ (obr. 4 vlevo) a 60 km·h⁻¹ (obr. 4 vpravo).



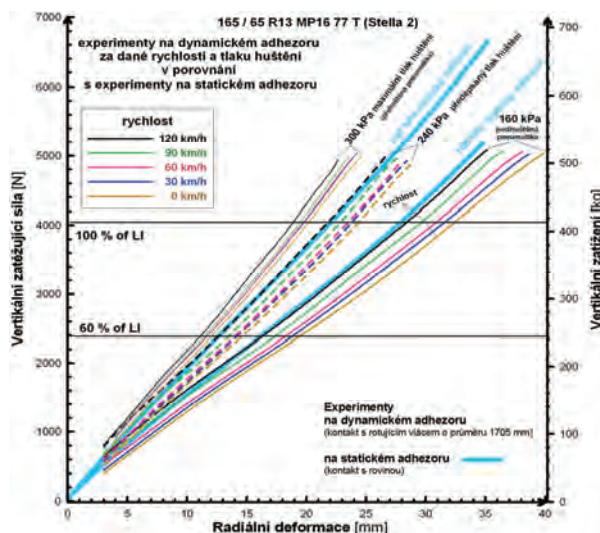
Obr. 3 Statické deformační charakteristiky pro různé tlaky huštění
Fig. 3 Static deformation characteristics for the different inflation pressures

Deformační charakteristiky pro volené rychlosti a tlaky huštění, získané z měření na adhezorech, jsou uvedeny komplexně na obr. 5. Z nich je patrné, že některé dynamické experimenty (kontakt s rotujícím válcem o průměru 1705 mm) lze nahradit experimenty na statickém adhezoru (kontakt s rovinnou podložkou). Např. dynamická deformační charakteristika pro tlak huštění 160 kPa při rychlosti 120 km·h⁻¹ je nahraditelná statickou deformační charakteristikou z měření na statickém adhezoru při stejném tlaku huštění. Obdobně je tomu pro tlak 240 kPa.



Obr. 4 Deformační charakteristiky s křivkami konstantní deformací pro rychlost 0 km·h⁻¹ (vlevo) a 60 km·h⁻¹ pro různé tlaky huštění pláště

Fig. 4 Deformation characteristics with lines of constant deformation for the velocities of 0 km·h⁻¹ (left) and 60 km·h⁻¹ for different inflation pressures



Obr. 5 Porovnání statických a dynamických deformačních charakteristik

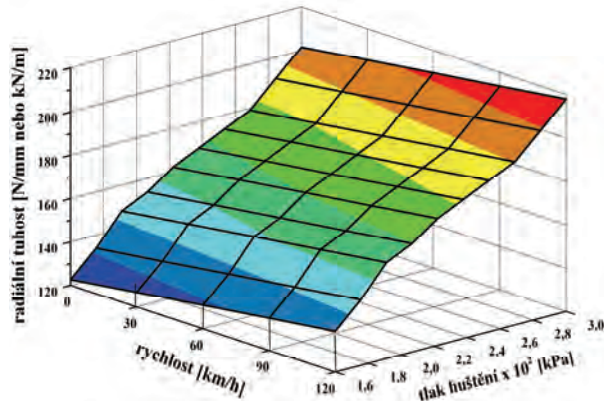
Fig. 5 Comparison of static with dynamic deformation characteristics

Na základě vzorce (1) byly získány hodnoty radiálních tuhostí (tab. 1), které v prostorovém grafickém zobrazení jsou uvedeny na obr. 6.

Tab. 1 Hodnoty radiálních tuhostí pro různé rychlosti a tlaky huštění
Tab. 1 Values of the radial stiffness for different velocities and inflation pressures

radiální tuhost [N/mm]	rychlost [km/h]					S0*
	0	30	60	90	120	
160	128,0	130,7	132,2	135,1	136,5	142,1
180	139,2	140,0	141,0	143,5	144,2	
205	150,6	153,6	155,0	155,8	158,6	
215	157,9	160,6	160,8	163,6	164,1	
230	166,6	168,8	169,9	170,8	171,8	
240	171,4	173,1	175,3	176,6	182,3	177,5
250	179,9	181,6	185,9	188,4	190,4	
260	185,4	188,2	190,5	193,6	195,4	
280	191,9	197,6	199,3	201,5	204,6	
300	205,5	206,8	207,5	207,6	212,3	

* S0 - statický adhezor (rychlost 0 km/h), jen pro tlaky 160 a 240 kPa



Obr. 6 Graf závislosti tuhosti na rychlosti a tlaku huštění

Fig. 6 Dependence of the radial stiffness on velocities and inflation pressure

Závěr

Na základě experimentálních výsledků byl stanoven vzorec (2) pro predikci hodnoty radiální tuhosti pro zadaný tlak huštění a rychlost odvalování válce dynamického adhezu.

$$S_{pv} = 56,3 \cdot (p + A \cdot p_r) \cdot 100 \text{ [N/mm]} \quad (2)$$

kde S_{pv} – predikovaná radiální tuhost pro danou rychlost a tlak huštění [N·mm⁻¹] resp. [kN·m⁻¹], p – požadovaný tlak huštění [kPa], A – konstanta daná rychlostí [1], p_r – předepsaný tlak huštění pro konkrétní automobil.

Konstanta A pro konkrétní pneumatiku Matador 165/65 R13 pro rychlost 0 km·h⁻¹ činí 0,24, pro rychlost 30 km·h⁻¹ je 0,27, pro rychlost 60 km·h⁻¹ je 0,30, pro rychlost 90 km·h⁻¹ je 0,33 a pro rychlost 120 km·h⁻¹ je 0,36.

Hodnoty radiálních tuhostí stanovené na základě vzorce (2) jsou uvedeny v tab. 2. Průměrná odchylka mezi experimentálně získanými hodnotami a predikovanými hodnotami radiálních tuhostí činí 1,9 %. Maximální odchylka je 4,7 %.

Tab. 2 Predikované hodnoty radiálních tuhostí

Tab. 2 Predicted values of the radial stiffness

radiální tuhost		rychlost [km/h]				
[N/mm]		0	30	60	90	120
tlak huštění [kPa]	160	122,7	126,8	130,8	134,9	138,9
	180	134,0	138,0	142,1	146,1	150,2
	205	148,1	152,1	156,2	160,2	164,3
	215	153,7	157,8	161,8	165,9	169,9
	230	162,2	166,2	170,3	174,3	178,4
	240	167,8	171,9	175,9	180,0	184,0
	250	173,4	177,5	181,6	185,6	189,7
	260	179,1	183,1	187,2	191,3	195,3
	280	190,4	194,4	198,5	202,5	206,6
	300	201,6	205,7	209,8	213,8	217,9

Radiální tuhost pláště je na tlaku huštění citlivější než na rychlosti.

Další výzkum bude orientovaný na zpřesnění a rozšíření vzorce (2) spočívající v zahrnutí dalších proměnných do výpočtu radiální tuhosti, jako je zahrnutí geometrických

údajů pláště (poloměr, šířka, profilové číslo) a materiálových parametrů získaných experimenty s účelově oddělenými částmi pláště.

Poděkování

Výzkum byl realizovaný v rámci projektu Slovenské grantové agentury VEGA 1/0385/14.

Literatura

- [1] ČSN 63 1511 *Zkoušení pneumatik. Stanovení statické radiální tuhosti a statického poloměru*. 1984
- [2] ČSN 63 1502 *Zkoušení pneumatik. Směrnice pro přípravu pneumatik k provádění zkoušek na laboratorních zařízeních*. 1988
- [3] KRMELA, J., PASTOREK, M. Determination of Radial Stiffness of Tire from Experiments on the Static Test Device Called Static Adhesor, *Hutnické listy*, 2012, 65, s. 81–84
- [4] WONG, J. Y. *Theory of Ground Vehicles*, Wiley, 2001, 528 p. ISBN 9780471354611

Vyznamenání pro nový materiál pro elektrárny

Stahl Aktuell

22.07.2015

Materiáloví vědci z Jülichu vyvinuli novou ocel, která lépe odolává častému střídání zatížení v parních elektrárnách. Materiál, označovaný jako HiperFer (High Performance Ferritic Steels) je zatížitelnější a méně citlivý na korozi než dosud používané slitiny. Za shrnutí základních výsledků v odborném časopisu „Material Science and Engineering A“ obdrželi vědci v Londýně cenu Hatchett Award 2015. Cena, která je sponzorována brazilskou firmou CBMM, největším světovým producentem niobu, je udělována britským institutem za vynikající vědecká díla související s prvkem niob. A právě tento prvek je v novém materiálu z Jülichu obsažen. Oceli s označením Hiperfer mají vyšší mez únavy, a proto se deformují méně rychle než dnes běžné slitiny, používané pro konstrukční součásti elektráren.

Naděje jménem Hisarna

Handelsblatt

23.07.2015

Ocelárny musí snížit emise CO₂ – může jim v tom pomoci nová technologie, která by mohla snížit emise kyslíčnicku uhličitého až o 80 %. „Technologie výroby surového železa ve vysokých pecích je již technicky vyzrálá a nedají se očekávat žádné velké skoky“, říká Karl-Ulrich Köhler, evropský šéf Tata Steel, druhého největšího evropského výrobce oceli. Jenže velké skoky budou zapotřebí, aby se splnily přísně požadavky na ochranu klimatu a úspory energií. Hisarna by mohla být řešením – a slibuje díky svému novému výrobnímu způsobu ještě daleko víc. Aniz by se uhlí a železná ruda musely drazé zpracovávat na koks a sintr, jsou obě suroviny vháněny do cyklonové konvertorové pece a kontinuálně měněny na tekuté železo. Množství odpadních plynů, vznikajících při tomto procesu je jednak výrazně menší a mimoto je to téměř čistý CO₂ a mohl by být buď ukládán, nebo – jako v dalším projektu, tentokrát od ThyssenKrupp – zpracováván a prodáván chemickému průmyslu jako surovina. Protože hutě již nebudou potřebovat drahé koksovateľné uhlí, a protože se výkon zařízení bude moci lépe přizpůsobovat kolísající poptávce, je možné počítat navíc se snížením výrobních nákladů. Otázka ovšem zní: „jak bude možné cyklonový konvertor zvětšit tak, aby s ním bylo možné vyrobit milion tun surového železa resp. surové oceli za rok?“ Všechny naděje spočívají v dlouhodobém testu, který bude probíhat příští rok.

Príprava plnív na báze organoílov a ich vplyv na fyzikálno-mechanické vlastnosti polymérnych materiálov

The Preparation of Fillers Based on Organoclays and their Influence on the Physical-Mechanical Properties of Polymeric Materials

Ing. Zuzana Mičicová, PhD., prof. RNDr. Mariana Pajtášová, PhD., Ing. Jana Paliesková, prof. Ing. Darina Ondrušová, PhD., Ing. Lukáš Raník

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Článok sa zaoberá prípravou plnív na báze organoílov, kde bol použitý vybraný urýchľovač sírnej vulkanizácie na báze tiazolov, konkrétne benz-1,3-tiazol, ktorý bol interkalovaný do medzivrstvia dioktaédrického smektitu (montmorillonitu) z plynnej fázy. Pripravené organoíly sa následne aplikovali do polymérnych materiálov vo forme čiastočnej náhrady (konkrétne 1 dsk a 10 dsk) štandardne používaného aktívneho plniva – sadzí typu N 339. Ako porovnávacie polymérny materiál bola zvolená referenčná zmes s obsahom sadzí, ktorá bola pripravená za rovnakých podmienok, aké boli zvolené pri experimentoch. U pripravených polymérnych materiálov bol skúmaný vplyv na vulkanizačné charakteristiky nevulkanizovaných gumárenských zmesí a hodnotili sa fyzikálno-mechanické vlastnosti výsledných vulkanizátov. Získané výsledky poskytujú nové poznatky o využití organoílov vo funkcii plniva a možnosti ich aplikácie do reálnych polymérnych zmesí.

KLúčové slová: organoíl; polymérne materiály; vulkanizačné charakteristiky; plnivá; tiazoly; fyzikálno-mechanické vlastnosti

The given paper deals with preparation of organoclays with the intercalation of organic substances – accelerators of sulphur vulcanization based on thiazoles. Intercalation of benz-1,3-thiazole into the interlayer of montmorillonite was performed using the gas reaction at room temperature. The prepared organoclays were used as partial replacement of the high reinforcing filler – carbon black of N339 type. The polymeric compounds with the organoclays used as partial carbon black replacement were investigated from the aspect of the vulcanization characteristics (minimum torque M_L , maximum torque M_H , optimum time of vulcanization $t_{c(90)}$, processing safety for compound t_s , rate coefficient of vulcanization R_v) and in the case of the prepared vulcanizates, physical and mechanical properties were investigated. In relation to the investigation, 5 samples representing the tyre tread compounds were prepared while 2 polymeric compounds of the mentioned 5 polymeric compounds contained the prepared organoclays and their amount was 1 phr. The further 2 polymeric compounds also comprised the prepared organoclays but their amount was 10 phr. One of the samples representing the tyre tread compound was used as reference sample because of comparison. The given reference sample consisted of high reinforcing filler and it was carbon black of N339 type. In relation to the optimum time of the vulcanization designated as $t_{c(90)}$, it can be summarized that polymeric compounds with used organoclays based on thiazoles with amount of 1 phr exhibited shorter optimum time of vulcanization in comparison with the reference sample. Based on the obtained results for the physical and mechanical properties, it can be summarized that the utilization of the organoclays in the amount of 1 phr has the positive influence on the studied vulcanizates in comparison with the reference sample. The presented results provide a new scientific knowledge relating to application of organoclays in the function of the fillers where the special type of intercalated accelerator was used while these fillers can be applied in the real polymeric compounds, especially in tread compounds. The prepared organoclays in the function of filler could be used due to their eco-friendly influence on the environmental sphere and moreover, they can improve production efficiency of polymeric materials.

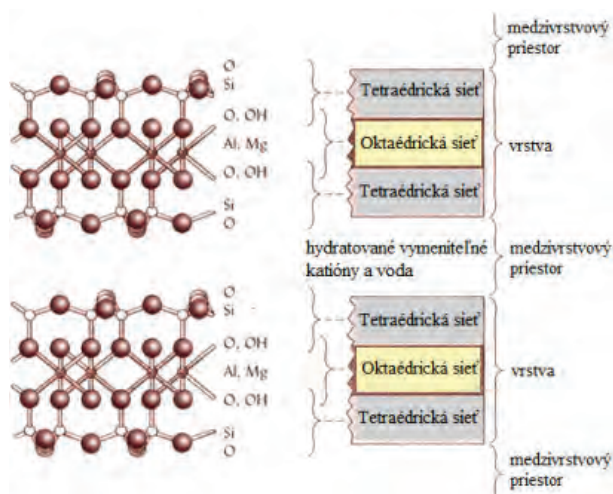
Keywords: organoclays; polymeric materials; vulcanization characteristics; fillers; thiazoles; physical-mechanical properties

Plnivá sú najdôležitejšie prísady do kaučukovej zmesi, ktoré menia jej vlastnosti. Väčšinou sú to látky tuhej konzistencie s veľmi malými časticami, dobre dispergovateľnými v kaučuku [1]. Rozhodujúcim spôsobom sa podieľajú na stužení kaučuku, a tým na

zlepšení fyzikálno-mechanických vlastností výsledných vulkanizátov [2]. Rozsah stuženia závisí nielen od veľkosti častíc plniva, ale aj od štruktúry a aktivity jeho povrchu [3]. Aktivita je podmienená fyzikálno-chemickým charakterom povrchov na fázovom

rozhraní, ktorý určuje kvalitu a kvantitu sorpčných procesov na tuhom povrchu a druh väzieb medzi plnivom a polymérom. Výsledok týchto efektov sa navonok prejavuje ako vzájomná adhézia v systéme polymér – plnivo [4, 5]. Ako plnivo do kaučuku sa na úsporu spotreby polymérov, zníženie ceny výrobkov a hlavne zlepšenie mechanických vlastností polymérnych zmesí využívajú aj íly a ílové minerály, ako montmorillonit, saponit a hectorit [6, 7]. Montmorillonit (MMT) je ílový minerál s expandujúcou štruktúrou, ktorý patrí do skupiny dioktaédrických smektitov. Základnou štruktúrnou jednotkou montmorillonitu je vrstva, ktorú tvoria dve tetraédrické siete centrálnych atómov kremíka, medzi ktorými je vsunutá jedna oktaédrická sieť centrálnych atómov hliníka (obr. 1). Jednotlivé vrstvy montmorillonitu sú oddelené medzivrstvovým priestorom, kde sa nachádzajú molekuly vody a hydratované vymeniteľné kationy (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), ktoré svojím kladným nábojom kompenzujú záporný náboj vrstvy vzniknutý pri nestechiometrických substitúciách centrálnych atómov v tetraédrickej a oktaédrickej sieti [8]. Prírodné smektity sa najčastejšie vyskytujú ako heteroiónové formy s rôznymi vymeniteľnými hydratovanými kationmi (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) v medzivrstvovom priestore. Typ prevládajúceho kationu však výrazne ovplyvňuje nielen štruktúru, ale tiež vlastnosti montmorillonitu. Pre laboratórny výskum je preto vhodné používať monoiónové formy, ktoré sú presnejšie definované a navzájom porovnateľné. Montmorillonity sú schopné prijímať do medzivrstvia okrem vymeniteľných kationov aj iné polárne látky (vodu, a organické zlúčeniny). Najmä v dôsledku hydratácie na povrchu, má montmorillonit hydrofilný charakter. Preto je nutná jeho úprava vhodnou organickou látkou, aby sa stal jeho povrch hydrofóbny, a tým kompatibilný s polymérom [9].

Zmenou charakteru povrchu sa modifikovaný íl, resp. organoíl mení na účinný sorbent pre nepolárne organické molekuly [10].



Obr. 1 Štruktúra montmorillonitu [11]

Fig. 1 Structure of montmorillonite [11]

Experiment

Príprava organoíllov

Pri príprave organoíllov sa ako základ pri príprave vzoriek použil prírodný bentonit z lokality Jeľšovský potok. Chemické zloženie montmorillonitu: SiO_2 59 %, Al_2O_3 20 %, Fe_2O_3 2 %, FeO 0,3 %, TiO_2 0,2 %, CaO 2,2 %, MgO 4 %, K_2O 0,7 %, Na_2O 0,4 %; pH 7; obsah montmorillonitu 80 %. Drvením a presitovaním prírodného bentonitu cez sito sa pripravila jemná frakcia častíc s veľkosťou zrna do 0,070 mm. Prírodný bentonit má prevažne vápenatú, resp. sodno-vápenatú formu, a preto sa následnou saturáciou roztokom chloridu vápenatého s koncentráciou $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pripravila vápenatá forma montmorillonitu. Prebytočné soli sa vymývali destilovanou vodou až dovtedy, kým reakcia s roztokom dusičnanu strieborného nebola negatívna na chloridové anióny. Po premytí suspenzie sa vzorka vysušila pri laboratórnej teplote, následne podrivila v mažiari a presitovala cez sito s veľkosťou otvorov 0,07 mm. Z vápenatej formy MMT sa rovnakým spôsobom pripravila kobaltnatá forma MMT z roztoku chloridu kobaltnatého s koncentráciou $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Pri takto pripravených formách montmorillonitu sa použil vybraný urýchľovač sírnej vulkanizácie na báze tiazolov, konkrétne benz-1,3-tiazol, ktorý sa interkaloval do medzivrstvia montmorillonitu z plynnej fázy.

Príprava gumárenských zmesí

Gumárenské zmesi sa miešali v hnetacom stroji Plastograf BRABENDER pri teplote 120°C v 1. stupni a 100°C v 2. stupni, pri otáčkach $50 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$, podľa STN 62 1425 [12]. Vulkanizačné charakteristiky pripravených gumárenských zmesí sa merali na prístroji RHEOMETER MONSANTO 100 pri teplote 150°C po dobu 60 min., podľa STN 62 1416 [13]. Fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátov sa merali na trhácom zariadení typu INSTRON pri laboratórnej teplote 25°C a rýchlosti deformácie $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, podľa STN 62 1436 [14]. Všetky tieto práce boli vykonané na pracovisku FPT v Púchove.

Výsledky a diskusia

Vulkanizačné charakteristiky gumárenských zmesí

Vplyv množstva a typu použitého plniva na priebeh sírnej vulkanizácie behúňových gumárenských zmesí sa hodnotil na základe vybraných parametrov vulkanizačných charakteristík z reologických záznamov vulkanizačných kriviek daných zmesí. Hodnotili sa nasledovné vulkanizačné charakteristiky: maximálny krútiaci moment M_H , minimálny krútiaci moment M_L , začiatok vulkanizácie t_s , optimálna doba vulkanizácie $t_{c(90)}$ a koeficient rýchlosti vulkanizácie R_v . Priebeh jednotlivých vulkanizačných kriviek behúňových gumárenských zmesí s obsahom organoíllov na báze tiazolov bol takmer porovnateľný s priebehom vulkanizačnej krivky referenčnej vzorky. Všetky

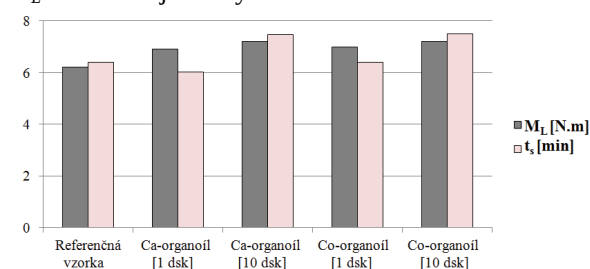
vulkanizačné krivky vykazovali *plató*, kedy sa krútiaci moment po dosiahnutí optima nemení. V tab. 1 sú uvedené hodnoty základných parametrov vulkanizačných charakteristík jednotlivých behúňových gumárenských zmesí s obsahom organoílov v porovnaní s referenčnou vzorkou. Ich grafické znázornenie je uvedené na obr. 2 – 4.

Tab. 1 Vulkanizačné charakteristiky gumárenských zmesí

Tab. 1 Vulcanization characteristics of the rubber compounds

vzorka	M_L [N·m]	M_H [N·m]	t_s [min]	$t_{c(90)}$ [min]	R_v [min ⁻¹]
Referenčná vzorka	6,2	29,6	6,41	16,22	10,19
Ca-organoíl [1 dsk]	6,9	29,1	6,01	16,10	9,91
Ca-organoíl [10 dsk]	7,2	26,7	7,47	19,88	8,25
Co-organoíl [1 dsk]	7,0	29,4	6,41	16,13	10,29
Co-organoíl [10 dsk]	7,2	28,2	7,50	20,85	7,49

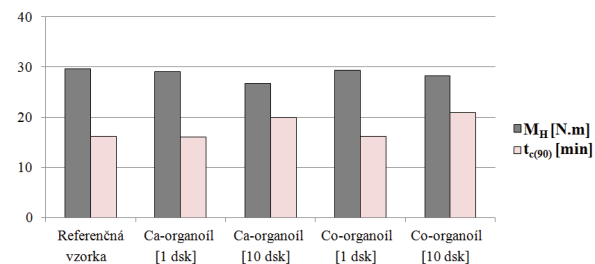
Z nameraných výsledkov vyplýva, že hodnoty minimálneho krútiaceho momentu M_L (tab. 1, obr. 2) behúňových gumárenských zmesí s obsahom organoílov v množstve 1 a 10 dsk sú vyššie v porovnaní s hodnotou M_L referenčnej vzorky.



Obr. 2 Minimálny krútiaci moment a bezpečnosť zmesí

Fig. 2 Minimum torque and processing safety for the rubber compounds

V prípade maximálneho krútiaceho momentu M_H (tab. 1, obr. 3) behúňové gumárenské zmesi s obsahom organoílov v množstve 1 dsk vykazujú takmer porovnateľné hodnoty M_H v porovnaní s referenčnou vzorkou. U zmesí s obsahom organoílov v množstve 10 dsk bol sledovaný pokles hodnoty M_H v porovnaní s hodnotou M_H referenčnej vzorky, čo môže súvisieť s nižšou tuhosťou a viskozitou na konci vulkanizácie. Najnižšiu hodnotu vykazovala vzorka Ca-organoílu.

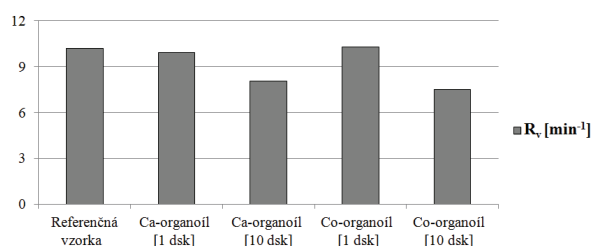


Obr. 3 Maximálny krútiaci moment a optimálna doba vulkanizácie gumárenských zmesí

Fig. 3 Maximum torque and optimum time of the vulkanization for rubber compounds

Spracovateľská bezpečnosť t_s (obr. 2) je u zmesi s obsahom Ca-organoílu v množstve 1 dsk porovnateľná s referenčnou vzorkou. V prípade zmesí s obsahom Co-organoílu v množstve 1 dsk bola hodnota t_s mierne nižšia v porovnaní s referenčnou vzorkou. Opačný priebeh bol pozorovaný pri zmesiach s obsahom organoílov v množstve 10 dsk, kde Ca-organoíl a Co-organoíl vykazovali vyššie hodnoty spracovateľskej bezpečnosti t_s v porovnaní so zodpovedajúcou hodnotou referenčnej vzorky.

Z hodnotenia $t_{c(90)}$ (tab. 1, obr. 3) vychádza, že zmesi s organoílmi v množstve 1 dsk mali mierne nižšie hodnoty optimálnej doby vulkanizácie v porovnaní s referenčnou vzorkou. V prípade zmesí s organoílmi v množstve 10 dsk boli hodnoty $t_{c(90)}$ vyššie.



Obr. 4 Koefficient rýchlosti vulkanizácie

Fig. 4 Rate coefficient of the vulkanization

Behúňová gumárenská zmes s obsahom Co-organoílu v množstve 1 dsk má mierne vyššiu hodnotu koeficientu rýchlosti vulkanizácie R_v (obr. 4) oproti referenčnej vzorke, čo je spojené s vyššou aktivitou zložiek gumárenskej zmesi. Opačne je to u zmesí s obsahom organoílov v množstve 10 dsk, ktoré vykazujú nižšie hodnoty koeficientu rýchlosti vulkanizácie, z čoho vyplýva nižšia aktivita zložiek.

Fyzikálno-mechanické vlastnosti

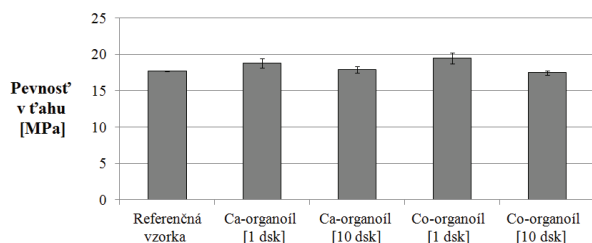
Vplyv typu a množstva plniva na fyzikálno-mechanické vlastnosti ako pevnosť, ťažnosť, tvrdosť, ktoré sú dôležité pre určenie spracovateľských vlastností hotových gumárenských výrobkov, sa hodnotil u pripravených behúňových vulkanizátov s obsahom organoílov na báze tiazoľov. Všetky pripravené behúňové vulkanizáty sa porovnávali s referenčnou vzorkou. Výsledky fyzikálno-mechanických vlastností sú uvedené v tab. 2 a graficky znázornené na obr. 5 – 7.

Tab. 2 Fyzikálno-mechanické vlastnosti výsledných vulkanizátov

Tab. 2 Physical-mechanical properties of resultant rubber vulcanizates

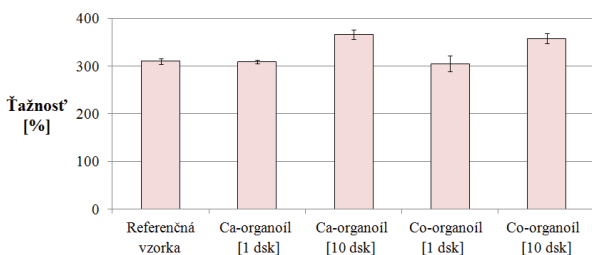
Vzorka	Pevnosť v ťahu [MPa]	Ťažnosť [%]	Tvrdosť [IRHD]
Referenčná vzorka	17,7 ± 0,07	310 ± 5,61	67 ± 0,96
Ca-organoíl [1 dsk]	18,8 ± 0,63	309 ± 4,44	66 ± 0,68
Ca-organoíl [10 dsk]	17,9 ± 0,47	366 ± 10,00	63 ± 1,02
Co-organoíl [1 dsk]	19,5 ± 0,74	305 ± 16,40	65 ± 1,36
Co-organoíl [10 dsk]	17,5 ± 0,32	358 ± 9,91	64 ± 1,20

Pri hodnotení výsledkov pevnosti v ťahu (tab. 1, obr. 5) mali študované vulkanizáty s obsahom organoílov v množstve 1 dsk mierne zvýšené hodnoty v porovnaní s referenčnou vzorkou. Zvýšenie hodnôt pevnosti je pravdepodobne spojené s homogénnejším charakterom štruktúry. Pri vulkanizátoch s obsahom organoílov v množstve 10 dsk boli hodnoty pevnosti takmer porovnateľné so štandardným vulkanizátom.



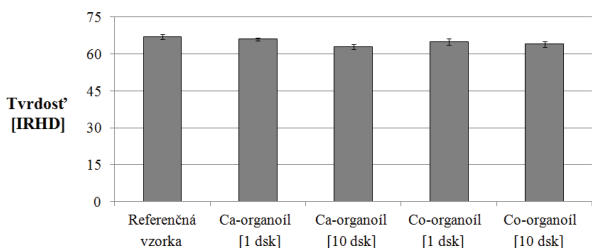
Obr. 5 Pevnosť v ťahu výsledných gumárenských vulkanizátov
Fig. 5 Tensile strength for the resultant rubber vulcanizates

V prípade hodnotenia ťažnosti (tab. 2, obr. 6) pri vulkanizátoch s obsahom organoílov v množstve 1 dsk, vykazovali vulkanizáty porovnateľné hodnoty s referenčnou vzorkou. Pri vulkanizátoch s obsahom organoílov v množstve 10 dsk boli hodnoty ťažnosti výrazne vyššie v porovnaní s hodnotou ťažnosti pre referenčnú vzorku, čo môže byť výhodou hlavne pri elastických aplikáciách.



Obr. 6 Ľažnosť výsledných gumárenských vulkanizátov
Fig. 6 Elongation of the resultant rubber vulcanizates

Hodnoty tvrdosti (tab. 2, obr. 7) u vulkanizátov s obsahom organoílov v množstve 1 dsk a 10 dsk boli nižšie v porovnaní s referenčnou vzorkou. Najnižšie hodnoty vykazovali vulkanizáty s obsahom Ca-organoilu a Co-organoilu v množstve 10 dsk, čo môže byť výsledkom dobrého zapracovania organomodifikovaného plniva do zmesi.



Obr. 7 Tvrdosť výsledných gumárenských vulkanizátov
Fig. 7 Hardness for resultant rubber vulcanizates

Záver

Práca sa zaoberá prípravou plnív na báze organoílov a ich následnou aplikáciou do gumárenských zmesí. Na základe výsledkov možno konštatovať, že je možné čiastočné nahradenie štandardne používaného plniva novými organoílmi na báze tiazolov, konkrétne benz-1,3-tiazolom. Prezentované výsledky poskytujú nové poznatky o využití organoílov v gumárenských zmesiach.

Pod'akovanie

Autori ďakujú Slovenskej grantovej agentúre za finančnú podporu projektov KEGA 007TnUAD-4/2013, KEGA 006TnUAD-4/2014 a VEGA 1/0385/14.

Literatúra

- [1] DUCHÁČEK, V. *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*. Praha : VŠCHT, 1999, 199 s., ISBN 978-80-7080-713-2
- [2] WILCZYNSKI, O. et al. Studium ztužujících plnív při kombinaci „sadze-organoil“. *Plasty a kaučuk*, 2004, roč. 41, č. 11-12, s. 8–11
- [3] MALÁČ, J. *Gumárenská technologie*. Zlín : Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005, 156 s.
- [4] MEŘÍNSKÁ, D. Jílové minerály jako nanoplňiva, jejich úprava a kompondace, *Plasty a kaučuk*, 2005, roč. 42, č. 3–4, s. 15–20
- [5] LIPTAKOVÁ, T. et al. *Polymérne konštrukčné materiály*. Žilina : Žilinská univerzita, 2012. 189 s., ISBN 978-80-554-0505-6
- [6] ŠUCHA, V. *Íly v geologických procesoch*. Bratislava : Univerzita Komenského, 2001, 159 s., ISBN 80-223-1547-8
- [7] VAZQUEZ A. et al. Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination, *Applied Clay Science*, 2008, vol. 41, p. 24–36
- [8] BOYD S.A., SHENG G. Contaminant Plume Management Utilising In Situ Organoclay Sorbent Zones, *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*, 1999, vol. 362, p. 71–83
- [9] SARIER, N. et al. Preparation of phase change material–montmorillonite composites suitable for thermal energy storage, *Thermochimica Acta*, 2011, vol. 524, p. 39–46
- [10] JESENÁK, K. Polymérne ílové nanokompozity, *Chemické Listy* 2007, roč. 101, s. 657–664
- [11] TRAINOR, K.L. *Soil Colloids and the Surface Chemistry of Soils*. [online]. 2008. Last revision 18.10.2008. [cit. 2015-02-06]. Dostupné na: <http://faculty.yc.edu/ycfaculty/ags105/week08/soil_colloids/>
- [12] STN 62 1425 *Kaučuky. Příprava a vulkanizácia kaučukových zmesí*. Říjen 1984
- [13] STN 62 1416 *Gumárenské zmesi. Stanovenie vulkanizačných charakteristik na vulkametri*. Únor 1984
- [14] STN 62 1436 *Guma. Stanovenie ťahových vlastností*. Březen 1982

Využitie celulóзовých vlákien pri náplave na sviečkovom filtri

Utilization of Cellulose Fibers at Alluvia on Candle Filter

doc. Ing. Petra Skalková¹, PhD., Ing. Katarína Kostelanská², PhD., Bc. Silvia Luhová¹

¹ Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

² Grencel, s r.o. Hencovská 2073, 093 02 Hencovce, Slovenská republika

Práca sa zaoberá štúdiom vplyvu modelu špiny (popolčeka) na permeabilitu počas náplavovej filtrácie na sviečkovom filtri. Zisťovala sa efektívnosť filtrácie a objemová permeabilita filtračného koláča na filtri pri náplave celulóзовých vlákien. Pri použití celulózy sa vytvoril súvislý filtračný koláč, ktorý nepopraskal ako pri iných materiáloch. Opakovane ho bolo možné využiť pre viaceré filtračné procesy. Filtrácie sa uskutočňovali na sviečkovom filtri Fundabac. Filtrovalo sa kvasinkové pivo. Ako pomocné filtračné látky boli použité Perlit a rôzne celulóзовé vlákna (ARBOCEL BER 40, FILTRACEL EFC 450, GRENCCEL GW600, GRENCCEL GW110). Pri použití celulózy ako pomocnej filtračnej látky boli dosiahnuté výborné výsledky objemovej permeability ako aj požadovaná čistota filtrátu. Najlepšie hodnoty objemovej permeability boli zaznamenané pri dávkovaní 500 g celulóзовých vlákien na plochu 1 m² filtračného zariadenia.

KLúčové slová: filtrácia; filtrácia piva; sviečkový filter; objemová permeabilita; celulóza

In solid liquid filtration, textiles represent a key element of the setup where it represents the barrier between disperse solid particles and the filtrate. Among other characteristic textile data, the specific flow at standard test conditions is relevant information of filter performance. Nevertheless filter media with comparable characteristic data may exhibit quite different filter performance in terms of filtration rate and clarity of filtrate. For a better description of the interaction between filter media and suspension, the determination of the permeability distribution (PD) is proposed. This characteristic function is derived from filtration tests where the filtrate is obtained cumulatively over the time at constant pressure. Porous media, most prominently textiles, have a wide range of applications. Particularly in technical separation, i.e., filtration, they represent a key element of the setup. In solid fluid separation, filter media represent the barrier where disperse solid particles are accumulated either inside the filter media through depth filtration or by cake filtration on top of the filter media. Experimental data show that for the same suspension different filter media with different mean permeability show different permeability distributions but also result in different specific cake resistance. This work deals with the study of the effect of dirt model (ash) on permeability during alluvia on candle filter. The effectiveness of the filtration and volume permeability of filter cake at alluvia of cellulosic fibers on filter were investigated. In use of cellulose, coherent filter cake was formed and this cake was not broken in a similar way in comparison with the other materials used. It is possible to use this filter cake again in other filtration processes. Filtrations were carried out on the candle filter Fundabac. The yeast beer was filtered. As a filter aids, perlite and various kinds of cellulosic aids (ARBOCEL BER 40, FILTRACEL EFC 450, GRENCCEL GW600, GRENCCEL GW110) were used. Using cellulose as a filter aid, excellent results of volume permeability as well as required purity of filtrate were achieved. The best results of the volume permeability were achieved in use of 500 g of cellulose fibers to area of 1 m².

Keywords: filtration; filtration of beer; candle filter; volume permeability; cellulose

Jedným z posledných dôležitých krokov pri výrobe a spracovaní piva je jeho filtrácia. Možno ju charakterizovať ako prepúšťanie tekutiny cez vhodný materiál, ktorý zachytáva pevné častice a prepúšťa len čiru tekutinu. Pri výbere materiálu je potrebné zohľadniť množstvo faktorov, aby bola filtrácia čo najefektívnejšia. Filtračný výkon súvisí taktiež s permeabilitou, ktorá je ovplyvnená zložením filtračného materiálu. Filtre sa delia na povrchové a hlbkové, ďalej podľa materiálu a štruktúry. Pre filtráciu tekutín, teda aj piva sa používajú väčšinou filtre

hlbkového typu. Filtre môžu byť vakové, doskové, kazetové, sviečkové, rúrkové, listové atď. Pri filtrácii piva sa najčastejšie používajú pomocné filtračné látky. Tieto sú vo forme prášku nanosené na povrch filtra a vytvárajú filtračné koláče. Zaraďuje sa medzi ne kremelina, perlit, piliny, drevené uhlie, popolček, celulóza. Ako pomocná filtračná látka sa celulóza delí podľa dĺžky vlákien na dlhé, stredné, krátke vlákna, alebo je vo forme prášku. Ako filtračný materiál má radu predností. Dokáže absorbovať až 10násobok svojej hmotnosti a to sa využíva najmä pri odkalovaní muštov.

Filtračný koláč je rovnomerný a vďaka jedinečnej štruktúre vlákien má dobrú priepustnosť pre kvapaliny. Je možné dosiahnuť podstatne vyššiu výťažnosť filtrátu aj vďaka vhodne zvolenej dĺžke vlákna. Predstavuje prírodný, biodegradovateľný materiál a neohrozuje negatívnymi vplyvmi životné prostredie a taktiež je šetrnejší k filtračným zariadeniam. Vďaka svojim vlastnostiam je teda ideálnym riešením pre filtráciu piva a iných produktov, ktoré vyžadujú vysokú čistotu [1 – 3].

K dispozícii je veľký výber filtračných médií. Ako filtračné médiá môžu byť použité textílie, porézne peny, filmy a piesky. Pri vyjadrení mechanizmu filtrácie sa využíva Darcyho rovnica. Je to vyjadrenie závislosti rýchlosti prúdenia od rozdielu tlaku prúdiaceho média a výšky stĺpca. Makroskopické správanie toku je dobre popísané jednofázovým modelom založeným na Darcyho zákone, ktorý definuje rýchlosť prietoku kvapaliny cez porézne médium [4, 5]:

$$V = K \frac{\Delta\Phi}{\Delta L},$$

kde $\Delta\Phi$ je výška hladiny, V je stredná rýchlosť filtrácie ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), ΔL je výška stĺpca (m), K je hydraulická vodivosť ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$). V závislosti od druhu filtrácie musia byť splnené odlišné požiadavky. Niekedy je potrebné kombinovať rôzne filtračné médiá, aby najlepšie vyhovovali požiadavkám aplikácie (napr. textilný filter a film). Voľba filtračného média je závislá na vlastnostiach častíc, ktoré je potrebné oddeliť (veľkosť častíc, aglomerácia, koncentrácia častíc a materiál častíc) a od okolitého prostredia (teplota, prietoková rýchlosť atď.). Pri výbere vhodného filtra pre aplikáciu musia byť brané do úvahy vlastnosti kvapaliny obklopujúcej filter (teplota, vlhkosť, stav prietoku, hmotnostný prietok, chemické zloženie). Uvedené vlastnosti ovplyvňujú výkon filtra. Okrem použitého filtračného materiálu treba brať do úvahy montáž, sily a napätie pôsobiace počas filtračného procesu [6, 7].

Experiment

Produkty a materiály:

- kvasinkové pivo, popolček, perlit, celulózoové vlákna

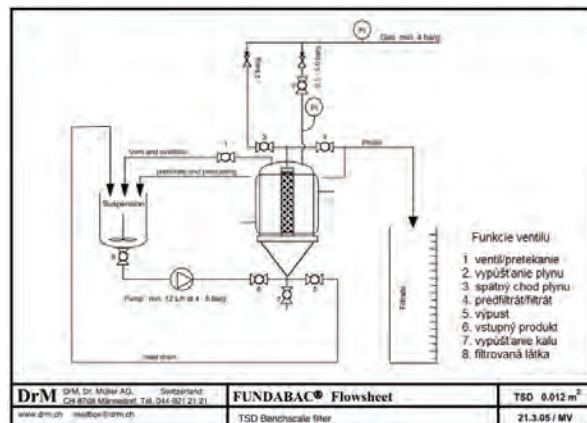
Zariadenie:

FUNDABAC – laboratórny sviečkový tlakový filter ($Q=100 \text{ l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$)

Postup filtrácie pri náplave celulózoových vlákien na sviečkovom filtri:

Po zostavení aparatury sviečkového tlakového filtra FUNDABAC podľa uvedenej schémy (obr. 1) sa do filtračnej nádrže naleje filtrovaná látka a rozptýli sa potrebné množstvo naváženej vzorky. Vo filtračnej nádrži prebieha nepretržité miešanie. Systém sa začne naplňovať po spustení čerpadla a je potrebné sledovať tlakové zmeny. Zatiaľ čo sa systém plní, tlak sa pohybuje na hodnote okolo 0,4 Bar. Po naplnení

systému sa tlak zvýši na 1,2 Bar. V tom momente je nutné odvzdušniť systém a pokračuje sa v náplave, pričom vzniká filtračný koláč. Po vyčistení filtrovaného média v sklenenom nadstavci je filtračná sviečka pripravená na filtráciu.



Obr. 1 Filtračná schéma (FUNDABAC filter) [8]

Fig. 1 The filter scheme (FUNDABAC filter) [8]

Tab. 1 Špecifikácia celulózoových pomocných filtračných látok

Tab. 1 Specification of cellulose implemental filter materials

Názov produktu	Obsah celulózy [%]	Max. dĺžka vlákna [μm]	Sušina [%]	pH	Popol [%]	Farba	Objemová hmotnosť [g.l ⁻¹]
GREENCEL GW600	99,5	-	min. 93	6 ± 1	max. 0,5	biela	70-90
GREENCEL GW110	99,5	180	min. 93	6 ± 1	max. 0,5	biela	90-130
ARBOCEL BER 40	99,5	200	-	6 ± 1	max. 0,2	biela	110-145
FILTRACEL EFC 450	-	100	-	4,5 ± 1	max. 1	oranžová	110-155

Tab. 2 Špecifikácia perlitu

Tab. 2 Specification of perlite

Názov produktu	Fyzikálna forma	Farba	Prietok [m³.s ⁻¹]	pH	Hustota koláča (za mokra) [kg.m ⁻³]	Bod mäknutia [°C]
PERLIT (DICALITE 438)	suchý prášok	biela až šedobiela	50-70	5-9	184,21-249,88	900-110

Výsledky a diskusia

Meranie objemovej permeability sa uskutočnilo použitím rôznych druhov filtračných produktov (tab. 1 a 2) na sviečkovom filtri pri dávkovaní 3 – 8 g a filtračnej plochy 0,012 m². Zaznamenávali sa hodnoty tlaku a objemu v závislosti od času. Namerané hodnoty sú zaznamenané v tab. 3 – 7 a z nich sa stanovila objemová permeabilita pre rôzne produkty, ako sú ARBOCEL BER 40, FILTRACEL EFC 450, GREENCEL GW600, GREENCEL GW110, perlit.

U produktov ARBOCEL BER 40 a FILTRACEL EFC 450 sa začal tvoriť celistvý koláč, dosiahla sa potrebná hrúbka koláča, vyhovujúce hodnoty objemovej permeability a čistota filtrátu pri dávkovaní 4 – 5 g (tab. 3 a 4).

Tab. 3 Objemová permeabilita pre produkt ARBOCEL BER 40

Tab. 3 Volume permeability of ARBOCEL BER 40 product

ARBOCEL BER 40						
dávkovanie [g]	objem filtrátu [L]	čas [min]	plocha [m ²]	permeabilita [l.m ⁻² .min ⁻¹]	[l.m ⁻²]	[l.min ⁻¹]
3	2,3	0,805	0,012	238,10	191,67	2,86
4	2,4	1,037	0,012	207,40	200,00	2,31
5	2,3	0,895	0,012	171,54	191,67	2,57
6	2,4	0,933	0,012	186,60	200,00	2,57
7	2,4	0,872	0,012	174,40	200,00	2,75
8	2,5	0,883	0,012	183,96	208,33	2,83

Tab. 4 Objemová permeabilita pre produkt FILTRACEL EFC 450

Tab. 4 Volume permeability of FILTRACEL EFC 450 product

FILTRACEL EFC 450						
dávkovanie [g]	objem filtrátu [L]	čas [min]	plocha [m ²]	permeabilita [l.m ⁻² .min ⁻¹]	[l.m ⁻²]	[l.min ⁻¹]
3	2	1,668	0,012	99,92	166,67	1,20
4	1,5	2,695	0,012	336,88	125,00	0,56
5	1,5	3,01	0,012	376,25	125,00	0,50
6	1,8	0,845	0,012	126,75	150,00	2,13
7	1,6	1,243	0,012	165,73	133,33	1,29
8	1,7	1,412	0,012	200,03	141,67	1,20

Pri filtrácii s produktmi GREENCEL GW600 a GREENCEL GW110 bolo ich optimálne dávkovanie 6 – 7 g. Pri tomto množstve sa dosiahli dobré výsledky objemovej permeability, vytvoril sa rovnomerný, celistvý koláč a bola dosiahnutá vyhovujúca čistota filtrátu.

Tab. 5 Objemová permeabilita pre produkt GREENCEL GW600

Tab. 5 Volume permeability of GREENCEL GW600 product

GREENCEL GW600						
dávkovanie [g]	objem filtrátu [L]	čas [min]	plocha [m ²]	permeabilita [l.m ⁻² .min ⁻¹]	[l.m ⁻²]	[l.min ⁻¹]
3	1,7	0,407	0,012	348,08	141,67	4,18
4	1,7	0,477	0,012	67,58	141,67	3,56
5	1,7	0,443	0,012	62,76	141,67	3,84
6	3	1,022	0,012	255,50	250,00	2,94
7	3	0,822	0,012	205,50	250,00	3,65
8	1,7	0,462	0,012	65,45	141,67	3,68

Tab. 6 Objemová permeabilita pre produkt GREENCEL GW110

Tab. 6 Volume permeability of GREENCEL GW110 product

GREENCEL GW110						
dávkovanie [g]	objem filtrátu [L]	čas [min]	plocha [m ²]	permeabilita [l.m ⁻² .min ⁻¹]	[l.m ⁻²]	[l.min ⁻¹]
3	1,7	0,427	0,012	331,77	141,67	3,98
4	1,7	0,448	0,012	63,47	141,67	3,79
5	1,7	0,433	0,012	61,34	141,67	3,93
6	1,7	0,455	0,012	64,46	141,67	3,74
7	1,8	0,468	0,012	70,20	150,00	3,85
8	1,8	0,477	0,012	71,55	150,00	3,77

Pri filtrácii s využitím perlitu ako pomocnej filtračnej látky bola dosiahnutá dostačujúca hrúbka koláča, permeabilita a čistota filtrátu pri 5 g.

Tab. 7 Objemová permeabilita pre produkt perlit

Tab. 7 Volume permeability of the perlite product

PERLIT						
dávkovanie [g]	objem filtrátu [L]	čas [min]	plocha [m ²]	permeabilita [l.m ⁻² .min ⁻¹]	[l.m ⁻²]	[l.min ⁻¹]
3	1,6	0,532	0,012	250,63	133,33	3,01
4	1,6	0,44	0,012	58,67	133,33	3,64
5	1,6	0,403	0,012	53,73	133,33	3,97
6	1,6	0,405	0,012	54,00	133,33	3,95
7	1,6	0,39	0,012	52,00	133,33	4,10
8	1,7	0,425	0,012	60,21	141,67	4,00

Aplikácia Darcyho zákona

Pórovitosť (tab. 8 a 9) bola vypočítaná teoreticky. Uvedené výpočty a hodnoty vzorca podľa Darcyho sú teoretické.

Tab. 8 Darcyho vzorec aplikovaný pri filtrácii celulózy a perlitu

Tab. 8 Darcy's formula applied for filtration of cellulose and perlite

Názov produktu	Dávkovanie [g]	Pórovitosť	Q-tok vzduchu [m ³ .s ⁻¹]	K [m.Pa ⁻¹ .s ⁻¹]	A [m ²]	t [s]	Δp [Pa]
PERLIT	6	2,50	0,10	0,28	0,012	24,3	750
GREENCEL GW 600	6	1,33	0,02	0,11	0,012	61,3	1000
GREENCEL GW 110	6	2,35	0,09	0,28	0,012	27,3	700
ARBOCEL BER 40	6	1,67	0,03	0,15	0,012	56	900
FILTRACEL EFC 450	6	2,22	0,04	0,21	0,012	50,7	900

Tab. 9 Darcyho vzorec aplikovaný pre model špiny (popolček)

Tab. 9 Darcy's formula applied for model of slope (ash)

Názov produktu	Dávkovanie [g]	Pórovitosť	Q-tok vzduchu [m ³ .s ⁻¹]	K [m.Pa ⁻¹ .s ⁻¹]	A [m ²]	t [s]	Δp [Pa]
PERLIT	4	1,5	0,053	0,125	0,012	28,3	1000
GREENCEL GW110	4	1,5	0,055	0,09	0,012	27,3	1400

Záver

Hlavným cieľom práce bolo zistiť účinnosť a využitelnosť celulóзовých vlákien ako novodobej pomocnej filtračnej látky. Študovala sa hlavne objemová permeabilita vzniknutého filtračného koláča, ako aj výťažnosť, čistota filtrátu a iné aspekty.

Rôzne druhy celulóзовých produktov (podľa dĺžky vlákna) boli naplavované na tlakový sviečkový filter FUNDABAC a bolo filtrované kvasinkové pivo. Pri filtráciách sa hľadalo optimálne dávkovanie pomocnej filtračnej látky, kedy sa vytvorí celistvý koláč s postačujúcou hrúbkou, dobrou permeabilitou a čistotou získaného filtrátu. Objemová permeabilita bola meraná pri rôznom dávkovaní pomocnej filtračnej látky v rozmedzí 3 – 8 g.

Zistilo sa, že optimálne dávkovanie pri produktoch GREENCEL GW600 a GREENCEL GW110 bolo okolo 6 – 7 g na plochu filtračného zariadenia, ktorá predstavovala 0,012 m². Vznikol súmerný koláč s dostačujúcou hrúbkou a nepopraskal ako v prípade nižšieho dávkovania, kde nebola zachovaná ani rovnomernosť hrúbky jeho vrstvy. Optimálne dávkovanie pre konkurenčné produkty FILTRACEL EFC 450 a ARBOCEL BER 40 bolo okolo 4 – 5 g na plochu 0,012 m² a pri perlite 5 g. Pivo bolo potrebné filtrovať vo viacerých filtračných stupňoch pre dosiahnutie požadovanej čistoty a nezávadnosti filtrátu. Perlit sa bežne používa ako pomocná filtračná látka. Pri zmiešaní perlitu s celulóзовými vláknami bola dosiahnutá oveľa väčšia výťažnosť filtrátu ako pri použití len samotného perlitu. Najlepšia výťažnosť

filtrátu bola dosiahnutá pri použití čistej celulózy bez prímеси.

Podarilo sa preukázať, že celulózové vlákna sú výbornou alternatívou pre použitie ako pomocnej filtračnej látky. Majú silne hydrofilný charakter, vďaka čomu dokážu absorbovať až 10násobok vlastnej hmotnosti. Bola dosiahnutá výborná výťažnosť filtrátov. Pri použití celulózových vlákien finančné náklady na filtráciu nie sú veľmi odlišné, možno trochu vyššie ako pri perlite, a to v dôsledku potrebného vyššieho dávkovania. Na druhej strane však celulózové vlákna predstavujú nezávadný, prírodný, biodegradovateľný materiál s minimálnym množstvom odpadu, čo je v dnešnej dobe veľkým pozitívom pri priemyselnom využití a rovnako pre životné prostredie.

Literatúra

- [1] CHEREMISINOFF, NICHOLAS P. An introduction to liquid filtration. In: *Liquid Filtration*. 2nd ed. Boston : Elsevier, 1998. ISBN 978-0-7506-7047-0
- [2] CHAPMAN R. A. The use of nonwovens as filtration materials. In: *Applications of nonwovens in technical textiles*. Sawston : Woodhead Publishing, 2010. ISBN 978-1-61344-383-5
- [3] KULSHRESHTHA, A.K. VASILE, C. Liquid moulding processes, *Handbook of polymer blends and composites*, 2002, vol. 1–4, no. 1–2, p. 53–58
- [4] TIAB, DJEBBARDONALDSON, ERLE C. Application of Darcy's law. In: *Petrophysics - theory and practice of measuring reservoir rock and fluid transport properties*. 3rd ed. Boston : Elsevier, 2012. ISBN 978-0-12-383849-0
- [5] BUSCHOW, K. et al. Cellulose, chemistry and technology, *Encyclopedia of materials - science and technology*, September 2001, vol. 1–11, no. 1–2, p. 6783–6784
- [6] VOBORSKÝ J. Možnosti aplikace perlitů při filtraci piva, *Kvasný Průmysl*, 1998, roč. 44, č. 12, s. 347–349
- [7] BIELECKI S. et al. Microbial cellulose - the natural power to healwounds, *Biomaterials*, 2006, vol. 27, p. 145–151
- [8] Celulózové vlákna greencel – špecifikácia. [online]. Grencel spol s r.o., Hencovská 2073, 093 02 Hencovce. [cit. 2015-05-13]. Dostupné na: <www.greencel.sk>

RWI varuje před nebezpečnou cenovou válkou kvůli celosvětové přebytečné nabídce

Stahl Aktuell

15.07.2015

Období silných přírůstků v globální výrobě oceli je, jak se zdá, za námi. „Na to ale musí průmysl, orientovaný ještě stále na vysoké přírůstky, nedobrovolně reagovat“, říká Rýnsko-vestfálský institut pro hospodářský výzkum (RWI). Celosvětově se ale dá očekávat, že výrobní kapacity v příštích letech ještě stoupnou, zejména v Asii, kde se nachází ještě mnoho oceláren ve výstavbě. Před tímto pozadím se experti obávají, že mnoho výrobců bude zkoušet vylepšit využití kapacit zesílenými exporty. Vzhledem k jen mírně stoupající poptávce po oceli by to ale mohlo vést k nebezpečné cenové válce. Nelze zapomínat, že s vytížením kapacit 85 – 90 % je na tom německá výroba surové oceli významně lépe, než celý zbytek světa.

Těžký rok pro ocelářský průmysl

Börsen-Zeitung

24.07.2015

Celosvětově se v červnu podle světového ocelářského svazu Worldsteel vytavilo 136 milionů tun oceli. Takto výroba klesla ve srovnání se stejným měsícem minulého roku o 2,4 procenta. V prvním pololetí 2015 se světová výroba surové oceli pohybovala kolem 813 milionů tun, což odpovídá poklesu o 2 % oproti minulému roku. V Asii se výroba ukázala o 1,5 % nižší, v Evropské Unii lehce vzrostla o 0,5 %. V Číně se v červnu vytavilo 69 milionů tun oceli, což je o 0,8 % méně než v červnu 2014, v Japonsku 8,6 milionu tun, což je pokles o 6,2 % oproti předcházejícímu roku. Německo vyrobilo 3,8 milionu tun surové oceli, což odpovídá nárůstu o 5,8 %. Využití kapacit v červnu se celosvětově pohybovalo kolem 72 %.

Filtračné celulóзовé materiály pre vinársku oblasť

Cellulosic Filter Aids for Wine Area

Ing. Vladimíra Krmelová, PhD.¹, Ing. Katarína Kostelanská, PhD.², Ing. Mária Maľáková¹

¹ Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

² GREENCEL, s.r.o., Hencovská 2073, 093 02 Hencovce, Slovenská republika

Práca je zameraná na filtračné materiály z celulózy a ich využitie vo vinárskej oblasti. Experimenty boli realizované vo firme GREENCEL s.r.o. v laboratórnych podmienkach, kde bol simulovaný proces filtrácie rôznymi modelovými postupmi. Samotná simulácia prebiehala na doskovom filtračnom zariadení Filtrex formou náplavovej filtrácie s pomocnými filtračnými látkami (PFL). Filtrovalo sa víno a modelové roztoky. Ako PFL boli použité celulóзовé produkty – vlákna GREENCEL a kremelina. Na základe experimentov s týmito materiálmi boli zistené vlastnosti a charakteristiky filtračných prostriedkov z celulózy, ktoré rozhodovali o výbere vhodného filtračného celulóзовého materiálu z radu produktov GREENCEL pre filtráciu vína ako samostatné filtračné médium alebo v kombinácii s kremelinou. Bolo zistené, že celulóзовé vlákna sú vhodné pre kombináciu s kremelinou, kde svojimi vlastnosťami predĺžia čas filtrácie na jednu náplavu, čím ušetrí náklady na filtráciu.

Kľúčové slová: celulóза; filtrácia; víno; doskový filter; stabilizácia

The presents paper deals with the evaluation of filter aids from cellulose and their use in the wine area. The main aim was to find a suitable filter material from cellulose series products of company GREENCEL, s.r.o. for filtration of wine as a single filter aid or in combination with diatomaceous earth. Filtration experiments were carried out on the plate filtration equipment Filtrex, by alluvium filtration form with filter aid, which are products of company GREENCEL, s.r.o. The wine and model solution (black or yeast in water) were filtered. As the filler aids, there was the utilization of the cellulosic products including GREENCEL (W-640, W-1190HT, BW-100HT, BW-500HF, GW-550, GW-400F, GW-600, W-200HT, GW-75, GW-110, W-75), diatomaceous earth products (F10, F70, HyfloSuper) and combination of diatomaceous earth/ GREENCEL products (F10/GW-110, F10/W-75, F70/GW-110, F70/W-75, HyfloSuper/GW-110, HyfloSuper /W-75). Cellulose has the less complex structure than diatomaceous earth. It also has the ability to work in alkaline environment (pH ~ 10), which is benefit for wine filtration. It is largely used in combination with diatomaceous earth. In the process of filtration through a plate filter, it is important to have good alluvium - form of a packed filter cake from the filtration materials (cellulose or diatomaceous earth), through which the fluid (wine) can be filtered. Several experiments were performed only with alluvium for comparison of filter cakes from cellulose products and determination of dosing. Cellulose fibers GREENCEL GW-75 a GW-110 are the finest product. They formed the most compact filter cakes at lower dosing as well as at the same volume and filtration area. It was found that the cellulose fibers GREENCEL are suitable for combination with diatomaceous earth products (F10, F70, HyfloSuper) because due to their properties they are able to extend the filtration time for one alluvium and it is connected with the saving of the cost of filtering. The obtained results are applicable in practice.

Keywords: cellulose; filtration; wine; plate filter; stabilization

Pomocné filtračné látky (PFL) sú v súčasnosti jedným zo široko používaných médií na separáciu mikročastíc v tekutých systémoch a sú to vysoko porézne práškové substancie. Poskytujú univerzálnosť, vysokú priepustnosť a čistotu filtrátu, jednoduchosť možností aplikácie a často najnižšie náklady v akomkoľvek filtračnom procese. PFL sú používané s celým radom filtračných zariadení. Výber závisí na veľkosti konkrétnej aplikácie a filtrovanom objekte.

Neoddeliteľnou súčasťou každého filtračného zariadenia je filtračná prepážka, ktorou môže byť filtračný hárok z papiera, tkaniny alebo viazaných filtračných pomocných

prostriedkov, či kovové alebo plastové prepážky. PFL sa naplavujú na tieto filtračné prepážky; filtračný materiál bez filtračnej prepážky je nepoužiteľný [1]. PFL zahŕňajú anorganické minerálne prášky, ako je kremelina a perlit, a organický vláknitý materiál, ako je α-celulóза a bavlna [1]. Taktiež musia spĺňať aj iné prísne kritéria. Veľmi dôležitá je ich indiferentnosť, čo znamená, že nesmú vplyvom alkoholu alebo kyselín nič odovzdávať do vína a na druhej strane nesmú víno ochudobňovať o žiadne buketné látky. Filtračná látka musí byť ľahká, aby sa pri naplavovaní vyhlo sedimentácii, dostatočne súdržná, ale nie masťná ani

lepkavá, nesmie si vyžadovať nákladné úpravy a musí byť dostatočne pórovitá [2].

Vážnym problémom sa stáva likvidácia použitých filtračných prostriedkov. Tvorí veľké množstvo odpadu vinohradov a práve spotreba vody a odstraňovanie týchto odpadov z pivnice sú dva z najdôležitejších faktorov pri určovaní dopadu vínných pivníc na životné prostredie. V súčasnosti je veľkou snahou ich recyklovať, resp. hľadať nové riešenia na elimináciu množstva odpadu [3]. Na Slovensku sa vývoju celulóзовých filtračných materiálov venuje firma Bukóza Invest v Hencovciach.

Produkty GREENCEL tejto firmy sú z čistej, mechanicky spracovanej celulózy z bukového dreva. Sú biologicky rozložiteľné, je možnosť ich kompostovať a spaľovať. Cieľom tejto práce bolo nájsť vhodný produkt celulózy rady GREENCEL ako pomocného filtračného prostriedku pri filtrácii vína. Nakoľko sa dnes v týchto procesoch najčastejšie používa kremelina, v experimente boli tieto dva systémy porovnávané.

Experiment

Materiály a metódy

Celulóza – ako pomocná filtračná látka; produkty GREENCEL bielej farby s obsahom celulózy 99,5 % a popola max. 0,5 % firmy GREENCEL, s.r.o.; charakteristiky jednotlivých produktov deklarované firmou sú uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Špecifikácia produktov GREENCEL
Tab. 1 Specification of GREENCEL products

Produkt GREENCEL	Max. dĺžka vlákna [μm]	Sušina [%]	Objemová hmotnosť [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]
GW-550	400	min. 93	65 – 85
BW-100HT	800	min. 93	40 – 60
W-1190HT	900	min. 93	35 – 55
W-640	1000	min. 93	35 – 45
GW-600	-	min. 93	70 – 90
BW-500HF	700	min. 93	30 – 50
GW-400F	-	min. 93	70 – 90
W-200HT	300	min. 93	60 – 80

Kremelina – ako pomocná filtračná látka pre porovnanie s celulózou, výrobca LB Minerals s.r.o. Charakteristiky produktov sú uvedené v tab. 2.

Doskový filter – Filter D18 Filtrex, kovové prevedenie so 14 rámmi s filtračnou plochou $0,56\text{ m}^2$. V tab. 3 sú uvedené parametre filtra D18 pri použití rôznych počtov filtračných rámmov, ktoré vytvárajú rôzny počet komôr, čím sa menia i parametre filtra. Obr. 1 ukazuje laboratórnu zostavu pre filtráciu s filtrom Filtrex D18.

Tab. 2 Špecifikácia kremeliny

Tab. 2 Specification of the diatomaceous earth

Kremelina	Sypná hmotnosť [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	Obsah SiO_2 [%]	Obsah Al_2O_3 [%]	Obsah Fe_2O_3 [%]
F10	max. 210	max. 80	min. 13	max. 1,7
F70	max. 300	max. 78	max. 13	max. 1,7
HyfloSuper CEL	-	max. 89,6	max. 4	max. 1,5

Tab. 3 Parametre filtra D18 Filtrex

Tab. 3 Filter parameters

Počet komôr	4	8	12	16
Filtračná plocha [m^2]	0,16	0,16	0,48	0,64
Pracovný tlak [MPa]	0,04-0,18	0,04-0,18	0,04-0,18	0,04-0,18
Maximálny tlak [MPa]	0,2	0,2	0,2	0,2
Výkon [$\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$]	150-200	300-350	500-550	700-750



Obr. 1 Filter Filtrex D18 (1 – nádoba so vstupným vínom, 2 – doskový filter Filtrex, 3 – čerpadlo, 4 – výstupný filtrát, 5 – stálie miešanie filtrátu)

Fig. 1 Filter Filtrex D18 (1 – container with input wine, 2 – plate filter Filtrex, 3 – pump, 4 – output filtrate, 5 – stirring of filtrate)

Náplava pomocných filtračných látok

V procese filtrácie na doskovom filtri je veľmi dôležitá dobrá náplava – vytvorenie kompaktného filtračného koláča z pomocných filtračných látok, cez ktorý je tekutina následne filtrovaná. Bolo urobených niekoľko pokusov iba s náplavou, aby bolo možné porovnať filtračné koláče, vypočítať ich permeabilitu a stanoviť správne dávkovanie. Pre dobré vytvorenie náplavy bola vybraná plachetka z PP vlákien, ktorá je použitá ako pomocné médium na zachytenie celulóзовých vlákien pri stavbe filtračného koláča. Bola použitá plachetka s najväčšou permeabilitou $Q = 100$, nakoľko účinnosť

filtrácie spočíva na pomocných filtračných prostriedkoch, ktoré za pomoci tejto plachetky vytvoria filtračný koláč.

Postup pri náplave pomocných filtračných látok

Pomocná filtračná látka bola rozmiešaná v 30 l vody. Počas filtrácie bolo potrebné neustále miešanie, aby filtračná látka nesedimentovala a bolo zabezpečené stále homogénne prostredie (č. 1 na obr. 1).

Následne bol spustený filter, naplavený filtračný materiál (pri tlaku 100 kPa) a zároveň spustené meranie času vytvorenia náplavy. V prípade potreby sa nechala voda s filtračným materiálom cirkulovať – uzavretý okruh po dobu vyčistenia, kým filtračná látka z vody úplne neodíde, teda doba potrebná na vytvorenie filtračného koláča. Častice filtračnej látky boli zachytávané na filtračných doskách a plachetkách, kde vytváral filtračný koláč. Pri vyprázdení naplavovacej nádoby tlak klesal a filtrácia sa ukončila. Zaznamenávali sa parametre: tlak pri vytváraní náplavy, čas vytvorenia náplavy, čistota filtrátu, výťažnosť filtrátu, hrúbka a celistvosť filtračných koláčov.

Postup pri filtrácii s modelom nečistoty

Nakoľko pri experimentoch nebol dostatočný objem nefiltrovaného vína, filtrácia bola simulovaná modelom nečistoty. Ten pozostával z vytvorenia náplavy a následnej filtrácie modelového roztoku vína (voda s prídavkom nečistoty – sadze alebo kvasnice – 5 g·l⁻¹).

Výsledky a diskusia

Práca bola zameraná na zhodnotenie výsledkov filtračných pokusov, ktoré boli realizované vyššie popísanými postupmi. Týmto postupmi boli testované rôzne typy celulóзовých vlákien GREENCEL ako pomocných filtračných látok s cieľom nájsť vhodný filtračný celulóзовý materiál rady GREENCEL pre filtráciu vína ako samostatné filtračné médium alebo v kombinácii s kremelinou.

Náplava

Hodnoty namerané pri vytváraní náplavy sú uvedené v tab. 4 pre náplavu celulózy, v tab. 5 pre náplavu kremeliny a v tab. 6 pre náplavu kombinovaných PFL celulózy s kremelinou.

Nakoľko filtračné koláče z kremeliny nebolo možné usušiť, nie je zaznamenaná hrúbka koláča za sucha, iba za mokra. Vo všeobecnosti hrúbka koláča nie je presne diskretná hodnota, skôr orientačná, keďže filtračné koláče nemajú rovnomernú hrúbku na celej svojej ploche. Pri náplave celulóзовých produktov sa sledoval tlak a čas vytvorenia náplavy. Vzhľadom na to, že tlak bol pri vytváraní náplavy príliš vysoký a filtračné koláče neboli z hľadiska svojej hrúbky rovnomerné, bola

neskôr náplava robená pri konštantnom tlaku 100 kPa. Vytvorené filtračné koláče boli potom rovnomernejšie a celistvejšie.

Tab. 4 Parametre náplavy celulóзовých PFL pri dávkovaní 210 g/ 30 l
Tab. 4 Parameters of alluvium of cellulose PFL at dosing 210 g/ 30 l

Produkt GREENCEL	Tlak [kPa]	Čas [s]	Výt'aznosť [l]	Hrúbka koláča [mm]	
				za mokra	za sucha
W-640	310	72	28,0	4	4
W-1190HT	300	65	29,7	8	8
BW-100HT	270	43	29,2	6	6
BW-500HF	345	90	29,8	5,5	5,5
GW-550	250	51	28,0	5	5
GW-400F	355	120	29,0	5	5
GW-600	305	87	29,5	4	4
W-200HT	280	45	29,8	6	6
GW-75*	100	53	29,5	4	4
GW-110*	100	58	30,0	5	5
W-75*	100	53	29,5	4,5	4

*dávkovanie 150 g/30 l

Tab. 5 Parametre náplavy kremelinových PFL
Tab. 5 Parameters of alluvium of PFL diatomaceous earth

Produkt KREMELINA	Tlak [kPa]	Čas [s]	Výt'aznosť [l]	Hrúbka koláča za mokra [mm]
F10	100	47	28,0	2
F70	100	58	29,0	3
HyfloSuper	100	61	29,5	3

Tab. 6 Parametre náplavy kombinácie PFL kremelina/GREENCEL pri dávkovaní 150 g/ 30 l

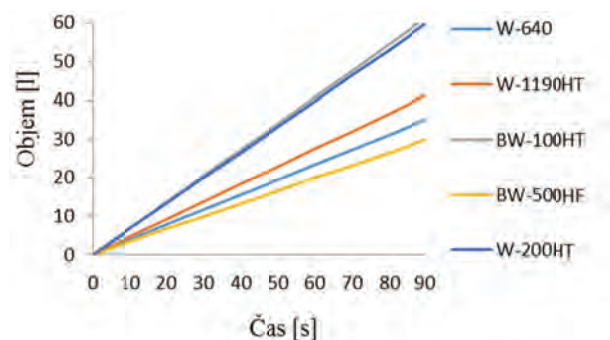
Tab. 6 Parameters of alluvium of combination of PFL diatomaceous earth/ GREENCEL at dosing 150 g/ 30 l

Produkt KREMELINA/ GREENCEL	Pomer	Tlak [kPa]	Čas [s]	Výt'aznosť [l]
F10/GW-110	1/2	100	57	29,5
F10/W-75	1/4	100	54	30,0
F70/GW-110	1/4	100	60	29,5
F70/W-75	1/4	100	52	29,5
HyfloSuper / GW-110	1/4	100	51	29,0
HyfloSuper / W-75	1/4	100	55	29,5

Výt'aznosť filtrátu je do veľkej miery subjektívne hodnotená charakteristika, keďže filter nebol vždy dostatočne utiahnutý, čo sa pri doskových filtroch stáva dosť často. Preto filtrát niekedy pretekal cez filtračné dosky a boli veľké straty. I napriek tomu sa však môže

považovať za parameter filtrácie, keďže straty pri dobrom utiahnutí filtra sú ovplyvnené tiež štruktúrou a vlastnosťami pomocných filtračných látok.

Na obr. 2 je znázornená závislosť pretečeného objemu filtrátu (vody s prídavkom PFL) od času (prietočnosť – objemová permeabilita) u jednotlivých produktov GREENCEL pri dávkovaní 210 g/ 30 l/ 0,56 m². Najvyššiu prietočnosť vykazoval produkt W-200HT.

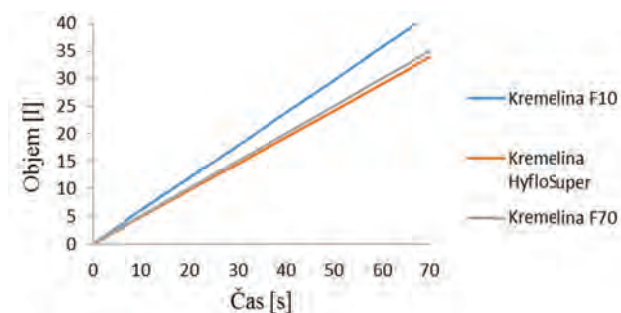


Obr. 2 Porovnanie prietočnosti produktov GREENCEL

Fig. 2 Comparison of volume permeability of GREENCEL products

Filtračné koláče z kremeliny boli pri rovnakom dávkovaní celistvejšie a o polovicu tenšie ako filtračné koláče z celulózy. Avšak kremelina veľmi zanášala filter. Preto bol potrebný dlhší čas na jeho vyčistenie a odstránenie filtračných koláčov z filtračných dosiek a plachetiek. Filtračné koláče z celulózy sa odstraňovali podstatne jednoduchšie a tlak pri vytváraní náplavy nestúpil tak vysoko ako pri vytváraní náplavy kremelinou, čo súvisí s vyššou sypnou hmotnosťou kremeliny a tiež tým, že zanášala filter. Na obr. 3 sú porovnané prietočnosti troch kremelín, z ktorých najvyššiu permeabilitu má kremelina F10, ktorá je zo skúšaných kremelín najjemnejšia.

Pri kombinovanej náplave (celulóza + kremelina), kremelina udržala celistvosť vytváraného koláča a celulóza zlepšila jeho permeabilitu (obr. 4).



Obr. 3 Porovnanie prietočnosti kremeliny pri dávkovaní 150 g/ 30 l/ 0,56 m²

Fig. 3 Comparison of the volume permeability of diatomaceous earth at dosing 150 g/ 30 l/ 0.56 m²



Obr. 4 Filtračné koláče GREENCEL GW-110/ Kremelina F10

Fig. 4 Filter plates from GREENCEL GW-110/ diatomaceous earth F10

Filtrácia vína

Ako pomocná filtračná látka pri filtrácii vína bol zvolený produkt GREENCEL W 200HF, ktorý bol v priebehu experimentov najlepším produktom vhodným pre tento typ filtrácie. Bola urobená náplava PFL pri dávkovaní 220 g/ 40 l vody. Následne bolo prefiltrované víno o objeme 4 l. Výsledné parametre z tohto pokusu sú zaznamenané v tab. 6. Víno sa prefiltrovalo rýchlo, čo bolo spôsobené i veľmi malým objemom. Kaly sa zachytávali rovnomerne na povrchu filtračných koláčov. Prefiltrované víno bolo dostatočne číre, zachovalo si aj svoju arómu a farbu, pH bolo v norme 3,6. Nakoľko počas experimentu nebol dostatok nefiltrovaného vína ďalšie pokusy filtrácie boli realizované s použitím modelových roztokov. U prefiltrovaného vína sa hodnotila stabilita vína voči vypadávaní bielkovín.

Tab. 6 Parametre filtrácie vína

Tab. 6 Parameters of the wine filtration

Parametre	W-200HF
tlak náplava [kPa]	170 – 180
výtlačnosť náplava [l]	38
tlak filtrácia [kPa]	190 – 200
výtlačnosť filtrácia [l]	3,65
čas filtrácie [s]	5 – 10
koláč	celistvý
čírosť	číre
pH	3,6

Záver

Celulóзовé vlákna GREENCEL GW-75 a GW-110 sú doteraz najjemnejším produktom tejto rady, a preto i pri nižšom dávkovaní na rovnaký objem a filtračnú plochu vytvorili zo všetkých produktov najcelistvejšie a najkompaktnejšie filtračné koláče.

Pre celulózové vlákna GREENCEL možno urobiť tieto závery:

- Sú vhodné na kombináciu s kremelinou pri najostrejšej filtrácii, kde svojimi vlastnosťami (nižšou objemovou hmotnosťou) predĺžia čas filtrácie na jednu náplavu, čím ušetrí náklady na filtráciu.
- Sú plnohodnotnou náhradou kremeliny. Celulóza neochudobňuje víno o buketné látky – zachováva vôňu, chuť aj farbu vína. Na rozdiel od nej, kremelina v tejto oblasti nie je k vínu taká šetrná.
- Do určitej miery eliminujú problém so stabilizovaním vína voči vypadávaní bielkovín. Tie dokážu bez použitia ďalších chemikálií dostatočne stabilizovať zariadenie na cross-flow filtráciu, ktoré je však veľmi drahé. Preto je celulóza prijateľnou alternatívou.
- Sú biodegradovateľné a ekologickejšie, čo oproti kremeline odbúrava problém so spracovaním.

- Sú cenovo dostupné, čo je nezanedbateľnou ekonomickou výhodou.
- Získané výsledky sú aplikovateľné i v praxi.

Literatúra

- [1] SULPIZIO, T. E. *Advances in filter aid and precoat filtration technology*. [online]. 6. – 9.4.1999 [cit. 2015-06-25]. Dostupné na: <http://advancedminerals.com/pdf/AMC07_ADV_IN%20FILTER_Aid_PRECOAT_TECH.pdf>
- [2] HRONSKÝ, Š. *Vinárstvo*. Nitra : SPU, 2006, s. 108
- [3] THERON, CH. *What's up in the vineyard and cellars*. [online]. 9.9.2009. [cit. 2015-06-25]. Dostupné na: <[http://wynboer.co.za/technical/what s up in-the-vineyard-and-cellar/](http://wynboer.co.za/technical/what%20s%20up%20in%20the%20vineyard%20and%20cellar/)>

UBS se vyjadruje skepticky ke koksovatelnému uhlí

Stahl Aktuell

02.07.2015

Švýcarská velkobanka UBS zůstává ve svém výhledu pro koksovatelné uhlí opatrná. Již několik let ceny koksovatelného uhlí nezadržitelně klesají. Omezení těžby u producentů z USA se nekoná, slabší australský dolar podporuje australské producenty a Čína se stahuje z importů uhlí ze zámoří, takže pokles cen bude zřejmě pokračovat. Spotové ceny jsou nyní již o 10 % nižší, než byla cena 98 USD/t, prognostikovaná pro druhé pololetí 2015.

Brusel utahuje energetický balíček

Energie Informationsdienst

20.07.2015

Evropská komise předložila v Bruselu energetický koncept, který se opírá o čtyři pilíře. „Proč byl vytvořen? Má pomoci dosáhnout klimatických cílů pro rok 2030 a vyslat jasné poselství účastníkům klimatické konference OSN začátkem prosince v Paříži“, vysvětluje španělský energetický komisař v Bruselu. Balíček má 4 součásti: dvě ještě otevřené (konzultační papíry) a dva konkrétní návrhy zákonů. U „konzultačních papírů“ se jedná o předlohy pro nový design trhu s elektrickým proudem a o strategii k posílení konečných odběratelů proudu („New Deal“) U návrhů zákonů jde o lepší označování energetické účinnosti, jakož i o kompletně přepracovaný obchod s povolenkami pro obchodní období 2021 – 2030. Na tzv. „tržní stabilizační rezervě“ se již Evropský parlament a členské země nedávno dohodly.

S + B dělá velký krok v novém strategickém směřování

Stahl Aktuell

24.07.2015

Koncern speciálních ocelí Schmolz + Bickenbach (S + B) dokončil prodej svých specifických distribučních jednotek v Německu, Belgii, Nizozemí a Rakousku firmě Jacquet Metal Service. Evropské kartelové úřady schválily transakci předběžně bez výhrad. Nyní prodané distribuční aktivity s jejich zhruba 1000 zaměstnanci měly obrát zhruba 600 milionů € a očištěný výsledek Ebitda 7 milionů €. Jako předběžnou kupní cenu dohodly obě strany částku 56,6 milionů €. Prodej distribuce S + B se koná v přímé souvislosti se současným novým strategickým směřováním podniku. Podnik se chce soustředit na výrobu dlouhé oceli a prodej vlastních výrobků přes vlastní síť.

Filtračné charakteristiky celulóзовých vlákien študované na doskovom filtri

Filtration Characteristics of Cellulose Fibers studied on Filter Plate

doc. Ing. Petra Skalková, PhD.¹, Ing. Katarína Kostelanská, PhD.², Bc. Eva Masárová¹

¹ Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

² Grencel, s r.o. Hencovská 2073, 093 02 Hencovce, Slovenská republika

Práca sa zaoberá štúdiom objemovej permeability filtračného koláča na doskovom filtri pri náplave celulóзовých vlákien. Pre výslednú analýzu sú potrebné veličiny, ako je permeabilita, koeficient filtrácie a pórovitosť. Hlavným cieľom práce bolo sledovať vplyv dĺžky celulóзовých vlákien na permeabilitu filtrovaného média. Ako filtračné médium bola použitá voda, nefiltrované víno a sadze (model špiny). Výsledky pomohli ozrejmiť filtračnú efektivitu vybraných produktov pri filtrácii vína a iných potravinárskych tekutín. Tiež pomohli pri zefektívnení filtračných technológií a pri prípadnom ďalšom výskume v tejto oblasti. Ako pomocné filtračné látky boli použité kremelina F70 a rôzne celulóзовé vlákna (GREENCEL GW 75, GREENCEL BW 500HF, GREENCEL GW400F, GREENCEL GW110). Pomocné filtračné látky GREENCEL (celulóзовé vlákna) vzhľadom k svojmu biodegradovateľnému charakteru výrazne odľahčia problém pri likvidácii použitého filtračného koláča, keďže je možné ich spaľovanie, kompostovanie a iné ďalšie spracovanie.

KLúčové slová: celulóза; permeabilita; Darcyho zákon; filtrácia; doskový filter

Depth filter media are characterized by their multiple-layer structures. Three main parameters indicate the filtration performance of the filter media: initial pressure drop, dust loading characteristics and particle collection efficiency. Four samples of three-layer structure depth filter media with different upstream and downstream layers were prepared to evaluate the effects of layer structure on filtration performance. The filtration performance of these media was closely observed by testing filter cartridges of the same dimensions. The results indicate a slow increase in pressure drop due to uniformly distributed particle loading inside the filter media and a high particle collection efficiency of the cartridge with new depth filter media. This media combines a bulky upstream layer and a final layer of high collection efficiency, giving both satisfactory filtration performance and quality factor values. A study of fabric filtration therefore must be based on the principles of cake filtration and that of filter cleaning. Another example would be based on the cross-flow membrane filtration that is an application of the so-called membrane technology, which has become popular and important in recent years. This work deals with the study of the bulk permeability of the filter cake on the plate filter in alluvium cellulose fibers. For final analysis, there are important required parameters, such as permeability, porosity, and filtration coefficient. The main objective of this work was to study the effect of the length of the cellulose fibers on the permeability of the filter medium. The water, unfiltered wine and carbon black (model dirt) were used as the filter medium. The results will help to clarify the filtration efficiency of the selected products in the filtration of wine and other food liquids, and will also help filter technologies to be more efficient, and also to be the possible path of research in this field. The products diatomaceous earth F70, and various cellulose fibers (GREENCEL GW 75, GREENCEL BW 500HF, GREENCEL GW400F, GREENCEL GW110) were used as a filter aids. A view of the biodegradable nature of the filter aid GREENCEL (cellulose fibers) significantly lighten the problem of waste liquidation (used filter cake), since the incineration, composting and others are possible.

Keywords: cellulose; permeability; Darcy's law; filtration; filter plate

Filtrácia je proces, ktorý pri výrobe vína zohráva dôležitú úlohu v prípade ak výrobcom ide o dokonale čistý produkt, s ktorým chcú zaujať spotrebiteľa. Samotná filtrácia je proces, pri ktorom sa zo znečistenej zmesi oddeľujú nežiaduce zložky s cieľom dosiahnutia vysokej čistoty filtrátu. Pri filtrácii sú najdôležitejším faktorom mechanické vlastnosti filtračného zariadenia [1, 2]. Pri filtroch z celulóзы je dôležitá požadovaná hustota vlákien a pórovitosť. Dôležitá je tiež veľkosť nečistôt, ktoré sa majú zachytiť na filtri, a tým

dosiahnuť čo najvyššiu efektivitu filtrácie. Hlavné vlastnosti reálneho pórovitého média, ktoré určujú charakter prúdenia tekutiny, sú pórovitosť, priepustnosť, zakrivenie a konektivita. V makroskopickom zmysle pórovitosť charakterizuje efektívny objem pórov v médiu. To priamo súvisí s veľkosťou pórov vzhľadom k matrici [3, 4]. Pórovitosť je vlastnosť, ktorá zásadným spôsobom ovplyvňuje priepustnosť filtračného materiálu. Pórovitosť vyjadruje množstvo vzduchu, ktoré je obsiahnuté vo filtračnom materiály. Nevypovedá nič

o veľkosti, či tvare jednotlivých pórov, o ich vzájomnom usporiadaní. Na pórovitosť má vplyv tvar prierehového rezu vlákna, ktorý určuje, ako tesne k sebe vlákna vo filtračnom materiály doliehajú, hlavne vo vnútorných oblastiach [5].

V súčasnosti sa často filtračné materiály vyrábajú aj z celulózy. Chemické vlastnosti celulózy v čistej forme spôsobujú jej absolútnu nerozpustnosť vo všetkých rozpúšťadlách, čím sa stáva materiálom vhodným pre filtráciu napríklad vodných roztokov. Celulózu ako filtračný materiál charakterizuje viacero faktorov. Z najdôležitejších môžeme spomenúť dĺžku vlákien, ktorá je jednou z najpodstatnejších vlastností celulózy pri filtrácii. Samotná štruktúra celulózy je rozhodujúca pri efektívnosti filtrácie. Ako i ostatné filtračné materiály, aj celulózy sa zanesením po filtrácii musia vymeniť a vzniká odpad. Po filtrácii vína je tento odpad organického pôvodu. Pri použití celulózy vlákien vzniká hlavne biodegradovateľný odpad. U kremeliny a ostatných pomocných filtračných materiálov nevzniká biodegradovateľný odpad. Z toho dôvodu je jeho likvidácia omnoho náročnejšia a špecifickejšia ako pri celulózy vláknoch [6].

Experiment

Produkty a materiály:

- nefiltrované víno, sadze, popolček, kremelina F70, celulózy vlákna



Obr. 1 Filtrácia FILTREX, doskový tlakový filter [7]

Fig. 1 Filtration - FILTREX, filter press plate [7]

Zariadenie:

Filtrex – doskový kovový filter D18, filtračná plocha 0,56 cm², 14 filtračných dosiek s úložnými plachetkami a s permeabilitou $Q = 100 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Tab. 1 Technické parametre doskového filtra D18 [8]

Tab. 1 Technical parameters of the filter plate D18 [8]

Počet komôr	4	8	12	16
Filtračná plocha [m ²]	0,16	0,32	0,48	0,64
Pracovný tlak [MPa]	0,04-0,18	0,04-0,18	0,04-0,18	0,04-0,18
Maximálny tlak [MPa]	0,2	0,2	0,2	0,2
Výkon [Lh ⁻¹]	150-200	300-350	500-550	700-750

Postup pri náplave pomocných filtračných látok

Pred samotnou filtráciou sa skontrolovala tesnosť filtračnej aparatury a správne umiestnenie dosiek. Filtračné plachetky sa umiestnili na každú filtračnú dosku a vložili sa medzi ryhované dosky. Pri filtrácii sa sleduje vytekánie čistého filtrátu zo zadnej pevnej časti filtra.

Pomocná filtračná látka sa rozmiešala v 30 l vody. Počas filtrácie sa filtrovaný roztok neustále miešal, aby sa filtračná látka neusádzala, a bolo tak zabezpečené stále homogénne prostredie. Spustil sa filter a naplavil sa filtračný materiál (pri tlaku 100 kPa). Naplavená pomocná filtračná látka sa zachytila na filtračných doskách, resp. plachetkách, kde sa vytvárali filtračné koláče. Po vyprázdnení naplavovacej nádoby tlak klesal, všetka náplava sa vyčerpala a filtrácia sa ukončila Meral sa čas, za ktorý sa vytvorila náplava.

Výsledky a diskusia

Náplava

V procese filtrácie na doskovom filtri je veľmi dôležitá dobre vytvorená náplava, t.j. vytvorenie kompaktného filtračného koláča z pomocných filtračných prostriedkov, cez ktorý je tekutina následne filtrovaná. Na začiatku experimentu bolo zrealizovaných niekoľko pokusov iba s náplavou, aby bolo možné porovnať filtračné koláče. Na základe toho bolo potrebné zvoliť vhodné dávkovanie, vypočítať ich permeabilitu a taktiež vybrať vhodnú plachetku, ktorá je použitá ako pomocné médium na zachytenie celulózy vlákien pri tvorbe filtračného koláča.

Filtračné koláče z kremeliny boli pri rovnakom dávkovaní jednotné a tenšie ako z celulózy. Kremelina však veľmi zanášala filter. Z toho dôvodu bol potrebný dlhší čas na vyčistenie a odstránenie filtračných koláčov. Filtračné koláče z celulózy neboli kompaktné ako koláče z kremeliny, avšak odstraňovali sa podstatne jednoduchšie a tlak nestúpil tak vysoko.

Model špiny sadze

Pri tomto postupe sa sledoval tlak, ktorý s rastúcim množstvom špiny stúpa, a predĺženie času potrebného na vyčistenie vody. Výťažnosť s každým pridaním špiny klesala, čo spôsobil dlhší čas filtrácie.

Tab. 2 Parametre modelu špiny so stúpajúcim množstvom sadzí na náplavu GREENCEL GW400F

Tab. 2 Parameters of the model of the slop with increasing amount of carbon black on GREENCEL GW400F alluvia

GW400F	V = 40L		
množstvo špiny [g]	tlak [kPa]	výťažnosť [l]	čas [s]
0 – náplava	160-170	32	60
5	170-180	30	100
10	170-180	29	138
15	170-180	27	174
do vyčistenia	170	24	274

V tab. 2 je uvedená výťažnosť filtrátu (modelová tekutina: voda + sadze) v závislosti od času filtrácie s náplavou celulózy vlákna GW400F. Výťažnosť s rastúcim časom klesala; zo vstupných 40 l filtrátu sa na konci filtrácie získalo 24 l číreho filtrátu.

V tab. 3 je uvedená permeabilita celulóзовého vlákna GREENCEL GW400F s pridaním špiny, vypočítaná podľa Darcyho zákona, pri dávke 15 g špiny. Podľa Darcyho zákona sa získala do úplného vyčistenia hodnota permeability $1,74 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a hodnota objemovej permeability $9,398 \text{ l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$.

Tab. 3 Výpočet permeability filtračného koláča s celulóзовým vláknom GW400F s postupným pridávaním špiny podľa Darcyho zákona

Tab. 3 Estimation of permeability of the filter cake with GW400F cellulose fiber with gradually addition of slop, according to Darcy's law

PRODUKT	Dávkovanie [g]	Δp [Pa]	t [s]	A [m^2]	Pórovitosť	K [$\text{m} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	Q - tok vzduchu [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]
GREENCEL GW400F	15	170 000	274	0,56	1,66	$1,74 \cdot 10^{-5}$	0,0061

Tab. 4 Stanovenie permeabilit rôznych typov celulóзовých vlákien a kremeliny F70 pomocou Darcyho zákona

Tab. 4 Determination of permeabilities of the various cellulose fibers and F70 diatomaceous earth according to Darcy's law

PRODUKT	Dávkovanie [g]	Δp [Pa]	t [s]	A [m^2]	Pórovitosť	K [$\text{m} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	Q - tok vzduchu [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]
GREENCEL GW110	150	100 000	53	0,56	1	$1,79 \cdot 10^{-5}$	0,0189
GREENCEL GW75	150	100 000	58	0,56	1,01	$1,80 \cdot 10^{-5}$	0,0174
Kremelina F70	150	100 000	53	0,56	1,03	$1,84 \cdot 10^{-5}$	0,0194
GREENCEL GW400F	200	175 000	251	0,56	1,07	$1,09 \cdot 10^{-5}$	0,0043
GREENCEL BW500HF	240	222 500	90	0,56	1	$8,03 \cdot 10^{-6}$	0,0111

Hodnoty uvedené v tab. 4 sú vypočítané na základe matematických modelov. Najlepšiu výťažnosť v závislosti od typu pomocnej filtračnej látky a zároveň dostatočnú efektívnosť filtrácie (čistota filtrátu, čas, tlak) v porovnaní s kremelinou F70 mal produkt GREENCEL GW110, aj napriek nižšej hodnote permeability.

Tab. 5 Objemová permeabilita pre filtračné koláče s rôznymi produktami GREENCEL a kremelinou F70

Tab. 5 Volume permeability of filter cakes with the various products of GREENCEL and F70 diatomaceous earth

PRODUKT	Výťažnosť [l]	Tlak [kPa]	Čas [min]	Plocha [m^2]	Permeabilita [$\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$]	1 m^2 [l]	1 minúta [$\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$]
GREENCEL BW500HF	29,8	345	1,5	0,56	35,476	53,214	19,867
GREENCEL GW400F	28	100	0,87	0,56	57,670	50,000	32,295
GREENCEL GW110	30	100	0,97	0,56	55,457	53,571	31,056
GREENCEL GW75	29,5	100	0,88	0,56	59,862	52,679	33,523
Kremelina F70	29	100	0,97	0,56	53,608	51,786	30,021
GREENCEL GW400F + špina	24	170	4,56	0,56	9,398	42,857	5,263

Pomocné filtračné látky vytvárajú filtračný koláč na filtračných doskách. Z tab. 5 vidieť, že pri tlaku 100 kPa, má z rady GREENCEL celulóзовých vlákien najlepšiu objemovú permeabilitu produkt GREENCEL GW75. Čím vyššia priepustnosť je u daných produktov, tým kratší čas je potrebný na filtráciu. Pri celulóзовom vlákne GREENCEL BW500HF je tlak podstatne vyšší ako pri ostatných pomocných filtračných látkach, pretože vlákno je dlhšie a filtračný koláč bol

kompaktnejší a netrhal sa. Pri filtrácii na celulóзовom vlákne GREENCEL BW500HF mohol byť filter pustený naplno, čo však u ostatných produktov nebolo možné a tlak sa musel regulovať, aby sa vytvorili kompaktné filtračné koláče.

Záver

Práca bola zameraná na štúdium objemových permeabilit. Porovnávala sa objemová permeabilita stanovená experimentálne a permeabilita zistená podľa Darcyho zákona pre kremelinu a rôzne celulóзовé vlákna GREENCEL. Študoval sa aj vplyv modelu špiny (koncentráty vína) na permeabilitu uvedených materiálov.

Pri konštantnom tlaku 100 kPa u kremeliny F70 bola objemová permeabilita $53,608 \text{ l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$. U celulóзовého vlákna GREENCEL GW400F bola táto hodnota značne vyššia, a to $57,670 \text{ l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$. Pri matematickom vyjadrení s použitím Darcyho zákona bola permeabilita u kremeliny F70 $1,84 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pri rovnakom tlaku 100 kPa. Pre celulóзовé vlákno GREENCEL GW110 bola hodnota permeability $1,79 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, čiže len o niečo nižšia ako u kremeliny F70. Z výsledkov vyplýva, že celulóзовé vlákna GREENCEL sú plnohodnotnou náhradou kremeliny. Ak sa požaduje veľmi vysoká ostrosť filtrácie, sú celulóзовé vlákna čiastočnou náhradou kremeliny a ide aj o ekologickejší spôsob filtrácie.

Aj napriek potrebnému vyššiemu dávkovaniu pri filtrácii vín, sú celulóзовé vlákna stále vhodnou alternatívou. Pri celulóзовých vláknach sa zachováva vôňa, chuť aj farba pôvodného vína, ale pri použití kremeliny sa víno o tieto vlastnosti ochudobní a je potrebné omnoho väčšie množstvo chemikálií na stabilizáciu vína ako u produktov GREENCEL (celulóзовých vlákien). Celulóзовé vlákna majú silný hydrofilný charakter, nižšiu objemovú hmotnosť ako kremelina, ale majú porovnateľnú účinnosť. ktorá je V súčasnosti sú celulóзовé vlákna najrozšírenejším pomocným prostriedkom pri filtrácii vína. Ich veľkou výhodou je, že napomáhajú zušľachtovať vlastnosti použitých materiálov a sú získavané z obnoviteľných zdrojov surovín, ako je čistá celulóza a recyklované vlákna. Uvedené vlákna sú ekologickejšie ako kremelina a cenovo dostupné. Vďaka nim sa dosahuje lepšia spracovateľnosť, skráti sa technologický čas a výrazne sa zlepšia kľúčové parametre finálnych produktov. V súčasnej dobe sa využíva pri filtráciách vína hlavne náplavová filtrácia. Je síce náročnejšia ako iné spôsoby filtrácie, ale je ekologicky prijateľnejšia. Ak je požadovaná ostrá filtrácia, je vhodnejšie aspoň čiastočne (do 30 % celulóзовých vlákien) nahradiť kremelinu potrebnú na filtráciu.

Týmto spôsobom sa zlepši filtrácia, zvýši sa permeabilita a predĺži sa čas filtrácie, čím sa prefiltruje väčšie množstvo filtrovaného média za podstatne nižšie náklady.

Literatúra

- [1] CHEREMISINOFF, NICHOLAS P. An introduction to liquid filtration. In: *Liquid Filtration*. 2nd ed. Boston : Elsevier, 1998. ISBN 978-0-7506-7047-0
- [2] CHAPMAN R. A. The use of nonwoves as filtration materials. In: *Applications of nonwovens in technical textiles*. Sawston : Woodhead Publishing, 2010. ISBN 978-1-61344-383-5
- [3] KULSHRESHTHA, A.K. VASILE, C. Liquid moulding processes, *Handbook of polymer blends and composites*, Spring 2002, vol. 1–4, no. 1–2, p. 53–58
- [4] FRY B. Introduction of working with cellulosic. In: *Working with cellulosic - speaking of plastics manufacturing series*. Dearborn: society of manufacturing engineers, 1999. ISBN 978-1-61344-983-7
- [5] SUTHERLAND K. Leaf and palte filters. In: *Filters and filtration handbook*. 5th ed. Boston : Elsevier, 2008. ISBN 978-0-0805-5804-2
- [6] BOCKISCH M. Plate filter presses. In: *Fats and Oils Handbook*. Champaign : AOCS Press, 1998. ISBN 978-1-60119-718-4
- [7] *Spolehlivé a vykonné filtry* www.filtrex.cz. [online]. [s.a.]. [cit. 2014-12-13]. Dostupné na: <<http://www.filtrex.cz/cs/produkty/filtr-vino-lihoviny-olej.html>>
- [8] *Greencel - Nature in fiber* www.greencel.sk. [online]. [s.a.]. [cit. 2015-18-02]. Dostupné na: <<http://www.greencel.sk/produkty.html>>

Ocelářský gigant v Braniborsku

Industrieland Brandenburger Beilage HB

01.07.2015

Od konce února se vyrábí v ArcelorMittal Eisenhüttenstadt (AMEH) zase ve dvou vysokých pecích. Menší pec byla zprovozněna po 3 letech odstávky. Od jejího uvedení do provozu se na ní vytavilo téměř 100 000 tun surového železa. V pozadí nového uvedení do provozu stojí zesílená poptávka po bramách v koncernu ArcelorMittal. Celkově je podle vlastních údajů zakázková situace v AMEH dobrá. Zařízení jsou dobře vytížena a zákaznická poptávka je stabilní. Paleta výrobků z AMEH je ale podstatně širší: kromě za tepla válcovaného se vyrábí i za studena válcované, žárově pozinkované a organicky povrstvené zboží, plechy a pásy, které jdou ze 70 % do střední a východní Evropy, 26 % zůstává v Německu. „Velmi důležitým trhem je pro nás automobilový průmysl,“ říká Pierre Jacobs, šéf vedení podniku. Sedm specifických značek ocelí má snížit hmotnost vozidel o téměř 24 procent. Kromě toho byly sníženy emise CO₂ o 15 %.

Novolipetsk Steel – výroba oceli se v prvním pololetí zvýšila

Stahl Aktuell

20.07.2015

Ruský výrobce oceli Novolipetsk Steel zvýšil výrobu oceli v prvním pololetí ve srovnání se stejným obdobím minulého roku o tři procenta na 7,92 milionu tun. Jak podnik dále sdělil, mohla být produktivita v závodu Lipetsk na základě opatření ke zvýšení efektivit výrazně zvýšena. Ve druhém čtvrtletí se vytížení závodů Lipetsk Steel podle údajů podniku pohybovalo kolem 94 % a to znamená, že bylo na úrovni loňského roku. Přímou v závodu Lipetsk bylo vytížení stoprocentní. Ve výhledu na třetí čtvrtletí vychází Novolipetsk Steel z toho, že se operativní zisk kvůli vyšší poptávce po ploché oceli zlepšil.

SSAB profituje z evropského obchodu

Stahl Aktuell

20.07.2015

Švédský ocelářský koncern SSAB AB zaznamenal ve druhém čtvrtletí běžícího obchodního roku zvýšení čistého zisku oproti minulému roku o 26 %. Tento dobrý výsledek je podle koncernu nutno přičíst částečně evropskému obchodu s ocelí. Poptávka po oceli v Asii a Severní Americe je nadále slabá. SSAB vyhořel ve druhém čtvrtletí čistý zisk ve výši 167 milionů švédských korun (v přepočtu 19,54 milionů €). Ve druhém čtvrtletí 2014 byl čistý zisk ještě ve výši 133 milionů švédských korun. Obrat se vyšplhal na 15,3 miliardy korun. V minulém roce byl obrat jen 9,72 miliard korun. SSAB převzal v minulém roce finského konkurenta Rautaruukki.

Možnosti povlakovania prírodných textílií funkčnými povlakmi

The Possibilities of Natural Fabric Coating with Functional Coats

Ing. Mário Vančo, doc. Ing. Jan Krmela, Ph.D., prof. Ing. Františka Pešlová, Ph.D.

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Predložená práca sa zaoberá problematikou, ktorej je v technickej praxi venovaná pomerne malá pozornosť. Jedná sa o možnosť aplikácie novej povlakovacej metódy PVD na prírodný materiál, akým je bavlna, čiže o využitie progresívnych metód povlakovania na klasické materiály. V literatúre sú len sporadické poznatky o povlakovaní textílií. Preto úlohou tohto výskumu bolo využitie mikroskopických metód, ktoré budú nápomocné pre sledovanie kvality nanoseného povlaku, a to ako z pohľadu možného spevnenia základného textilného materiálu, tak aj z pohľadu jeho správania sa pri porušení. Vzhľadom k tomu, že sa jedná o bavlnenú textíliu, bola zvolená povlakovacia metóda PVD, ktorá si nevyžaduje vysokú teplotu povlakovania, čím sa vylúči teplotné ovplyvnenie povrchu. Keď sa vychádza z toho, že východiskový povrch textílií nie je rovinný ani hladký, ale pomerne veľmi pórovitý, nebude sa jednať o typickú adhéziu povlaku k celkovému povrchu textílie, ale skôr o penetráciu čistého kovu (v našom prípade striebra) do vnútra textílie s následným uchytением nanočastíc na povrchu jemných vlákien. V súčasnosti má striebro široké uplatnenie ako technický kov. Tieto kovom nasýtené nite sú súčasťou vlákna, ktoré je formované svojou väzbou do určitej hrúbky textílie. Charakter povlaku pri statickej skúške v ťahu sa prejavil nielen v porušovaní jednotlivých vlákien, ale aj v správaní sa celého objemu bavlnenej vzorky.

Kľúčové slová: bavlna; striebro; povlakovanie; PVD; povlakovacie zariadenie

The given paper deals with the possibility and utilisation of natural fibres and textiles coating, while the attention is mainly paid to cotton as natural textile material and its coating. The coating methods, most used in industrial sector, are: PVD (Physical Vapour Deposition) and CVD (Chemical Vapour Deposition). Cotton is a single cell natural fibre of vegetable origin. It is widely used as household textile material as well as material for clothing and technical textiles. Cotton is one of the most important natural cellulosic fibres in terms of processing volume and properties. A helically twisted streamer forms the geometry of cotton fibre. The properties of the cotton fibre depend on growing area, cotton plant species and degree of ripeness. Currently, it is possible to form a coating consisting of a metal oxide, metal or non - metals (carbon) on natural fibres and textiles. PVD coatings are mainly used in the industry for the coating of tools, which consists of metal. Creating PVD coatings on non - metal fabrics is a new unconventional approach, which has not been investigated in the detailed way. Nowadays, there is the area of development of new materials creating and enhancement, and this paper deals with this new ideas. The coating procedure is based on the release of coating material from the source target and its transfer to the object surface which is selected to be coated and by this way, a thin film is created. PVD coating process can be performed by help of several methods: Arc, Sputtering, Vacuum evaporation, Cathode sputtering, Magnetron sputtering. The methods and conditions are explained in this paper. Coating cycle is a complex process which consists of chamber evacuation, heating, cleaning process, deposition of adhesion and performance layers and cooling. PVD coating technology is based on the range of the temperatures from 400 up to 550 °C. Coating thickness depends on the time of coating. There is still a direct correlation – the longer time of the coating means the thicker layer of coating. By coating of textile materials, it is possible to make new materials with specific properties, such as fabric which is conductive electrically and thermally, fabric that filters bacteria and viruses, fabric which gives tyres the new features in form of embedded sensors. In addition, the PVD coating is energy efficient, timesaving and environmentally friendly.

Keywords: cotton; silver; coating; PVD; coating device

Bavlna

Bavlna patrí medzi jednobunkové vlákna prírodného rastlinného pôvodu. Tvorí jemné vlákna, ktoré vyrastajú z pokožky semien rastliny bavlníka. Bavlník patrí do skupiny slezovitých rastlín. Úspešné pestovanie bavlníka vyžaduje určité klimatické podmienky, najmä

teplotu, ktorá počas vegetačného obdobia nesmie klesnúť pod 18 °C. Vzhľadom na pomerne rýchlu degradáciu rastliny a množstvo chorôb a škodcov, ktoré bavlník často napádajú, pestujú sa bavlníky takmer výhradne ako jednoročné rastliny. Bavlna patrí medzi najvýznamnejšie prírodné celulóзовé vlákna z hľadiska objemu spracovania aj vlastností. Bavlnené vlákno sa tvorí z epidermálnych buniek semena. Geometriu

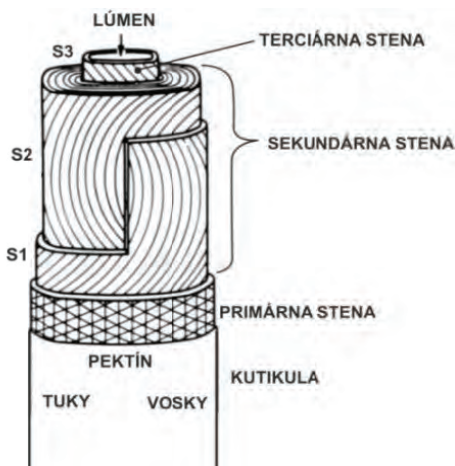
vlákna tvorí plošná závitnicovo stočená stuha. V tab. 1 je uvedené zloženie bavlny. Postup vzniku bavlneného vlákna je nasledovný: najskôr sa vytvorí primárna stena, potom sa zväčšuje priemer vlákna a vzniká sekundárna stena o hrúbke približne 40 nm [1].

Tab. 1 Zloženie bavlny [2]

Tab. 1 Cotton composition [2]

Zložka	Obsah [%]
Celulóza	95,30
Sacharidy	0,18
Redukované cukry	0,04
Dusíkaté látky	0,17
Vosky	0,73
Pektíny	1,20
Vodou vyluhovateľné látky	3,07
Organické kyseliny	0,20
Popol	0,86

Bavlnené vlákno sa skladá z 3 vrstiev: S1, S2, S3. Terciárna stena zakončuje vnútornú časť sekundárnej steny. Z morfológického hľadiska kutikulu (pokožku) pokrýva vosková vrstva, ktorá obsahuje pektíny a bielkovinový materiál. Slúži ako vode odolný náter, ktorý chráni vlákna. Táto vrstva sa dá odstrániť z vlákna drhnutím.



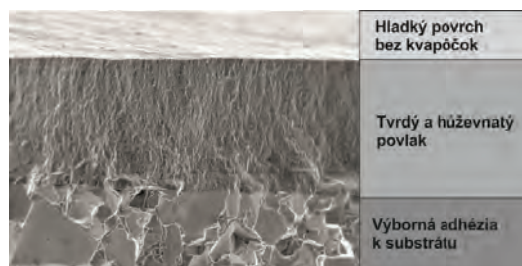
Obr. 1 Morfológická štruktúra bavlneného vlákna

Fig. 1 Morphological structure of the cotton fiber

Primárna stena je pôvodná tenká bunková stena tvorená sieťou jemných vlákien (malé vlákna celulózy). S2 vrstva sa skladá zo sústredených vrstiev buničiny – fibríl, ktoré predstavujú hlavnú časť bavlneného vlákna. Lumen je dutý kanálik v celej dĺžke vlákna. Počas obdobia rastu obsahuje protoplazmu, ktorá po dozretí vysychá. Morfológické zloženie vlákna je zobrazené na obr. 1. V celej štruktúre vlákien sú rôzne veľké póry alebo kapilárne medzery medzi vláknami v každej časti bavlneného vlákna. Preto sa na bavlnené vlákno možno pozeráť ako na mikroskopickú fyzikálnu špongiu s komplexnou pórovitou štruktúrou [2].

Experiment

Najčastejšie sledované parametre povlakovaných vrstiev PVD zahŕňajú hrúbku, priľnavosť k podkladu, odolnosť proti oteru, príp. odolnosť povlakovaného materiálu na mechanické zaťaženie. Charakter lomovej plochy je potom obrazom mechanizmu=porušovania (obr. 2).



Obr. 2 Rez povlakom PVD [3]

Fig. 2 Cross-section of PVD coat [3]

Pre textilný materiál je podstatná morfológia a chemické zloženie deponovaného povlaku, ktorý môže ovplyvniť materiálové vlastnosti zvoleného substrátu. Textil ako substrát má svoje charakteristické zvláštnosti, ktoré vychádzajú z jeho špecifickej pórovitej štruktúry. Základným stavebným prvkom textilu je vlákno. Z jemných vlákien sa vyrábajú priadze a následne textílie. Ak sa má textilný materiál správne používať, je potrebné poznať jeho charakteristické materiálové vlastnosti vychádzajúce z predchádzajúcej technológie výroby [4].



Obr. 3 Povlakovacie zariadenie [5]

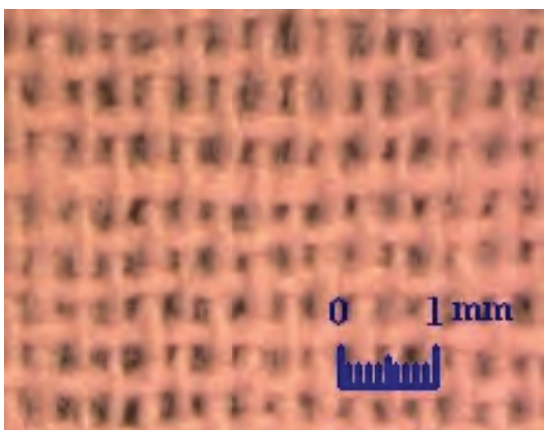
Fig. 3 Coating device [5]

S rýchlym rozvojom nových progresívnych technológií sa začali overovať také materiálové vlastnosti, ktoré sa nevyskytujú u prírodných textilných materiálov. Sú to napríklad odolnosť proti porušeniu (oderu), riadený odvod vlhkosti, priepustnosť, kapilarita, sorpcia, nepremokavosť, odolnosť proti vníkaní nečistôt, izolačné vlastnosti, funkčnosť pri nízkych a vysokých teplotách, antibakteriálne vlastnosti apod. Smerovanie rozvoja výroby a návrhov nových materiálov vychádza z čoraz náročnejších požiadaviek spotrebiteľov. V predloženej práci bola venovaná pozornosť povlakovaniu bavlny striebrom. Vzorky textílií boli povlakované metódou PVD za použitia technológie

vákuového naparovania na povlakovacom zariadení FLEXICOAT 850 (obr. 3). Výhodou tejto metódy je, že vrstva striebra sa na povrch textilnej vzorky nanášala pri pomerne nízkej teplote cca 50 °C.

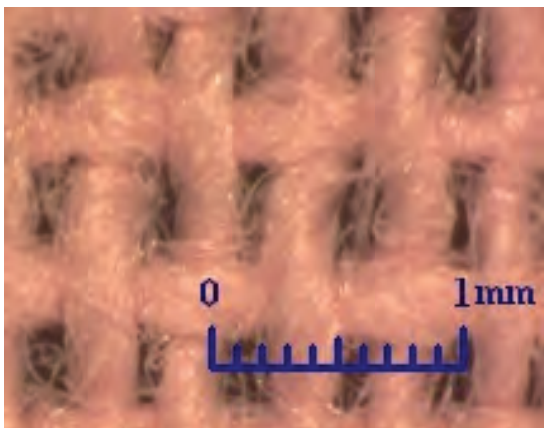
Štruktúrne a mechanické vlastnosti

Povlak bol na čistú textíliu nanesený v hrúbke 500 nm. Hustota osnovných priadzí je v tkanine zvyčajne väčšia a rovnomernejšia ako pri priadkach útkových, čím vzniká charakteristický jemný priečne ripsový vzhľad povrchu. Útkové priadze sú hrubšie ako osnovné (obr. 4). Nerovnomerná jemnosť priadzí spôsobuje rozdielnu veľkosť priestoru medzi väzbovými bodmi (obr. 5), čiastočne vyplnenú jemnými vláknami [4].



Obr. 4 Bavlnená textília, zv. 7x [4]

Fig. 4 Cotton fabric, 7x zoomed [4]



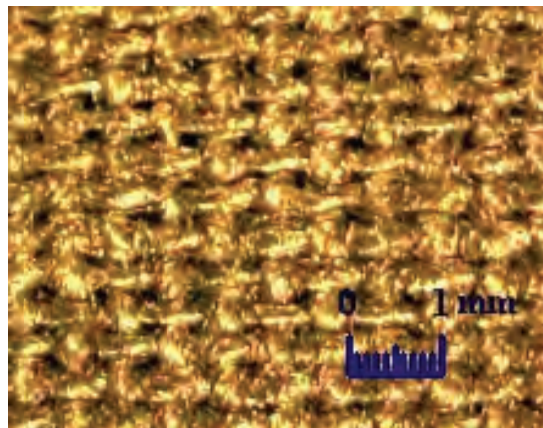
Obr. 5 Bavlnená textília, zv. 20x [4]

Fig. 5 Cotton fabric, 20x zoomed [4]

Povlaky sa zvyčajne aplikujú na hladké substráty, prípadne vyleštené povrchy. Bavlna je typická tým, že má povrch členitý a nerovnomerný. Z toho dôvodu má priadza na rôznych miestach rozdielnu hrúbku povlaku (obr. 6). Jemné vlákna, ktoré tvoria charakter priadze, vytvárajú ucelený povrch, ale štruktúra si zachováva pôvodnú morfológiu – vlákno zostáva vláknom. Vlákna sú nasýtené nanočasticami striebra do rôznej hĺbky (obr. 7).

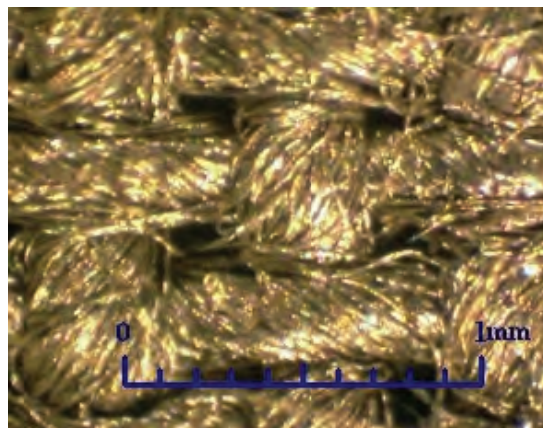
Štúdium štruktúry pokovovanej bavlnenej textílie na elektrónovom mikroskope preukázalo, že vlákna majú vytvorený nový celistvý povrch (obr. 8) [4].

Pre overenie zmeny mechanických vlastností bola nepovlakovaná a povlakovaná textília vystavená statickej skúške v ťahu, ktorá preukázala, že sila potrebná na pretrhnutie nepovlakovanej textílie je menšia ako sila použitá na pretrhnutie povlakovanej textílie.



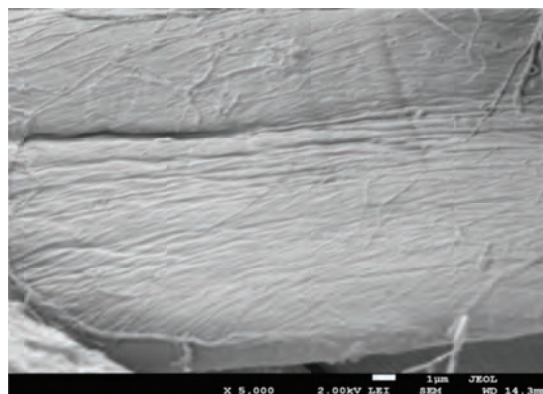
Obr. 6 Ag - bavlna, 500 nm, zv. 7x [4]

Fig. 6 Ag - cotton, 500 nm, 7x zoomed [4]



Obr. 7 Ag - bavlna, 500 nm, zv. 20x [4]

Fig. 7 Ag - cotton, 500 nm, 20x zoomed [4]

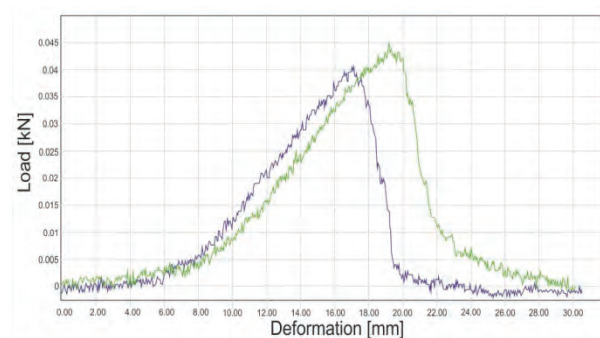


Obr. 8 Reliéf povlakovaného bavlneného vlákna [4]

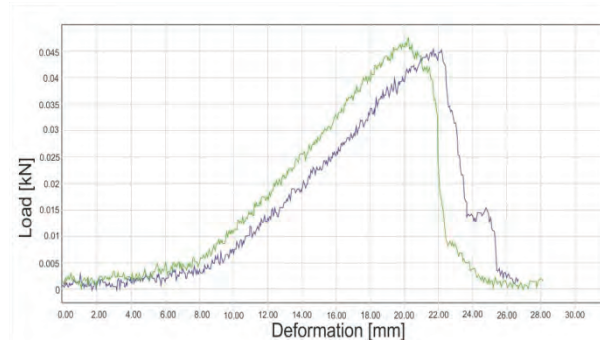
Fig. 8 Relief of the coated cotton fibre [4]

Závislosť sily na predĺžení nepovlakovanej bavlnenej textilie je uvedená na obr. 9. Zatiažujúca sila potrebná na jej pretrhnutie bola cca 42 N. Zatiažová sila potrebná na pretrhnutie povlakovanej bavlnenej tkaniny bola cca 45 N (obr. 10).

Výsledky statických ťahových skúšok ukazujú, že povlakovaná textilná bude pevnejšia ako nepovlakovaná. Preto sa tejto problematike budú v následnom výskume venovať ďalšie práce.



Obr. 9 Skúška pevnosti v ťahu nepovlakovanej bavlnenej textilie
Fig. 9 Tensile strength test of the uncoated cotton fabric



Obr. 10 Skúška pevnosti v ťahu povlakovanej bavlnenej textilie
Fig. 10 Tensile strength test of the coated cotton fabric

Napriek veľkému pokroku vo vývoji nových priemyselne vyrábaných textílií sa aj v dnešnej dobe budú naďalej využívať prírodné textilné materiály, ktoré budú povrchovo upravené progresívnymi metódami. Pozornosť bude potom venovaná nielen mechanickým, tribologickým, ale aj špecifickým fyzikálnym vlastnostiam novo vytvoreného povrchu.

Výsledky získané v tejto práci budú slúžiť pre ďalší systémový výskum pre návrh optimálnych povlakov pre textilné materiály.

Záver

Je preukázané, že je možné povlakovať prírodné textílie takými metódami a zariadeniami, ktoré boli doteraz využívané hlavne pri úprave povrchov kovových

materiálov. Textílie však musia spĺňať požiadavku stability materiálu pri vyšších teplotách. Tu platí, že metódy PVD sú teplotne výhodnejšie. Preto ich odporúčame pre povlakovanie aj iných prírodných textílií.

Aplikáciou moderných metód vytvárania povlakov je možné tradičné textilné materiály meniť na nové technické materiály s takými špecifickými vlastnosťami, ktoré nie je možné doceliť bežnými textilnými úpravárskymi procesmi. Je možné vytvoriť tzv. kompozitné textílie so širokým využitím.

Takéto materiály bude možné využívať aj v doprave, napríklad pri modernizácii pneumatík.

Pneumatikám výrobcovia predpovedajú budúcnosť so zabudovanými senzormi, ktoré budú vodičovi poskytovať množstvo informácií ohľadom tlaku nahustenia, opotrebenia dezénu, trakcie, štýlu jazdy apod. Tým sa zvýši bezpečnosť aj komfort jazdy. Pre prenos informácií zo senzorov v pneumatikách, ako aj pre ich napájanie, je možné použiť povlakované textílie. Tým by tieto textílie plnili funkciu vystužovaciu (výstuž v prekryvacom nárazníku alebo v kostre plášťa) a súčasne funkciu vodiča pre snímače bez výrazného zvýšenia hmotnosti plášťa pneumatiky.

Podobné uplatnenie môže byť aplikované tam, kde je treba vyriešiť zložité snímanie dát zo senzorov.

Podakovanie

Výskum bol realizovaný v rámci projektu Slovenskej grantovej agentúry VEGA 1/0385/14.

Literatúra

- [1] KOVÁŘIKOVÁ, M. *Textilné materiály*. Bratislava : Alfa, 1992. 224 s. ISBN 80-05-01058-3
- [2] HOLCOVÁ, K. Štruktúra a užitkové vlastnosti polypropylénových a iných vlákien. Diplomová práca. Púchov : TnUAD, FPT, 2010. 68 s.
- [3] VANČO M., KRMELA J., PEŠLOVÁ F. Coating of textile materials. *12th International Symposium on Stability, Vibration and Control of Machines and Structures*, 2015. ISBN 978-80-8075-677-2
- [4] BAŘINKOVÁ, J. Povlakovanie textílií vyrobených z prírodných materiálov vrstvou čistého striebra. Diplomová práca. Púchov : TnUAD, FPT, 2012. 60 s.
- [5] Hauzer. [online]. Posledná revízia 3.2.2015. [cit. 2015-05-07]. Dostupné na: <http://www.hauzertechnocoating.com/kanten/hauzer/media/afbeeldingen/machines/F850_2012_nwecover_vrij.jpg>

Vplyv priečného profilu vlákien na transportné vlastnosti pletenín

Impact of Cross Section Fibers on Knitwear Transport Properties

prof. Ing. Pavol Lizák, PhD.

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Článok sa zaoberá vplyvom priečného profilu vlákien na transportné vlastnosti. Všetky vlákna zďaleka nemajú tvar valca, ale vykazujú rôzne profily s tým, že sa tento priečny rez vlákna môže v rôznych miestach meniť. Pri syntetických vláknach ovplyvňuje tvar povrchu predovšetkým proces ich výroby a tvarovania. Tvar povrchu postihuje mimoriadne mechanické procesy spracovania vlákien. Veľkosť povrchu má vplyv na procesy spracovania vlákien, podmieňuje prenikanie plynov alebo kvapalín, sorpciu a difúziu vo vláknach. Vnútroškový povrch vlákien súvisí s existenciou pórov vo vlákne. Dôležitou charakteristikou povrchu vlákna je merný povrch. Vplyv makroštruktúry na úrovni vlákien, priadzí a textílií je významný na transportné vlastnosti, pričom smerom k vyšším vláknovým sústavám sa zvyšuje. Zvyšovaním jemnosti a členitosti profilu v súbore hodnotených vlákien sa zvyšuje transport vlhkosti.

KLúčové slová: vlákna; merný povrch; transportné vlastnosti; priadza; prestup tepla

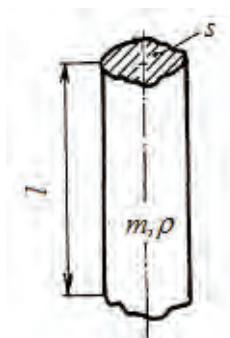
This paper deals with the influence of cross section fiber on transport properties. The fibers differ in shape of the surface, which is greatly influenced by the transverse cut. All fibers do not have only cylindrical shape but exhibit different profiles and by the filament cross-section they may vary in different locations. The synthetic fibers affect the shape of the surface mostly through the process of production and molding. Special shape of the surface affects the mechanical processes of threads processing. Surface area has an effect on the process of processing of the fibers, makes the permeation of gases or liquids, sorption and diffusion in the fibers. The inner surface of the fibers is related to the existence of pores in the fabric. The surface area is an important characteristic of the fiber surface. The effect of the macrostructure relating to the fibers, yarns and fabrics is important for the transport properties, and when it meets higher fiber networks, it increases. The moisture transport is increased by increasing subtlety and complexity of the profile set referring to the evaluation of fibers. Transport properties are associated with the transport of energy, liquid and gaseous effluents by exploiting the surfaces of the elementary fiber and the contact between the fibers and the capillary spaces between the fibers. Macrostructure of the fibers modified by physical means is a main carrier of the fibers transport properties. Transport properties – heat transfer, transfer of water vapor and air permeability support mainly physiological properties of fabrics. The cross sectional shape of the fibers highly influences the heat and mass transfer through textile clothing. Four polyester fibers of different cross sectional shapes, namely trilobal and triangular, plain and air and frictional texturized were used in this work. Shape factors for the different fibers were established. The air permeability and the water vapor transfer were analyzed. It was found that the size of the surface area has an impact on process of processing fibers, determines the penetration of gases or liquids, sorption and diffusion in the fibers.

Keywords: fibers; the specific surface area; transport properties; yarn; heat transfer

Merný povrch

Vlákna [1] sú základné stavebné jednotky všetkých textílií. Vláknó je chápané ako dostatočne dlhý a tenký útvar. U textílných vlákien sa podľa potreby stanovuje mnoho rôznych charakteristík, ako napr. ich dĺžka, jemnosť, priemer, tvar priečného rezu, merný povrch, štihlosť, pevnosť, ťažnosť apod.

Na obr. 1 je znázornené vlákno dĺžky l ; jeho plocha priečného rezu je s , jeho hmotnosť je m a merná hmotnosť (hustota) je ρ . Hodnoty mernej hmotnosti vlákien sú uvedené v tab. 1.



Obr. 1 Vláknó
Fig. 1 Fiber

Tab. 1 Merná hmotnosť

Tab. 1 Fiber Density Values

Druh vlákien	Merná hmotnosť ρ [kg·m ⁻³]
Bavlna	1520
Vlna	1310
Prírodný hodváb	1340
Viskozové vlákna	1500
PES vlákna	1360
PAD vlákna	1140
POP vlákna	910

Vlastná jemnosť vlákna sa vyjadruje podielom hmotnosti vlákna ku jeho dĺžke:

$$t = \frac{m}{l} = \frac{s\rho}{l} = s\rho, \quad s = \frac{t}{\rho} \quad (1)$$

Ak vlákno má kruhový prierez s priemerom vlákna d , platí:

$$s = \frac{\pi d^2}{4} \quad d = \sqrt{\frac{4s}{\pi}} = \sqrt{\frac{4t}{\pi\rho}} \quad (2)$$

Veličina d však môže byť vypočítaná z rovnice (2) aj pre vlákno s nekruhovým prierezom. Potom sa nazýva ekvivalentný priemer vlákna. Tvar priečného rezu vláknom je znázornený na obr. 2. Jeho plocha s je uzavretá obvodom O .



Obr. 2 Rez vlákna

Fig. 2 Cross - section fiber

Keby prierez vlákna bol kruhový, platilo by $O/(\pi d) = 1$. Vo všetkých ostatných prípadoch je hodnota výrazu $O/(\pi d) > 1$. Malinowská [2] preto definovala tvarový faktor prierezu vzťahom:

$$q = \frac{O}{\pi d} - 1 \quad (3)$$

Odtiaľ plynie pre výpočet obvodu priečného rezu vlákna výraz:

$$O = \pi d(1 + q) \quad (4)$$

Rôzne veľký povrch vlákien často významne ovplyvňuje rôzne vlastnosti textílie (sorpcia, ohmat atď.). U odevov sa výsledný efekt prejaví v miere fyziologického a hygienického komfortu, v príjemnosti nosenia. Merný povrch vlákien vyjadruje plochu povrchu vlákien v hmotnostnej jednotke materiálu. Platí:

$$a = \frac{Ol}{\frac{\pi d^2}{4} l \rho} = \frac{\pi d(1+q)}{\frac{\pi d^2}{4} \rho} = \frac{4(1+q)}{\rho d} \quad (5)$$

Podľa výpočtu sa merný povrch u bežných vlákien pohybuje rádovo v desiatkach. Merný povrch stanovený z rovnice (5) vychádza z tvarového faktoru prierezu vlákna. Je preto vhodnejšie nazývať túto veličinu a ako merný makropovrch vlákien.

Transport potu

Transportné vlastnosti (prestup tepla, prestup vodnej pary a priepustnosť vzduchu) [2] sú spojené s transportom energií, kvapalných a plyných látok, pričom sa využívajú povrchy elementárnych vlákien, miesta kontaktov medzi vláknami a kapilárne priestory medzi vláknami. Makroštruktúra vlákien modifikovaná fyzikálnymi spôsobmi je hlavným nositeľom transportných vlastností vlákien. Transportné vlastnosti podporujú hlavne fyziologické vlastnosti textílií. V našom prípade budeme sledovať tok tepla odparovaním potu. Pot prechádza od pokožky cez odev do okolia. Odev kladie určitý odpor prechodu vodnej pary:

$$R_e = (p_s - p_a) a / H_e \quad (6)$$

kde R_e je odpor prechodu vodnej pary cez odev [m²·Pa·W⁻¹].

Čím bude R_e vyšší, tým sa bude menej tepla odparovaním potu odvádzať. R_e dosahuje najvyššie hodnoty v kľude. Pohybom tela klesá jeho hodnota, čo je určitý spôsob regulácie teploty.

$$R_e = \sum R_{et} + \sum R_{el}, \quad (7)$$

kde je R_e odpor prechodu vodnej pary cez všetky textilné a vzduchové vrstvy, R_{et} odpor prechodu vodnej pary cez jednu textilnú vrstvu, R_{el} odpor prechodu vodnej pary cez jednu vzduchovú vrstvu.

Pre jednu textilnú vrstvu v odevu je odpor prechodu vodnej pary daný tromi členmi:

$$R_e = R_{cl} + R_{et} + R_{cl}', \quad (8)$$

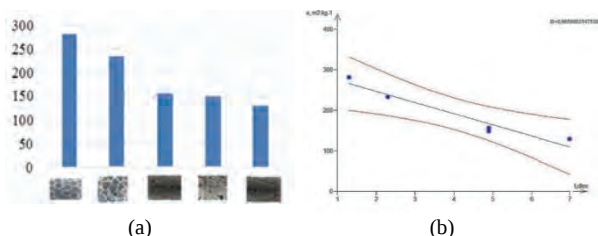
kde je R_{cl} odpor prechodu vodnej pary cez vzduchovú vrstvu v mikroklimě pod odevom, R_{et} odpor prechodu vodnej pary cez textilnú vrstvu, R_{cl}' odpor prechodu vodnej pary cez vzduchovú vrstvu zadržívanú na vonkajšej strane nad odevom.

Experimentálna časť

Pri experimente sa hodnotil vplyv makroštruktúry PE textílie na prestup vodnej pary. V tab. 2 je vidieť zmes rôznych profilov PE vlákien a ktoré z nich sú z hľadiska transportných vlastností pozitívne.

Tab. 2 Profil vlákna
Tab. 2 Profil of fibers

Profil vlákna					
t [dtex]	1,3	2,3	4,9	4,9	7
q [1]	0,058	0,18	0,15	0,097	0,13
a [m ² ·kg ⁻¹]	281	233	156	148	129



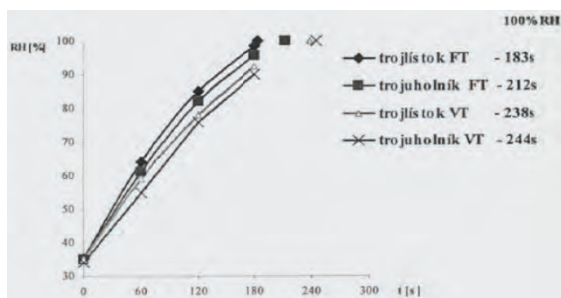
Obr. 3 Závislosť merného povrchu vlákna od profilu (a) a jemnosti (b) vlákna

Fig. 3 The dependence of the specific surface of fiber on the profile (a) and the fineness (b) of fiber

V súbore hodnotených PE vlákien profilovaných v priečnom smere s rôznym profilom sa zistilo, že merný povrch vlákna je závislý nielen od tvarového faktoru vlákna q , ale aj od jeho jemnosti t .

Výsledky a diskusia

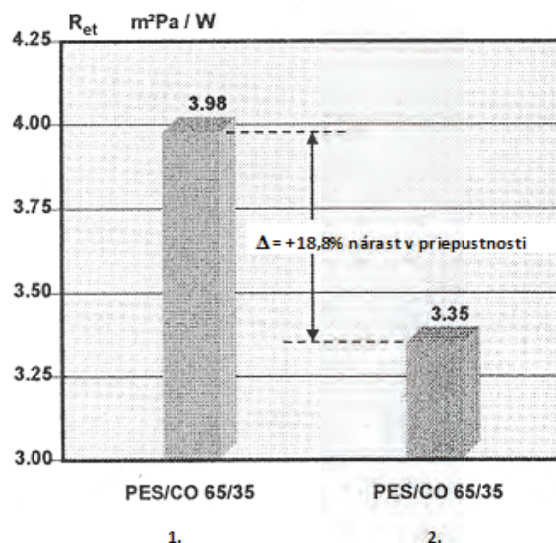
Porovnávali sa aj vlákna s priečnym profilom trojlístok a trojuholník, ktoré boli tvarované frikčne a vzduchom. Zaujímavý je časový priebeh a čas potrebný na dosiahnutie 100% relatívnej vlhkosti vzduchu za textilnú vrstvu. Textilná vrstva, ktorá obsahuje vlákna s priečnym profilom trojlístok frikčne tvarované, má takú makroštruktúru, ktorá v skupine hodnotených vzoriek zabezpečuje najrýchlejší prestup vodnej pary. Čas prestupu je 183 s. Rýchlosť prestupu vodnej pary cez textilnú vrstvu je dôležitá z hľadiska krátkodobých a vysokých fyzických záťaží, aby sa dostala para z pododenej mikroklímy von čo najskôr. Tento dej podporuje kapilárna vztlávanosť profilovaných vlákien. Vláknó s profilom trojkotva vykazuje lepšiu migráciu vody po povrchu v porovnaní s vláknom s profilom Y (obr. 4).



Obr. 4 Zmena RH pod PE textilnou vrstvou, vlákna s rôznym profilom

Fig. 4 Change of the relative humidity of PE textile layer, fiber with different profile

Vlákna tvarované vzduchom zabezpečujú textílii lepšie tepelnoizolačné vlastnosti v porovnaní s vláknami tvarovanými frikčným spôsobom.



Obr. 5 Vplyv textilnej konštrukcie s rôznou veľkosťou pórov na odpor prechodu vlhkosti

Fig. 5 Impact of the textile construction with different pore size on resist transition of moisture

Jemnosť vlákien v interakcii s profilom vytvára rôznu pórovitú štruktúru s rôznou geometriou pórov [2, 3], čo sa prejaví na hodnotách transportu vlhkosti. Zväčšením pórov konštrukčnou zmenou sa zmenší R_{et} a prestup vodnej pary sa zvýši. Z obr. 5 vidieť, aký má vplyv pórovitosť zmesových textílií, napr. PES/CO, na nárast priepustnosti vodných pár – až o 18,8 %. Skúšobné zariadenie pozostávalo z kovovej platne s veľkým počtom kanálikov, ktoré simulovali póry v pokožke. Kovová platňa sa vyhrieva na teplotu blízku teplote pokožky. Cez kanáliky sa preháňala vodná para. Touto metódou sa stanovil odpor prechodu vodnej pary R_{et} [4].

Záver

Sedem skúšaných prírodných i umelých vlákien je základným štruktúrnym útvarom pri tvorbe štruktúr vyšších vláknových sústav a hodnotil sa vplyv makroštruktúry na úrovni vlákien, priadzi a textílií najmä na transportné vlastnosti. Vplyv makroštruktúry na transportné vlastnosti je významný na úrovniach vlákna, priadze, textilu, pričom smerom k vyšším vláknovým sústavám sa zvyšuje. Zvyšovaním jemnosti a členitosti profilu v súbore hodnotených vlákien sa zvyšuje transport vlhkosti. Vlákna s profilom trojkotva majú vyššiu kapilárnu vztlávanosť než vlákna s profilom Y. Vlákna tvarované frikčne sú transportnejšie pre vlhkosť v porovnaní s vláknami tvarovanými vzduchom.

Na základe nových poznatkov v oblasti fyziológie a komfortu odievania sa šírka oblasti využitia textilných materiálov a odevov neustále zväčšuje. Nové textilné

materiály sú viacfunkčné. Zabezpečujú fyziologický komfort pri náročných fyzických a poveternostných podmienkach, preto dostávajú prívlastok inteligentné materiály.

Pod'akovanie

**Táto práca bola spolufinancovaná z projektu
KEGA 003 TnUAD- 4/2014.**

- [2] LIZÁK, P., MOJUMDAR, S.C. Thermal properties of textile fabrics, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2013, vol. 112, no. 2, p. 1095–1100
- [3] LIZÁK, P., MURÁROVÁ, A., MOJUMDAR, S.C. Heat transfer through a textile layer composed of hollow fibres, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2012, vol. 108, no. 3, p. 851–857
- [4] LIZÁK, P., MURÁROVÁ, Z. *Komfort odevov*. Krakow : Towarzystwo Słowaków w Polsce, 2013. 129 s. ISBN 978-83-7490-694-4

Literatúra

- [1] LIZÁK, P. *Evaluation methods of materials structure*. Krakow : Towarzystwo Słowaków w Polsce, 2011, 86 s. ISBN 978-83-7490-384-4

Zařízení na odlévání sochorů u Jindal Steel v provozu

Stahl Aktuell

22.07.2015

Jindal Steel a Power Limited (JSPL) uvedly do provozu v Angulu (indický stát Odisha) osmiproudové vysokorychlostní zařízení na odlévání sochorů. Podle údajů dodavatele SMS Group se jedná o největší vysokorychlostní zařízení v Indii. Zařízení může dosahovat rychlosti až 3,6 metrů za minutu při formátu 165 x 165 mm a vyrobit až 2,3 milionů tun sochorů za rok. Je konstruováno pro odlévání nízkolegované a vysokolegované uhlíkové oceli, oceli na kuličková ložiska a automatové oceli. JSPL vyrábí plechy, kolejnice kulaté profily, betonářskou ocel, dráty a další výrobky.

Steel Dynamics bojuje dále s rekordními importy a nízkými cenami oceli

Stahl Aktuell

22.07.2015

Šéf exekutivy Steel Dynamics Mark D. Millett doufá v lepší výsledky ve druhé polovině roku. Pak by se měla poptávka z automobilního průmyslu a stavebnictví zvýšit. Ve druhém čtvrtletí musel ale výrobce oceli bojovat dále s nízkými cenami oceli na základě celosvětové nadprodukce a rekordních importů. To vedlo ke zřícení zisku na 31,6 milionů USD, ve srovnání se ziskem ve výši 72,3 milionu USD ve stejném čtvrtletí loňského roku. Čistý obrát klesl o 3 procenta na 2 miliardy USD. Ačkoliv se dodávky ve druhém čtvrtletí zvýšily, stlačily vysoké importy marže. Např. v uplynulých dvanácti měsících se srovnávací cena pro široký pás válcovaný za tepla snížila o 14,3 % na 465 USD/t.

Politika ohrožuje ocelářský průmysl

Tagesblatt

23.07.2015

Všeobecná konjunktura se vyvíjí dobře, ale ocelářský průmysl v Evropě, a v neposlední řadě v Německu se nemůže dostat do trvalého stoupajícího trendu. Joachim Penner hovořil o problémech odvětví s prezidentem ocelářského hospodářského sdružení (WV Stahl) Hans Jürgen Kerkhoffem. Podle jeho názoru nejsou hospodářské perspektivy pro ocelářský průmysl v Německu pro roky 2015 a 2016 špatné. V letošním roce se očekává u výroby surové oceli růst o 1 %. V příštím roce se očekává stoupající poptávka. Globální a evropské rámcové podmínky jsou ovšem pro ocelářský průmysl obrovskou výzvou. K výhodám Evropy patří úzce propojené řetězce tvorby hodnot mezi ocelářským průmyslem a jeho zákazníky. Tato souhra pečuje o vysoce kvalitní a konkurenceschopné výrobky a přináší stále znovu inovace, úspěšné na trhu. K nevýhodám patří obchod s povolenkami emisí CO₂, který má být aktuálně znovu zpřísněn. Výsledkem budou výrazně vyšší náklady, které například čínští výrobci nemají. Kerkhoff se domnívá, že politika musí zabránit dalšímu zatěžování, aby evropští a němečtí oceláři nebyli znevýhodňováni vůči výrobcům mimo EU.

Termické vlastnosti modifikovaných PP vlákien

Thermal Properties of Modified PP Fibers

Ing. Vladimíra Krmelová, PhD., Ing. Katarína Moricová, PhD.

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Práca je zameraná na zhodnotenie vplyvu rôznych aditív na termické vlastnosti polypropylénových (PP) vlákien. PP vlákna s rôznym obsahom aditív boli pripravené v podniku Chemosvit Fibrochem, a.s. Aditíva ako retardéry horenia (melamín kyanurát), retardéry horenia s UV ochranným účinkom (N – alkoxy amin) a antimikrobiálne aditíva (častice Ag a Zn alebo amorfný SiO₂) sa k polyméru pridávali s cieľom pripraviť modifikované PP vlákna so zníženou horľavosťou, antibakteriálnou úpravou alebo vlákna s ochranou pred UV žiarením. Termické vlastnosti (teplota tavenia a kryštalizácie, entalpia tavenia a kryštalizácie) boli stanovené DSC metódou. Taktiež sa hodnotil kryštalický podiel v modifikovaných PP vláknach. Zistilo sa, že nadmolekulová štruktúra PP vlákna bola ovplyvňovaná nielen daným aditívom, ale aj jeho koncentráciou vo vlákne.

KLúčové slová: polypropylénové vlákno; modifikácia; aditíva; termické vlastnosti; kryštalický podiel

The paper deals with the evaluation of supramolecular structure and thermal properties of modified polypropylene (PP) fibers. PP fibers were produced in the company Chemosvit, Fibrochem a.s. The preparation of PP fibers consists of melting of PP granulate with additive system and color concentrates. The next step is homogenization, spinning, application of preparation and winding of the fiber to coil. The analyzed PP fibers have been modified by the addition of anti-microbial additives, flame retardants only or in combination with a UV protective effect additives as well as the addition of color pigments. Thermal properties of PP fibers, such as melting temperature (T_m) and crystallization temperature (T_c), enthalpy of melting (ΔH_m), enthalpy of crystallization (ΔH_c), degree of crystallinity (K_p) were determined by differential scanning calorimetry by the method corresponding to EN ISO 3146. Samples were heated to the temperature of range from 60 to 260 °C at heating rate of 10 °C per minute in the N₂ atmosphere, held at 260 °C for 6 min and cooled to temperature 60 °C at a cooling rate of 10 °C per minute. The DSC results of studied PP fibers show, that the melting temperatures of modified PP fibers ranged from 147.00 °C to 168.16 °C. T_m of neat PP fiber was 162.71 °C. The greatest impact on the melting temperature was observed in the case of the flame retardant (melamine cyanurate) in PP3 fibre containing 0.5 % additives (168.16 °C). The combination of the three different additives (FR, FR + UV, AMB1) in the structure of fibers PP 5 and 6 had no significant effect on the T_m . Lower values of enthalpy of melting show a reduction in the proportion of crystallinity of fibers. The highest value of ΔH_m compared to neat PP was observed in the case of the fiber PP2 containing additive flame retardant with UV protection. At the same time, the fiber PP2 is characterized by the highest degree of crystallinity (45.34 %). The application of these fibers is based on their multi-functional usability in many sectors.

Keywords: polypropylene fibers; modification; aditives; thermal properties; crystallinity

Súčasný vývoj chemických vlákien a textilných materiálov smeruje k príprave inteligentných materiálov s vlastnosťami „šitými na mieru“, ktoré umožňujú zabezpečenie komfortu človeka. Jedným z krokov prípravy textilných materiálov s požadovanými vlastnosťami je modifikácia vlákien. Modifikácia môže prebiehať už pri príprave polyméru, napr. pridaním aditív, v priebehu prípravy vlákna alebo pri dĺžení vlákna [1]. Modifikáciou vlákien funkčnými aditívami je možné pripraviť vlákna a následne textilné materiály s riadenou štruktúrou na nadmolekulovej a makromorfologickej úrovni, so špeciálnymi fyzikálnymi a mechanickými vlastnosťami, zníženou horľavosťou, antibakteriálne alebo vlákna s ochranou pred UV žiarením. Práca je zameraná na hodnotenie termických vlastností nových typov PP vlákien s rôznym prídavkom

aditív. Taktiež je uvedená základná charakteristika vlákien. Polypropylénové vlákna patria medzi najmladšiu generáciu veľkokapacitne vyrábaných vlákien. Analyzované PP vlákna boli modifikované pridaním antimikrobiálnych aditív, samotného retardéra horenia alebo v kombinácii s UV ochranným účinkom ako i pridaním farebných pigmentov.

Experiment

Materiály a metódy

Polypropylénové (PP) vlákna boli vyrobené v podniku Chemosvit, Fibrochem a.s. na kompaktnej zvlákňovaco-dĺžiacей linke. Technologický postup prípravy PP vlákien spočíva v tavení PP granulátu s aditívnym systémom

a farebným koncentrátom. V ďalšom kroku nastáva homogenizácia, zvlákňovanie, nanášanie preparácie a navíjanie nedĺženého, resp. dĺženého vlákna na cievky. Štvormiestna zvlákňovaco-dĺžiaci linka umožňuje pripraviť PP vlákna pri rýchlosti zvlákňovania od 1 500 m·min⁻¹ do 3 000 m·min⁻¹ s jemnosťou vlákna (dĺžkovou hmotnosťou) od 25 dtex f25 do 660 dtex f132 a navíjanie POY/FDY na 4 cievky/2 cievky/1 cievu. Výkon linky je od 4 do 45 kg·h⁻¹. Zoznam analyzovaných vlákien je uvedený v tab. 1.

Tab. 1 Obsahy zložiek aditív v PP vlákne vzhľadom na dávkovanie
Tab. 1 Content of the ingredients of the additives in PP fibre

Vzorka č.	Dávkovanie [%]	FR [%]	FR+UV [%]	AMB1 [%]	AMB2 [%]	Anti-oxidant	Odtieň
1	2,50	-	0,5	-	-	0,008	P-001
2	5,00	-	1	-	-	0,015	P-001
3	1,25	0,50	-	-	-	-	P-001
4	2,50	1,00	-	-	-	-	P-001
5	3,00	0,50	0,50	0,30	-	0,10	P-001
6	3,00	0,20	0,60	0,30	-	0,10	P-001
7	2,00	0,66	-	0,20	0,112	-	P-001
8	3,00	0,99	-	0,30	0,168	-	P-001
9	-	-	-	-	-	-	P-011
10	-	-	-	-	-	-	P-904
11	-	2,20*	-	-	-	-	Hubron

* ako FR sa použil malein anhydrid

Aditíva obsiahnuté vo vzorkách PP vlákien:

FR – retardér horenia, melamín kyanurát. FR+UV – retardér horenia s UV ochranným účinkom, N – alkoxy amin. AMB1 – antimikrobiálne aditíva, častice Ag a Zn. AMB2 – antimikrobiálne aditíva, amorfný SiO₂ a striebro.

Farebné pigmenty nachádzajúce sa vo vláknach:

P-001, biela opticky zjasnená TiO₂ + SiO₂. P-011, biela opticky zjasnená TiO₂. P-904, čierna farba, sadze. HURBON, čierna farba, iný typ sadzí ako P-904.

Metódy hodnotenia PP vlákien

Dĺžková hmotnosť PP vlákien bola stanovená podľa normy STN EN ISO 2060 [2]. Skúška spočívala v presnom odmeraní dĺžky priadze a jej presnom zvažení. Dĺžková hmotnosť T (tex) sa vypočítala podľa vzťahu:

$$T = \frac{m}{l} \cdot 1000, \quad (1)$$

kde m – hmotnosť analyzovaného vlákna [g], l – dĺžka analyzovaného vlákna [m].

Termické vlastnosti PP vlákien boli stanovené DSC metódou podľa normy STN EN ISO 3146 [3]. Meranie bolo realizované na zariadení Diamond DSC od firmy Perkin Elmer. Vzorky vlákien sa nastrihali na jemný prášok, ktorý sa zlisoval v štandardných hliníkových miskách s hmotnosťou navážky v intervale 4 – 7 mg.

Meranie prebiehalo v inertnej atmosfére N₂. Vzorky sa ohrievali z počiatočnej teploty 60 °C konštantnou rýchlosťou 10 °C·min⁻¹ na konečnú teplotu 260 °C. Následne sa tavenina vzorky temperovala 6 minút pri teplote 260 °C a chladila sa rýchlosťou 10 °C·min⁻¹ na teplotu 60 °C. Teploty tavenia T_m a kryštalizácie T_c získané z DSC záznamov odpovedajú endotermickým a exotermickým vrcholom príslušných pík. Hodnoty entalpie tavenia ΔH_m a entalpie kryštalizácie ΔH_c vlákien sa získali z plochy pomocou softvéru.

Tepelný efekt tavenia je dôsledkom existencie kryštalických oblastí v polyméroch, teda pri absencii kryštalickej fázy v polyméry – vlákne, bude mať tepelný efekt nulovú hodnotu. Za týchto predpokladov je možné entalpiu tavenia polyméru použiť na výpočet kryštalického podielu pri hodnote entalpie tavenia úplne kryštalického polyméru. Na výpočet kryštalického podielu sa použil vzťah [1]:

$$K_p = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^+} \cdot 100, \quad (2)$$

kde K_p – kryštalický podiel vo vlákne [%], ΔH_m – entalpia tavenia vlákna, ΔH_m^+ – entalpia tavenia úplne kryštalického polyméru vlákna, pre PP bola použitá hodnota 198,11 J·g⁻¹ [1].

Výsledky a diskusia

Pri spracovaní polymérov a príprave vlákien dochádza k ich tepelnému zaťaženiu, čím nastávajú rôzne zmeny molekulovej a nadmolekulovej štruktúry. Nadmolekulová štruktúra modifikovaných PP vlákien bola hodnotená termickou analýzou. Vzorky boli analyzované v teplotnom intervale od 60 do 260 °C.

V tab. 2 sú uvedené vybrané charakteristiky modifikovaných PP vlákien ako jemnosť a profil a taktiež sa uvádza aj popis či dané vlákno bolo dĺžené, resp. nedĺžené.

Tab. 2 Vybrané charakteristiky PP vlákien
Tab. 2 Selected characteristics of PP fibers

PP vlákno č.	Dĺžková hmotnosť [dtex]	Profil vlákna	Typ
1	167	plný kruh	dĺžené
2	167	plný kruh	dĺžené
3	167	plný kruh	dĺžené
4	167	plný kruh	dĺžené
5	167	plný kruh	dĺžené
6	167	plný kruh	dĺžené
7	130	plný kruh	nedĺžené
8	130	plný kruh	nedĺžené
9	123	dutý Δ	nedĺžené
10	132	plný kruh	nedĺžené
11	520	plný kruh	nedĺžené

V tab. 3 sú uvedené hodnoty základných teplotných charakteristík – teploty tavenia a kryštalizácie, entalpie tavenia a kryštalizácie, ako aj kryštalický podiel PP vlákien.

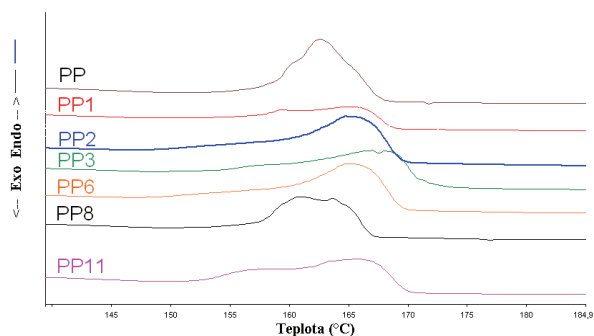
Tab. 3 Termické vlastnosti modifikovaných PP vlákien

Tab. 3 Thermal properties of the modified PP fibres

PP vlákno č.	$T_{e,m}$ [°C]	T_m [°C]	ΔH_m [J.g ⁻¹]	$T_{e,c}$ [°C]	T_c [°C]	ΔH_c [J.g ⁻¹]	K_p [%]
1	156,95	165,20	69,50	117,24	113,63	-91,40	35,08
2	159,04	165,35	89,83	117,30	112,74	-109,65	45,34
3	160,78	168,16	75,24	117,40	113,58	-92,69	37,97
4	158,92	166,14	70,07	125,13	121,39	-90,51	35,36
5	159,67	166,20	71,94	126,46	122,20	-90,12	36,31
6	155,86	166,71	81,07	117,85	113,77	-91,14	40,92
7	156,78	163,82	76,29	123,00	119,32	-95,83	38,50
8	157,13	161,03	79,63	123,74	120,32	-90,14	40,19
9	134,19	147,00	60,45	110,63	107,80	-71,48	30,51
10	155,56	160,77	74,97	120,63	116,49	-93,32	37,84
11	157,84	165,87	78,68	122,97	118,93	-92,97	39,71
PP	158,90	162,71	80,81	110,63	107,80	-71,48	40,79

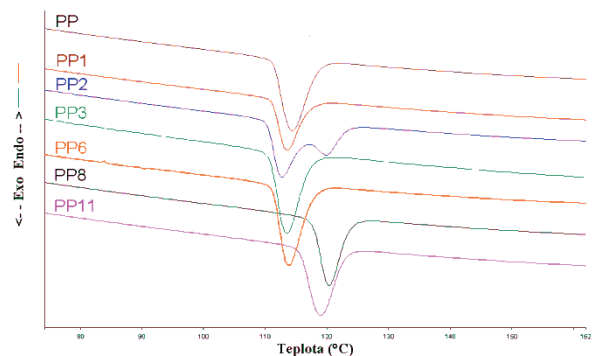
$T_{e,m}$ – onset teploty tavenia (začiatok tavenia), $T_{e,c}$ – onset teploty kryštalizácie (začiatok kryštalizácie), PP – nemodifikované vlákno

Na obr. 1 a 2 sú znázornené endotermické a exotermické krivky získané z DSC merania.



Obr. 1 Endotermické DSC krivky modifikovaných PP vlákien

Obr. 1 DSC endothermic curves of the modified PP fibres



Obr. 2 Exotermické DSC krivky modifikovaných PP vlákien

Obr. 2 Exothermic DSC curves of the modified PP fibres

Entalpia tavenia charakterizuje tepelný efekt tavenia a je dôsledkom prítomnosti kryštalických oblastí, od ktorých

podielu a charakteru závisí. Nižšie hodnoty entalpie poukazujú na znižovanie kryštalického podielu vo vláknach [1], čo vidieť i v tab. 3. Najvyššia hodnota entalpie v porovnaní s PP vláknom bez aditív bola pozorovaná u vzorky PP2, ktorá obsahovala prídavok FR+UV vo vlákne. Zároveň sa vlákno vyznačovalo najvyšším kryštalickým podielom (45,34 %). Jedným z procesov výroby polypropylénových vlákien je dlženie vlákna. Pri dlžení sa vo vlákne nachádza vyšší kryštalický podiel. Vlákná PP1 až PP6 boli dlžené. Najnižšia hodnota kryštalického podielu, ako aj teploty a entalpie tavenia, bola zaznamenaná u nedlženého vlákna PP9 s obsahom titárovej beloby a profilom dutý Δ .

Vyšší kryštalický podiel vo vláknach spôsobuje nárast hustoty a tým zvýšenie tvrdosti a pevnosti, zníženie priepustnosti plynov, zvýšenie odolnosti voči kvapalinám a zníženie húževnatosti [4].

Na obr. 1 je vidieť, že tavenie prebiehalo v jednej endotermie. V prípade čistého PP vlákna je pík ostrý, na rozdiel od modifikovaných PP vlákien, kde pridaním aditív a pigmentov došlo k zmene tvaru píku (jeho rozšíreniu a zníženiu ostroty).

Teploty tavenia modifikovaných PP vlákien sa pohybovali od 147,00 °C do 168,16 °C. Teplota tavenia PP vlákna bez prídavku aditív bola 162,71 °C. Retardér horenia melamin kyanurát, s obsahom aditíva 0,5 % vo vlákne PP3, mal najväčší vplyv na teplotu tavenia (168,16 °C). Aditívum sa nachádzalo samostatne i vo vzorke PP4. Avšak zvýšením jeho koncentrácie na 1 %, bola zaznamenaná nižšia teplota tavenia (166,14 °C).

Kombinácia troch aditív FR, FR+UV, AMB1 v štruktúre vlákien PP 5 a 6 nemala výrazný vplyv na teplotu tavenia. Avšak porovnaním s vláknami PP1 a 2 s obsahom jednodložkového retardéra horenia sa dosiahli vyššie teploty tavenia a kryštalizácie.

Vzorka PP11 obsahovala aditívum malein anhydrid 1,5 % a pigment farbiva Hurbon. Taktiež vykazovala zvýšenú teplotu tavenia v porovnaní s čistým PP vláknom. Možno predpokladať, že teplota je zvýšená použitím farbiva, ktoré obsahuje čierne sadze.

Na obr. 2 sú znázornené exotermické krivky získané z DSC. Ako vidieť kryštalizácia prebiehala v jednej exotermie, ktorá sa v prípade vzorky PP2 štiepila na dva vrcholy. Toto môže súvisieť s vyšším dávkovaním a obsahom prídavku aditíva N – alkoxy aminu i v porovnaní so vzorkou PP1, kde bol jeho obsah nižší.

Vzorka PP4 s teplotou kryštalizácie 121,39 °C, obsahovala 1 % retardéra horenia, melamin kyanurát. Znížením koncentrácie tohto aditíva vo vlákne PP3 došlo k zníženiu teploty kryštalizácie na 113,58 °C.

Pri vyhodnocovaní teplôt kryštalizácie vlákien PP10 a PP11, ktoré nemali vo svojej štruktúre aditíva, ale farebné pigmenty, sa nezaznamenal väčší teplotný rozdiel v porovnaní s hodnotou čistého PP vlákna. Zníženú teplotu kryštalizácie vykazovala iba vzorka PP9 (107,80 °C), čo môže byť vplyvom pridaného optického zjasňovača TiO₂ do vlákna.

Záver

Práca bola zameraná na hodnotenie termických vlastností a nadmolekulovej štruktúry modifikovaných PP vlákien. Nadmolekulová štruktúra PP vlákien je ovplyvnená nielen použitými aditívami, ale aj ich koncentráciou.

Vlákná boli hodnotené z pohľadu použitých aditív:

- N – alkoxy amin, retardér horenia s UV stabilizačným účinkom s obsahom 0,5 a 1 % vo vlákne PP1 a PP2. Pri vyššom dávkovaní a obsahu aditíva sa pripravilo vlákno PP2 s najvyšším kryštalickým podielom.
- Retardér horenia – melamín kyanurát sa nachádzal bez iných prímiesí v dvoch vzorkách PP3 a PP4 s koncentráciou 0,5 a 1 %. Vlákna sa vyznačovali vysokými teplotami tavenia a nižším kryštalickým podielom. Dlhodobá účinnosť nehorľavosti vlákna je zabezpečená pridávaním aditíva priamo do hmoty vlákna.
- Kombinácia troch aditív N – alkoxy amin, melamín kyanurát a antimikrobiálna úprava časticami striebra a zinku bola použitá vo vláknach PP5 a PP6. Vzorka PP6 s nižším obsahom melamín kyanurátu mala vyšší kryštalický podiel ako vlákno PP5, ktoré obsahovalo vyššiu koncentráciu daného aditíva.

- Vlákno PP7 a PP8 obsahujúce aditíva melamín kyanurát, častice striebra a zinku, amorfný SiO_2 a striebro. DSC analýza dvoch vzoriek s rôznym obsahom daných aditív nepotvrdila významný vplyv na termické vlastnosti.

Aplikácia PP vlákien je vďaka ich multifunkčnosti využiteľná v mnohých odvetviach. Nakoľko zabraňujú rastu mikroorganizmov, majú zníženú horľavosť a sú stabilné voči UV žiareniu, majú uplatnenie v prostrediach, kde je väčšia migrácia ľudí v nemocniciach, kinách, dopravných prostriedkoch, školských zariadeniach, internátoch, ale aj v náročnom priemyselnom prostredí.

Literatúra

- [1] JAMBRICH, M. *Štruktúra a vlastnosti vlákien*. Bratislava : SVŠT, 1987, s. 282
- [2] STN EN ISO 2060 *Textílie. Nite z návinov. Zisťovanie dĺžkovej hmotnosti pásmovou metódou*. August 1998
- [3] STN EN ISO 3146 *Plasty. Stanovenie správania pri tavení (teplota tavenia alebo oblasť tavenia) semikryštalických polymérov*. September 1992
- [4] SUCHÁ, M. *Vplyv aditív a modifikátorov na vybrané vlastnosti PP vlákien*. Diplomová práca. Púchov : Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií, 2015. 74 s.

Velká zakázka od US Steel

Stahl Aktuell

20.07.2015

US Steel udělil staviteli zařízení SMS USA zakázku na dodání elektrické obloukové pece s kapacitou 1,6 milionu tun oceli za rok a vakuového odplyňovacího zařízení pro výroby, směřující do energetického sektoru. O hodnotě zakázky nebyly sděleny žádné informace. US Steel rozhodl před krátkou dobou o strategické investici, která zahrnuje právě stavbu této pece v závodě Fairfield v blízkosti Birminghamu ve státě Alabama. Tento závod provozuje zařízení k výrobě surové oceli a k jejímu dalšímu zpracování na ploché výrobky a roury.

Outokumpu – předseda představenstva Seitovirta musí získat zpět ztracenou půdu

Stahl Aktuell

24.07.2015

Na investiční banku Jefferies neudělaly neuspokojivé výsledky finského výrobce ušlechtilých ocelí Outokumpu za druhé čtvrtletí žádný dojem. V očekávání všeobecného obratu ve druhém pololetí na ocelářských trzích Evropy a USA vidí Jefferies koupi akcií Outokumpu ještě stále jako dobrou investici. Šéf exekutivy Outokumpu vnímá ale situaci jako obtížnější: „Na trhu zaplněném importy při současně vysokých skladových zásobách se v důsledku technických problémů nepodařilo získat zpět území, které jsme ztratili v minulém roce“. Výrobce ušlechtilých ocelí naopak zvýšil ve druhém čtvrtletí čistou ztrátu na 60 milionů € z 58 milionů € ve stejném období minulého roku. Pro třetí čtvrtletí zůstává Seitovirta opatrný a očekává sice na americkém trhu postupně stoupající dodávky, v Evropě ovšem sezonně podmíněný pokles. Operativní výsledky by měly být ve třetím čtvrtletí o něco lepší, ale stále zůstanou v minusu. Poptávku v Evropě, na Blízkém východě a v Africe vidí jako klesající.

Termofyziologický komfort pánskeho saka

Thermophysiological Comfort of Men's Suit

Ing. Jela Legerská, PhD.¹, Ing. Jaroslav Ligas, PhD.²

¹ Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

² VÚTCH-CHEMITEX, spol. s r.o., Rybníky 954, 011 68 Žilina, Slovenská republika

Pánske sako má nositeľovi zabezpečiť termofyziologický komfort, ktorý predstavuje dostatočnú izoláciu tepla za súčasného odvádzania vlhkosti od pokožky do prostredia. Základným materiálom pre výrobu pánskeho saka je vrchová tkanina a spodná podšívka. Medzi tkaninami sa nachádza vzduchová vrstva nazývaná ako mikroklima. Článok sa zaoberá tým, ako obsah vzduchu v mikroklimu pánskeho saka vplyva na vlastnosti termofyziologického komfortu. Hodnotený bol aj vplyv rôznych kombinácií vrchových tkanín a podšívok na zmeny vybraných vlastností termofyziologického komfortu. Experimentálne boli merané vybrané vlastnosti, ako sú tepelný odpor a výparný odpor. Hoci sa očakávalo, že vzduchová medzivrstva medzi vrchovou tkaninou a podšívkou bude zlepšovať tepelnoizolačné vlastnosti, meraniami sa to nepotvrdilo. Na druhej strane výsledky meraní výparného odporu potvrdili, že mikroklima prispela k rýchlejšiemu odvádzaniu vlhkosti od pokožky cez odev do prostredia. Hodnotením rôznych kombinácií vrchových tkanín a podšívok bolo dokázané, ktorá zo sledovaných kombinácií mala najlepšie termofyziologické vlastnosti.

Kľúčové slová: vrchová tkanina; podšívka; pánske sako; mikroklima; tepelný odpor; výparný odpor

The top fabric and bottom lining is a basic material for the production of men's suit. An air microclimate is between the different layers of fabrics and it means that thermos-physiological comfort is preserved as well as ensured. In this paper the thermos-physiological comfort was evaluated, using selected experimental measurements of thermal resistance (R_{cl}) and evaporative resistance (R_{ev}) of textile fabrics. The measurements were made using a digital device – Permetest. For modelling of heat and moisture transport, the different types of clothing materials, composed of top fabrics and the linings, were used. In this paper, it was investigated how the air content in the microclimate of a men's suit affects the experimental indicators of thermal resistance and evaporative resistance. The impact of various top fabrics and linings on changes of selected properties of the thermo-physiological comfort was also evaluated. Measurement of the properties of thermal resistance and evaporative resistance was done in the following stages: separately for each textile fabric and in combination textile fabrics with lining. For evaluation of the effect of the microclimate on the observed properties, the thermal resistance and evaporative resistance (separate) values were summed and calculated together on the basis of the theoretical resources and knowledge and then, the results for individual combinations of top fabrics and linings were compared with measured values of combinations of the top fabric and lining. The difference between measured and calculated results of thermal resistance and evaporative resistance showed a positive or negative effect of the microclimate on the observed properties. Experimental measurements did not confirm the expectations that the air microclimate between the top fabric and lining should improve the thermal insulation properties. However, it was confirmed that the air layer will contribute to a more rapid removal of moisture from the skin to the environment. The evaluation of different combinations of materials proved that the best thermal insulation is provided by the combination of a heat-sealable top textile fabric composed of wool / polyester lining + 100 % lyocel and water vapours are most rapidly transported out of the top textile fabric in relation to the cotton / polyester lining + 100 % viscose. The evaluation of different combinations of materials proved that the best thermal insulation was exhibited by textile fabrics composed of wool / polyester + lyocel and the best transport of water vapours was connected with the textile fabrics composed of cotton / polyester + viscose.

Keywords: top fabric; lining; men's suit; microclimate; thermal resistance; evaporative resistance

Pocity získané nosením odevu závisia do značnej miery na rôznych kombináciách ľudských aktivít a podmienok prostredia. Pri každodennom nosení telo, oblečenie a životné prostredie vytvárajú jeden harmonický celok. Oblek je tradičný pánsky odev, ktorý je zložený zo saka a nohavíc. Obleky sú vyrábané podľa módy v určitom

strihu a farbe a taktiež podľa účelu a prostredia ich použitia. V súčasnej dobe je nosenie tohto sortimentu odevov častejšie. Obleky sú určené pre rôzne druhy pracovných činností a stávajú sa vizitkou nositeľa. Samotný oblek je vyrobený z niekoľkých vrstiev tkanín, ako sú vrchová tkanina, podšívka a výstuž. Každá

z týchto vrstiev má iné materiálové zloženie, štruktúru a vlastnosti. Vlastnosti všetkých vrstiev obleku musia odpovedať prostrediu, v ktorom sa nositeľ nachádza, a majú zabezpečiť dobré tepelno-izolačné vlastnosti (skôr s krátkodobým podchladením ako také, ktoré vyvolávajú prehriatie organizmu), dobrý prestup vylučovanej vlhkosti od organizmu do prostredia, vysokú tvarovú stálosť a módnosť [1]. Spodnú časť obleku dopĺňa podšívka, ktorá zakrýva vnútorné vypracovania odevu, zvyšuje estetickú hodnotu odevu, ochraňuje pokožku pred podráždením vrchovým materiálom, ochraňuje vrchový materiál a švové záložky pred oderom, izoluje teplo a transportuje vlhkosť [1]. Základom uvedených požiadaviek odevu je dosiahnutie komfortu definovaného ako stavu organizmu, kedy sú fyziologické funkcie organizmu v optimе a kedy okolie vrátane odevu nevytvára žiadne nepríjemné pocity vnímané našimi zmyslami [2]. V tomto príspevku bol hodnotený termofyziologický komfort odevov na základe merania týchto vlastností:

- tepelný odpor R_{ct} [$K \cdot m^2 \cdot W^{-1}$]
- výparný odpor R_{et} [$Pa \cdot m^2 \cdot W^{-1}$]

Nakoľko oblek je zložený hlavne z vrchovej tkaniny a podšívky, cieľom experimentálnych meraní bolo hodnotenie tepelného odporu a výparného odporu u jednotlivých tkanín samostatne, na základe výpočtu a modelu v kombináciách vrchová tkanina a podšívka. Experimentálne merania boli porovnané a uskutočnil sa výber optimálneho materiálového zloženia oblekových tkanín. Zhodnotený bol tiež vplyv vzduchovej mikroklímy na sledované vlastnosti.

Experiment

Metóda merania termofyziologických vlastností

Priepustnosť pre vodné pary a teplo bola meraná pomocou digitálneho prístroja Permetest (obr. 1), ktorý nie je normovaný, ale princíp skúšky bol v súlade s normou Standard ISO 11092 [3]. Meranie sa robilo za izotermických podmienok a odpor proti prestupu tepla a vodnej pary sa vypočítal pomocou uvedených vzťahov [4]:

$$R_{et} = \frac{(P_m - P_a) \cdot S}{H - \Delta H_e} - R_{et0}, \quad (1)$$

kde je R_{et} výparný odpor textílie [$Pa \cdot m^2 \cdot W^{-1}$], S meraná plocha vzorky [m^2], H výhrevnosť dodávaná do meranej plochy [W], ΔH_e korekcia pre výhrevnosť pri meraní výparného odporu, P_a parciálny tlak vodných pár v testovanej oblasti za danej teploty [Pa], P_m parciálny tlak nasýtených vodných pár za danej teploty [Pa] a R_{et0} konštanta prístroja pre meranie výparného odporu [$Pa \cdot m^2 \cdot W^{-1}$].

$$R_{ct} = \frac{C \cdot (100 - \phi)}{1} \cdot \left(\frac{1}{q_{vz} - q_0} \right), \quad (2)$$

kde je R_{ct} tepelný odpor textílie [$K \cdot m^2 \cdot W^{-1}$], C konštanta prístroja [Pa], ϕ relatívna vlhkosť ovzdušia [%], q_{vz} tepelný tok so vzorkou [$W \cdot m^{-2}$] a q_0 tepelný tok bez vzorky [$W \cdot m^{-2}$].



Obr. 1 Prístroj Permetest

Fig. 1 Measurement Device – Permetest

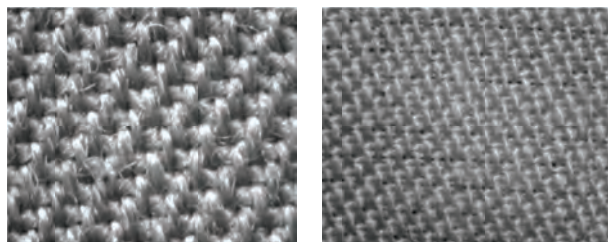
Modelovanie termofyziologických vlastností

Modelovanie transportu tepla a vlhkosti bolo robené na odevných materiáloch zložených z vrchovej tkaniny (tab. 1 – vzorka 1, 2, 3) a podšívky (tab. 1 – vzorka 4, 5, 6). Výber materiálov zodpovedal súčasným trendom v oblasti oblekových textílií a tiež každá tkanina obsahovala iné materiálové zloženie. Obr. 2 znázorňuje jeden druh vrchovej tkaniny a jeden druh podšívky.

Tab. 1 Základné parametre tkanín a výsledky meraní tepelného odporu a výparného odporu

Tab. 1 Basic parameters of textile fabrics and the results of measurements of thermal resistance and evaporative resistance

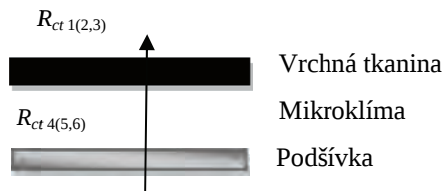
č.	Zloženie	Hrúbka [mm]	R_{et} [$Pa \cdot m^2 \cdot W^{-1}$]	R_{ct} [$K \cdot m^2 \cdot W^{-1}$]
1	46% vlna 54% PES	0,52	3,63	0,04
2	65% PES 35% bavlna	0,38	2,25	0,05
3	65% bavlna 35% PES	0,65	4,99	0,01
4	100% PES	0,31	1,88	0,04
5	100% lyocel	0,31	2,45	0,01
6	100% viskóza	0,10	2,05	0,01



Obr. 2 Vrchová tkanina (v ľavo) a podšívka (v pravo)

Fig. 2 Top fabric (left) and lining (right)

Tab. 1 uvádza výsledné hodnoty meraní tepelného odporu a výparného odporu [4] a hodnoty hrúbky jednotlivých tkanín [5]. Modelovanie jednotlivých tkanín podľa obr. 3 bolo robené kombináciami vrchnej tkaniny a podšívky, medzi ktorými sa nachádzala vzduchová mikroklima. Na modelových vrstvách sa robilo meranie tepelného odporu a výparného odporu (tab. 2).



Obr. 3 Modelovanie prestupu tepla a vlhkosti odevnou sústavou (tkanina: 1+4, 1+5, 1+6, 2+4, 2+5, 2+6, 3+4, 3+5, 3+6)

Fig. 3 Modelling of movement of heat and moisture through the clothing system (textile fabric: 1+4, 1+5, 1+6, 2+4, 2+5, 2+6, 3+4, 3+5, 3+6)

Tab. 2 Modelové hodnoty a variačný koeficient tepelného odporu a výparného odporu tkanín

Tab. 2 Model values and coefficient of variation of thermal resistance and evaporative resistance of textile fabrics

Tkaniny	$R_{ct, model}$ [K·m ² ·W ⁻¹]	V [%]	$R_{et, model}$ [Pa·m ² ·W ⁻¹]	V [%]
1+4	0,019	0,56	4,27	0,83
1+5	0,007	1,00	2,77	1,16
1+6	0,007	1,09	4,07	3,13
2+4	0,026	2,52	4,75	0,68
2+5	0,011	3,75	4,58	0,14
2+6	0,021	3,34	6,89	0,90
3+4	0,009	0,59	5,12	0,84
3+5	0,009	1,34	4,84	0,65
3+6	0,012	0,83	6,81	0,60

Tab. 3 Spočítané hodnoty tepelného odporu a výparného odporu tkanín

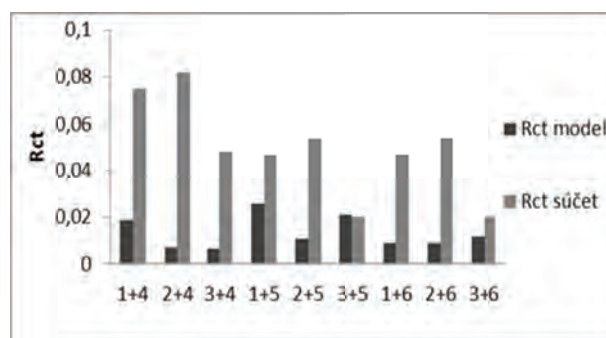
Tab. 3 Sum of the values of thermal resistance and evaporative resistance of textile fabrics

Tkaniny	$R_{ct, súčet}$ [K·m ² ·W ⁻¹]	$R_{et, súčet}$ [Pa·m ² ·W ⁻¹]
1+4	0,075	5,511
1+5	0,082	4,132
1+6	0,048	6,871
2+4	0,047	6,076
2+5	0,054	4,696
2+6	0,020	7,436
3+4	0,047	5,677
3+5	0,054	4,297
3+6	0,020	7,037

Celkový tepelný odpor a výparný odpor oblečenia závisí od odporu vrstvy a od počtu jednotlivých vrstiev. Pri zanedbaní tepelného odporu a výparného odporu vonkajšej medznej vrstvy (ktorá je závislá na rýchlosti prúdenia vzduchu) bude celkový tepelný odpor R_{cel} a taktiež výparný odpor R_{et} obleku závislý na odpore a počte jednotlivých vrstiev (R_{ct1} , R_{ct2} , R_{ct3}) a vypočíta sa nasledovne:

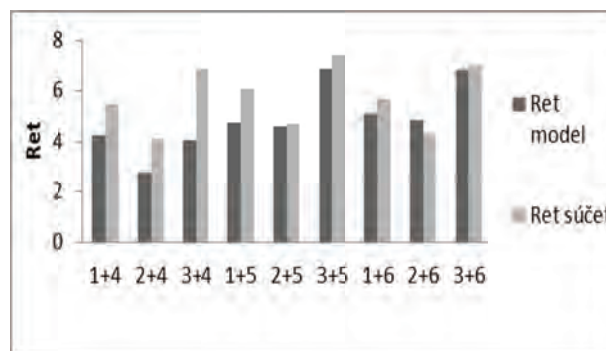
$$R_{cel.} = R_{ct1} + R_{ct2} + R_{ct3} + \dots \quad (3)$$

Tab. 3 znázorňuje spočítané hodnoty R_{ct} a R_{et} možných kombinácií vrchová tkanina a podšívka (vypočítané podľa vzťahu (3)). Obr. 4 a 5 ukazujú porovnanie modelových a súčtových hodnôt tepelného odporu a výparného odporu.



Obr. 4 Porovnanie tepelného odporu odevných sústav

Fig. 4 Mutual comparison of the thermal resistance of clothing systems



Obr. 5 Porovnanie výparného odporu odevných sústav

Fig. 5 Comparison of the evaporative resistance of the clothing systems

Výsledky a diskusia

Po uskutočnení meraní tepelného odporu a výparného odporu každej tkaniny samostatne sa robilo meranie týchto parametrov na modelových kombináciách vrchnej tkaniny a podšívky. Z dôvodu hodnotenia vplyvu mikroklimy na sledované vlastnosti boli pre jednotlivé kombinácie vrchnej tkaniny a podšívky spočítané ich individuálne hodnoty tepelného odporu a tiež výparného odporu podľa vzťahu (3) a následne porovnané s meranými hodnotami podľa modelu (obr. 3). Rozdiel medzi modelovými a spočítanými

hodnotami tepelného odporu a výparného odporu udával pozitívny alebo negatívny vplyv mikroklimy na kombinácie tkanín [6]. Z výsledkov meraní v tab. 1 vyplýva, že najlepšou tkaninou pre izoláciu tepla bude vzorka 2 (65 % PES, 35 % bavlna) a najlepším transportérom vlhkosti od pokožky do prostredia bude vzorka 4 (100 % polyester). Podľa tab. 2 vychádza ako najlepší izolátor tepla kombinácia tkanín 2+4 (65 % PES, 54 % bavlna + 100 % polyester). Taktiež vyplýva, že spočítané hodnoty tepelného odporu sú vyššie ako modelové hodnoty tepelného odporu (obr. 4). To znamená, že mikroklima medzi vrchnou tkaninou a podšívkou má zanedbateľný vplyv a nebude viesť k zlepšeniu tepelno-izolačných vlastností týchto kombinácií tkanín. Z tab. 3 vyplýva, že najmenší odpor proti prechodu vodných pár od pokožky do prostredia bol nameraný u kombinácie tkanín 1+5 (46 % vlna, 45 % PES + 100 % lyocel). Taktiež to znamená, že modelové hodnoty výparného odporu sú nižšie ako spočítané (obr. 5), a mikroklima tak bude zlepšovať prechod vlhkosti textíliami (okrem kombinácie 2+6).

Záver

V tomto príspevku bola venovaná pozornosť pánskemu saku, ktoré je zložené z vrchovej tkaniny a spodnej podšívky. Medzi týmito tkaninami sa nachádza vzduchová mikroklima. Cieľom bolo zistiť, ako obsah vzduchovej mikroklimy pánskeho saka vplyva na prechod tepla a vodných pár. Bolo dokázané, že vzduchová mikroklima medzi vrchnou tkaninou a podšívkou nebude viesť k zlepšeniu izolácie tepla medzi pokožkou oblekom a prostredím. Dôvodom bolo zvýšenie tlaku pri modelových meraniach, kedy vrchná vzorka vytvárala počas meraní tlak na spodnú vzorku. Tým vytlačila z priestoru vzduch, vlákna v tkaninách sa k sebe viac priblížili a zmenšili veľkosť pórov v tkaninách. Keďže vlákna majú vyššiu hodnotu tepelnej vodivosti ako póry vyplnené vzduchom, budú vykazovať nižšiu hodnotu tepelného odporu u modelu v porovnaní so súčtom podľa vzťahu (3) [7]. Svoju

negatívnu úlohu tu zohrala aj použitá metóda merania tepelného odporu. Pretože hodnoty výparného odporu modelu boli menšie ako spočítané podľa vzťahu (3), potvrdilo sa, že vzduchová vrstva bude prispievať k rýchlejšiemu odvádzaniu vlhkosti od pokožky do prostredia [7]. Taktiež boli hodnotené vplyvy rôznych kombinácií vrchných tkanín a podšívok na zmeny týchto vlastností. Hodnotením rôznych kombinácií materiálov bolo dokázané, že najlepšie izolovala teplo kombinácia vrchná tkanina zložená z 65 % bavlny a 45 % polyesteru + polyesterová podšívka. Vodné pary najrýchlejšie transportovala vrchná tkanina 46 % vlna a 54 % polyesteru + lyocelová podšívka.

Pod'akovanie

Táto práca vznikla s podporou projektu KEGA č. 003 TnUAD-4/2014.

Literatúra

- [1] BOHANESOVÁ, B., FIŽOVÁ, L. *Odevné materiály*. TU : Liberec, 2004, ISBN 80-7083-831-0
- [2] HES, L., SLUKA, P. *Úvod do komfortu textílií*. TU : Liberec, 2005
- [3] ISO 11092 *Textiles – Physiological effects – Measurement of thermal and water-vapour resistance under steady-state conditions (sweating guarded-hotplate test)*, august 2014
- [4] STN EN 31092 *Stanovenie tepelnej odolnosti a odolnosti proti vodným parám*, august 1998 A1 2013
- [5] STN EN ISO 5084 *Meranie hrúbky plošných textílií*, november 1999
- [6] LEGERSKÁ, J., URIČOVÁ, S., LIZÁK, P., LIGAS, J., DROBNÝ, M. Materiálové zloženie, štruktúrne parametre netkaných textílií a vplyv na ich komfortné vlastnosti, *Hutnícke listy*, 2011, roč. LXIV, č. 7, s. 97–101. ISSN 0018-8069
- [7] LIZÁK, P., MURÁROVÁ, Z. *Komfort odevov*. Towarzystwo slowaków w polscie : Krakow, 2013, ISBN 978-83-7490-694-4

Ceny výrobců kovů lehce stouply

Stahl Aktuell

22.07.2015

Betonářská ocel stála v červnu o 4,4 procenta méně než v červnu 2014, přesto ceny ve srovnání s květnem 2015 stouply o 1,5 %. Podle údajů Spolkového statistického úřadu byly kovy celkově v červnu 2015 celkem o 0,8 % dražší než rok předtím. Ceny energií v červnu klesly o 0,4 % z měsíčního hlediska a o 4,4 % z ročního hlediska. Investiční zboží bylo v červnu 2015 o 0,7 % dražší než v červnu 2014, spotřební zboží bylo dražší o 1,3 %. U této statistiky byly ceny počítány přímo ve výrobním závodě, tedy ještě předtím, než zboží přišlo na trh.

Zprávy z HŽ, a.s.

Hutní výroba v ČR a SR

Meziroční porovnání měsíčních a postupných hutních výrob roku 2014 a 2013									
	Výroba *)			Výroba	Index	Výroba	Index	Výroba	Index
	červenec	srpen	leden-srpen	červenec		srpen		leden-srpen	
	2015	2015	2015	2014	2015/14	2014	2015/14	2014	2015/14
		tis.t		tis.t	%	tis.t	%	tis.t	%
KOKS									
CELKEM	302,96	282,40	2 320,79	290,77	104,19	291,82	96,77	2 283,54	101,63
z toho (HŽ) ČR	158,87	139,41	1 215,47	157,93	100,60	159,04	87,66	1 233,17	98,57
(HŽ) SR	144,09	142,99	1 105,32	132,84	108,47	132,78	107,68	1 050,38	105,23
AGLOMERÁT									
CELKEM	775,23	789,64	6 328,72	825,44	93,92	806,28	97,94	6 486,46	97,57
z toho ČR	465,33	480,37	3 796,55	495,54	93,90	519,38	92,49	3 930,46	96,59
SR	309,90	309,27	2 532,17	329,90	93,94	286,90	107,80	2 556,00	99,07
SUROVÉ ŽELEZO									
CELKEM	706,41	593,97	5 382,95	682,48	103,51	643,02	92,37	5 329,78	101,00
z toho ČR	357,73	345,67	2 799,25	354,03	101,04	357,94	96,57	2 826,25	99,04
SR	348,69	248,30	2 583,70	328,45	106,16	285,08	87,10	2 503,54	103,20
SUROVÁ OCEL									
CELKEM	873,26	754,48	6 825,07	847,02	103,10	795,76	94,81	6 693,85	101,96
z toho ČR	465,47	447,29	3 682,24	448,74	103,73	449,50	99,51	3 624,49	101,59
SR	407,79	307,19	3 142,83	398,29	102,39	346,26	88,72	3 069,37	102,39
KONTISLITKY									
CELKEM	837,77	719,67	6 501,44	808,91	103,57	764,08	94,19	6 385,38	101,82
z toho ČR	430,87	413,38	3 365,81	411,55	104,69	418,75	98,72	3 323,46	101,27
SR	406,89	306,29	3 135,63	397,36	102,40	345,33	88,70	3 061,93	102,41
BLOKOVNY									
CELKEM	51,75	54,43	392,12	53,96	95,90	49,77	109,37	393,05	99,76
z toho ČR	51,75	54,43	392,12	53,96	95,90	49,77	109,37	393,05	99,76
SR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
VÁLCOVANÝ MATERIÁL									
CELKEM	734,29	732,48	6 178,07	724,92	101,29	702,87	104,21	6 003,62	102,91
z toho ČR	435,03	391,60	3 359,37	417,06	104,31	401,64	97,50	3 317,18	101,27
SR	299,26	340,88	2 818,70	307,86	97,21	301,24	113,16	2 686,44	104,92
TRUBKY									
CELKEM	61,27	47,33	502,16	66,84	91,67	56,04	84,45	519,72	96,62
z toho ČR	41,79	28,73	350,69	45,18	92,49	35,48	80,99	357,53	98,09
SR	19,48	18,60	151,46	21,65	89,96	20,57	90,42	162,19	93,39
TAŽENÁ, LOUPANÁ, BROUŠENÁ OCEL									
CELKEM= (HŽ)ČR	17,38	15,63	139,76	19,28	90,12	12,04	129,76	130,74	106,90
STUDENÁ PÁSKA KLASICKÁ									
CELKEM= (HŽ)ČR	1,27	0,82	10,03	2,75	46,10	2,11	38,86	20,85	48,11
POZNÁMKA: *) Za poslední měsíc jsou údaje předběžné									
'Zpracoval: Hutnictví železa, a.s. - ing. Vala									

Meziroční porovnání měsíčních a postupných hutních výrob roku 2014 a 2013									
	Výroba *)			Výroba	Index	Výroba	Index	Výroba	Index
	srpen	září	leden-září	srpen		září		leden-září	
	2015	2015	2015	2014	2015/14	2014	2015/14	2014	2015/14
	tis.t	tis.t	tis.t	tis.t	%	tis.t	%	tis.t	%
KOKS									
CELKEM	282,40	264,16	2 584,95	291,82	96,77	273,48	96,59	2 557,02	101,09
z toho (HŽ) ČR	139,41	130,56	1 346,04	159,04	87,66	149,02	87,62	1 382,18	97,38
(HŽ) SR	142,99	133,60	1 238,92	132,78	107,68	124,46	107,34	1 174,84	105,45
AGLOMERÁT									
CELKEM	789,64	725,73	7 054,45	806,28	97,94	737,94	98,35	7 224,40	97,65
z toho ČR	480,37	409,73	4 206,28	519,38	92,49	424,04	96,63	4 354,50	96,60
SR	309,27	316,00	2 848,17	286,90	107,80	313,90	100,67	2 869,90	99,24
SUROVÉ ŽELEZO									
CELKEM	593,97	604,06	5 987,02	643,02	92,37	580,21	104,11	5 910,00	101,30
z toho ČR	345,67	279,20	3 078,45	357,94	96,57	295,51	94,48	3 121,75	98,61
SR	248,30	324,86	2 908,56	285,08	87,10	284,71	114,10	2 788,24	104,32
SUROVÁ OCEL									
CELKEM	754,48	758,86	7 583,93	795,76	94,81	747,80	101,48	7 441,65	101,91
z toho ČR	447,29	363,22	4 045,45	449,50	99,51	390,29	93,06	4 014,78	100,76
SR	307,19	395,65	3 538,48	346,26	88,72	357,51	110,67	3 426,87	103,26
KONTISLITKY									
CELKEM	719,67	718,75	7 220,19	764,08	94,19	709,70	101,28	7 095,08	101,76
z toho ČR	413,38	324,00	3 689,81	418,75	98,72	353,12	91,75	3 676,58	100,36
SR	306,29	394,75	3 530,38	345,33	88,70	356,58	110,71	3 418,50	103,27
BLOKOVNY									
CELKEM	54,43	46,55	438,67	49,77	109,37	47,62	97,74	440,67	99,55
z toho ČR	54,43	46,55	438,67	49,77	109,37	47,62	97,74	440,67	99,55
SR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
VÁLCOVANÝ MATERIÁL									
CELKEM	732,48	752,71	6 930,78	702,87	104,21	738,06	101,98	6 741,67	102,81
z toho ČR	391,60	398,94	3 758,31	401,64	97,50	368,75	108,19	3 685,93	101,96
SR	340,88	353,77	3 172,47	301,24	113,16	369,31	95,79	3 055,75	103,82
TRUBKY									
CELKEM	47,33	57,49	559,27	56,04	84,45	64,58	89,03	584,29	95,72
z toho ČR	28,73	41,53	391,85	35,48	80,99	44,50	93,33	402,03	97,47
SR	18,60	15,96	167,42	20,57	90,42	20,08	79,50	182,26	91,86
TAŽENÁ, LOUPANÁ, BROUŠENÁ OCEL									
CELKEM= (HŽ)ČR	15,63	13,61	153,37	12,04	129,76	17,13	79,44	147,88	103,71
STUDENÁ PÁSKA KLASICKÁ									
CELKEM= (HŽ)ČR	0,82	1,28	11,31	2,11	38,86	2,74	46,52	23,60	47,93
POZNÁMKA: *) Za poslední měsíc jsou údaje předběžné									
Zpracoval: Hutnictví železa, a.s. - ing. Vala									

Nový program podpory výzkumu a vývoje TRIO

Ministerstvo průmyslu a obchodu připravilo nový program podpory výzkumu a vývoje s názvem TRIO, který byl schválen usnesením vlády ČR č. 379 ze dne 25.5.2015. Program TRIO bude realizován formou veřejných soutěží v aplikovaném výzkumu, experimentálním vývoji a inovacích podle zákona č. 130/2002 Sb., o podpoře výzkumu, experimentálního vývoje a inovací.

Program TRIO bude probíhat v letech 2016 – 2021 a celkový objem podpory bude v tomto období činit 3 700 mil. Kč. První veřejná soutěž bude vyhlášena v druhé polovině roku 2015 a pro rok 2016 je na podporu schválených projektů alokováno celkem 300 mil. Kč.

Program je směřován na rozvoj výzkumného a vývojového potenciálu České republiky v oblasti klíčových technologií (KET's – Key Enabling

Technologies), jako je fotonika, mikroelektronika a nanoelektronika, nanotechnologie, průmyslové biotechnologie, pokročilé materiály a pokročilé výrobní technologie. Obširnější materiály o programu TRIO jsou k dispozici na internetových stránkách Ministerstva průmyslu a obchodu www.mpo.cz, kde v záložce *Podpora podnikání/ Podpora výzkumu a vývoje/ Nový program TRIO*, obsahující také přílohy (s názvy: Hlavní parametry programu TRIO, Text programu TRIO schválený usnesením vlády ze dne 25. května 2015 č. 379 a Usnesení vlády ze dne 25. května 2015 č. 379), zájemci naleznou podrobnější informace.

Ing. Jaroslav Březina

[podle zdroje: Ministerstvo průmyslu a obchodu, odbor 62200]

Ocelárna ve společnosti VÍTKOVICE STEEL uzavřena

30. září 2015 došlo k plánovanému uzavření provozu ocelárny společnosti VÍTKOVICE STEEL, a.s. Společnost nahradí vstupní polotovary pro výrobu tlustých plechů tzv. bramy, dodávkami od výrobců z Evropské unie a Ruska.



„Naše současná kondice je na slušné úrovni a během dalších let očekáváme její zlepšení, protože zavření ocelárny nám umožní rozvíjet další provozy naší společnosti,“ sdělil předseda představenstva VÍTKOVICE STEEL, a.s. Dmitrij Ščuka.

O formě dalšího využití zařízení provozu ocelárny není v této chvíli rozhodnuto. O možnosti, jak dále využít volné atraktivní pozemky jedná Společnost s představiteli Statutárního města Ostrava a dalšími institucemi.

- z tiskové zprávy
VÍTKOVICE STEEL, a.s. -

Z hospodářské činnosti podniků, institucí a řešitelských pracovišť

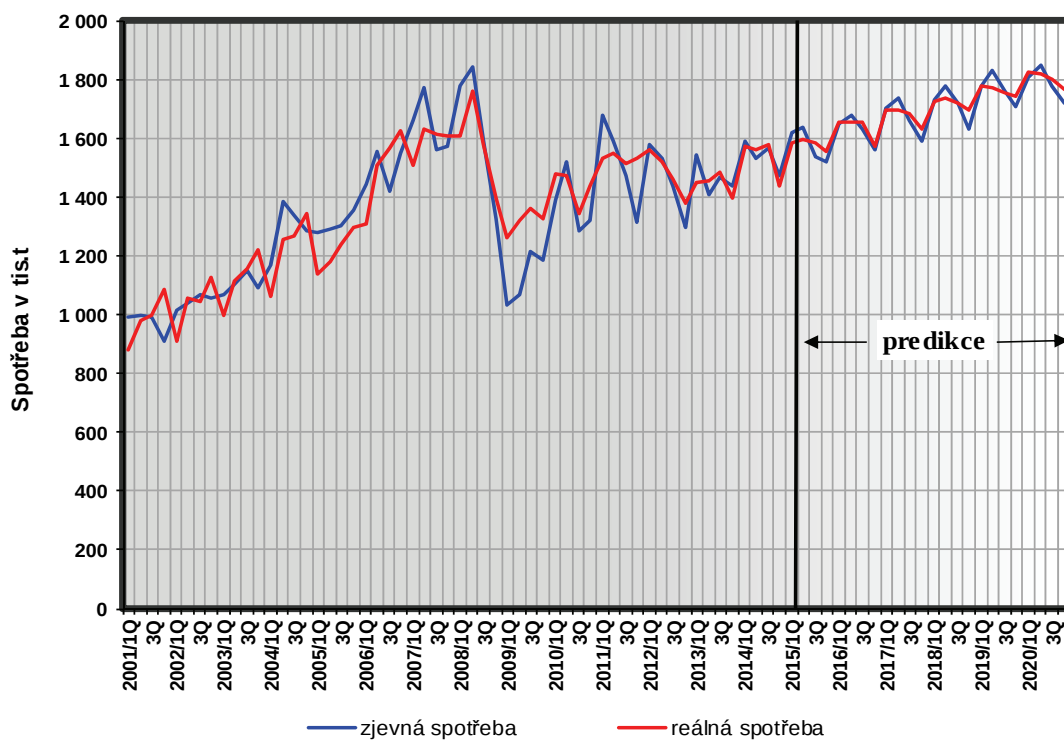
Predikce vývoje ocelářského průmyslu ČR v letech 2015 – 2020, s výhledem do roku 2030

(Pokračování)

Spotřeba oceli

Tuzemský trh je v porovnání se sousedními trhy Evropské unie poměrně malý, takže každá změna na trzích Evropské unie se následně projeví na našem tuzemském trhu. Vzhledem k tomu, že náš zpracovatelský průmysl je značně proexportně orientován, vedla odbytová krize ve světě i k výraznému snížení poptávky po ocelářských výrobcích od 2. pololetí

2008. Přes různé výkyvy pak pozitivní trend v růstu poptávky od poloviny r. 2013 pokračoval i v r. 2014, kdy se objem obchodu s ocelí meziročně zvýšil o 5 %. Podle WSA (Worldsteel Association) se celosvětový objem zjevné spotřeby oceli v r. 2014 meziročně zvýšil o 0,6 %. V r. 2015 se u tohoto parametru očekává dosažení hodnoty o dalších 0,6 % vyšší a v r. 2016 až o 1,4 % vyšší. Obr. 4 ukazuje celkový přehled ve vývoji zjevné a reálné spotřeby oceli v Evropské unii od počátku nového století a predikci do r. 2020.



Obr. 4 Vývoj zjevné a reálné spotřeby oceli v letech 2001 – 2014 a predikce do r. 2020

Průběh zjevné spotřeby oceli, resp. finální produkce v ČR je patrná z tab. 2.

Tab 2 Zjevná spotřeba oceli v ČR v letech 2007 – 2014 a predikce do r. 2020

Zjevná spotřeba		2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	výhled 2015	výhled 2016	výhled 2017	výhled 2018	výhled 2019	výhled 2020
Dlouhé výrobky	tis.t	2 098,1	2 066,8	1 441,5	1 679,3	1 877,7	1 898,8	1 902,9	1 913,2	1 970	2 040	2 090	2 140	2 210	2 240
	% změna (y-y)		-1,5	-30,3	16,5	11,8	1,1	0,2	0,5	3,0	3,6	2,5	2,4	3,3	1,4
Ploché výrobky	tis.t	3 877,5	3 864,5	2 681,1	3 355,0	3 594,1	3 489,2	3 481,9	3 719,9	3 800	3 910	4 010	4 110	4 240	4 280
	% změna (y-y)		-0,3	-30,6	25,1	7,1	-2,9	-0,2	6,8	2,2	2,9	2,6	2,5	3,2	0,9
Ocelové trubky	tis.t	592,5	572,9	378,5	484,5	591,2	462,1	480,5	532,7	550	570	590	610	630	640
	% změna (y-y)		-3,3	-33,9	28,0	22,0	-21,8	4,0	10,9	3,2	3,6	3,5	3,4	3,3	1,6
Spotřeba celkem	tis.t	6 568,1	6 504,2	4 501,1	5 518,8	6 063,0	5 850,1	5 865,2	6 165,8	6 320	6 520	6 690	6 860	7 080	7 160
	% změna (y-y)		-1,0	-30,8	22,6	9,9	-3,5	0,3	5,1	2,5	3,2	2,6	2,5	3,2	1,1

Poznámka: V dlouhých výrobcích je započtena spotřeba polotovarů, tažených ocelových tyčí a taženého drátu; v plochých výrobcích pak profily tvářené za studena.

Na domácí odbytu hutní produkce pozitivně působí především růst průmyslové produkce v automobilovém, strojírenském, kovodělném a elektrotechnickém průmyslu, tj. v největších odběratelských odvětvích ocelářských výrobků. V dalším období by pak dynamika

růstu u komodity dlouhé výrobky a v poměrné míře (%) i u trubek měla být vyšší, a to zásluhou očekávaného oživení stavební výroby, jak dokumentuje následující tab. 3, udávající hodnoty zjevné spotřeby oceli podle jednotlivých odběratelských odvětví.

Tab. 3 Zjevná spotřeba oceli v jednotlivých odběratelských odvětvích v letech 2007 – 2014 a predikce do r. 2020

Odběratelské odvětví	Zjevná spotřeba													
	2007		2008		2009		2010		2011		2012		2013	
	tis.t	%	tis.t	%	tis.t	%	tis.t	%	tis.t	%	tis.t	%	tis.t	%
Kovodělný prům.	1 795,2	27,3	1 814,1	27,9	1 276,6	28,3	1 686,0	30,6	1 918,7	31,6	1 831,6	31,3	1 782,8	30,4
Strojírenství	823,0	12,5	880,9	13,5	577,0	12,8	712,8	12,9	845,7	13,9	825,9	14,1	890,8	15,2
Automobilový prům.	1 540,0	23,4	1 581,9	24,3	1 093,3	24,3	1 423,4	25,8	1 612,5	26,6	1 572,0	26,9	1 611,1	27,5
Stavebnictví	1 154,4	17,6	1 042,4	16,0	762,9	16,9	741,8	13,4	741,2	12,2	686,9	11,7	669,8	11,4
Elektrotechnický prům.	317,8	4,8	350,6	5,4	244,0	5,4	302,8	5,5	322,3	5,3	324,9	5,6	360,2	6,1
Ostatní odvětví	608,1	9,3	591,0	9,1	410,7	9,1	509,8	9,2	474,4	7,8	464,7	7,9	428,7	7,3
Obchod	329,6	5,0	243,4	3,7	140,6	3,1	142,2	2,6	148,2	2,4	144,1	2,5	121,8	2,1
Zjevná spotřeba celkem	6 568,1	100,0	6 504,3	100,0	4 505,1	100,0	5 518,8	100,0	6 063,0	100,0	5 850,1	100,0	5 865,2	100,0

Odběratelské odvětví	Zjevná spotřeba													
	2014		výhled 2015		výhled 2016		výhled 2017		výhled 2018		výhled 2019		výhled 2020	
	tis.t	%	tis.t	%	tis.t	%	tis.t	%	tis.t	%	tis.t	%	tis.t	%
Kovodělný prům.	1 844,0	29,9	1 880	29,7	1 920	29,4	1 960	29,3	1 990	29,0	2 040	28,8	2 040	28,5
Strojírenství	971,0	15,7	990	15,7	1 030	15,8	1 060	15,8	1 090	15,9	1 130	16,0	1 140	15,9
Automobilový prům.	1 693,1	27,5	1 710	27,1	1 750	26,8	1 780	26,6	1 810	26,4	1 850	26,1	1 860	26,0
Stavebnictví	725,6	11,8	790	12,5	850	13,0	920	13,8	1 000	14,6	1 080	15,3	1 150	16,1
Elektrotechnický prům.	369,7	6,0	380	6,0	390	6,0	390	5,8	390	5,7	390	5,5	390	5,4
Ostatní odvětví	441,8	7,2	450	7,1	460	7,1	460	6,9	460	6,7	470	6,6	470	6,6
Obchod	120,6	2,0	120	1,9	120	1,8	120	1,8	120	1,7	120	1,7	110	1,5
Zjevná spotřeba celkem	6 165,8	100,0	6 320	100,0	6 520	100,0	6 690	100,0	6 860	100,0	7 080	100,0	7 160	100,0

Strukturu zjevné spotřeby oceli výrazným způsobem ovlivňuje zahraniční obchod, v jehož důsledku se do roku 2014 výrazně projevovalo pasivní saldo. Jak se

domácí výroba a dovoz hutní výroby podílí na zjevné spotřebě oceli v ČR, ukazuje tab. 4.

Tab. 4 Podíl domácí produkce a dovozu na zjevné spotřebě oceli v období let 2007 – 2014 a predikce do roku 2020

Položka	Objemy v tis. t												
	2007	2009	2010	2011	2012	2013	2014	výhled 2015	výhled 2016	výhled 2017	výhled 2018	výhled 2019	výhled 2020
Celková zjevná spotřeba	6 568,1	4 501,1	5 518,8	6 063,0	5 850,1	5 865,2	6 165,8	6 320	6 520	6 690	6 860	7 080	7 160
od tuzemských výrobců	2 112,3	1 244,3	1 504,3	1 407,4	1 198,9	1 259,5	1 632,8	1 680	1 740	1 800	1 860	1 930	1 970
tj. % z celkové spotřeby	32,2	27,6	27,3	23,2	20,5	21,5	26,5	26,6	26,7	26,9	27,1	27,3	27,5
z dovozu	4 455,8	3 256,8	4 014,4	4 655,6	4 651,2	4 605,7	4 533,0	4 640	4 780	4 890	5 000	5 150	5 190
tj. % z celkové spotřeby	67,8	72,4	72,7	76,8	79,5	78,5	73,5	73,4	73,3	73,1	72,9	72,7	72,5

Trvalé snižování podílu domácí produkce a trvalý růst podílu dovozu není pro hutnictví ČR dobrým znamením, a to zvláště s přihlédnutím na předešle zmíněné nízké využití výrobních kapacit jak v celosvětovém, tak v domácím měřítku.

Přes očekávaný negativní vliv růstu cen energie, nákladů na zlepšení životního prostředí a přetrvávajících finančních problémů řady zemí Evropy, což má vliv na zahraniční obchod a přeneseně opět na výrobu, je očekáván v letech 2015 až 2020 návrat k růstovému trendu objemů finální ocelářské produkce v rozmezí 1 až 3 %. Výjimkou je pokles produkce surové oceli a surového železa v roce 2015 a 2016 v důsledku očekávaného zastavení výroby surové oceli koncem roku 2015 ve společnosti Vítkovice Steel, a.s. Potřeba oceli na produkci válcovaného materiálu bude pokryta zvýšeným dovozem duplicitních polotovarů.

Pro zachování hutní výroby v Evropské unii i v ČR je důležitá cesta od tunového pohledu k hodnotovému pohledu. Spoluprací výrobců s odběrateli roste tlak na výrobky s vyšší přidanou hodnotou. Výsledky se projevují nejen širším uplatněním ocelářských výrobků, ale také ve zvyšování ekonomických ukazatelů a v ziskovosti. Novým elementem v tomto směru, se kterým musí ocelářský průmysl počítat, je změna cen i dostupnosti vstupních materiálů, zejména pak železné rudy a uhlí. Cestou ke zlepšení situace v této oblasti je vytváření dodavatelských řetězců, a to nejen ve vstupech, ale i v následném zpracování ocelářských výrobků a v dopředné diverzifikaci produkce i napříč výrobními obory vedoucí k finalizaci výrobků. Evropský i český ocelářský průmysl nemá jinou šanci než vyrábět výrobky s vysokou přidanou hodnotou, aplikovat technologie vstřícné k životnímu prostředí a dosahovat jak vyšších užitných parametrů, tak nižší zátěže životního prostředí ve výrobě i užití produkce. Splnění tohoto cíle bez aplikací výzkumu a vývoje není možné. Zde se nabízí maximální využití spolupráce výrobců s vysokými školami a výzkumných pracovišť na realizaci aplikovaného výzkumu. Výsledky se projeví jak ve zvýšení konkurenční schopnosti vůči dovozu, tak ve vztahu k jiným konkurenčním materiálům. Souběžně je v důsledku nové hospodářsko-politické situace v různých regionech na mezinárodní scéně nutno hledat nová zahraniční odbytiště tuzemské produkce, aby byl zachován alespoň mírný meziroční růst tuzemské výroby i v dalších letech.

Cenový vývoj v hutích

Na dílčí a dočasné oživení trhu nelze plně spoléhat, aby bylo dosaženo spolehlivé rentability v hutní výrobě. V sledovaném období se ceny plochých výrobků celkově snížily o 35 % a ceny dlouhých výrobků klesly o 25 %. Za rok 2014 se průměrné ceny plochých výrobků na tuzemském trhu meziročně snížily o 3,5 % a ceny dlouhých výrobků o 2 %. Vývoj cen byl diktován nejen vývojem tuzemské a zahraniční poptávky po oceli, ale zejména vývojem cen vstupních surovin. Rada výrobců oceli pro udržení cen omezovala produkci, což se projevilo ve snížení poptávky po surovinách. V průběhu sledovaného období se cena koksovatelného uhlí snížila o 55 %, železné rudy o 60 % a ocelového šrotu o 30 %. Znalci trhu z britského institutu MEPS počítají v průběhu roku 2015 v důsledku pokračujícího trendu v poklesu cen energií a vstupních surovin s dalším poklesem cen ocelářských výrobků.

Důležitou roli ve vývoji cen vstupních surovin z hlediska poptávky a nabídky stále výrazněji sehrává vývoj meziroční dynamiky ocelářské produkce v Číně, která vyrábí téměř polovinu světové produkce oceli. Snižující se intenzita meziročního růstu čínské produkce surového železa a oceli v posledních letech a očekávaný obdobný vývoj i v příštích letech vyvolává při současném rozšíření těžebních kapacit železné rudy u tří hlavních těžebních společností obavu, že v roce 2015 i v dalších letech překoná nabídka poptávku, což bude tlačit cenu železné rudy dolů. Počátkem roku 2015 se cena železné rudy přibližovala úrovni cca 50 USD/t. Vzhledem k vysokým zásobám železné rudy v čínských přístavech a otevíráných nových kapacit v Austrálii, příp. jinde, by se mohla cena železné rudy v průběhu roku 2015 dostat i pod tuto úroveň. U vývoje cen se však očekává nemonotónní průběh, vyznačující se v období let 2015 – 2025 etapami růstu, stagnace i poklesu, přičemž až v r. 2022 by se ceny dostaly zhruba na úroveň r. 2011.

Recyklace v hutnictví

Hutnictví ČR nedisponuje dominantními přírodními zásobami vstupních surovin. To je jeden z důvodů důležitosti šrotu pro výrobu oceli. Druhý důvod tkví

v technologické struktuře výrobní základny. Šrot se do výroby oceli získává trojí cestou: primární – výrobní odpad vzniklý ve výrobním procesu, sekundární – zpracovatelský odpad v technologii zpracování oceli,

terciální – amortizační odpad z dožití výrobků ve spotřební sféře. Tab. 5 obsahuje údaje o podílu šrotu na výrobě oceli a litiny.

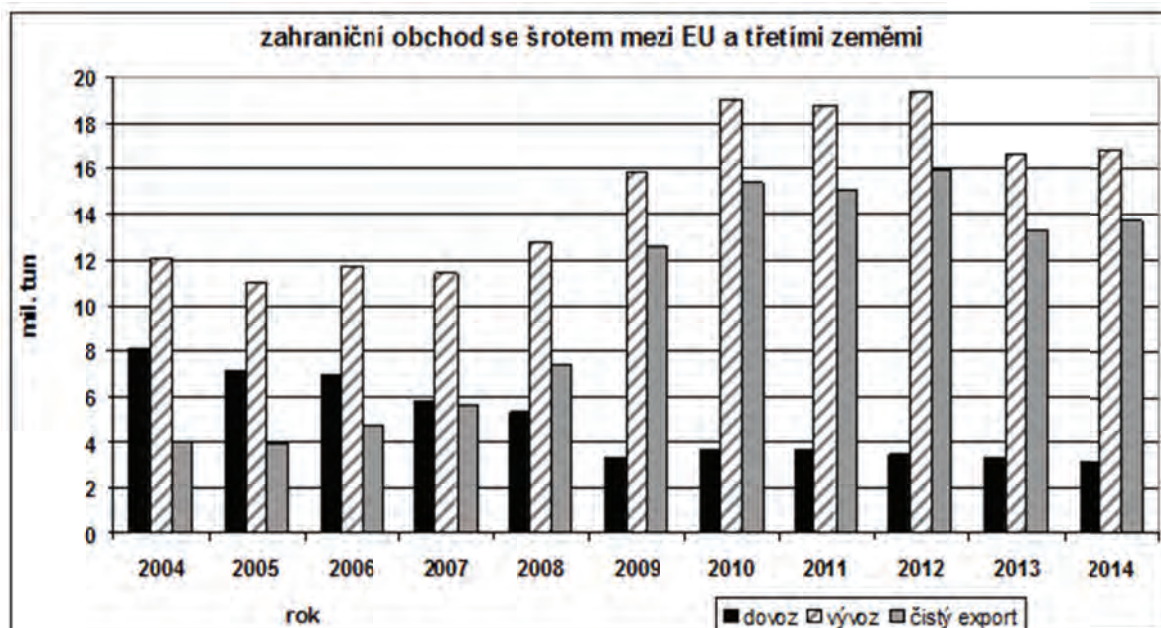
Tab. 5 Podíl šrotu na výrobě oceli a litiny v letech 2001 – 2014 (kt, %)

Rok	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Výroba surové oceli a litiny	6 890	7 067	7 356	7 629	6 797	7 500	7 659
Spotřeba šrotu na výrobu	3 223	3 245	3 288	3 477	3 132	3 400	3 566
Podíl spotřeby na výrobě	46,8	45,9	44,7	45,6	46,1	45,3	46,6
Rok	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Výroba surové oceli a litiny	6 957	5 124	5 770	6 181	5 644	5 752	5 900
Spotřeba šrotu na výrobu	3 276	2 143	2 525	2 844	2 517	2 445	2 453
Podíl spotřeby na výrobě	47,1	41,8	43,8	46,0	44,6	42,5	41,6

Zde je vidět, že šrot sehrává ve vsázce významnou roli, protože jeho užití jako vsázky nepoklesává v celém sledovaném období pod 41 % a také ve výhledu tomu nebude jinak. Přitom je šrot nejen nezbytnou součástí vsázky přímo do výroby oceli, ale rovněž obchodní komoditou velice ceněnou na zahraničním trhu. Vzhledem k tomu, že zahraniční obchod v rámci jednotného trhu Evropské unie lze jen velmi těžko omezovat legislativními opatřeními jednotlivých členských zemí, nedá se předpokládat, že vývoz šrotu z ČR výrazně poklesne. Rozvoji exportu přeje i současná měnová politika ČNB, která svými intervencemi zasahuje do kurzu Kč vůči Euru. O udržení vyššího objemu šrotu

v tuzemsku pro potřeby hutní výroby tedy rozhoduje zejména jeho tržní cena.

Další cestou, jak zvýšit zdroje šrotu oproti dosavadnímu disponibilnímu množství domácích, výše uvedených tří druhů šrotu, je jeho dovoz. V zemích Evropské unie je šrotu přebytek, neboť jeho značné množství je exportováno do třetích zemí, především do Turecka (v roce 2014 více než 72 % celkového čistého exportu). Od krizového roku 2008 se export do třetích zemí výrazně zvýšil, jak ukazuje obr. 5. Situace souvisí především se snížením objemu výroby surové oceli v tomto období, v jehož důsledku směřoval šrot nikoliv do domácích oceláren, ale na export.



Obr. 5 Vývoz šrotu z EU do třetích zemí

(Pokračování)

Společenská kronika

Ing. Jan Počta, CSc. se dožívá 70 let

Při psaní tohoto medailonku se nám nepostupovalo lehce. K dispozici jsme měli velké množství podkladů z velice plodného a tvořivého života našeho sedmdesátníka Ing. Jana Počty, CSc. Podívejme se na jeho život v toku času.

Jubilant se narodil 1. listopadu 1945 v Ostravě. Jeho otec prof. Ing. Dr. techn. Bohumil Počta [1] byl velice významný pedagog na VŠB v Ostravě a široce uznávaný odborník v oboru tváření. Oslavenec pochází také z rodiny Fričů, která se v minulosti významně zasloužila o rozvoj montanistiky na Ostravsku.

Ing. Jan Počta, CSc. absolvoval prestižní Matiční gymnázium v Ostravě. Jeho spolužáci z VŠB, kde studoval na Hutnické fakultě, jej charakterizují jako vysoce talentovaného, pilného i univerzálního studenta. Mimo svůj technický obor se zajímal také o umění a výtvarnou tvorbu, pro kterou měl mimořádné nadání a jejíž základy získal už během středoškolského studia. I když vystudoval obor tváření, nebyla to jeho jediná „profesní štace“. Již jeho aspirantské studium, úspěšně uzavřené v roce 1981, rozšířilo jeho původní profesní zaměření o obory navazující na tváření.

Když si následně projdeme jeho profesní kariéru, zjistíme, že náš sedmdesátník se skutečně (možná i cíleně) vypracovával po vzoru příbramských absolventů VŠB v jednoho z mála univerzálních odborníků ve všech oborech hutnictví.

Svou profesní dráhu zahájil v roce 1968 ve Vítkovických železárnách v automatizaci technologických procesů se zaměřením na válcovny. Od roku 1977 působil jako vedoucí vědecký pracovník ve výzkumu válcovacích technologií ve VÚHŽ Dobruška. Poté se v roce 1982 vrátil do Vítkovických železáren jako vedoucí oddělení rozvoje strojů a zařízení v hutnictví. V roce 1989 přešel na pozici vedoucího skupiny Výzkumných ústavů pro obor technologie tvářecích procesů. Rok poté zvítězil ve výběrovém řízení na ředitele Ostravsko-karvinských koksoven. V roce 1993 přešel v rámci OKD, a.s. do oddělení marketingu, kde se zabýval proporcionalitou uhelné a koksové produkce OKD a rozvoje hutí. Od roku 1995 působil v projekčních organizacích a také jako vedoucí



odboru strategie a marketingu ŽDB, a.s. Na VŠB - Technické univerzitě Ostrava, fakultě metalurgie a materiálového inženýrství začal od roku 2006 vyučovat technologické předměty a řízení výrobních procesů. Díky své rozsáhlé a univerzální vědecko-výzkumné činnosti, svým praktickým zkušenostem s řízením a koordinací řešitelských týmů a významné manažerské praxi se v roce 2007 stal jednatelem společnosti OCELOT s.r.o. a šéfredaktorem časopisu Hutnické listy.

Během své profesní dráhy se také významně podílel na koordinaci a řešení řady státních a oborových

výzkumných úkolů, a to v oblasti automatizace, válcovacích technologií a vývoje strojů a zařízení pro hutě. Mezi ně patří například projekční příprava automatizace Válcovny tlustých plechů kvarto 3,5 ve Vítkovických železárnách, některé práce v oboru válcoven plechu a trubek aj. V rámci studia tvařitelnosti vypracoval také komplexní metodiku tahových zkoušek za tepla. Byl autorem řady prognóz a materiálových bilancí v hutnictví a pracoval také na materiálových bilancích hutní a koksárenské výroby s vazbou na těžbu černého uhlí. Má na svém kontě také rozsáhlou přednáškovou a publikační činnost. Své odborné znalosti zveřejnil ve 140 příspěvcích v odborných časopisech, ve sbornících z konferencí, významných studiích a projektech, výzkumných a technických zprávách.

Z výše uvedeného pracovního zaměření je zcela patrné, že se autor snažil o komplexní pojetí hutní problematiky, které zúročil ve své vysokoškolské výuce a v redakční činnosti Hutnických listů.

Jubilant byl aktivní i mimo svou profesní činnost. Byl členem ve významných technických a vědeckých institucích, například v ČSVTS (členství v České radě a vedoucí sekce automatizace Krajské rady VTS). Byl také zástupcem společnosti VÍTKOVICE, kde působil v komisi RVHP – automatizace v hutích a v komisi stroje a zařízení pro hutě a současně byl vedoucím stálé čs. delegace. Dále byl členem oborové rady válcoven ČSSR, sekce automatizace a měření a předsedou oborové rady válcoven a zakládajícím členem České koksárenské společnosti. Na VŠB-TU Ostrava byl

členem vědecké rady Fakulty strojní a Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství, kde dosud působí ve státnicových zkušebních komisích a také je členem zkušebních komisí pro doktorandské studium v oboru automatizace. Nemalý kus práce odvedl v komisi MŠMT ČR pro akreditaci všech strojních fakult ČR (1996 – 1997).

Jak už jsme se zmínili, náš oslavenec není zaměřen výhradně na techniku. Ještě dnes jej můžeme potkat na vysokohorských dálkových bězích. Ve volných chvílích se věnuje krajinomalbě. Od sedmdesátých let pořádá vlastní výstavy a má za sebou několik výtvarných realizací. Úzce spolupracuje s Památkovým ústavem Ostrava a jeho velkou zálibou je historie. I přes svou vytíženost si našel čas působit na univerzitě III. věku pořádané VŠB-TU Ostrava. Ve svých přednáškách uplatňuje spojení technologie materiálů, jejich historie a včlenění do uměleckého zpracování.

Náš jubilant Ing. Jan Počta, CSc. je odborník, který svými znalostmi a praktickými zkušenostmi komplexně postihuje celý hutnický obor. Takových specialistů není mnoho. Navíc, je hluboce lidský člověk s uměleckými sklony.

Milý sedmdesátníku, přijmi srdečné poděkování za práci, kterou jsi pro české hutnictví dosud odvedl. Přejeme Ti do dalších let pevné zdraví a ještě řadu roků zejména v redakci Hutnických listů, které jsi svou obětavou činností velice pozitivně pozdvihl.

prof. Ing. Radim Lenort, Ph.D., vedoucí katedry ekonomiky a managementu v metalurgii, Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství

doc. Ing. Václav Kafka, CSc., Racio & Racio

Ing. Jaroslav Pindor, Ph.D., předseda dozorčí rady OCELOT, s.r.o. – vydavatel Hutnických listů

Literatura

- [1] Počta, J.: *Deník mého otce, aneb jak se stát zodpovědným občanem společnosti – obraz doby*. Ostrava, 2015; recenze: Krausová, E., Kafka, V., Hutnické listy, roč. LXVIII, 2015, č. 4, s. 52-53

Je dobře, když máte kolem sebe lidi, od kterých se můžete lecčemu přiučit. Od Ing. Jana Počty, CSc. se toho člověk může naučit skutečně hodně. Obdivuji jeho odborné znalosti, široký záběr koníčků od sportu k historii a výtvarnému umění, jeho systematickosti a pečlivosti, spolehlivosti i energii... Čím více ho znám, tím více mě udivuje, co ve svých sedmdesáti letech stihá, jaký „tah na branku“ má. K jeho kulatým narozeninám mu přeji za redakci Hutnických listů, za všechny jeho dlouholeté spolupracovníky, dopisovatele, za vydavatele časopisu i za všechny věrné čtenáře a odběratele co nejvíce zdraví, elánu a tvůrčích myšlenek.

Mgr. Šárka Seidlerová
vedoucí redaktorka Hutnických listů

Hlavní zásady pro publikování v Hutnických listech

Hutnické listy jsou strukturovány do dvou částí: do první části recenzovaných tzv. hlavních článků a do druhé, všeobecně informační části, která obsahuje vedlejší články.

1. Hlavní články

Hlavní články jsou určeny pro publikování těchto témat:

- paliva, koksárenství
- výroba surového železa
- výroba oceli
- výroba feroslitin
- tvářením, tepelné zpracování
- výroba trubek
- materiálové inženýrství
- neželezné kovy a slitiny
- zkušebnictví, měřičství, laboratorní metody
- tepelná technika, pece, žárovzdušný materiál
- hutní energetika
- slévárenství
- koroze
- povrchová úprava
- ekologie, recyklace, druhotné zpracování odpadů
- strojírenské dohotovení hutních výrobků
- údržba
- automatizace technologických procesů, počítačová simulace, výpočetní metody
- řízení jakosti
- ekonomika, organizace a řízení

Paleta tématických okruhů není tímto uzavřena. Je možno ji rozšířit podle toho, jaký oborový záběr budou mít příspěvky k publikaci a zda rozšíření řady vyjmenovaných témat odpovídá zaměření Hutnických listů. Kromě dvojího recenzování podléhají hlavní články jazykové korektuře.

Hlavní články jsou zařazovány do dvou oddílů:

- původní vědecké články
- výzkumné články

Hlavní články z obou oddílů jsou recenzovány.

Do oddílu původních vědeckých článků redakce zařazuje publikace s nejvyšší úrovní, s dostatečnou literární rešerší, resp. citací literárních zdrojů, přičemž dává přednost publikacím, jejichž text je napsán v anglickém jazyce.

O případném nezařazení hlavních článků do Hutnických listů rozhoduje redakce na základě negativního posouzení recenzentů, dále v případě, že se téma článku neslučuje se zaměřením časopisu, že mají články nízkou odbornou úroveň nebo jsou beznadějně neopravitelně napsány nebo

nebyly u nich provedeny autorské opravy na základě recenzních posudků nebo redakčních pokynů.

1.1 Odborná úroveň

Hlavní články musí mít dostatečnou odbornou úroveň. Úkolem časopisu je uveřejňovat původní práce vědecko-výzkumné povahy z výzkumných pracovišť, akademické sféry, podniků a institucí, a to z okruhu teorie a technologie hutnických pochodů, materiálového inženýrství a příbuzných nebo navazujících oborů, z okruhu výrobních zařízení, vývojových směrů ve výrobě a koncepci zařízení, zhuštění řízení výroby, zvyšování jakosti hutních materiálů a výrobků. Hlavní články mají vědeckou, vědecko-výzkumnou nebo aplikační výzkumně-technickou povahu, přinášejí nové myšlenky nebo doplňují a rozvíjejí dosavadní platné oborové názory. Mohou vycházet z laboratorního výzkumu, provozního sledování či z teoretického studia. V této části není účelné uveřejňovat články pouze popisné a pojednávající o věcech v technické praxi již známých a dostatečně literárně popsaných.

1.2 Původnost

Články určené pro Hutnické listy nesmějí být předem uveřejněné v doslovném znění v jiném časopisu nebo sborníku, pokud si to redakce sama u autora a prvního vydavatele nevyžádá.

1.3 Koncepce článku

Hlavní články zaujímají v časopiseckém tisku zhruba 5 až 6 stran vč. obrázků a tabulek s případnou odchylkou 1 strany v obou směrech. Jedna strana autorského konceptu na formátu A4 psaného typem písma Times New Roman o velikosti 12 bodů vychází v časopiseckém tisku s menším písmem a ve sloupcovém uspořádání zhruba na 0,65–0,75 časopisecké strany. Redakce si vymíní po dohodě s autory změnit počet stran, většinou zkrátit články, s cílem příliš nezvyšovat rozsah Hutnických listů při větším počtu zařazených publikací. Na skutečném počtu stran, i větším, se však redakce většinou dohodne s autorem individuálně.

Autorské články obsahují tři části:

- Úvod, který se nenadpisuje žádným dílčím nadpisem.
- Hlavní stať, kterou je účelné podle složitosti publikovaného tématu členit na dílčí kapitoly. Číselné označení nadpisů těchto dílčích kapitol nebo nadpisy bez číslování ponechává redakce na uvážení autorů dle složitosti článku. V případě číslování dílčích kapitol používat arabské číslice a desetinné třídění.
- Závěr, který obsahuje stručný a výstižný souhrn poznatků z hlavní stati. V závěru by se neměly objevovat pasáže nemající odezvu v rozšířených

komentářích v hlavní části. Shrnující pasáže ze závěru mohou sloužit také k doplnění rozšířeného abstraktu, Nadpis závěru není vhodné číslovat.

Za závěrem se umísťuje citace výzkumného projektu, z jehož řešení článek vychází.

Na samém konci článku autor provede citaci literárních zdrojů. Literární citace musí být uvedeny v dostatečném počtu, aby literární rešerše z nich vycházející a uvedená na začátku článku v dostatečné míře charakterizovala stav poznání v daném oboru. Uvádějí se ty literární prameny, na které je v textu uveden odkaz, a v tom pořadí, v jakém jsou v textu zmiňovány. Není vhodné uvádět autocitaci ve větším rozsahu než 20 % všech literárních zdrojů. Literární odkazy je nutno důsledně uvádět v souladu s normou ČSN ISO 690:1987, resp. ČSN ISO 690-2:2000. Tato norma doplněná o řadu praktických příkladů bývá uváděna také na různých webových stránkách. Prezентují je např. univerzitní knihovny nebo jiné prameny.

Redakce vyžaduje uvádění správného pořadí údajů v bibliografických citacích, správné psaní textových částí citací velkým a malým písmem, stejně tak stojatým písmem a kurzívou, správné vyznačení sborníků (In) a správné používání interpunkčních znamének mezi jednotlivými textovými částmi citací. Jednotlivé citace je vhodné psát vždy na samostatných řádcích. V tom případě se za citací jednotlivých položek literárních zdrojů nepíše tečky. Číselné odkazy na literaturu v textu se provádějí v hranatých závorkách a se stejným označením se pak tyto literární zdroje citují na konci článku. Hutnické listy upouštějí od dřívějšího značení literatury vyjádřeného horním indexem před kulatou závorkou, na kterou si možná pamatují starší autoři z 80. a dřívějších let minulého století. Odvolává-li se autor na více zdrojů, pak je možné v textu tato jejich číselná označení uvádět ve společné závorce (např. [1, 2], [1 až 5], [1, 2 – 5], ale tak, aby toto označení bylo v celém článku jednotné). U citace literárních zdrojů je možno tolerovat některé drobné, nepodstatné odchylky, které nijak neomezují přesnost v určení daného literárního zdroje. V každém případě však musí autoři dodržet ve své publikaci jednotný systém u všech svých uvedených citací.

1.4 Úprava textu

Psaní autorských článků se řídí pravidly uvedenými na webových stránkách Hutnických listů (www.hutnickelisty.cz) s tím, že se autorům z důvodu usnadnění jejich práce nepředepisuje grafické uspořádání textu. Obrázky a tabulky mohou být uvedeny až za textem článku, přičemž místa jejich přibližného umístění v tištěné podobě textu autoři vyznačí barevně (např. podbarvením označení obrázku a tabulky). Zde redakce vyjímá některé hlavní zásady při psaní publikací. Vychází z nejčastějších chyb, ať už to je nedodržování redakčních pokynů nebo obecně platných norem či zvyklostí respektujících přehlednost a srozumitelnost odborných textů.

1.4.1 Veškeré textové části se píše ve formátu word., písmo Times New Roman, velikost 12.

1.4.2 Nadpisy článků jsou dvojjazyčné. Mají být srozumitelné a stručné, nikoliv dlouhé, nemají obsahovat všeobecně neznámé zkratky. Pokud je text článku napsán v českém nebo slovenském jazyce, je tento nadpis napsán jako první. Druhý v řadě je anglický nadpis. Pokud je text článku napsán anglicky, pak anglický nadpis je uvedený jako první a druhý v řadě je český nebo slovenský nadpis. V anglickém nadpise celého článku se první písmena slov píše velká, kromě členů, předložek a spojek. Totéž pak platí o psaní názvů titulů v seznamu literatury.

1.4.3 U autorů se uvádějí plná jména a všechny tituly, plná adresa organizace, kterou autor v Hutnických listech svou publikací reprezentuje, vnitřní útvar zaměstnavatele, v němž autor pracuje, pokud jej autor chce zveřejnit, e-mailové adresy autorů v závorce, přičemž na první místo se zařazuje nebo jiným způsobem zvýrazňuje autor, který je určen ke komunikaci s redakcí v etapě přípravy článku pro tisk, případně pro diskusi s externími zájemci z okruhu čtenářů. Všechny e-mailové adresy jsou využívány pro budování archivu autorů na webových stránkách Hutnických listů.

1.4.4 Hutnické listy publikují články v jazyce českém, slovenském nebo anglickém, a to podle toho, jak je autoři redakci dodávají. K hlavním, recenzovaným článkům je nutno dodávat dvojjazyčné abstrakty. V případě českého nebo slovenského textu článku má český nebo slovenský abstrakt minimálně 8 řádků a anglický abstrakt má minimálně 18 řádků, a to tak, aby obsahoval i hlavní závěry publikace. V případě anglického textu článku má český nebo slovenský abstrakt minimálně 18 řádků, a to tak, aby obsahoval i hlavní závěry publikace, a anglický abstrakt má minimálně 8 řádků. Oba abstrakty tedy nejsou vůči sobě překlady. Abstrakty mají mít svou vlastní vypovídací schopnost, relativně nezávislou na textu článků. Proto se v nich neuvádějí odvolávky na obrázky, tabulky, rovnice, ani číslované literární zdroje, jakož i údaje o grantové podpoře.

1.4.5 Za každým abstraktem se uvádějí klíčová slova v jazyce abstraktu, oddělená od sebe středníkem.

1.4.6 Při české nebo slovenské textaci článků pokud možno dávat přednost českým nebo slovenským výrazům před cizojazyčnými ekvivalenty. Vyhnout se zbytečným závorkám a pomlčkám, které vesměs zhoršují přehlednost textu.

1.4.7 I když je časopis vydáván v barevném provedení, obrázky a tabulky koncipovat přednostně v černobílém provedení, pokud to nesníží jejich vypovídací schopnost. U obrázků se vyhnout tzv. business grafice, která je vhodná pro propagační nebo marketingové účely, nikoliv však pro vědecké a technické publikace.

Názvy obrázků a tabulek jsou dvojjazyčné, jednak české nebo slovenské a jednak anglické. Označování obrázků se provádí pod obrázky, a to ve struktuře:

Obr. (mezerník) „číslo obrázku“ (mezerník) „český nebo slovenský název obrázku“

Fig. (mezerník) „číslo obrázku“ (mezerník) „anglický název obrázku“

Chybné je označení obrázku např.: Obr. č. 1 „Název“ nebo Obr. 1- „Název“ nebo Obr. 1: „Název“ nebo jakékoliv další modifikace. Obrázky se v textu článku uvádějí s malým počátečním písmenem (obr. 1), pokud toto označení nestojí na začátku věty nebo pokud není součástí názvu pod daným obrázkem. Stejná pravidla platí pro označování tabulek (česky, slovensky nebo anglicky, přičemž redakce doporučuje sjednotit na tab., Tab.), avšak s tím, že jejich umístování se provádí nad tabulkami. Obrázky i tabulky se popisují arabskými číslicemi.

U obrázků a tabulek přejatých z literatury je nutno v názvu uvést jejich původ (literární zdroj). Za názvy obrázků a tabulek se nepíše tečky. U obrázků a tabulek pocházejících od autorů se odkaz nepíše, pokud tím autor výslovně nechce upozornit na svou dřívější publikaci, z níž čerpá podklady pro předmětnou publikaci. Na všechny obrázky a tabulky musí být v textu uveden odkaz a musí být dostatečně vysvětleny a komentovány.

1.4.8 V textu pokud možno využívat výlučně normalizované označování fyzikálních veličin a technických parametrů. Odlišování označení fyzikálních veličin a technických parametrů od ostatního textu se provádí šikmým písmem – kurzívou.

1.4.9 Matematické rovnice se do textu píše s využitím funkce editor rovnic. Čísloují se základními číslovkami, psanými arabskými číslicemi v kulatých závorkách, a toto označení se provádí na stejném řádku při samém okraji na pravé straně. Odkazy na rovnice v textu lze v českém nebo slovenském jazyce psát zkratkou podle vzoru: rov. (1), příp. v anglickém jazyce eq. (1).

1.4.10 Je nutno rozlišovat psaní číslovek v anglickém a českém nebo slovenském textu. V českém nebo slovenském textu mají číslovky desetinné čárky, v anglickém textu desetinné tečky. Řády 10^3 redakce doporučuje v českém, slovenském i anglickém textu vyznačit v číslech jednotně jen mezerníkem, nikoliv použitím teček či čárek (např. 10 000).

1.4.11 Nedoporučuje se textovat články v 1. osobě jednotného čísla a činném rodě – aktivu. Nejvhodnější je použít trpný rod – pasivum. Stejně tak v textech není vhodné volit přivlastňovací zájmena osobní, vztahující se k 1. osobě jednotného i množného čísla. V mezním případě lze texty psát v 1. osobě množného čísla.

2. Vedlejší články

Druhá, všeobecně informační část Hutnických listů

obsahuje vedlejší články zařazované do těchto oddílů:

- informace HŽ, a.s.,
- zprávy z podniků, institucí a řešitelských pracovišť,
- informace z odborných společností, konferencí a veletrhů,
- zprávy z vysokých škol, výchovy technického dorostu a celoživotního vzdělávání,
- historie hutnictví,
- nová literatura,
- společenská kronika,
- připravované konference, veletrhy a výstavy,
- aktuality z hutnictví ve světě.

Povaha vedlejších článků z této všeobecně informační části nutně nevyžaduje recenzování, pokud si to autor sám nevyžádá, a to např. z toho důvodu, že jeho článek je výsledkem řešení výzkumného projektu hrazeného kontrolovanými finančními zdroji. V případě, že se recenze neprovádí, podléhají články jen případné redakční jazykové či věcné korektuře. Vedlejší články jsou zpravidla kratší než hlavní články. Nemusí mít abstrakty dle bodu 1.4.4, ani klíčová slova dle bodu 1.4.5 a nemusí být ani strukturovány tak, jak uvádí bod 1.3. Pokud je však vedlejší článek napsán jako výsledek řešení výzkumného projektu, pak redakce doporučuje, aby měly vedlejší články všechny parametry hlavních článků podle bodu 1.1 – 1.4. Pro formu psaní vedlejších článků platí pravidla z bodu 1.4, vyjma dvojjazyčnosti. V případě, že je však vedlejší článek recenzovaný, redakce doporučuje publikovat jeho dvojjazyčnou modifikaci stejně, jako je tomu u hlavních článků.

3. Evidence článků

Hlavní články jsou v každém čísle Hutnických listů uvedeny v obsahu. Všechny vedlejší články, spolu se všemi hlavními články, kromě aktualit z oddílu „aktuality z hutnictví ve světě“ a příspěvků z oddílu „připravované konference, výstavy a veletrhy“, jsou uvedeny v celoročním obsahu předešlého ročníku, který je uváděn vždy v prvním čísle časopisu následujícího roku.

Redakce vždy jen prvnímu autorovi hlavních článků anebo jinému autorovi určenému ke komunikaci posílá recenzní posudky za účelem provedení případných autorských změn. Dále mu posílá tzv. autorský separát článku v elektronické podobě, tj. konečnou verzi článku připravenou pro tisk, která slouží k potřebě celého autorského kolektivu. Je pak věcí autorů, jak si mezi sebou poskytnou tento doklad k vlastní potřebě a evidenci publikační činnosti, jakožto výsledku v řešení výzkumných a vývojových projektů.

red.

Zásady pro recenzování hlavních článků v Hutnických listech

Před publikací v Hutnických listech se odborná úroveň hlavních článků hodnotí dvěma nezávislými recenzními posudky. Recenzovány mohou být případně též vedlejší články zásadního významu ze druhé, všeobecně informační části časopisu, a to v tom případě, že ony vedlejší články jsou výsledkem řešení výzkumného projektu financovaného kontrolovanými finančními zdroji. Styk recenzentů a autorů zprostředkovává redakce. Recenzní posudky mají důvěrnou povahu. Jsou archivovány v elektronické nebo listinné podobě v redakci, a to podle toho, jak je recenzenti do redakce dodávají.

Recenzní posudky hlavních článků uvádějí název článku, autory článku a dále vyjádření recenzenta podle této osnovy:

1. Vyjádření k původnosti článku, zda jsou jednoznačně odděleny autorské poznatky od poznatků z literárních zdrojů.
2. Vyjádření k vědecko-výzkumné, aplikační výzkumně-technické nebo jiné odborné úrovni článku.
3. Vyjádření k věcné správnosti článku. Zde recenzenti posoudí, zda a jak byly uvedeny počáteční podmínky autorských úvah a experimentů, správnost terminologie a označování technických parametrů a fyzikálních veličin. Dále posoudí vhodnost textů z hlediska jejich délky a nevyhnutelnosti nebo neopakování, avšak při zachování srozumitelnosti, a zda článek přináší nové poznatky.
4. Vyjádření k možnosti využití poznatků z článku v technické praxi (provozní, laboratorní), v následném teoretickém nebo experimentálním bádání, ve vyučovacím procesu či v jiné oblasti.
5. Vyjádření k jazykové a stylizační úrovni, je-li publikační jazyk recenzentovi blízký; dále k úrovni obrázků, tabulek a fotografií, jejich vhodnosti pro tisk, přiměřenosti jejich počtu a odkazů na jejich původ, správnosti literárních odkazů a způsobu jejich uvádění, příp. k dalším formálním stránkám článku.

6. Doporučení k:

- publikování
- nepublikování
- publikování po úpravách

7. V třetím výše uvedeném doporučení v bodě 6 recenzenti do svého posudku napíší doporučené úpravy vyžadující zásah autora, jako např. dopracování závěru nebo abstraktu, věcných údajů v textu, odkazy na literaturu v textu, vysvětlení nejasných částí, požadované zkrácení textových pasáží či posílení jiných důležitých pasáží. V případě drobných úprav formálního nebo jazykového rázu mohou recenzenti přímo v textu článku odlišnou barvou vyznačit své doporučené úpravy, přičemž ponechají původní text v přeškrtnuté podobě. Recenzní úpravy nesmějí změnit původní smysl a záměr autorského příspěvku. Takto označený a upravený text pošlou recenzenti redakci jako přílohu recenzního posudku. V textu obdržéném z redakce přitom ponechají již vyznačené redakční poznámky a barevné značky, se kterými se v redakci souběžně pracuje při přípravě článku pro tisk.

8. Případné další důležité posouzení recenzovaného článku či recenzentovo vyjádření.

Vhodnost publikace s ohledem na oborové zaměření časopisu Hutnické listy posuzuje redakční rada a redakce.

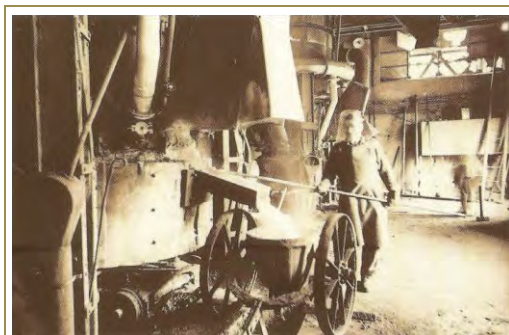
Na závěr posudku uvedou recenzenti den vypracování posudku, své plné jméno se všemi tituly a kontakt zahrnující korespondenční adresu, e-mailovou adresu, příp. tel. číslo.

Za článkem publikovaným v Hutnických listech jsou otištěna jména recenzentů, pokud recenzenti výslovně nevynesou námitku k tomuto jmennému zveřejnění a výslovně neuvedou, že svůj recenzní posudek budou chtít označit v Hutnických listech jako anonymní.

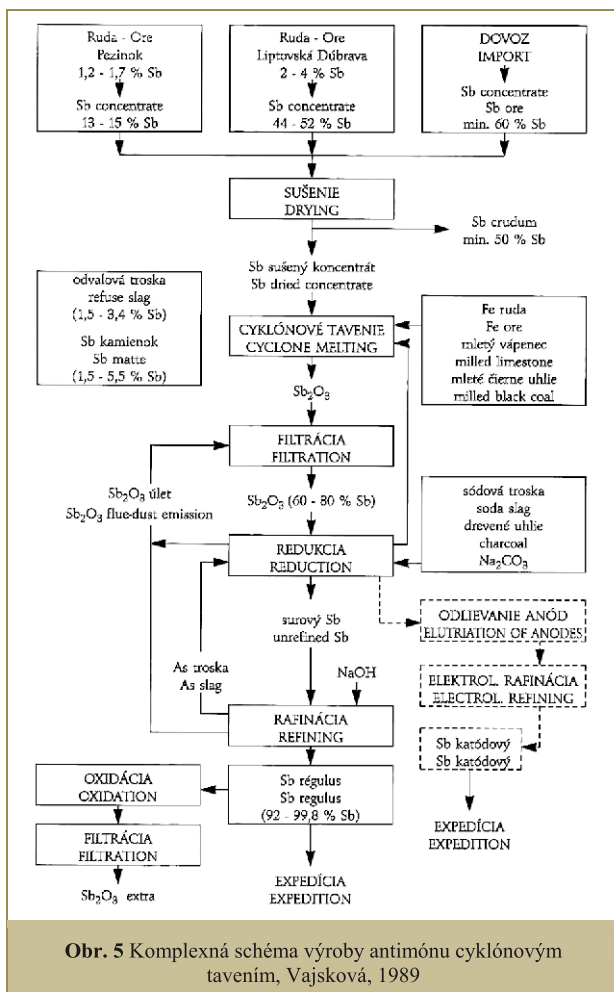
red.

rúd sa ortuť získavala destiláciou, amalgamáciou sa oddeľovalo striebro, extrakciou sa získavala meď a tavením zvyškov sa získaval medeno-antimónový kamienok s vysokým obsahom striebra (200g Ag/1t). Kamienok sa predával do antimónovej huty na výrobu surového antimónu. Hlboko do 20. storočia presahovala výroba antimónu v Čučme, kde ešte v roku 1936 bola postavená huta na surový antimón, ktorý sa rafinoval a finalizoval vo Vajskovej. Predtým sa ruda z Čučmy spracovávala v Malužinej alebo v Medzeve.

Tak ako pre výrobu ortuti to boli Rudňany, tak v prípade antimónu bola jeho najvýznamnejším producentom huta vo Vajskovej, ktorá ako jediná vyrábala antimón na Slovensku v povojnovom období po roku 1945 (obr. 3). Hutu vo Vajskovej založil a vlastnil Jozef Karol Demuth v roku 1892 na mieste bývalých železiarní z roku 1791. Bolo to v čase zániku malých Sb hút spomenutých v tomto texte. Huta postupne prevzala funkciu najstaršej antimónovej huty v Banskom Potoku a po roku 1912 sa stala hlavným producentom antimónu na Slovensku. V roku 1916 bola zaznamenaná výroba 750 t Sb a v roku 1927 to bolo 1 050 t Sb. Od roku 1930 hutu spravoval a vlastnil Dr. Ing. Josef Zvěřina popredný odborník na výrobu antimónu, za ktorého éry prebehli významné technologické inovácie, ako oxidačné praženie v peciach „Chatillon“, výstavba novej šachtovej pece (obr. 4), nainštalovanie nových pretlakových filtrov „Wolf“ a i. V roku 1935 sa vyrobilo 1 555 t Sb, 125 kg zlata a niekoľko sto kilogramov striebra. Po dočasnom útlme výroby na konci 2. svetovej vojny (1944 – 1945) bola v roku 1958 huta vo Vajskovej začlenená do koncernu Závod SNP v Žiari nad Hronom, ktorý bol predovšetkým producentom hliníka, ale zastrešoval aj výrobu ťažkých neželezných kovov, a to v rámci VJH Kovohutě Praha. Prebehla rozsiahla výstavba a opäť viacero technologických inovácií. Bola zavedená rafinačná elektrolýza, a to aj od elektropozitívnejších nečistôt, ktorými sú meď, bizmut a arzén [3]. Zaviedla sa výroba patentem chráneného čs. výrobku oxidu antimonitého, Sb_2O_3 -extra. Namiesto klasického praženia a redukčného tavenia bolo v 80. rokoch minulého storočia zavedené progresívne cyklónové tavenie (podľa VÚK Panenské Břežany) spojené s redukciou kovu v krátkobubnových peciach Lurgi. Ročná produkcia antimónu bola



Obr. 4 Odpich trosky a kamienka na šachtovej peci pred poslednou modernizáciou, Vajsková, 1957



Obr. 5 Komplexná schéma výroby antimónu cyklónovým tavením, Vajsková, 1989

vtedy okolo 1 800 t, čo bol významný podiel svetovej produkcie. Čitateľ na schéme na obr. 5 môže vidieť, do akej miery boli jednotlivé technologické stupne cyklónového tavenia sofistikovane a komplexne previazané.

Keď v roku 1990 bola zastavená ťažba antimónových rúd v Pezinku a Liptovskej Dúbrave, bola huta delimitovaná do Rudných baní Banská Bystrica, a to aj napriek vynaloženým prostriedkom na jej poslednú modernizáciu v rámci VJH Kovohutě. V roku 1991 až 1992 sa spracovali zvyšné zásoby surovín v závode, výroba bola zastavená a celá huta (výrobné haly, filtračné stanice, komín, huta šachtových pecí, cyklónový agregát, elektrolýza, výroba Sb_2O_3 -extra a i.) bola zlikvidovaná. Zostávajúca infraštruktúra slúži iným podnikateľským subjektom. Tak skončila slávna niekoľkostoročná história výroby antimónu na Slovensku. Vo Vajskovej to bolo presne 100 rokov (1892 – 1992).

Literatúra

- [1] TOMÁŠEK, K. Krátky historický prehľad hutníctva medi na Slovensku. *Hutnícké listy*, roč. 67, 2014, s. 102-103. ISSN 0018-8069
- [2] TOMÁŠEK, K. Slovenská metalurgia ortuti. *Hutnícké listy*, roč. 68, 2015, s. 58-59. ISSN 0018-8069
- [3] STAŠ, M. *Dejiny hutníctva na Slovensku, kap. Antimón*. ZHŤPE Bratislava, Banská agentúra Košice, 2006
- [4] AGRICOLA, G. *De re metallica libri XII*. Ostrava: Montanex, 2006
- [5] CEMPA, Š., BODNÁR, L., TOMÁŠEK, K. Znižovanie koncentrácie Cu a As z anolytu pri lektrolytickej rafinácii antimónu obsahujúceho Cu a As. *Hutnícké listy*, roč. 35, 1980, č. 1, s. 53-56

prof. Ing. Karel Tomášek, CSc.



Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne

Fakulta priemyselných technológií v Púchove



prof. Ing. Ján Vavro, PhD.
dekan fakulty

Prečo si vybrať našu fakultu?

Fakulta priemyselných technológií v Púchove (FPT) je výnimočná predovšetkým priamou väzbou na priemyselnú prax, a to ako prípravou odborníkov pre jej potreby, tak i štruktúrou štúdia špecializovaného v rámci akreditovaných študijných programov vo všetkých troch stupňoch vysokoškolského štúdia. Svojím zameraním predstavuje unikát v rámci SR vo výchove odborníkov v nasledovných oblastiach:

POLYMÉRNE MATERIÁLY; ANORGANICKÉ MATERIÁLY; TEXTILNÉ MATERIÁLY a DIZAJN; KOVOVÉ MATERIÁLY; ENVIRONMENTÁLNE INŽINIERSTVO; NUMERICKÁ ANALÝZA A SIMULÁCIA TECHNOLOGICKÝCH PROCESOV.



CHARAKTERISTIKA FAKULTY

Fakulta priemyselných technológií ponúka kvalitné vzdelanie vo všetkých troch stupňoch vysokoškolského štúdia v súlade s aktuálnymi požiadavkami priemyselnej praxe. Absolventi fakulty sú preto veľmi žiadaní na trhu práce a majú vynikajúcu perspektívu plnohodnotného uplatnenia v odbore.

Fakulta disponuje kvalitným technickým vybavením a laboratórnym zázemím, ktoré zahŕňa 20 špecializovaných a výučbových laboratórií, ateliéry a učebne informačných technológií s najmodernejším vybavením. Fakulta má tiež vlastnú knižnicu odbornej literatúry s modernou študovňou. Ubytovanie a stravovanie študentov zabezpečuje internát priamo v areáli fakulty.

Vedeckovýskumná činnosť je prioritne zameraná na oblasti:

- **experimentálne hodnotenie fyzikálnych, mechanických a chemických vlastností materiálov,**
- **numerická analýza a simulácia technologických procesov.**

Kvalitu Fakulty priemyselných technológií potvrdzuje aj hodnotenie nezávislých agentúr:

- **v hodnotení ARRA (od r. 2005) sa FPT medzi 24 technickými fakultami v SR každoročne umiestňuje v prvej desiatke.**
- **profesia.sk** hodnotí poradie fakúlt slovenských vysokých škôl podľa záujmu zamestnávateľov o absolventov fakúlt. **FPT bola vyhodnotená na 7. mieste medzi fakultami s najvyšším záujmom zamestnávateľov.**

AKREDITOVANÉ ŠTUDIJNÉ PROGRAMY, FORMY ŠTÚDIA

Fakulta priemyselných technológií ponúka kvalitné štúdium v dennej aj externej forme v akreditovaných študijných programoch v ŠO 5.2.26 materiály. Študenti majú možnosť

absolvovať časť štúdia na zahraničných vysokoškolských inštitúciách prostredníctvom programu ERASMUS.

BAKALÁRSKE ŠTUDIJNÉ PROGRAMY

- **POČÍTAČOVÁ PODPORA MATERIÁLOVÉHO INŽINIERSTVA;**
- **MATERIÁLOVÉ INŽINIERSTVO;**
- **MATERIÁLOVÁ TECHNOLOGIA;**
- **TEXTILNÁ TECHNOLOGIA A NÁVRHÁRSTVO.**

Absolventi získavajú titul bakalár (Bc.) a môžu pokračovať v inžinierskom štúdiu priamo na fakulte.

INŽINIERSKÝ ŠTUDIJNÝ PROGRAM

MATERIÁLOVÉ INŽINIERSTVO, so špecializáciou na oblasti:

- **Fyzikálne inžinierstvo materiálov;**
- **Anorganické materiály;**
- **Polymérne materiály;**
- **Kovové materiály;**
- **Textilné materiály**
- **Environmentálne inžinierstvo**

Absolventi získavajú titul inžinier (Ing.).

DOKTORANDSKÝ ŠTUDIJNÝ PROGRAM

MATERIÁLY

Absolventi získavajú titul filozofie doktor (PhD.).

KONTAKTY:

Fakulta priemyselných technológií v Púchove,
Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne,
I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov
Tel.: 042/2851 814, 032/7400 814, 042/2851 811, 032/7400 811
Web: <http://www.fpt.tnuni.sk>