

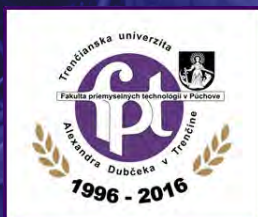
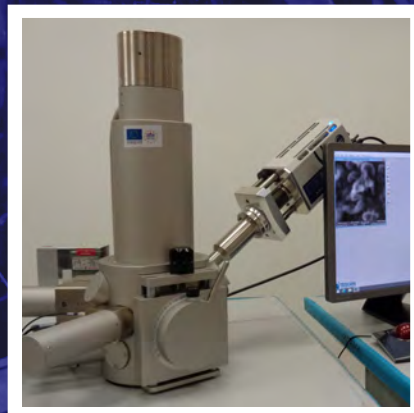


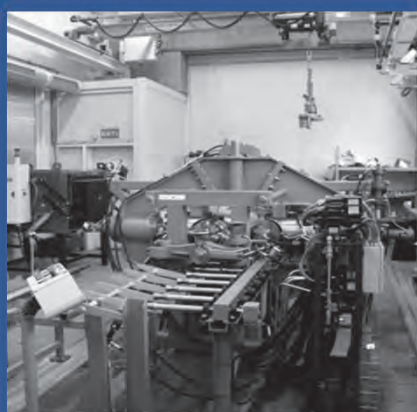
Hutnické listy

**METALLURGICAL
JOURNAL**

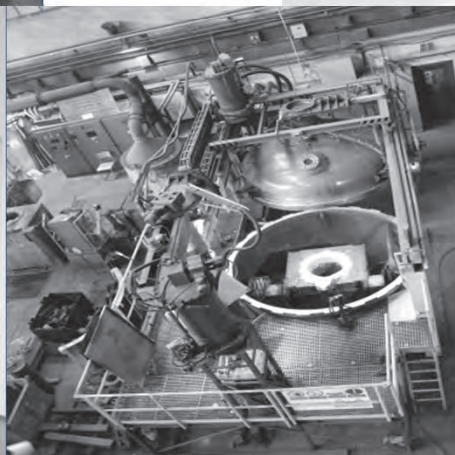
ODBORNÝ ČASOPIS PRO METALURGII A MATERIÁLOVÉ INŽENÝRSTVÍ
PROFESSIONAL PERIODICAL FOR METALLURGY AND MATERIAL ENGINEERING

WWW.HUTNICKELISTY.CZ
ISSN 0018-8069





MMV



Kontakt: MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o.
Pohraniční 693/31, Vítkovice, 703 00 Ostrava, CZ

tel.: +420 59 595 6029, +420 59 595 7189, +420 59 595 4366,
fax: +420 59 595 3727, +420 59 595 6168

www.mmvyzkum.cz
www.mmresearch.eu

MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o.

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
Pohraniční 693/31, 706 02 Ostrava-Vítkovice
Česká republika**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.pocata@seznam.cz**Grafický redaktor / Graphic Editor**Ing. Dana Horáková
tel.: +420 777 047 666
e-mail: hutnicke.listy@seznam.cz**Tisk / Printing**Printo, spol. s r.o.
Gen. Sochora 1379
708 00 Ostrava-Poruba**Grafika titulní strany / Graphic design of the title page**

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

Podkladová fotografie / Underlying photograph

Mgr. Viktor Mácha, e-mail: viktor.macha@centrum.cz

Redakční rada – Předseda / Editorial Board – Chairman

prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.

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.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
TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a.s., Třinec, Česká republika
Vysoké učení technické v Brně, Brno, Česká republika
ŽŽAS, 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

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 1 190 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 (+420 225 985 225, 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., 2016

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 (+420 225 985 225, 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., 2016

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
Príhovor dekana Fakulty priemyselných technológií v Púchove
Trenčianskej univerzity Alexandra Dubčeka v Trenčíne

Recenzované výskumné články / Peer-reviewed Research Papers

- Ing. Andrej Dubec, PhD.; Ing. Mariana Janeková; Ing. Daniela Košťaliková* 6
Vplyv vodíkového prostredia na mechanické vlastnosti vysokopevných poistných krúžkov
The Influence of the Hydrogen Medium on Mechanical Properties of High Strength Circlips
- Ing. Marcel Kohutiar; Ing. Jan Holec; Ing. Mariana Janeková; prof. Ing. Františka Pešlová, PhD.* 10
Mikroskopické hodnotenie podpovrchových zmien vybraných materiálov po opotrebení
Microscopic Evaluation of Subsurface Changes of Selected Material after Wear
- Ing. Mariana Janeková; Ing. Daniela Košťaliková; Ing. Andrej Dubec, PhD.* 14
prof. Ing. Františka Pešlová, PhD.; Ing. Matej Burget
Vplyv teplotného zaťaženia na konštrukčný prvok v sklárskom priemysle
Influence of the Thermal Loading on Structural Member in the Glass Industry
- Ing. Daniela Košťaliková; Ing. Mariana Janeková; Ing. Andrej Dubec, PhD.* 18
prof. Ing. Františka Pešlová, PhD.; Ing. Michaela Ďurovcová
Mikroskopické zhodnotenie kvality dentálneho implantátu
Microscopic Evaluation of Quality of Dental Replacement
- Ing. Radka Bezdedová, PhD.; Ing. Petra Kováčiková, PhD.; doc. Ing. Ján Vavro, PhD.* 22
prof. Ing. Ján Vavro, PhD.
Numerická analýza napäťovo-deformačných stavov mikroštruktúry pre liatinu s vermikulárnym tvarom grafitu
Numerical Analysis of Stress-strain States of Microstructure in the Cast Iron with Vermicular Shape of Graphite
- doc. Ing. Marta Kianicová, PhD.; Ing. Jakub Híreš; Ing. Mariana Janeková* 25
Kontrola kvality zvarových spojov metódou MAG
Quality Control of Welded Joints by MAG Method
- Ing. Matej Burget; prof. Ing. Františka Pešlová, PhD.; Ing. Daniela Košťaliková; Ing. Mariana Janeková* 31
Simulácia vplyvu agresívneho prostredia na grafitickú liatinu
Simulation of Impact of Aggressive Environments on Graphite Cast Iron
- Ing. Dana Bakošová, PhD.* 35
Štúdium distribúcie sadzových plnív v gumárenských zmesiach pomocou meraní elektrickej vodivosti
Study of the Distribution of Carbon Black Filler in Rubber Compounds by Measuring the Electrical Conductivity
- Ing. Andrea Feriancová, PhD.; prof. RNDr. Mariana Pajtašová, PhD.; Ing. Andrej Dubec, PhD.* 40
Ing. Beáta Pecušová
Možnosti spracovávania odrezkov z korkovo-gumovej zmesi
Possibilities of Processing of Cuttings from Cork - Rubber Mixture
- Ing. Beáta Pecušová; prof. RNDr. Mariana Pajtašová, PhD.; Ing. Andrea Feriancová, PhD.* 44
Ing. Darina Ondrušová, PhD.; Ing. Zuzana Mičicová, PhD.
Štúdium vplyvu ílového minerálu vo funkcii plniva na vlastnosti gumárenskej zmesi
Study the Effect of Clay Mineral as Filler on Properties of Rubber Blend

- Ing. Slavomíra Božeková, PhD.; Ing. Zuzana Mičicová, PhD.; prof. Ing. Darina Ondrušová, PhD.* 48
prof. RNDr. Mariana Pajťášová, PhD.
Vplyv modifikovaného alternatívneho plniva silánom Bis[3-(triethoxysilyl)-tetrasulfid] na vlastnosti gumárenských zmesí
The Effect of the Alternative Filler Modified by Bis[3-(triethoxysilyl)-tetrasulphide] silane on the Rubber Compounds Properties
- prof. Ing. Darina Ondrušová, PhD.; Ing. Slavomíra Božeková, PhD.; prof. RNDr. Mariana Pajťášová, PhD.* 53
Ing. Zuzana Mičicová, PhD.; Ing. Ivan Labaj
Modifikácia klinoptilolitu, jeho aplikácia do gumárenských zmesí a štúdium priebehu silanizačnej reakcie
Modification of Clinoptilolite and its Application in the Rubber Compounds and Study of the evolution of the Silanization Reaction
- Ing. Ivan Labaj; doc. Ing. Petra Skalková, PhD.; Ing. Andrej Dubec, PhD.* 58
Ing. Jana Pagáčová, PhD.; Ing. Katarína Moricová, PhD.; prof. Ing. Darina Ondrušová, PhD.
Vplyv množstva sójového proteínu na vlastnosti elastomérnych zmesí
Effect of Amount of Soy Protein on Properties of Elastomeric Blends
- prof. Ing. Ján Vavro, PhD.; doc. Ing. Ján Vavro, PhD.; Ing. Helena Hajská, PhD.* 63
Ing. Petra Kováčiková, PhD.; Ing. Radka Bezdedová, PhD.; Ing. Jakub Híreš
Optimalizácia materiálových vlastností autoplášťov osobných automobilov v závislosti od šírenia vady
Optimisation of the Material Properties for the Passenger Cars in Dependence on Defect Propagation
- Ing. Ivan Labaj; doc. Ing. Petra Skalková, PhD.; prof. Ing. Mariana Pajťášová, PhD.* 67
Ing. Slavomíra Božeková, PhD.
Vulkanizačné charakteristiky zmesí prírodného kaučuku so sójovým proteínom
Vulcanization Characteristics of Blends of Natural Rubber with Soy Protein
- doc. Ing. Ján Vavro, PhD.; prof. Ing. Ján Vavro, PhD.; Ing. Dana Suchá, PhD.* 71
Ing. Petra Kováčiková, PhD.; Ing. Radka Bezdedová, PhD.; Ing. Jakub Híreš
Experimentálna modálna analýza dosky z keramického materiálu
Experimental Modal Analysis of the Plate from Ceramic Material
- doc. Ing. Jan Krmela, Ph.D.; Bc. Matej Pajťáš* 75
Aplikácie 3D tlačiarne German RepRap X400 v praxi a pre výučbový proces
Applications of 3D Printer German RepRap X400 in practice and for teaching process
- Ing. Katarína Moricová, PhD.; prof. Ing. Eugen Jóna; DrSc., Ing. Jozef Kraxner, PhD.* 79
Ing. Jana Pagáčová, PhD.
Termická stabilita lítнокremičitých skiel s prídavkom oxidu vanadičného
Thermal Stability of Lithiumsilicate Glasses with Addition of Vanadium Oxide
- Ing. Iveta Papučová, PhD.; Mgr. Jana Šulcová, PhD.; doc. Ing. Alfonz Plško, CSc.* 82
Ing. Jana Pagáčová, PhD.; Ing. Petra Balážová; Ing. Marianna Čierniková
Vlastnosti povrchu korodovaných SiO₂ vrstiev
Surface Properties of Corroded SiO₂ Films
- Ing. Petra Balážová; Ing. Iveta Papučová, PhD.; doc. Ing. Alfonz Plško, CSc.* 86
Ing. Jana Pagáčová, PhD.; Ing. Mariana Čierniková; doc. Ing. Petr Exnar, CSc.
Vplyv stabilizácie na distribúciu veľkosti častíc xerogélov zo stabilizovaného sólu SiO₂
Effect of Stabilization on the Particle Size Distribution of Xerogels from the Stabilized SiO₂ Sol
- Ing. Marianna Čierniková; Ing. Jana Pagáčová, PhD.; doc. Ing. Alfonz Plško, CSc.* 90
Ing. Jana Müllerová, Ph.D.; doc. Ing. Petr Exnar, CSc.; Ing. Iveta Papučová, PhD.
Štruktúra anorganicko-organických xerogélov sledovaná infračervenou spektroskopiou
Structure of Inorganic-organic Xerogels Studied by Infrared Spectroscopy

<i>Ing. Zuzana Mičicová, PhD.; Ing. Slavomíra Božeková, PhD.; prof. RNDr. Mariana Pajtášová, PhD.</i> <i>prof. Ing. Darina Ondrušová, PhD.</i> Povrchová modifikácia bentonitu (3-aminopropyl)triethoxysilánom a jeho vplyv na reologické vlastnosti v polymérnej matici Surface Modification of Bentonite using (3-aminopropyl) triethoxysilane and its Influence on the Rheological Properties in the Polymer Matrix	95
<i>prof. RNDr. Mariana Pajtášová, PhD.; Ing. Zuzana Mičicová, PhD.; prof. Ing. Darina Ondrušová, PhD.</i> <i>Ing. Slavomíra Božeková, PhD.; Ing. Beáta Pecušová; Ing. Andrea Feriancová; PhD.; Ing. Lukáš Raník</i> Príprava a charakterizácia organoólov na báze tiazolov Preparation and Characterization of Organoclays Based on Thiazole	100
<i>RNDr. Jana Júdová, PhD., prof. RNDr. Mariana Pajtášová, PhD., Bc. Marika Činčurová</i> Zachovanie kvality vody modelového chladiaceho systému Maintenance of Water Quality in the Model Cooling System	104
<i>prof. Ing. Pavol Lizák, PhD.</i> Analýza tepelnoizolačných vlastností autopoťahov Analysis of Thermal Insulation Properties of Car Seat Covers	108

Informační články / Informative Articles

Zprávy z HŽ, a.s. / Information of HŽ, a.s.

<i>Ing. Ludvík Vala</i> Hutní výroba v ČR a SR. Meziroční porovnání měsíčních a postupných hutních výrob roku 2016 a 2015	113
--	-----

Společenská kronika / Social Chronicle

Odišiel prof. Ing. Miroslav Štofko, CSc.	115
Prof. Ing. Emilie Krausová, CSc. oslavila své životní jubileum	116

Ze spolkového života a odborných akcí / Information on Associations and Professional Events

Unikátní pokusné štolý ve Štramberku	117
Podpora začínajících podnikatelů, získávání zahraničních zkušeností či vzdělávání – to vše a mnoho dalšího nabízí krajská inovační strategie a projekt Smart Akcelérátor	117

Redakční článek / Editorial Article

119

Historický seriál / Historical Serial

<i>Ing. Ladislav Jílek, CSc.</i> Historie výroby kovů a její obraz v bibli. 1: část: Počátky výroby kovů	120
---	-----

Dodavatelé příspěvků ve všeobecné části

- Hutnictví železa, a.s. • dopisovatelé • redakce

Inzerce

- Agentura pro regionální rozvoj MSK • Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta
priemyselných technológií v Púchove,

Příhovor dekana Fakulty priemyselných technológií v Púchove

Trenčianskej univerzity Alexandra Dubčeka v Trenčíne



Vážení a milí priatelia,
vážené kolegyne, kolegovia,
milé študentky, milí študenti,
vážení priaznivci Fakulty priemyselných technológií,

akademický rok 2016 je pre Fakultu priemyselných technológií v Púchove (FPT) 20. jubilejný rok jej existencie. Takéto okrúhle výročie nás podnietilo obzrieť sa, čo sa nám ako fakulte za toto obdobie podarilo dosiahnuť a vytýčiť si ciele do ďalšieho obdobia.

Fakulta priemyselných technológií v Púchove vznikla v roku 1996 pod Žilinskou univerzitou v Žiline a v roku 1997, keď vznikla Trenčianska univerzita, bola fakulta pričlenená ako jedna z fakúlt k tejto novej univerzite.

Fakulta za 20 rokov existencie vychovala 1 848 absolventov, z toho 671 bakalárov, 1 083 absolventov inžinierskeho štúdia a 94 absolventov doktorandského štúdia. Na FPT sa habilitovalo 18 docentov a inaugurovalo 8 profesorov vo vednom odbore 5.2.26 materiály a titul Dr .h. c. navrhla fakulta štyrom významným odborníkom z praxe a školstva, ktorí sa mimoriadne zaslúžili o rozvoj FPT.

FPT v rámci Slovenskej republiky je zameraná na výchovu odborníkov v oblasti kovových, ale aj nekovových materiálov, gumy, silikátových materiálov a textilu. 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.

V súčasnosti má fakulta vybudovanú kvalitnú vedecko-výskumnú základňu v experimentálnej diagnostike materiálov. Neodmysliteľnou súčasťou výskumu bolo vybudovanie laboratórií pre numerickú analýzu a simuláciu technologických procesov. Prioritou FPT od jej založenia je úzka spolupráca s priemyselnou praxou, ktorú fakulta neustále rozvíja.

Kvalitu Fakulty priemyselných technológií v Púchove potvrdzuje aj hodnotenie nezávislej agentúry ARRA, v ktorom sa FPT každoročne umiestňuje v rade 24 hodnotených technických fakúlt Slovenskej republiky v prvej desiatke.

Pri tejto príležitosti by som chcel poďakovať všetkým tým, ktorí fakultu podporovali a podieľali sa na jej rozvoji. Po dvadsiatich rokoch môžem povedať, že v Púchove sa vybuďovala inštitúcia, ktorá umožňuje duchovný rast mesta i regionálneho priemyslu, a ktorá ich pozitívne zviditeľňuje nielen v rámci Slovenska, ale i v zahraničí.

Prajem fakulte veľa úspechov aj v ďalšom období, aby vychovala veľa úspešných absolventov, ktorí sa bez ťažkosti uplatnia v praxi.

prof. Ing. Ján Vavro, PhD.

dekan Fakulty priemyselných technológií v Púchove
Trenčianskej univerzity Alexandra Dubčeka v Trenčíne

Recenzované výzkumné články

Vplyv vodíkového prostredia na mechanické vlastnosti vysokopevných poistných krúžkov

The Influence of the Hydrogen Medium on Mechanical Properties of High Strength Circlips

Ing. Andrej Dubec, PhD.; Ing. Mariana Janeková; Ing. Daniela Košťaliková

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

Tento príspevok sa zaoberá vplyvom vodíkového prostredia na zmenu mechanických vlastností vysokopevných poistných krúžkov. Ako experimentálny materiál boli zvolené poistné Seegerove krúžky DIN 471 používané pre montáž na hriadeľ kvôli zamedzeniu nežiaduceho pohybu rôznych komponentov zariadení. Predmetné poistné krúžky boli vystavené vodíkovému prostrediu 10% H_2SO_4 v procesoch morenia a elektrolytického vodíkovania. Proces vodíkovania bol realizovaný pri dvoch teplotách, konkrétne pri laboratórnej teplote 20 °C a pri zvýšenej teplote 35 °C. Po vodíkovani boli poistné krúžky vystavené ťahovému zaťaženiu v trhacom stroji pri malej rýchlosti posuvu priečnika (SSRT test). Hlavným kritériom pre hodnotenie poistných krúžkov boli zmeny pevnosti v ťahu a rozovretia krúžkov pri porušení po ich vystavení vodíkovému prostrediu.

Kľúčové slová: poistný krúžok; vodíkové prostredie; medza pevnosti v ťahu; predĺženie

The main subject of paper is closely connected with the influence of hydrogen medium on mechanical properties of high strength circlips. Based on DIN 471, the circlips, which are also called as Seeger rings, were selected as experimental material. The mentioned circlips are commonly used in the form of axially fitting for shafts in order to avoid undesired movement of various parts in relation to the devices. This type of circlips is most often made of carbon spring steel (C 75 S, C 58 D, C 58 D2), or they can be produced from special materials (Cu Sn 8, Cu Be 2) and anti-corrosion steels (X 39 Cr MO 17 1 X 10 Cr Ni 18 8). Mentioned circlips are suitable for applications in the engineering industry, automotive industry, precision mechanics and electrical engineering as well as in industrial constructions and gear systems. The given circlips were exposed to the 10% H_2SO_4 hydrogen medium during such processes as the pickling and electrolytic hydrogenation. Sulphuric acid with mentioned concentration was chosen because it is used as a pickling bath. For comparison of the results, the hydrogen medium was chosen for both processes hydrogenation. In the case of the hydrogenation process, two specified temperatures were used. The first one temperature was room or ambient temperature (20 °C) and the second one temperature was higher than the room or ambient temperature (35 °C). The testing process also included the exposure of circlips to tensile loading using the tearing machine while the loading speed was low (SSRT test). From the aspect of the basic criteria for evaluation, the attention was paid to the change of tensile strength and elongation of circlips after hydrogenation process. Elongation of the circlip is, due to the component construction, understood as the distance between the circlip areas which are determined for its opening. This mechanical property of the circlip is characterized by opening of safety component under loading.

Key words: circlip; hydrogen medium; tensile strength; elongation

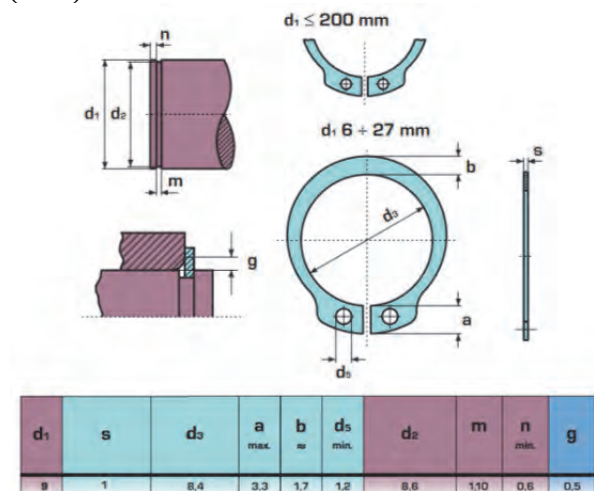
V súčasnej dobe je čoraz väčší dôraz kladený na využívanie súčastí zariadení, ktoré sú vystavené extrémnym podmienkam či už sa jedná o ich abrazívne opotrebenie, rázové zaťaženie, alebo zvýšené mechanické vlastnosti apod. [1]. Zvyšujúce sa nároky na pevnostné vlastnosti materiálov si vyžadujú v nemalej miere aplikáciu vysokopevných ocelí. Častokrát sú komponenty vyrobené z týchto materiálov exponované počas ich výroby v rôznych prostrediach. Ak sa súčiastka z vysokopevnej ocele dostane do prostredia, ktoré pôsobí ako zdroj

vodíka, môže dôjsť k jej navodíkovaniu a neskôr k jej následnému porušeniu počas exploatácie. K tomuto porušeniu dochádza už pri nízkych hodnotách zaťaženia, často pod medzou sklzu. Najčastejšie sa dostáva vodík do vysokopevných ocelí pri procesoch galvanického pokovovania a morenia. Lomová plocha takto porušenej súčiastky vykazuje znaky krehkého lomu bez výraznej kontrakcie a predĺženia v mieste lomu. Takýto jav sa nazýva vodíková krehkosť. Vodíková krehkosť sa prakticky nedá určiť pred prevádzkou súčiastky,

čo znemožňuje preventívne vyradenie takýchto súčiastok pred ich expedíciou, resp. montážou. Pre zistenie náchylnosti kovu k vodíkovému skrehnutiu sa používa niekoľko testovacích metód, ktoré presne simulujú prevádzkové podmienky a majú jasne definované premenné veličiny. Takouto metódou je aj ťahová skúška SSRT test (slow strain rate tensile test). Takýto typ zaťaženia bol zaradený do experimentálnej časti z dôvodu využívania v praxi pri preukazovaní zabrzdených vodíkových lomov porovnaním s prevádzkovými lomami. Pri pomalom pohybe priechnika trhacieho stroja by sa mohol prejaviť vplyv vodíka zmenou mechanických vlastností materiálu [2].

Experimentálny materiál

Ako experimentálny materiál boli zvolené vysokopevné poistné Seegerove krúžky DIN 471. Poistné krúžky tohto typu sú najčastejšie vyrábané z uhlíkových pružinových ocelí (C75S, C58D, C58D2), prípadne môžu byť na ich výrobu použité špeciálne materiály (CuSn8, CuBe2) a antikoročné ocele (X39CrMo171, X10Cr18Ni8) [3]. Tieto súčiastky sú vhodné pre aplikácie v strojárskom priemysle, automobilovom priemysle, využívajú sa v oblasti jemnej mechaniky, elektrotechnickom priemysle, v konštrukciách priemyselných zariadení a v prevodových systémoch. Predmetné poistné krúžky boli povrchovo upravené fosfátovaním a sú určené pre montáž na hriadeľ s priemerom 9 mm. Ich geometrické parametre sú uvedené na obr. 1. Za účelom bližšej špecifikácie analyzovaných poistných krúžkov bola uskutočnená analýza ich chemického zloženia (EDX) a meranie tvrdosti.



Obr. 1 Geometrické rozmery poistného krúžku [4]

Fig. 1 The geometrical dimensions of the circlip [4]

EDX analýza

Po odstránení fosfátovej vrstvy a očistení povrchu poistného krúžku bolo určené chemické zloženie v piatich miestach na povrchu. Analýza preukázala hlavne prítomnosť prvkov Si, Cr, Mn a V. Z nameraných hodnôt

boli vypočítané priemerné hodnoty pre jednotlivé prvky (tab. 1). Metóda EDX analýzy bola zvolená z dôvodu malých rozmerov súčiastky. Podľa chemického zloženia materiálu boli poistné krúžky vyrobené z materiálu C75S, ktorého predpísané chemické zloženie je uvedené v tab. 2. Základné materiálové charakteristiky tohto materiálu sú uvedené v tab. 3. EDX analýza potvrdzuje prítomnosť chrómu ktorý má schopnosť vytvárať v štruktúre kovu tzv. prospešné pasce, a tým znižuje nebezpečenstvo vzniku vodíkovej krehkosti súčiastok. Ďalším takýmto prvkom, ktorý môže vytvárať v oceľiach prospešné pasce pre vodík, je vanád [5 – 7].

Tab. 1 Priemerné hodnoty vybraných prvkov z EDX analýzy

Tab. 1 Average values of selected elements from EDX analysis

Prvok	Priemerná hodnota získaná z piatich analýz (hm. %)
Si	0,26
V	0,05
Cr	0,2
Mn	0,65

Tab. 2 Chemické zloženie materiálu C75S v hm. % [8]

Tab. 2 The chemical composition of the C75S material in wt. % [8]

C	Si	Mn	Ni
0,7 – 0,8	0,15 – 0,35	0,6 – 0,9	max. 0,4
P	S	Cr	Mo
max. 0,025	max. 0,025	max. 0,4	max. 0,1

Tab. 3 Materiálové vlastnosti ocele C 75 S [8]

Tab. 3 Material properties of C 75 S steel [8]

Materiálové vlastnosti pre oceľ C 75 S (hrúbka 0,3 – 3 mm)	
Medza pevnosti R_m v stave žíhanom na mätko (MPa)	640
Medza pevnosti R_m v stave valcovanom za studena (MPa)	1170
Medza pevnosti R_m v stave zušľachtenom (MPa)	1 200 – 1 900
Zmluvná medza sklu $R_{p0,2}$ (MPa) v stave žíhanom na mätko	510
Medza sklu R_e v stave zušľachtenom (MPa)	1 500
Tvrdosť v stave žíhanom na mätko (HV)	200
Tvrdosť v stave valcovanom za studena (HV)	320
Tvrdosť v stave zušľachtenom (HV)	370 – 580

Meranie tvrdosti

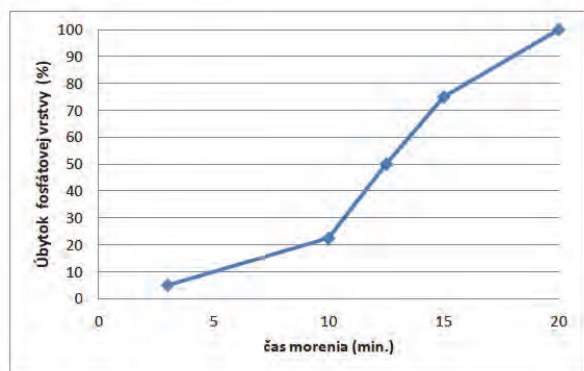
Meranie tvrdosti bolo realizované na troch vzorkách poistných krúžkov. Na každom poistnom krúžku bola zmeraná tvrdosť HV1 pri zaťažení 9,81 N v piatich miestach (tab. 4). Z jednotlivých meraní bola určená priemerná hodnota tvrdosti HV1, ktorá bola následne prepočítaná podľa prevodových tabuliek na pevnosť v ťahu. Predmetné poistné krúžky dosahovali pevnosť v ťahu 1 665 MPa.

Tab. 4 Hodnoty tvrdosti HV1 poistných krúžkov
Tab. 4 The HV1 hardness values of circlips

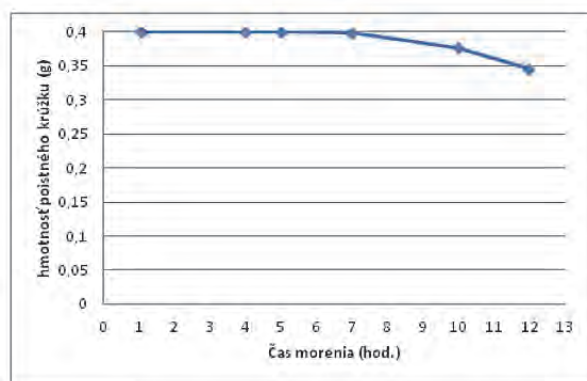
Označenie poistných krúžkov	Hodnoty tvrdosti HV1	Priemerná hodnota HV1
I	511, 516, 513, 508, 510	511,6
II	501, 516, 512, 514, 517	512
III	498, 510, 503, 509, 499	503,8
Celková priemerná hodnota		509,13

Navodíkovanie poistných krúžkov

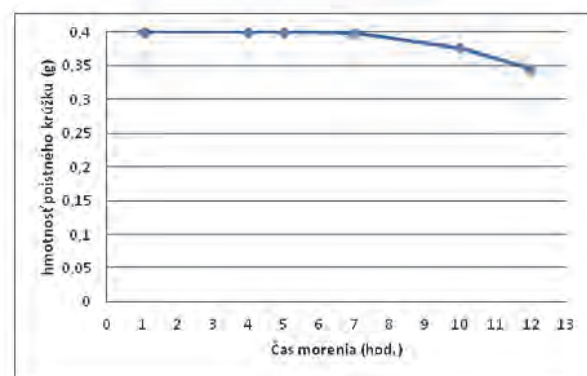
Poistné krúžky boli vodíkováné v procese morenia a elektrolyticky, a to pri teplotách 20 a 35 °C. Ako moriaci kúpeľ bola zvolená 10% kyselina sírová (H_2SO_4), ktorá sa v praxi používa ako účinné moridlo. Pre porovnanie výsledkov bolo to isté vodíkové médium použité aj ako elektrolyt pri elektrolytickom vodíkovaní poistných krúžkov za nízkej prúdovej hustoty ($10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). Experimentálnym spôsobom a makroskopickým hodnotením sa podarilo zistiť degradačný účinok na povrchovú fosfátovú vrstvu poistných krúžkov pri morení a teplote 20 °C v časovej závislosti (obr. 2). Fosfátová vrstva začala degradovať po 3 minútach morenia a úplne sa odstránila po 20 minútach. Na základe tejto informácie boli stanovené časy vodíkovania tak, aby fosfátová vrstva neovplyvňovala absorpciu vodíka do matrice kovu. Následne bol meraním hmotnosti, v závislosti od času morenia (obr. 3) a elektrolytického vodíkovania (obr. 4), stanovený čas, kedy ešte nedochádza k výrazným hmotnostným úbytkom materiálu. Táto časť experimentu bola realizovaná pri teplote 35 °C a čase 1 – 12 hodín, nakoľko pri zvýšenej teplote je predpoklad výraznejších hmotnostných úbytkov ako pri izbovej teplote. Z výsledkov experimentu vyplýva, že výraznejšie hmotnostné úbytky boli zaznamenané až po 5 h výdrže poistných krúžkov v prostredí 10% H_2SO_4 . Následne bol pre ďalší priebeh experimentov určený maximálny čas výdrže vo vodíkovom prostredí na 4 h.



Obr. 2 Úbytok fosfátovej vrstvy v závislosti od času morenia
Fig. 2 The loss of the phosphate layer in dependence on the pickling time



Obr. 3 Hmotnostný úbytok poistného krúžku v závislosti od času morenia
Fig. 3 The weight loss of the circlip in dependence on pickling time

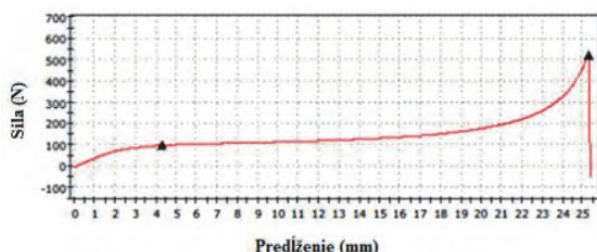


Obr. 4 Hmotnostný úbytok poistného krúžku v závislosti od času elektrolytického vodíkovania
Fig. 4 The weight loss of the circlip in dependence on electrolytic hydrogenation time

SSRT test

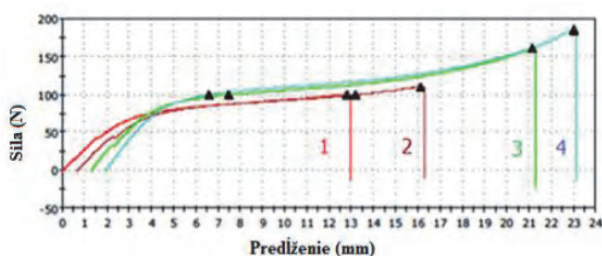
Táto experimentálna skúška bola vykonaná za účelom zistenia zmeny medze pevnosti vplyvom vystavenia poistných krúžkov vodíkovému prostrediu. Pre ťahovú skúšku bola zvolená rýchlosť posuvu priečnika trhačieho stroja $0,1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ [9 – 13]. Na základe výsledkov z predošlých experimentov bola určená výdrž vo vodíkovom prostredí (10% H_2SO_4) po dobu 4 h. V prvom kroku bolo potrebné určiť pevnosť poistného krúžku. Pre tento účel bol v trhačom stroji roztrhnutý poistný krúžok bez vystavenia vodíkovému prostrediu, ktorý predstavoval referenčnú vzorku. Sila na medzi pevnosti referenčného poistného krúžku dosahovala hodnotu 521 N (obr. 5). Poistný krúžok vykazoval pomerne veľkú plasticitu, ktorú prezentuje rozovretie takmer po priamke a až potom nasledovalo porušenie. Poistné krúžky boli počas testu namáhané kombinovaným ohybovým a ťahovým zaťažením. Pre ťahovú skúšku s malou rýchlosťou posuvu priečnika (SSRT) boli následne vybrané poistné krúžky, ktoré boli vodíkováné elektrolyticky pri malej prúdovej hustote ($10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) a morením v kyseline. V oboch prípadoch vodíkovania bola opäť ako vodíkové prostredie použitá 10% H_2SO_4 . Vodíkovanie sa uskutočnilo pri dvoch

teplotách, konkrétne pri izbovej teplote 20 °C a pri zvýšenej teplote 35 °C. Vybrané porovnanie zmeny sily na medzi pevnosti F_{Rm} poistných krúžkov pre jednotlivé spôsoby vodíkovania a použité teploty média sú dokumentované na obr. 6 a jednotlivé spôsoby vodíkovania sú vyznačené v tomto obrázku nasledovne: elektrolyticky vodíkovanie, 35 °C (krivka 1), elektrolyticky vodíkovanie, 20 °C (krivka 2), morené, 35 °C (krivka 3), morené, 20 °C (krivka 4). Priemerné hodnoty $F_{Rm/S}$ pre dané podmienky vodíkovania sú dokumentované na obr. 7.



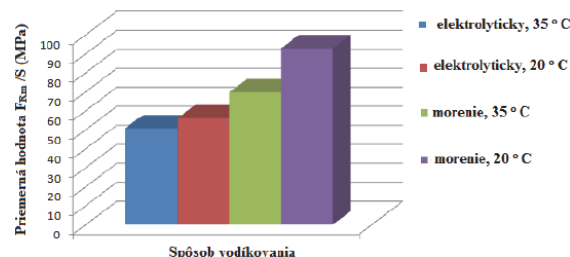
Obr. 5 Ťahový diagram referenčného poistného krúžku

Fig. 5 The tensile diagram of reference circlip



Obr. 6 Priebeh ťahovej skúšky vodíkových poistných krúžkov

Fig. 6 Tensile diagram of circlips hydrogenation



Obr. 7 Porovnanie priemerných hodnôt $F_{Rm/S}$ v závislosti od spôsobu vodíkovania

Fig. 7 Comparison of average values of the $F_{Rm/S}$ in dependence on hydrogenation method

Záver

V tejto časti experimentu bolo v trhácom stroji roztrhnutých celkom 12 poistných krúžkov malou rýchlosťou deformácie, z toho pre jednotlivé podmienky experimentu po 3 kusoch. Priebeh roztrávania poistného krúžku by mohol byť popísaný tromi štádiami. V prvom štádiu dochádza k elastickej deformácii. Toto štádium je ukončené dosiahnutím medze sklzu, ktorá predstavuje hranicu medzi elasticou a plastickou deformáciou. V druhom štádiu dochádza k nevratnej deformácii počas roztrávania poistného krúžku pri malej pôsobiacej sile

a relatívne veľkom predĺžení. Toto štádium je ukončené v bode, od ktorého už nedochádza k veľkému predĺženiu a zároveň vzrastá pôsobiaca sila. V treťom štádiu je už predĺženie poistného krúžku malé a možno pozorovať výrazný nárast pôsobiacej sily. Všetky poistné krúžky sa porušili pri podstatne nižších hodnotách pôsobiacej sily F_{Rm} ako referenčný poistný krúžok. Najnižšie hodnoty pevnosti zaznamenali poistné krúžky elektrolyticky vodíkovanie pri 35 °C. Z hľadiska pevnostných vlastností pre tento typ súčiastky sa elektrolytické vodíkovanie pri zvýšenej teplote (35 °C) a nízkej prúdovej hustote ($10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) javí ako proces, pri ktorom dochádza k markantnému poklesu medze pevnosti. Hodnota medze pevnosti sa blíži medzi sklzu (sila na medzi sklzu $F_{Re} = 100 \text{ N}$) nevodíkových poistných krúžkov.

Literatúra

- [1] RADEK, N., BRONČEK, J., FABIAN, P., PIETRASZEK, J., ANTOSZEWSKI, K. Properties of the electro-spark deposited coatings - technology and applications. *Materials Science Forum*, 828, (2015), 61–64.
- [2] JONG-OH, H. et al. Evaluation method of sensitivity of hydrogen embrittlement for high strength bolts. *Materials Science and Engineering*, 581 (2013) 10, 83–89.
- [3] AN ASSOCIATED SPRING COMPANY: Seeger catalogue, in: Seeger-Orbis. [online]. 2015, Last revision 6. 4. 2015. [cit. 2016-10-09]. Dostupné na: <www.seeger-orbis.de>.
- [4] BENERI: Retaining rings for shafts type A, DIN 471. [online]. Last revision 6. 4. 2015. [cit. 2016-09-09]. Dostupné na: <http://www.tehimex.si/pdf/katalog_segerjevih_obrokov_din_471_472.pdf>.
- [5] SOJKA, J. *Odolnost ocelí vůči vodíkové křehkosti*. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2007. ISBN 978-80-248-1648-7.
- [6] ZHANG, CH. et al. Effects of Niobium and Vanadium on Hydrogen-Induced Delayed Fracture in High Strength Spring Steel. *Journal of Iron and Steel Research*, 18 (2011) 6, 49–53.
- [7] OMURA, T. Hydrogen Entry and its Effect on Delayed Fracture Susceptibility of High Strength Steel Bolts under Atmospheric Corrosion. *The Iron and steel institute of Japan International*, 52 (2012) 2, 267–273.
- [8] European steel and alloy grades/numbers. [online]. Last revision 6.4. 2015. [cit. 2016-08-09]. Dostupné na: <http://www.steelnumber.com/en/steel_composition_eu.php?name_id=355#1>
- [9] SOJKA, J. et al. Role of non-metallic inclusion shape in hydrogen embrittlement tested using slow strain rate test. In 12th international scientific conference *Proceedings Achievements in Mechanical and Materials Engineering AMME*, Gliwice - Zakopane, 2003.
- [10] HONG, X. et al. Evaluation of hydrogen embrittlement susceptibility of temper embrittled 2.25Cr–1Mo steel by SSRT method. *Engineering Failure Analysis*, 19 (2012) 1, 43–50.
- [11] BEŤÁKOVÁ, P., SOJKA, J., HYSPECKÁ, L. Kvantitatívni hodnotení vodíkové křehkosti u konstrukčních ocelí. In 11th Conf. on Metallurgy and Materials *METAL 2002*, Hradec nad Moravicí, 2002, p. 55. ISBN 80-85988-73-9.
- [12] HYSPECKÁ, L., SOJKA, J. et al. Netradiční pohledy na vodíkovou křehkost důležitých konstrukčních materiálů. *Hutnické listy*, 54 (1999) 7-8, 90–94.
- [13] HYSPECKÁ, L., MAZANEC, K. *Vodíková křehkost konstrukčních ocelí o vyšších parametrech*. Praha: Academia, 1987.

Mikroskopické hodnotenie podpovrchových zmien vybraných materiálov po opotrebení

Microscopic Evaluation of Subsurface Changes of Selected Material after Wear

Ing. Marcel Kohutiar¹; Ing. Jan Holec²; Ing. Mariana Janeková¹; prof. Ing. Františka Pešlová, PhD.^{1,2}

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

² České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Technická 4, 166 07 Praha 6, Česká republika

Práca sa zaoberá možnou odozvou mikroštruktúry vybraných materiálov po pôsobení kombinovaného opotrebenia (abrazívne, erózičné, kavitačné). Jedná sa o materiály, ktoré sú vytypované pre lopatky vodných turbín ako náhrada za súčasne používané. Materiály boli dlhodobo vystavené kombinovanému zaťaženiu v kvapalnom prostredí simulovanou skúškou opotrebenia. Skúšobné materiály boli následne štruktúrne porovnávané spolu s konkrétnym materiálom odobratým priamo z lopatky vodnej turbíny, ktorá niekoľko rokov pracovala na vodnom toku. V práci boli skúmané dva druhy liatiny a antikoročná oceľ. Pozornosť bola zameraná na hodnotenie a porovnanie povrchovej a podpovrchovej mikroštruktúry materiálov pred a po opotrebení. V závere práce je na základe hmotnostných úbytkov a mikroskopického hodnotenia vybraný a odporúčaný ten materiál, ktorý sa z pohľadu mikroštruktúry ukázal ako najodolnejší voči pôsobeniu kombinovaného opotrebenia. V práci sa vychádzalo z teoretických poznatkov o vplyve deformácie opotrebovania na povrch kovových materiálov po ich zaťažení.

Kľúčové slová: abrázia; erózia; plastická deformácia; opotrebenie; liatina

Along with increasing global energy demands, the renewable energy technologies for primary electrical power production are the subject of increasing attention. Hydropower is supposed to be one of the most environment-friendly energy production technologies. At present, a large number of new facilities are in development or they were recently commissioned. Many existing facilities are undergoing expansion with retrofits of more efficient technologies. However, water turbines are degraded and they lose their effectiveness due to corrosion and erosion (hydro-abrasion, fluid erosion and cavitation). Factors, affecting this degradation, include the type of the hydroelectric power plant, the design of the hydro turbine (Francis, Kaplan or Pelton). Other factors are the specific operating conditions, such as the corrosive potential of the water and the size and amount of the sand, gravel debris or silt in the water. While public utilities are requested to offer higher profitability, the device has to withstand more pressure and water speed and it has to spread into the less accessible and more polluted waterways. These factors increase the effect of wear mechanism acting on the turbine components. This work was based on the theoretical knowledge about the impact of combined wear of metallic material after its surface loading. The given paper deals with the possible microstructure response of given materials after their affection by (erosive, abrasive, cavitation) combined wear. The tested materials are used in the manufacture of water turbines blades replacement of the water turbines blades, which are currently used. The materials were exposed to a long-term combined wear in a liquid medium in order to simulate wear. Material samples, namely stainless steel and two types of cast iron were subsequently structurally compared with the particular material of the water turbine blade, which worked for several years on the waterway. Experimental part makes an evaluation and comparison of the surface and subsurface microstructure of materials before and after the effect of wear. Furthermore, based on percentage weight loss and microscopic evaluation, the most suitable material is selected and recommended on the basis of the least influence by the combined wear from the viewpoint of the microstructure.

Key words: abrasion; erosion; plastic deformation; wear; cast iron

V prevádzkových podmienkach pôsobí na technický objekt celý rad procesov a vplyvov. Výsledkom sú zmeny funkčných plôch strojných súčastí, ktoré neskôr vedú k prvotným príčinám vzniku degradácie [1]. Tento degradačný proces na povrchoch funkčných plôch je v prevažnej miere spôsobený opotrebením. Opotrebenie spôsobuje nie len zmeny vlastností funkčných plôch, ale

aj zníženie životnosti, spoľahlivosti technického objektu a straty energie [2]. Na spomalenie degradačných procesov majú výrazný vplyv náklady spojené s údržbou, inováciami a opravou strojných zariadení. Opotrebeniu je možné pripísať až 80 % porúch strojov a strojných súčastí [3]. Okrem opotrebenia sa vyskytujú aj iné druhy poškodenia. Vo všeobecnosti opotrebenie zhor-

šuje funkciu strojného zariadenia, čo môže viesť až k jeho predčasnému vyradeniu z prevádzky alebo k jeho havárii [4]. Takto spôsobené škody sú príčinou ekonomických strát a sú porovnateľné so škodami vzniknutými následkom korózie. Jednou z požiadaviek modernej techniky je predlžovanie životnosti a zvyšovanie spoľahlivosti používaných materiálov [5]. Uvedené požiadavky sa uplatňujú hlavne pri technických objektoch, ktoré sú vystavené koróznemu, kavitačnému a abrazívnemu opotrebeniu. Väčšinou ide o konštrukčné prvky, pracujúce v kvapalnom médiu. Aj riešená problematika sa zaoberá materiálmi, z ktorých sa vyrábajú lopatky vodných turbín, ktoré sú vystavené kombinovaniu opotrebeniu. Výrobca navrhuje lacnejší materiál – grafitickú liatinu za súčasne používanú oceľ COR 13-4 (EN – antikorózna oceľ 1.4313). Pre voľbu zmeny materiálu boli výrobcom žiadané abrazívne skúšky.

Popis experimentu

V experimente simulujúcom kombinované opotrebenie boli skúmané materiály, ktoré sa v súčasnosti využívajú k výrobe lopatiek Kaplanovej turbíny. Boli to plechy z antikorózneho ocele COR 13-4 (EN – antikorózna oceľ 1.4313) o hrúbke 10 mm, ktoré by mali byť nahradené grafitickou liatinou. Skúmané materiály by mali špecifickým spôsobom vylepšiť už používané materiály pre výrobu lopatiek vodných turbín. Boli skúmané: liatina s guľôčkovým grafitom (tvárna liatina), v tepelne spracovanom stave – liatina ADI (odliate na Žilinskej univerzite v Žiline (ŽU)) a liatina s lupienkovým grafitom (sivá liatina) odobraná priamo z odliatej lopatky vodnej turbíny.

Skúška abrazívneho opotrebenia

Skúška abrazívneho opotrebenia bola uskutočnená na zariadení simulujúcom kombinované opotrebenie, ku ktorému dochádza u lopatiek vodných turbín (obr. 1).

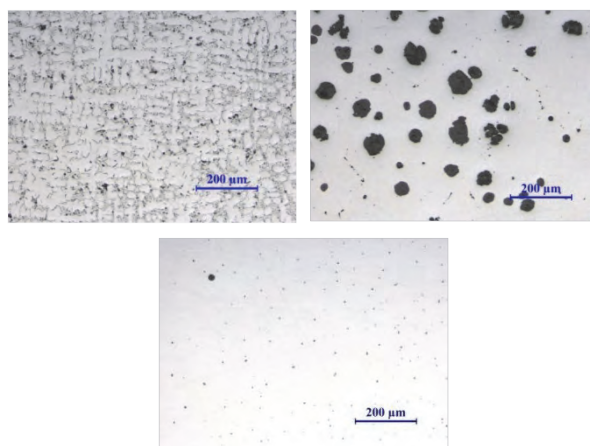


Obr. 1 Zariadenie simulujúce opotrebenie [11]
Fig. 1 Wear testing device [11]

Z jednotlivých materiálov boli vyrezané vzorky v tvare doštičiek s rozmermi (50 × 30 × 3) mm, ktoré boli pomocou upínacích prípravkov upevnené na otáčajúcich sa úchytoch rotora. Poloha upnutia vzoriek, čiže uhol natočenia voči vodorovnej ose na rotujúcom bubne skúšobného stroja bol vždy rovnaký. Otáčky bubna sa behom testovania udržiavali na hodnote cca 850 min⁻¹. Abrazívne médium tvorila suspenzia vody a kremičitého piesku o frakcii približne 1,5 mm. Všetky vzorky boli vystavené abrazívnemu pôsobeniu vo vode po dobu 15 hodín, pričom povrchová zmena štruktúry v dôsledku opotrebenia jednotlivých vzoriek bola priebežne sledovaná pomocou stereomikroskopu NIKON SZM 1500.

Mikroskopické hodnotenie

Pri hodnotení liatin a ocele je potrebné vychádzať z čistoty mikroštruktúry, kedy sa kladie dôraz na identifikovanie nežiaducich fáz, ktoré znehodnocujú materiály a môžu byť iniciátormi ďalšieho poškodenia. Z toho dôvodu bola venovaná pozornosť východiskovému materiálu ako z pohľadu jeho mikročistoty, tak aj z pohľadu morfológie a rozloženia grafitu. Toto hodnotenie sa vzťahovalo hlavne na oblasti medzi povrchovou a podpovrchovou vrstvou skúmaného materiálu. Príklad hodnoteného materiálu (liatiny s lupienkovým grafitom, grafitickej liatiny a antikorózneho ocele) pri 200násobnom zväčšení uvádza obr. 2.



Obr. 2 Mikroštruktúra liatiny s lupienkovým a s guľôčkovým grafitom (horné obr.) a antikorózneho ocele; zv. 200×

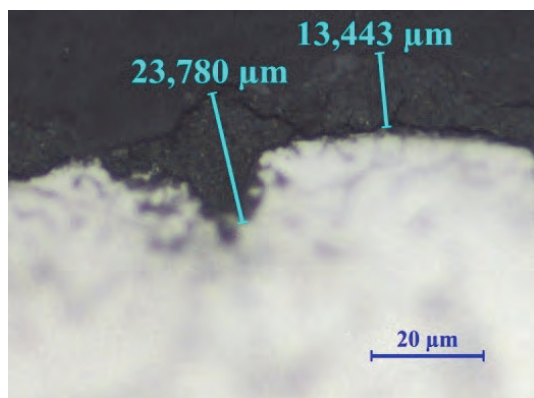
Fig. 2 Microstructure of lamellar graphite and ductile cast iron (top images) and stainless steel; zoomed 200×

Pri každom materiáli bola porovnávaná zmena povrchu materiálu pred a po abrazívnej skúške a priebežne sledovaný úbytok materiálu. Pre mikroskopické pozorovanie povrchových zmien, boli metalograficky pripravené rezy v kolmom smere na plochy po abrazívnom opotrebení a na nich boli merané oxidické vrstvy pomocou optického svetelného mikroskopu DMI 5000M.

Na povrchu grafitickej liatiny ako s lupienkovým, tak aj guľôčkovým grafitom, bol pozorovaný výskyt pomerne súvislej, nerovnomernej vrstvy oxidickej fázy. U tvárnej

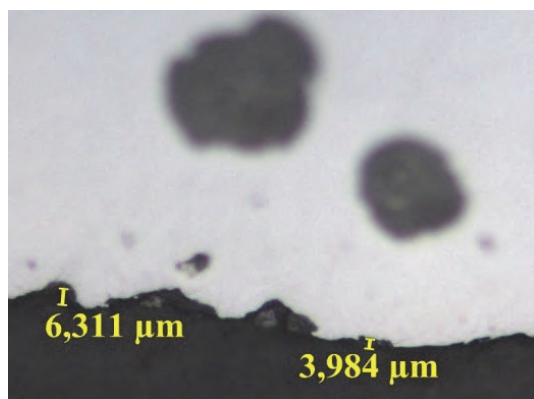
liatiny mala táto vrstva hrúbku cca 13 až 24 μm , pričom priemerná hodnota bola 16 μm (obr. 3).

Dá sa predpokladať, že táto grafitická liatina bude citlivejšia na ďalšie opotrebenie, teda bude rýchlejšie dochádzať ku zmenám povrchovej geometrie. Mikroskopické hodnotenie štruktúry ukázalo, že v dôsledku abrazívneho opotrebenia nedochádzalo ku morfológickým zmenám mikroštruktúry, pretože nebola zaznamenaná zmena grafitu alebo kovovej matrice feritu. V dôsledku tlakových síl vody a abrazívnych častíc na povrchu liatin dochádzalo ku bombírovaniu povrchov, teda ku zmene rovinnosti.



Obr. 3 Oxidické fázy na povrchu tvárnej liatiny; zv. 500×
Fig. 3 Oxide phases on the cast iron surface; zoomed 500×

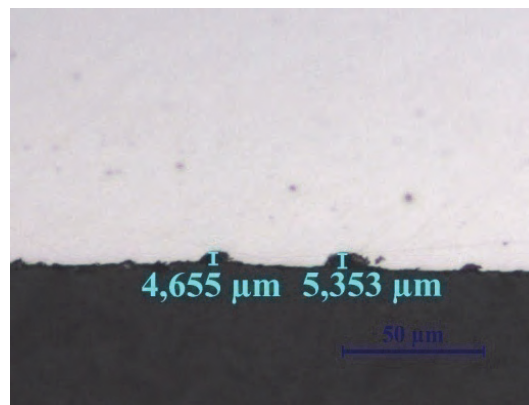
Pri liatine s guľôčkovým grafitom bolo možné pozorovať väčšiu zmenu rádiusu povrchu v mieste opotrebenia, ako u liatiny s lupienkovým grafitom, čo môže súvisieť s chemickým zložením, ktoré ovplyvňuje aj mechanické vlastnosti hodnotených liatin. Na povrchu materiálu s guľôčkovým grafitom sa vyskytovalo korózne napadnutie sprevádzané nesúvislou a nerovnomernou vrstvou oxidických fáz (obr. 4). Hrúbka narušenej oxidickej vrstvy sa pohybovala v rozmedzí cca 4 až 12 μm , s priemernou hodnotou 6 μm .



Obr. 4 Povrch liatiny s guľôčkovým grafitom ; zv. 500×
Fig. 4 Ductile cast iron surface; zoomed 500×

V objeme materiálu ADI liatiny (odliatej v ŽU) nebola pozorovaná žiadna zmena mikroštruktúry. Na povrchu

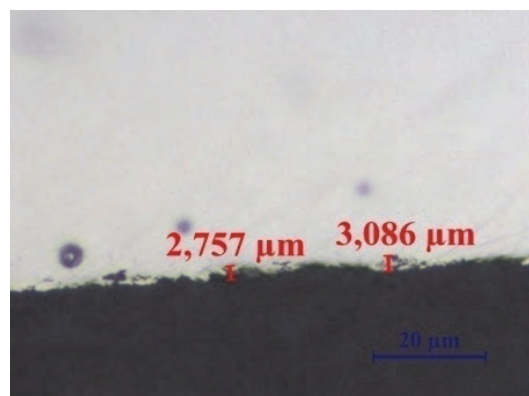
sa po abrazívnych skúškach vyskytovalo korózne napadnutie s hĺbkou cca od 4,6 do 5,4 μm (obr. 5).



Obr. 5 Povrch ADI liatiny; zv. 500×
Fig. 5 Austempered ductile cast iron; zoomed 500×

Zmena mikroštruktúry v objeme liatiny s guľôčkovým grafitom (ŽU) nebola pozorovaná. Na povrchu materiálu bol na určitých miestach výskyt jamiek s hĺbkou 6,5 μm , čo mohlo súvisieť aj s výskytom kavitačných procesov sprevádzajúcich korózne aj abrazívne opotrebenie v kvapalnom médiu.

Na záver boli skúšané a analyzované antikorózne oceli, kde v dôsledku abrazívneho (kavitačného a korózneho) opotrebenia neboli zaznamenané žiadne zmeny mikroštruktúry. Na povrchu materiálu boli merané korózne splodiny s hĺbkou 2,7 – 3,1 μm (obr. 6).



Obr. 6 Povrch antikoróznej ocele po abrazívnom opotrebení; zv. 500×
Fig. 6 Stainless steel surface after abrasive wear; zoomed 500×

Výsledky a diskusia

Porovnanie mikroštruktúrnych zmien s percentuálnymi hmotnostnými úbytkami skúmaných materiálov po 15 hodinách simulovaných skúšok, ktoré týmto hodnoteniam predchádzali, ukazuje, že liatina s guľôčkovým grafitom (dodaná priamo z používanej lopatky vodnej turbíny) sa opotrebovávala najviac na rozdiel od liatiny s guľôčkovým grafitom vyrobenej podľa požiadaviek

na ŽU. Takto vyrobená grafitická liatina sa veľkosťou hmotnostných úbytkov javí ako najodolnejšia zo skúmaných materiálov. Hmotnostné úbytky navrhutej liatiny s guľôčkovým grafitom mali v tomto prípade ešte menšie hmotnostné úbytky ako antikoročná oceľ.

Vzhľadom k tomu, že vyhodnotenie len na základe hmotnostných úbytkov nemusí byť vždy komplexné, bola v práci venovaná pozornosť aj zmenám geometrie. Na základe hodnotenia makroštruktúrnych zmien bolo možné porovnať plošné rozdiely medzi pôvodnou geometriou a geometriou po skúškach opotrebenia. Z každej vzorky, ktorá bola vystavená skúške opotrebenia, bola odobraná opotrebená a neopotrebená časť materiálu, ktoré boli navzájom meraním porovnávané. Rozdiel šírky vzoriek pred a po abrázii potvrdili namerané hodnoty hmotnostných úbytkov uvedené v tab. 1. V praxi je dôležité sledovať a hodnotiť nie len hmotnostné, ale aj geometrické rozdiely, pretože sa jedná o zmeny na funkčných súčiastkach, čo sa môže prejaviť v uložení a vzniku kmitania alebo vibrácii. Tieto zmeny môžu ďalej viesť ku vzniku následných medzných stavov, ktoré môžu vyústiť až po haváriu celého technického objektu – v tomto prípade vodnej turbíny.

Tab. 1 Porovnanie nameraných hodnôt skúmaných materiálov

Tab. 1 Comparison of the measured values of the studied materials

Materiál	Rozdiel šírky vzorky pred a po opotrebení (mm)	Percentuálny úbytok po 15h (%)
Liatina s lupienkovým grafitom	2,4	
Liatina s guľôčkovým grafitom	1,3	21,15
ADI liatina	0,5	14,84
Liatina s guľôčkovým grafitom (UŽ)	0,5	12,34
Antikoročná oceľ	0,6	13,43

Záver

Znížiť náklady spojené s opotrebením a predísť vážnejším poruchám je možné nie len zvolením vhodného materiálu, ale aj správnou kontrolou stroja, prípadnou renováciou predlžujúcou životnosť strojných súčiastí a včasnou výmenou súčiastí pred koncom ich životného cyklu.

Materiály, ktoré sú v súčasnosti používané na výrobu lopatiek vodných turbín (antikoročná oceľ COR 13-4 a liatina s guľôčkovým grafitom) vykazovali na základe hmotnostných úbytkov a geometrických zmien rozdielnu odolnosť proti abrazívnemu opotrebeniu. Liatina s guľôčkovým grafitom sa javila ako najhoršia z kovových materiálov, a to vzhľadom na to, že jej opotrebovanie dosahovalo viac ako 21 %. Antikoročná oceľ COR 13-4, ktorej veľkosť opotrebenia bola 13,4 %, dosiahla o 1/3 menšie opotrebenie ako táto liatina s guľôčkovým grafitom a približne rovnaké

opotrebenie ako novo navrhnuté liatiny odliate na Žilinskej univerzite v Žiline. Liatina s guľôčkovým grafitom (ŽU) dosiahla z materiálov najmenšie opotrebenie abráziou (12,3 %).

Dôsledným mikroskopickým štúdiom povrchových a podpovrchových mikroštruktúr (na veľkom počte vzoriek materiálov) táto práca preukázala, že nedošlo k deformačným zmenám ani na povrchu alebo pod povrchom skúmaných materiálov. Na metalograficky pripravených mikroštruktúrach v kolmých rezoch bolo potvrdené, že dochádzalo len ku vzniku väčších alebo menších oxidických fáz (prípadne korózných splođín) na povrchu materiálu vystavenému kombinovanému opotrebeniu.

Pre korektné vyjadrenie sa k odolnosti materiálov voči opotrebeniu odporúčajú autori práce namerané hmotnostné úbytky z materiálov vždy doplniť mikroskopickým hodnotením povrchových a podpovrchových mikroštruktúr.

Pod'akovanie

Autori ďakujú Slovenskej grantovej agentúre za finančnú podporu projektov KEGA 006TnUAD-4/2014, VEGA 1/0385/14 a projektu „Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov“, ITMS kód 26210120046 Operačného programu Výskum a vývoj financovaný z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sport of the Czech Republic, program NPU1, project No. LO1207.

Literatúra

- [1] STODOLA, J., PEŠLOVÁ, F., KRMELA, J. *Opotrebení strojních součástí*. 1. vyd. Brno: Univerzita obrany, 2008. ISBN 978-80-7231-552-9.
- [2] BLÁŠKOVIČ, P., BALLA, J., DZIMKO, M. *Tribológia*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1990. ISBN 80-050-0633-0.
- [3] PUŠKÁR, A., HAZLINGER, M. *Porušovanie a lomy súčastí*. 1. vyd. Žilina: Žilinská univerzita v Žiline, 2000. ISBN 80-7100-654-8.
- [4] DAVID, J. R. *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance*. USA : ASM International, 2001. ISBN 0-87170-700-4.
- [5] STACHOWIAK, G. W., BACHELOR, A. *Engineering Tribology*. USA: Elsevier, 2005. ISBN 978-0-7506-7836-0.
- [6] VODÁREK, V. *Metody studia struktury*. 1. vyd. Ostrava: VŠB-Technická univerzita Ostrava, 2012. ISBN 978-80-248-2559-5.
- [7] HELEBRANT, F., HRABEC, L., BLATA, J. *Provoz, diagnostika a údržba strojů*. 1. vyd. Ostrava: VŠB-Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3028-5.
- [8] GALE, W. F., TOTEMEIER, T. C. *Smithells metals reference book*. London : Elsevier, 2004. ISBN 978-0-0805-8096-1.
- [9] MCGUIRE, M. F. *Stainless steels for design engineers*. USA : ASM International, 2008. ISBN 978-0-87170-717-8.
- [10] MORAVČÍK, R., HAZLINGER, M. a kol. *Nauka o materiálech I*. 1. vyd. Tmava: AlumniPress, 2010. ISBN 978-80-8096-123-7.
- [11] HOLEC, J. The abrasive wear of materials for functional parts of water turbines. *Hutnícké listy*, 67 (2014) 3, 29–32. ISSN 0018-8069.

Vplyv teplotného zaťaženia na konštrukčný prvok v sklárskom priemysle

Influence of the Thermal Loading on Structural Member in the Glass Industry

Ing. Mariana Janeková; Ing. Daniela Košťaliková; Ing. Andrej Dubec, PhD.; prof. Ing. Františka Pešlová, PhD.;
Ing. Matej Burget

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

Článok sa zaoberá voľbou vhodného materiálu na stavbu strojov a zariadení v sklárskom priemysle. Téma súvisí s požadovanými vlastnosťami materiálu, ktoré určujú jeho životnosť v priebehu plnenia predurčených funkcií. Zvyšujúce sa nároky na materiál, z ktorého sa vyrábajú konštrukčné prvky pre sklárne vychádzajú z konkrétnych požiadaviek na ich exploatáciu v prevádzke. Tieto materiály sú namáhané okrem mechanického zaťaženia aj teplotným a koróznym pôsobením. Preto je potrebné zvoliť taký materiál, ktorý bude odolný voči kombinovanému zaťaženiu v agresívnom prostredí a zároveň bude ekonomicky výhodný. Kvalita sklárskeho výrobku je závislá na zodpovednom prístupe k výrobe a spracovaniu horúcej skloviny v interakcii s kovovým povrchom sklárskej formy. Tieto formy sa môžu stať veľmi citlivými na náhle zmeny okolia počas teplotného namáhania (rýchly ohrev a následné rýchle ochladenie v koróznom prostredí). Funkčné povrchy, vystavené teplotným šokom môžu mať odzvu v mikroštruktúre daného materiálu a môžu spôsobiť zmeny mechanických i fyzikálnych vlastností. Aby sa predišlo degradácii materiálu v prevádzke, sú odporúčané špecifické skúšky, ktoré môžu upozorniť na nevhodne zvolený materiál.

KLúčové slová: konštrukčný prvok; grafitická liatina; funkčný povrch; termálne šoky

The paper is closely connected with the selection of suitable construction material for devices in the glass industry, while the required material properties, which influence the service life and functionality of the exploited part are taken into account. Nowadays, there are increasing requirements to provide the accuracy, reliability and effectiveness of the individual parts, which are used in the glass industry and therefore the investigation is mainly connected with the materials that are applied for their production, because the mentioned materials are commonly exposed to mechanical, thermal and corrosion effects during their operation. On the basis of the fact mentioned above, it is important to pay attention to the selection of the suitable material with high resistance to the combined loading in the aggressive environment, while the given material and its utilization in service must also be suitable and efficient from the economic perspective. The quality of the final glass product is mainly based on a responsible approach to individual production procedures, including processing of molten glass, which is in interaction with the metallic mould surface. This paper is focused on observation of microstructural changes under the material surface, when the material was exposed to higher thermal loading. The given thermal loading was based on utilization of hot molten glass drops, which were applied on the surface of the predetermined material, which could be used for manufacturing of punches in the glass industry. Metal surfaces can be very sensitive when there are sudden changes in thermal loading (fast heating before fast cooling) in a corrosive environment. There can be the occurrence of microstructural change when the operating surfaces are exposed to so-called thermal shocks, because the given shocks lead to the changes in mechanical and physical properties. The investigated material is recommended to be exposed to specific tests in order to eliminate the degradation of material or to determine the material efficiency.

Key words: construction part; grey cast iron; functional surface; thermal shocks

Množstvo tepla odovzdané pri tvarovaní skloviny do formy je úmerné stykovej ploche, rozdielu teplôt skla vs. formy a odmocniny času pri styku. Z toho dôvodu môžeme množstvo odovzdaného tepla zvýšiť zväčšením stykovej plochy alebo teplotného gradientu medzi sklom a formou. V prípade styku skla s kovom rýchlosť pre-stupu tepla zo skloviny do formy s časom rastie [1 – 6].

Kovové povrchy v interakcii so sklovinou sa stávajú veľmi citlivými na zmenu fyzikálnych vlastností v prípade náhlych zmien teploty počas tepelného namáhania (rýchly ohrev a následné rýchle ochladenie).

Je možno predpokladať, v podstate takýmto spôsobom sú povrchy vystavené teplotným šokom [3, 4]. Podľa typu kovového materiálu bude následne dochádzať aj ku štruktúrnym zmenám povrchov materiálov [7]. Tieto zmeny sa zobrazia v kvalite sklárskych výrobkov. Na základe týchto poznatkov bude potrebné navrhovaný materiál vystaviť pred prevádzkovaním skúškam teplotným šokmi.

Priebeh tvarovania skloviny ovplyvňuje nie len tvar povrchu, ale hlavne teplota na funkčnom povrchu formy [11]. Teploty v ostatných miestach formy pokiaľ nespô-

sobujú deformačne-napät'ové stavy, majú len sekundárny význam. Z toho dôvodu sa venuje pozornosť teplotným spádom na povrchu foriem, meraním teploty termočlánkami zabudovanými do formy a pripojenými na citlivý a rýchlo reagujúci merací prístroj. Toto meranie je možné uskutočniť aj v prevádzke, kedy sa používajú bezdotykové termočlánky na meranie teploty vonkajšieho povrchu formy. Z nameraných hodnôt sa usudzuje zmena teploty vnútorného povrchu. Pri lisovacích formách sa meria teplota povrchu formy až po vybratí výlisku [1 – 4].

V priebehu prevádzky sú sklárske súčasti vystavené negatívnym vplyvom v procese lisovania a fúkania skloviny pri výrobe sklárskych výrobkov, čo sa prejavuje nežiadúcimi účinkami [9]. Na základe týchto negatívnych vplyvov sa znižuje životnosť a tým vznikajú sklárske nepodarky [10]. Predložená práca sa venuje eliminácii nepodarkovosti sklárskych výrobkov z pohľadu materiálov, ktoré sú v interakcii s horúcou sklovinou.

Experiment

Na výrobu uvedených súčastí pre sklárske stroje sa využívajú Cr-Ni antikoročné ocele a liatiny, ktoré využívajú celý rad pozitívnych vlastností. Prax preukázala, že v dlhšom pracovnom intervale dochádza u týchto súčastí k medzným stavom, ktoré vyúsťujú do nežiaducich degradácií. Antikoročná ocel je náchylná na porušenie, zvlášť v prípade nedodržania pracovných podmienok a technologického postupu, za ktorých si tieto ocele majú zachovať svoje vynikajúce vlastnosti [4]. Pri dotyku skloviny s kovovým povrchom bude hrať veľmi dôležitú úlohu nie len teplotný gradient skloviny vs. kov, ale aj chemické zloženie skloviny. Toto bude ovplyvnené adhéziou a kvalitou povrchu [5].

Konštrukčný prvok

Medzi dôležité konštrukčné prvky v sklárskom priemysle patrí razník (obr. 1) ako súčasť tvarovacieho a lisovacieho stroja. Pri tvarovaní a lisovaní tvorí s predformou nerozlúnnú dvojicu. Úlohou razníka spolu s predformou je spracovať sklovinu do požadovaného tvaru pomocou tepla a tlaku. Sklovina v tvare kvapky pri teplote cca 1 000 °C je rozlisovaná razníkom pri tlaku cca 25 MPa v celej pracovnej ploche taniera tak, že časť skloviny je dohrievaná v spodnej súčasti plameňom. Táto sklovina je prelisovaná cez vnútorný priemer taniera do spodnej formy na vytvarovanie stopky pohára [12].

Razníky, ktoré sú vyrobené z liatiny s lupienkovým grafitom (sivá liatina) 42 2420, počas procesu fúkania a lisovania skloviny sú vystavené pôsobeniu aj iným faktorom, ktoré superponujú nežiaduce vplyvy na materiál [8]. Normou stanovené vlastnosti predmetnej liatiny sú uvedené v tab. 1.



Obr. 1 Funkčný povrch sklárskej súčasti a jeho vnútorná časť

Fig. 1 Functional surface of part for glass products and its internal area

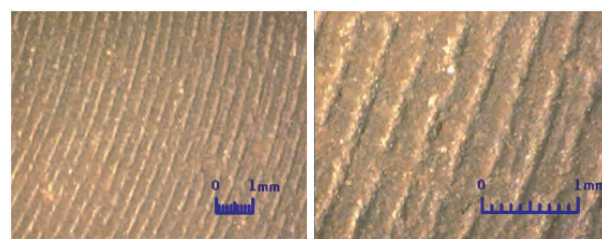
Tab. 1 Materiálové vlastnosti liatiny 42 2420 [3]

Tab. 1 Material properties of grey cast iron

Tvrdosť	220 HB
Najmenšia ťažnosť	A 12%
Medza pevnosti	380 MPa
Medza sklzu	200 MPa
Trieda odpadu	212

Funkčný povrch razníka môže byť ešte pred prevádzkovaním napadnutý koróziou, ktorú je potrebné pred prevádzkovaním odstrániť. Charakter korózie je podmienený vplyvom vzdušnej vlhkosti a taktiež z prachových častíc z technológie obrábania [5].

Z makroskopického pohľadu na dodaných častiach sklárskych foriem bolo nutné sa zamerať na charakter povrchu, jeho porušenie a lokalizáciu degradácie. Z odobraného materiálu boli metalograficky pripravené vzorky pre štúdium mikroštruktúry. Plánovanie experimentu pre vybraný typ liatiny, si vyžiadalo komplexný prístup k makroskopickému, ako aj mikroskopickému hodnoteniu funkčných oblastí, kde bolo pozorované ovplyvnenie prevádzkovými podmienkami [7].

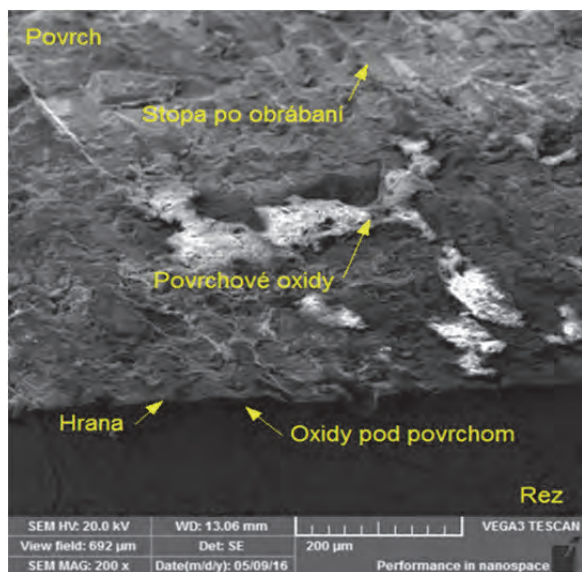


Obr.2 Funkčný povrch razníka

Fig. 2 Functional surface of the punch

Na funkčnej ploche razníkov boli pozorované stopy po obrábaní (obr. 2). Predpoklada sa, že nerovnosti povrchu razníka budú mať veľký vplyv na vznik oxidických fáz.

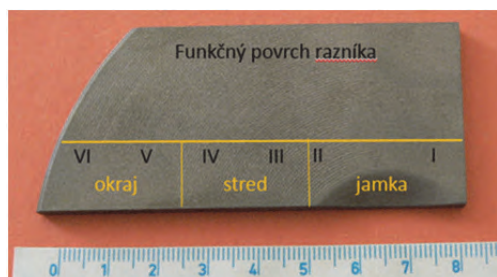
Oxidy na povrchu razníka sa vyskytujú vo väčších aglomerátoch, čím tvoria nerovnomernú oxidickú vrstvu (obr. 3).



Obr. 3 Oxidická vrstva na funkčnom povrchu
Fig. 3 Oxidic layer on the functional surface

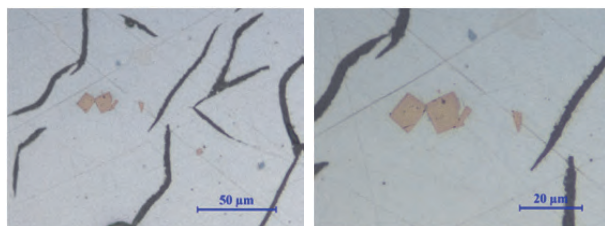
Mikroskopické hodnotenie

Pred skúmaním a hodnotením mikroštruktúr liatiny s lupienkovým grafitom bola vždy kontrolovaná mikročistota základného materiálu, kde bol kladený dôraz na výskyt nekovových inklúzií, kovovú maticu, rozloženie, veľkosť a tvar grafitu, prípadne iné zmeny v štruktúre tohto materiálu. Razník bol rozrezaný na 3 diely (obr. 4), kde boli uskutočnené podrobné mikroskopické hodnotenia.



Obr. 4 Odrezaná časť razníka z prevádzky
Fig. 4 Punch sample – cut-off part from the punch used in operation

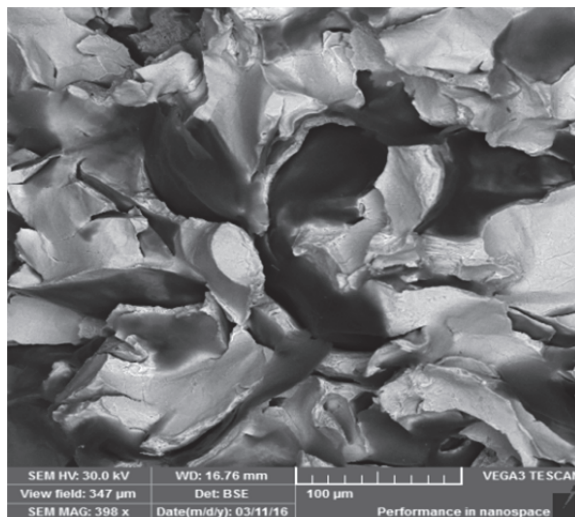
V základnom materiáli s lupienkovým grafitom bol pozorovaný výskyt oxidov, netvárniteľné silikáty a ostrohranné komplexy na báze karbonitridov (ružové útvary), ktoré zodpovedajú stupňu č. 1 podľa uvedenej normy [7]. Pri vyššom stupni tieto inklúzie sú nežiadúce, nakoľko bývajú iniciátormi porušenia už pri malom mechanickom alebo teplotnom zaťažení (obr. 5).



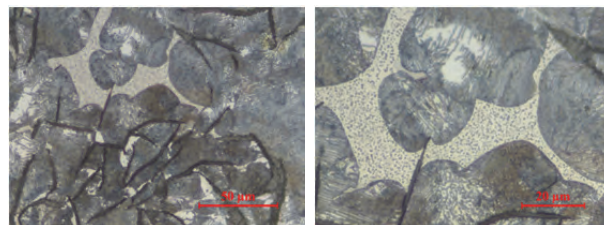
Obr. 5 Mikročistota liatiny s lupienkovým grafitom
Fig. 5 Micropurity of grey cast iron

V oblasti označenej I až VI sa pri hodnotení grafitu zistilo, že ide o liatinu s lupienkovým grafitom s označením – (I) so zmiešaným rozložením – (C) podľa normy.

Vzhľadom k tomu, že sa jednalo o mikroštruktúrne hodnotenie grafitickej liatiny, ktorá je typická svojou heterogénnou štruktúrou, bola zaujímavá aj citlivosť jednotlivých fáz na oxidáciu [8]. Mikroskopickou analýzou sa zistilo, že v oblasti štruktúry označenej I až VI (obr. 6) sa vyskytovala grafitická liatina s lupienkovým grafitom, ktorého rozloženie je zmiešané, a veľký podiel steaditu a fosfidového eutektika (obr. 7).



Obr. 6 Zobrazenie sivej liatiny pomocou SEM metódou BSE
Fig. 6 Image of grey cast iron by the SEM, using BSE method

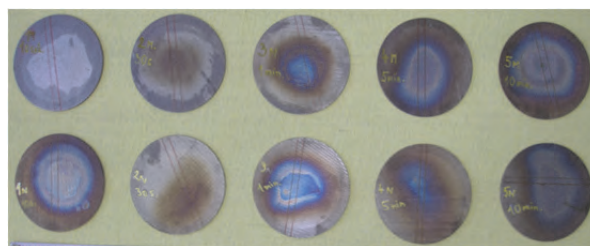


Obr. 7 Mikroštruktúra sivej liatiny
Fig. 7 Microstructure of the grey cast iron

Špecifické skúšky na adhéziu skloviny

Pre sledovanie interakcie kov vs. sklovina boli navrhnuté špecifické skúšky. Bolo simulované pôsobenie kvapky horúcej skloviny na povrch sivej liatiny, z ktorej sú vyhotovené sklárske razníky.

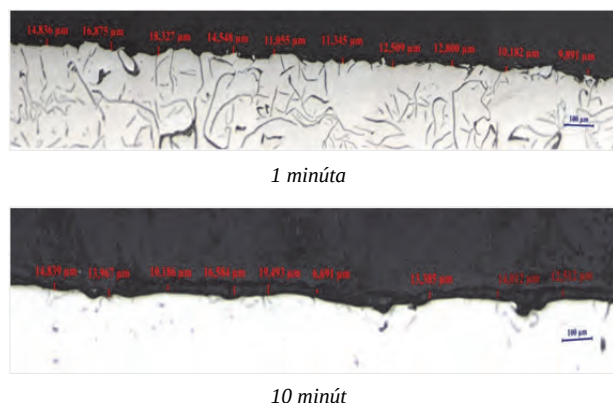
Na 10 vzorkách liatiny s lupienkovým grafitom bola v rôznom čase nanesená horúca sklovina (obr. 8).



Obr. 8 Povrch vzoriek po odlúpnutí skloviny na sivej liatine
Fig. 8 Samples of grey cast iron surfaces after peeling of the molten glass

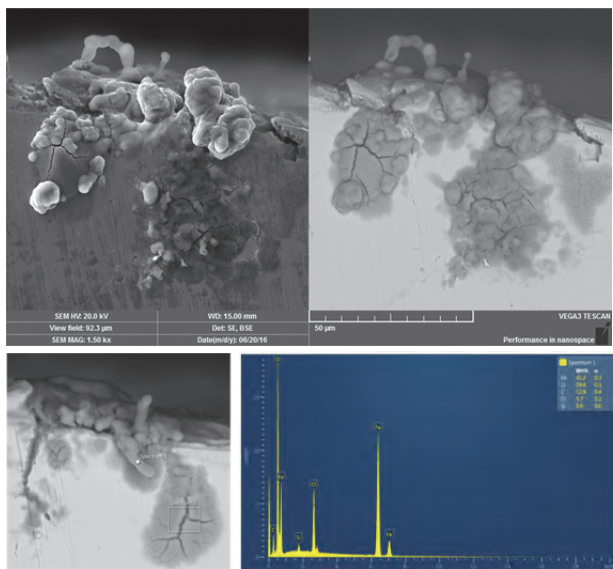
Horúca kvapka skloviny pôsobila určitý čas na povrch liatiny (od 1 po 10 minút), kde po jej odlúpnutí bola podrobne mikroskopicky hodnotená zmena mikroštruktúry. Tepelná stopa po horúcej sklovine sa na jednotlivých vzorkách prejavila okamžite. Dá sa predpokladať, že pôsobením horúcej skloviny dochádza k interakcii aktívnych prvkov, a to ako v sklovine, tak aj v kove.

Hodnotenie povrchových a podvrchových oblastí v časových intervaloch ukázalo, že sa jedná o vznik oxidických vrstiev, ktoré boli typické svojou hrúbkou. Oxidy tvorili nesúvislú a nerovnomernú vrstvu. Hrúbky týchto oxidických vrstiev pre minimálnu a maximálnu časovú záťaž horúcou sklovinou sú dokumentované na obr. 9.



Obr. 9 Pôsobenie horúcej skloviny na funkčný povrch
Fig. 9 Effect of molten glass on the functional surface

Poznatky z popísané interakcie aktívnych prvkov na rozhraní skloviny a kovu ukazujú, že je dôležité či sa jedná a liatinu feritickú alebo feriticko-perlitickú. Mechanická zmes feritu a cementitu sa prejavila ako veľmi citlivá na teplotné zmeny, čo preukázali aj detailné zábery v danej fáze.



Obr. 10 Identifikácia oxidov na povrchu konštrukčného prvku
Fig. 10 Identification of oxides on the surface of the structural member

Na záver hodnotenia bola zvolená rastrovacia elektrónová mikroskopia pre identifikáciu morfológie a skladby oxidov. Oxidy boli špecifické svojou stavbou, a preto boli ďalej chemicky analyzované (obr. 10).

Záver

Experimentom bolo preukázané, že prevádzkové podmienky môžu byť príčinou vzniku takej degradácie, ktorá sa stáva neprípustnou pre ďalšie používanie funkčnej súčasti. Vzhľadom k tomu, že v uvedenom prípade sa jedná o agresívne okolie pri interakcii na rozhraní kovu a skloviny, je predpoklad, že sa bude prostredie spoluzúčastňovať na vzniku korózných spodín formou kombinovaného korózneho napadnutia. V ďalšom výskume bude tejto problematike venovaná bližšia pozornosť.

Pod'akovanie

Autori ďakujú Slovenskej grantovej agentúre za finančnú podporu projektov KEGA 006TnUAD-4/2014, VEGA 1/0385/14 a projektu „Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov“, ITMS kód 26210120046 Operačného programu Výskum a vývoj financovaný z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

- [1] ROUČKA, J. *Metalurgie litin*. 1. vyd. Brno: PC-DIR REAL, 1998. ISBN 80-214-1263-1.
- [2] SKOČOVSKÝ, P., MATEJKA, M. *Mikroštruktúra liatin – metalografická príručka*. Trenčín: ES VŠDS Žilina, Fomplex, 1994.
- [3] VAŠKO, A., SKOČOVSKÝ, P. *Kvantitatívne hodnotenie štruktúry liatin*. Žilina: EDIS ŽU, 2007. ISBN 978-80-8070-748-4.
- [4] SPIŠÁK, E. a kol. *Strojárske technológie*. Košice: Technická univerzita v Košiciach, 2011, 388 s. ISBN 978-80-553-0820-3.
- [5] VOJTĚCH, D. *Materiály a jejich mezní stavy*. Praha: VŠCHT v Prahe, 2010. 212 s. ISBN 978-80-7080-741-5.
- [6] ŠENBERGER, J. a kol. *Metalurgie ocelí na odlitky*. Brno: nakladatelství VUTIUM, 2008, 311s. ISBN 978-80-214-3632-9.
- [7] HRIVŇÁKOVÁ, D., HRIVŇÁK, I. *Materiálografia*. Bratislava: STÚ v Bratislave, 2011, 363 s. ISBN 978-80-227-3606-0.
- [8] SKOČOVSKÝ, P., PODRÁBSKÝ, T. *Grafické liatiny*. Žilina: EDIS, 2005. ISBN 80-8070-390-6.
- [9] PAVÚČKOVÁ, A. *Vplyv teplotného zaťaženia materiálov pre sklársku formu*. Dizertačná práca. Púchov: FPT TnUAD, 2014.
- [10] *Sklo*. [online]. [s.a.]. [cit. 2016-01-28]. Dostupné na: <<http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/sklo.html>>.
- [11] ŠAŠEK, L. *Specialni technologie skla I*. Praha: VŠCHT, 1985. 145 s. ISBN 80-7080-127-1.
- [12] *Postup výroby skla*. [s.a.]. [cit. 2016-01-28]. Dostupné na: <www.sklarska.univerzita.sk/6-postup-vyroby-skla>.

Mikroskopické zhodnotenie kvality dentálneho implantátu

Microscopic Evaluation of Quality of Dental Replacement

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

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

Predložená práca sa zaoberá štúdiom defektov mikroštruktúry použitého materiálu v zubnej náhrade. Bola venovaná pozornosť aj jednotlivým prvkom z uvedeného kompozitu, s čím súviselo posúdenie kvality prepojenia medzi keramikou a kovovou zložkou. Voľba dentálnej náhrady a jej životnosť sú najdôležitejším kritériom v medicíne, ktoré určujú komfort funkcie zubného aparátu. Všetky kompozitné zubné náhrady musia spĺňať dôležitú vlastnosť, a to adhéziu pevnosť medzi jednotlivými zložkami pre ich dokonalú fixáciu. Zvýšený obsah nečistôt, výskyt pórov a dutín celkovú kvalitu implantátov znižuje a taktiež ohrozuje zdravie pacienta. Experimentom bolo preukázané, že keramická vrstva skloviny bola makroskopicky pomerne homogénna, ale medzivrstva sa vyznačovala čiastočnou nedokonalosťou v spojitosti a kvalite rozhrania kov-keramika. Pri hodnotení mikroštruktúry bol zistený výskyt nečistôt a korózných splodín. Môžeme predpokladať, že korózne splodiny na rozhraní kovovej vrstvy a keramickej medzivrstvy poškodili adhézný spoj týchto vrstiev, k čomu prispel aj výskyt jamkovej korózie. Pri hodnotení mikročistoty boli detekované netvárniteľné silikáty. Elektrónovým mikroskopom boli odhalené dutiny v oblasti kovovej konštrukcie, ktoré sú nežiadúce pre dentálne implantáty.

Kľúčové slová: zubná náhrada; dentálny implantát; korózia; adhézia

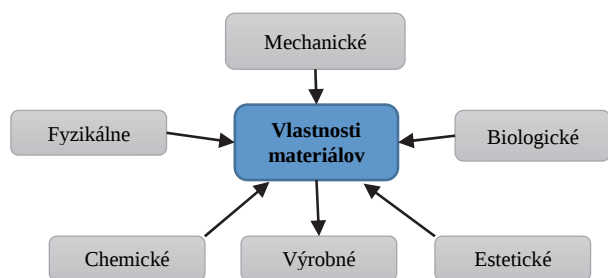
The paper is devoted to the study and investigation of the microstructure of material, which was used for the production of the human tooth replacement (crown) as a result of dental treatment. The investigated material and its individual material constituent units or components were mainly evaluated in relation to the influence of the composite material from the perspective of qualitative connection of ceramic constituent unit (component) with the metallic unit (component). The quality and the service life of the dental replacements is based on the selection of the most suitable material. All of the dental replacements are subjected to precise evaluation and investigation, because they are in the direct contact with the tissues of a human being, as well as they are under the high loading, and these mentioned aspects are only two of many other factors, which have to be taken into account during the selection of the appropriate material. All of the dental replacements must exhibit the high adhesion strength in relation to individual material units (components), which are connected together to form the composite material of high quality. The increase in the content and number of the impurities, occurrence of pores and cavities lead to a decrease of the quality of the dental replacement, and it is also important to point out that besides the quality, the mechanical and biological properties decrease. The paper is closely connected with the microscopic evaluation of the selected materials, which are used in dental treatment in the function of the tooth replacement – crown. Chemical analysis was used for determination of individual elements, which stood for the composition of the given tooth replacement. The metallographic preparation and microscopic observation of the crown samples led to the evaluation of the material structure. Based on the fact that the investigation was performed for tooth replacement, which consisted of two different materials (composite material), the attention was paid to observation and evaluation of the structure at the place of adhesion connection between these two different materials. Subsequently, the morphology of the fracture at the place of the phase interface was observed in a fractographic way. Results showed that the ceramic layer (the representative of tooth enamel) was quite homogeneous. On the other side, the interlayer exhibited partial imperfection in relation to the places of connection of metal with ceramics in the “metal – ceramics” system. The occurrence of impurities and corrosion products was discovered during the evaluation of the microstructure. It can be assumed that corrosion products on the boundary of the metal layer and the ceramic interface led to damage or rupture of adhesion connection of these two layers and the given resulting effect can be attributed to the action of the pitting corrosion. The evaluation of the micropurity led to detection of a small amount of non-formable silicates. The microstructure of the Co-Cr alloy for tooth replacement exhibited the occurrence of sub-grains with dendritic arrangement, while the given arrangement was caused by the casting technology. The undesirable cavities in the area of metal material were revealed with the help of electron microscopy. On the basis of the binary phase diagram, it can be concluded that during the cooling process, a crystallisation takes place in the region of the sigma phase, which was also observed in the structure. The given chemical and structural

inhomogeneity is the reason for the occurrence of electrochemical corrosion and it is an undesirable effect in relation to the mouth cavity.

Key words: tooth replacement; dental implant; corrosion; adhesion

Cieľom práce bolo mikroskopické hodnotenie vybraných materiálov zo zubnej náhrady (korunky). Chemickou analýzou bolo zistené zloženie prvkov v danej zubnej náhrade. Z metalograficky pripravených prvkov korunky bola skúmaná mikroštruktúra daného materiálu. Vzhľadom k tomu, že sa jednalo o dentálny prvok, bola väčšia pozornosť zameraná na oblasť štruktúry v okolí adhézneho spoja daného kompozitu. Následne bola fraktograficky skúmaná morfológia lomu na fázovom rozhraní.

Trvanlivosť zubných náhrad v ústnej dutine je primárne podmienená vlastnosťami dentálnych materiálov, z ktorých je vyrobená. Sekundárne je podmienená pôsobením biologického systému, do ktorého je inkorporovaná. Životnosť zubných náhrad je teda multifaktoriálne podmienená a podlieha individuálnym charakteristikám daného biologického prostredia. Celý systém sa dynamicky mení v čase a priestore [1 – 2]. Z toho dôvodu je potrebné k danej problematike pristupovať komplexne (obr. 1).



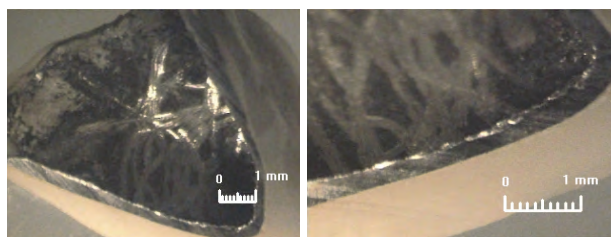
Obr. 1 Komplexný prístup na návrhu materiálu
Fig. 1 Comprehensive approach to the proposal of material

Biologické prostredie, do ktorého je zubná náhrada včlenená, je systém so značne meniacimi sa podmienkami. V ústnej dutine dochádza k veľkému rozpätiu hodnôt pH a teploty, čo spôsobuje agresivitu prostredia. Dôležité je aj zloženie slín, ktoré svojim pufrovacím účinkom dokážu zmierniť pôsobenie koncentrovaných zložiek prichádzajúcich vo forme stravy alebo liečiv. Omývaním povrchov zliatina vyrovnáva nie len rozdiely teplôt, ale aj koncentračné spády v ústnej dutine. V súvislosti so zložením sliny vzniká nebezpečenstvo korózneho procesu, lebo kvapalné prostredie môže fungovať ako elektrolyt. Ako dôsledok sa prejaví veľká citlivosť na koróziu konkrétnych kovových častí fixných náhrad. Nebezpečenstvom pre pacienta je následné poškodenie až perforácia. Sfarbenie kovových povrchov a súčasné uvoľňovanie iónov z biologického hľadiska pôsobí na okolité tkanivá v ústnej dutine (dráždenie, vznik metalických škvrín) aj na celkový organizmus (usadzovanie iónov ťažkých kovov vo vzdialených orgánoch) [3 – 5].

Popis experimentu

Skúmané materiály

Predmetom skúmania bola metalokeramická zubná náhrada. Doba jej používania bola 3 roky. Pričný rez korunkou je dokumentovaný na obr. 2. Najdôležitejším kritériom mikroskopického hodnotenia bola adhézia na rozhraní kov vs. keramika.



Obr. 2 Metalokeramická korunka, detail
Fig. 2 Metal-ceramic crown; detailed image

Kovokeramika bola do zubnej praxe zavedená v roku 1962 (US patent) a od tejto doby sa jej indikácie postupne rozšírili od fixnej protetiky aj na snímateľné zubné náhrady. V súčasnosti je keramika napalovaná na kovové konštrukcie používaná k výrobe samostatných koruniek, mostíkov, adhézných mostíkov, podmienené snímateľných konštrukcií umiestnených na dentálnych implantátov, pri fazetovaní kovových konštrukcií snímateľných náhrad. Základom úspechu kovokeramiky je kompatibilita vlastností zliatiny a keramiky a taktiež spoľahlivosť väzby medzi obidvoma materiálmi. Ale výrobou môže dochádzať k nedokonalému prepojeniu [7 – 10].

V prípade prác publikovaných v tomto článku obsahujú Co-Cr zliatiny najmenej 60 % Co a sú viacfázové. Obsah Cr predstavuje minimálne 30 hm. % a často sa pridávajú aj iné prvky k zvýšeniu pevnosti. Co-Cr zliatiny sú viac menej alternatívou Ni-Cr zliatin u pacientov alergických na nikel.

Vnútna štruktúra kobaltových zliatin je nehomogénna, dendritická. Skladá sa z matrice zloženej z tuhého roztoku kobaltu a chrómu. Mnoho prvkov v týchto zliatinách vytvára karbidy. Ich vznik závisí od spôsobu spracovania zliatiny. Zo známych publikovaných poznatkov [7 – 8] vyplýva, že:

- 1) pokiaľ karbidy tvoria na hraniciach zrn súvislú líniu, povrch zliatiny je hladký a čistý, ale materiál vykazuje nízke hodnoty ťažnosti,
- 2) karbidy, ktoré na výbruse vytvárajú ostrovčeky, zaisťujú dobré hodnoty ťažnosti, ale povrch zliatin je veľmi nekvalitný v dôsledku reakcie s formovacou hmotou, takže zliatiny bez berýlia majú komplikovanú štruktúru zloženú z viacerých fáz.

Z toho dôvodu bude dôležitá interpretácia chemického zloženia konkrétneho materiálu. Z chemickej analýzy vybraného materiálu bolo zistené, že sa jedná o chrómkobaltovú zliatinu, ktorá v súčasnosti patrí medzi zvyčajne používané dentálne zliatiny s výskytom veľkého počtu ďalších prvkov. Zloženie kovovej a keramickej časti korunky je uvedené v tab. 1 a 2.

Tab. 1 Chemické zloženie kovovej časti korunky

Tab. 1 Chemical composition of metallic part of the crown

hm.%	Co	Cr	W	Zn	Mo	P	Nb	V	Ca	Fe	Se	Th	Bi
Kov	59,64	22,64	8,43	3,12	2,56	0,60	0,50	0,50	0,30	0,13	0,11	0,06	0,02

Tab. 2 Chemické zloženie keramickej časti korunky

Tab. 2 Chemical composition of ceramic part of the crown

hm.%	Ba	Si	Ce	Ca	Sr	Zn	Zr	Cu
Keramiká	63,9	32,3	1,6	0,8	0,6	0,3	0,2	0,07

V jednotlivých rezoch korunky bola mikroskopicky meraná hrúbka keramickej vrstvy. Hrúbka tejto vrstvy sa pohybovala v priereze vzorky od 210,965 až do 1362,192 μm . Priemerná hrúbka keramickej vrstvy je 561,294 μm . Z toho vyplýva, že keramická vrstva je nerovnomerná, čím ovplyvňuje celkový tvar a zároveň použitie zubnej náhrady v ústnom aparáte (obr. 3).



Obr. 3 Rozloženie vrstiev

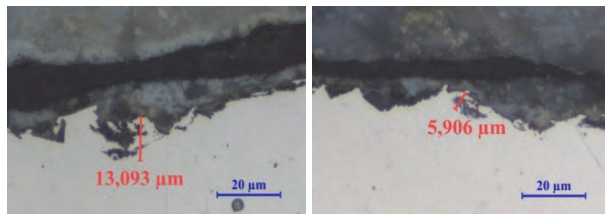
Fig. 3 Individual layers and their arrangement



Obr. 4 Meraná hrúbka medzivrstvy

Fig. 4 Measured thickness of an interlayer

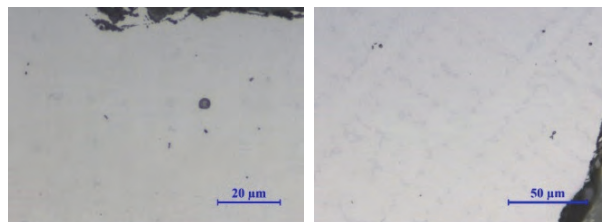
Hrúbka medzivrstvy zobrazená na obr. 4 dosahuje rozmery od 42,182 do 99,476 μm . Priemerná hodnota hrúbky medzivrstvy v tejto oblasti je 71,797 μm . Tieto veľké rozptyly hrúbok vrstvy, ktorá má zabezpečiť nepriehľadnosť kovovej konštrukcie náhrady, sú nevyhovujúce. Vznikajú nerovnomerné deformačné-napätové stavy, ktoré spôsobujú pri väčšom zaťažení porušenie.



Obr. 5 Výskyt koróznych spodín

Fig. 5 Occurrence of corrosion products

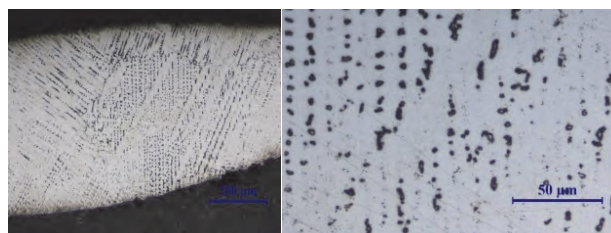
Pri hodnotení mikroštruktúry obr. 5 bol zistený výskyt koróznych spodín a nečistôt. Priemerná veľkosť bola nameraná 5,948 μm , pričom rozsah veľkosti spodín bol od 3,358 do 13,093 μm .



Obr. 6 Výskyt netvárniteľných silikátov

Fig. 6 Occurrence of non-formable silicates

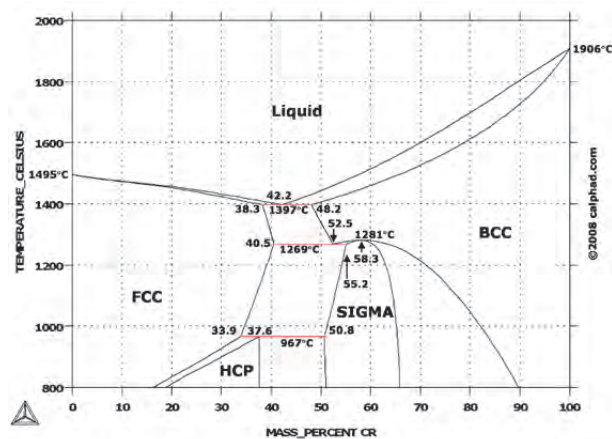
Vzhľadom na to, že sa povrch odliatku kovovej časti zubnej náhrady upravuje pomocou vzduchovej trysky, z ktorej prudko tryská kremičitý piesok, vyskytuje sa v materiáli určité množstvo nekovových inklúzií (obr. 6). Hodnotenie mikročistoty ukázalo, že to sú netvárniteľné silikáty odpovedajúci stupňu 1 podľa normy STN EN 10247 (STN 420471).



Obr. 7 Mikroštruktúra Co-Cr zliatiny

Fig. 7 Microstructure of Co-Cr alloy

Mikroskopické hodnotenie štruktúry tohto materiálu ukazuje, že sa jedná o veľkú heterogenitu vylúčených fáz. Štruktúra obsahuje austenitickú maticu, kde sa chróm rozpúšťa v kobalte, čím vzniká tuhý roztok, ktorý má v jadre dendritickú štruktúru (obr. 7).



Obr. 8 Diagram Co-Cr zliatiny [6]

Fig. 8 Binary phase diagram of Co-Cr alloy

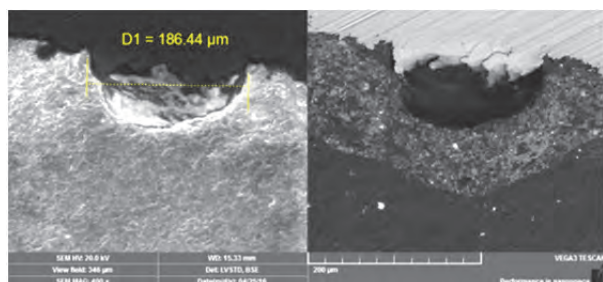
Podľa rovnovážneho diagramu Co-Cr zliatiny (obr. 8) môžeme overiť typ štruktúry. Pri koncentrácii cca 60 % Co a teplote nad 800 °C sa v štruktúre budú, podľa rovnovážneho binárneho diagramu, vyskytovať hlavne sigma fáza a zvyšky ďalších fáz:

- fáza tuhého roztoku na báze kobaltu s kubickou plošne centrovanou mriežkou (FCC),
- fáza chrómu s kubickou objemovo centrovanou mriežkou (BCC),

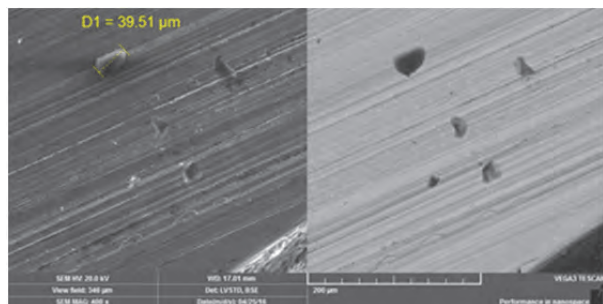
– fáza tuhého roztoku na báze chrómu s BCC kryštálovou mriežkou.

Podľa rovnovážneho diagramu skúmaný materiál obsahuje prevažne sigma fázu a jemné eutektiká zložené z tuhých roztokov na báze Co, Cr.

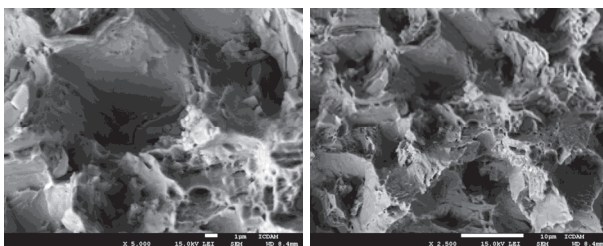
Ku komplikovanej morfológii mikroštruktúry prispieva aj nevyhovujúce spojenie kov vs. keramika. Na obr. 9 sú viditeľné v krajnej oblasti mikrotrhliny, ktoré môžu prejsť do magistrálnych trhlín.



Obr. 9 Prítomnosť mikrotrhlín
Fig. 9 Occurrence of microcracks



Obr. 10 Prítomnosť dutín
Fig. 10 Occurrence of cavities



Obr. 11 Fraktografia Co-Cr zliatiny
Fig. 11 Fractography of Co-Cr alloy

Pomocou mikroskopického hodnotenia na termoemisnom elektrónovom mikroskope VEGA 3 boli identifikované dokonca dutiny v oblasti kovu (obr. 10). Dá sa predpokladať, že takýto charakter nespojitosti materiálu, mohol vzniknúť už pri primárnej výrobe kovovej konštrukcie zubnej náhrady v procese odlievania zliatiny.

Z fraktografického hodnotenia (obr. 11) sú lomové plochy typické zmiešaným porušením, čo potvrdzuje aj štruktúrna heterogenita skúmaného materiálu. V oblasti bohatej na kobalt sa materiál porušoval inak ako v oblasti, kde sa vyskytoval viacej chróm. Veľkosť jednotlivých zŕn a subzŕn sa zobrazila v morfológii jamiek, ktoré boli čiastočne deformované a vytiahnuté. Jamky neboli hladké a ich okolie sa javilo ako krehké.

Záver a odporúčanie

Experimentom bolo preukázané, že keramická vrstva skloviny bola makroskopicky pomerne homogénna, ale medzivrstva sa vyznačovala čiastočnou nedokonalosťou v spojitosti a kvalite rozhrania kov-keramika. Pri hodnotení mikroštruktúry bol zistený výskyt nečistôt a korózných spodín. Môžeme predpokladať, že korózne spodiny na rozhraní kovovej vrstvy a keramickej medzivrstvy poškodili adhézný spoj týchto vrstiev, k čomu prispel aj výskyt jamkovej korózie. Pri hodnotení mikročistoty boli detekované netvárniteľné silikáty. Mikroštruktúra danej Co-Cr zliatiny, z ktorej bola vyrobená konštrukcia zubnej náhrady poukazovala na výskyt subzŕn s dendritickým usporiadaním, ktoré bolo spôsobené technológiou odlievania. Elektrónovým mikroskopom boli odhalené dutiny v oblasti kovovej konštrukcie, ktoré sú nežiaduce pre dentálne implantáty. Binárny rovnovážny diagram potvrdil, že pri ochladzovaní týchto zliatin dochádza ku kryštalizácii prevádzanej tvorbou sigma fázy, ktorá sa v danej štruktúre tiež vyskytovala. Táto chemická a štruktúrna nehomogenita, podmieňuje vznik elektrochemickej korózie, čo je pre ústnu dutinu nežiaduce.

Pod'akovanie

Autori ďakujú Slovenskej grantovej agentúre za finančnú podporu projektov KEGA 006TnUAD-4/2014, VEGA 1/0385/14 a projektu „Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov“, ITMS kód 26210120046 Operačného programu Výskum a vývoj financovaný z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

- [1] DRÁPAL, S. Koroze dentálnych kovů. *Progresdent*, (2000) 2, 52–56.
- [2] WANG, Y. Bioadaptability: An Innovative Concept for Biomaterials. *Journal of Materials Science & Technology*, 32 (2016) 9, 801–809.
- [3] HUBÁLKOVÁ, H., KRŇOULOVÁ, J. *Materiály a technologie v protetickém zubním lékařství*. Praha: Galén, 2009. ISBN 978-807-26258-19.
- [4] CRAIG, R.G. *Ceramic-metal systems. Restorative dental materials*, 11th ed. St. Louis: Mosby, 2002.
- [5] HUBÁLKOVÁ, H., CHARVÁT, J., DOSTÁLOVÁ, T. Faktory ovplyvňujúce životnosť fixnej zubnej náhrady. *Progresdent*, (2004) 5, 46–51.
- [6] Cobalt-Chromium (Co-Cr) Phase Diagram. [online]. 2011. [cit. 30-09-2016]. Dostupné na: <<http://www.calphad.com/cobalt-chromium.html>>.
- [7] GIACCHI, J.V. et al. Microstructural characterization of as-cast biocompatible Co-Cr-Mo alloys. *Material characterization*, (2011) 62, 53–61.
- [8] GIACCHI, J.V., FORNARO, O., PALACIO, H.A. Microstructural evolution during solution treatment of Co-Cr-Mo-C biocompatible alloys. *Material characterization*, (2012) 68, p. 49–57.
- [9] LEMONS, J.E., MISCH-DIETSH, F., MCCracken, M.S. *Biomaterials for Dental Implants. Dental Implant Prosthetics*, 2nd ed. 2015, Chapter 4, Part II, pp. 66–94.
- [10] SUZUKI, J.B., LYNN, D., TERRACCIANO-MORTILLA, L.D., MISCH, C.E. *Maintenance of dental implants*, 2nd ed. 2015, Chapter 34, Part II, pp. 964–981.

Numerická analýza napät'ovo-deformačných stavov mikroštruktúry pre liatinu s vermikulárnym tvarom grafitu

Numerical Analysis of Stress-strain States of Microstructure in the Cast Iron with Vermicular Shape of Graphite

Ing. Radka Bezdedová, PhD.; 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

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 napät'ových stavov mikroštruktúry pre liatinu s vermikulárnym typom grafitu. Pojednáva o jej 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 nám umožňuje zhodnotiť štruktúru materiálu na základe obrazovej analýzy. Výpočtový model štruktúry bol vytvorený v 2-D priestore pomocou trojuholníkových trojzvlých elementov. Na základe reálnej štruktúry liatinu s vermikulárnym tvarom grafitu bol vytvorený model, z ktorého bola vykonaná numerická analýza napät'ovo-deformačných stavov metódou konečných prvkov v softvérovom prostredí ADINA. Táto práca modelovania mikroštruktúry materiálov a následnej numerickej analýzy otvára nové oblasti a pohľady pre využitie výpočtových prostriedkov pre analýzu štruktúry v rôznych napät'ových stavoch a pre rôzne tlmiacie, prípadne frekvenčné vlastnosti materiálu.

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

Nowadays, computing modelling is one of the efficient methods for solving the most complicated engineering tasks. Modern calculation methods depend on designing a virtual model and subsequent simulation. The paper is concerned with the analysis of tension conditions of microstructure in the cast iron with the vermicular type of graphite. It deals with its structure and mechanical properties, which must be known as input parameters for computing modelling and numerical analysis. Quantitative metallography was used for the preparation of a geometrical model, because it enabled us to evaluate the structure of the material on the basis of image analysis. The computing structure model has been created in the 2-D area by triangle trefoil knot elements. The size of the elements has been set on the basis of sensitivity analysis to $0.5\ \mu\text{m}$, while the analysed area size was $0.5\ \text{mm} \times 0.5\ \text{mm}$. On the basis of the real structure of the cast iron with the vermicular type of graphite, a model was created and subsequently the numerical analysis of tension deformation conditions was performed by finite element method in the ADINA software environment. This calculation program helps us to solve very difficult tasks and its advantage is that the generated model can reflect the actual geometry of the object quite 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 is based on microstructure modelling of materials. The subsequent numerical analysis of this cast iron opens new areas and outlooks for usage of computing instruments related to analysing the state of the material structure in the area of tension, absorption or frequency qualities of the material. Stress concentration is increased with irregularities of graphite particle shapes. From the result of this experiment, it can be concluded that the graphite particles have a negative impact due to the occurrence of stress concentration.

Key words: cast iron; numerical analysis; vermicular type of graphite; computing modelling; model structure

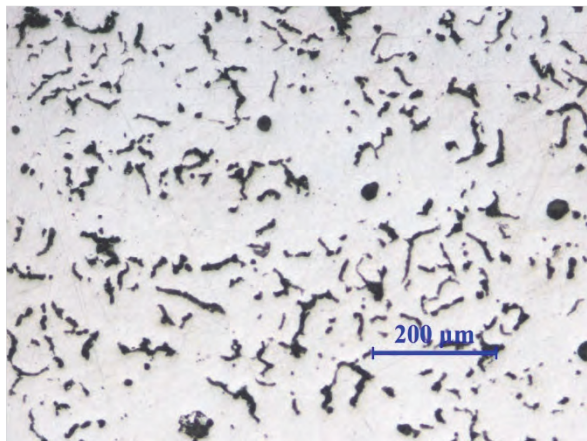
Hlavným cieľom bola analýza napät'ovo-deformačných stavov grafitickej liatinu s vermikulárnym tvarom grafitu. Je zameraná na obrazovú analýzu a vstupné parametre získané z obrazovej analýzy slúžili pre tvorbu geometrického modelu. Práca je zameraná na numerickú analýzu napät'ovo-deformačných stavov štruktúr grafitickej liatinu s červíkovitým tvarom grafitu v programe, ktorý pracuje na báze metódy konečných prvkov

ADINA. Problematika bola riešená ako statická úloha lineárneho charakteru.

Materiálové charakteristiky

Častice grafitu vo vermikulárnej liatine sú podlhovasté, nesmú mať ostré hrany a sú náhodne orientované.

Na obr. 1 môžeme pozorovať pri dvojrozmernom pohľade jednotlivé častice červíkovitého tvaru grafitu a zároveň vidíme, že je časť grafitu vylúčená vo forme guľôčok. Množstvo globulárneho grafitu sa označuje ako nodularita [1, 2].



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

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

Špecifický tvar vermikulárneho grafitu, ktorý má dobrú adhéziu k vlastnej kovovej matici, zaručuje zvýšenie mechanických vlastností (tab. 1) [1, 2].

Tab. 1 Mechanické vlastnosti vermikulárnej liatiny

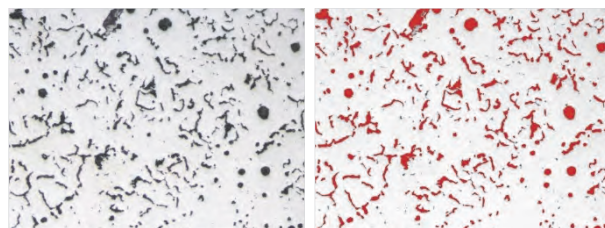
Tab. 1 Mechanical properties of cast iron with vermicular type of graphite

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	kN·mm ⁻²	130 – 160

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 a obraz bol prenesený do počítača. Zo záznamu obrazu boli zadefinované častice grafitu – prahovanie. Z obrazu sa následne vylúčili inklúzie a po výbere štruktúrnych parametrov prebehlo 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 vyhodnotené. Podľa

merania je možné typické častice vermikulárneho grafitu charakterizovať tvarovým faktorom $S_c <0,1; 0,5>$. Hodnotenie grafitu pomocou obrazovej analýzy zobrazuje obr. 2 [3 – 5].



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

Fig. 2 Definition of the graphite particles – colour modulation, zoomed 100×

Geometrický model

Vstupné geometrie pre numerickú analýzu boli vytvorené, ako 2D modely v prostredí CAD. Bola vytvorená séria modelov štruktúry dutín predstavujúcich grafítické častice. Geometrické modely boli riešené ako plochy o rozmere 0,5 × 0,5 mm. Charakteristické geometrické parametre pre vermikulárny tvar grafitu, zadané pri modelovaní, boli zvolené na základe obrazovej analýzy v rozsahu tvarového faktoru $<0,1; 0,5>$. Snímky štruktúry v podobe bitmapových dát sa funkciou detekcie hrán vektorizovali. Detekcia hrán je názov pre sadu matematických metód, ktoré sú zamerané na identifikáciu bodov v digitálnom obraze. Princíp funguje na rozlišovaní zmeny jasu alebo farebných nespojitostí. JPEG formát snímku sa za pomoci programu Corel Draw (plugin PowerTrace) exportoval ako DXF formát (obr. 3). Plugin PowerTrace je interaktívny a umožňuje upravovať nastavenie prevodu a kontrolu výsledku. Táto premena rastrového vstupu na vektorový umožnila získať vektorovo definovanú štruktúru, ale aj jednotlivé tvary častíc. Štruktúry v DXF formáty boli spracované za pomoci CAD prostredia systému PTC Creo, ktorého výstup bol vo formáte IGES importovaný do MKP softwaru ADINA AUI. Do výpočtu neboli zaradené dutiny, ktoré sa nachádzali blízko hranice štruktúry alebo ju pretínali z dôvodu predchádzania nepresnostiam [3 – 5].



Obr. 3 Detail štruktúry vo formáte DXF

Fig. 3 Detail of the structure in DXF format

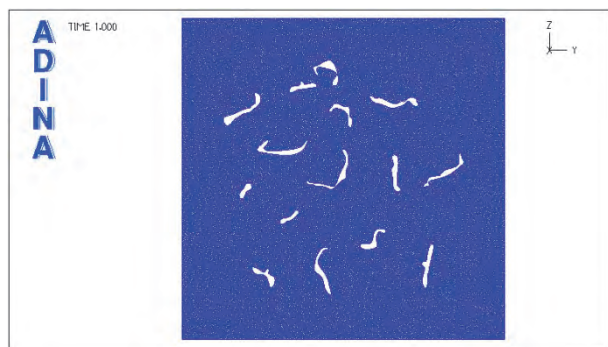
Numerická analýza

Numerická analýza bola riešená ako statická úloha v module Adina Structures. Maticu považujeme za ho-

mogénnu štruktúru s lineárnou závislosťou deformácia-napätie. Boli zadefinované okrajové podmienky, odobraté stupne voľnosti. Veľkosť zaťaženia bola $1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$. Pre analýzu bol zvolený lineárno-elastický model a zadefinované materiálové charakteristiky pre LČG. Grafické častice majú nízku pevnosť v ťahu a častú dekohéziu od matrice. Tieto vlastnosti ich umožňujú modelovať ako dutiny, pre ktoré nebola vytvorená konečnoprvková sieť (obr. 4) [6–9].

Z dôvodu potreby vysokej presnosti riešenia bola zvolená veľkosť elementu $0,5 \mu\text{m}$ na základe citlivostnej analýzy (obr. 5).

Rozloženie napätí v oblasti častíc vermikulárneho tvaru je zobrazené na obr. 6.



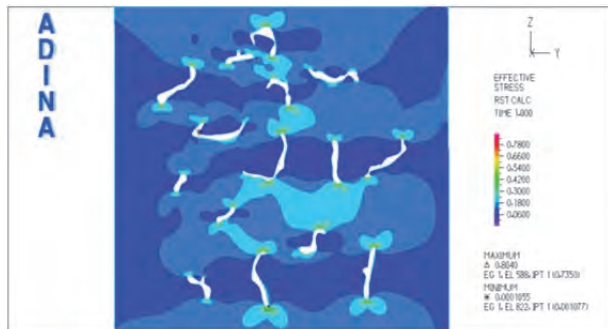
Obr. 4 Generovaná konečnoprvková sieť pre štruktúru s dutinami vermikulárneho tvaru

Fig. 4 Generated finite element mesh for structure with vermicular cavities



Obr. 5 Detail konečnoprvkovej siete pre štruktúru s dutinami vermikulárneho tvaru

Fig. 5 Detail of the finite-element mesh for structure with vermicular cavities



Obr. 6 Rozloženie napätia v oblasti okolia grafických častíc

Fig. 6 Distribution of stress around vermicular graphitic particles

Záver a odporúčanie

V práci je riešená problematika analýzy napät'ovo-deformačných stavov grafitickej liatiny s vermikulárnym tvarom grafitu realizovaná metódou konečných prvkov v software ADINA. Dôležitým prvkom pri numerickej analýze bolo určenie vstupných parametrov. Prvým krokom bolo zistenie tvarových a rozmerových parametrov pre grafické častice v štruktúre pomocou obrazovej analýzy. Meranie sa uskutočnilo na 10 snímkach, na ktorých bolo pozorované spoločne 2 203 grafických častíc. V rámci analýz, ktoré boli na zjednodušených modeloch grafických štruktúr prevedené, bola najväčšia pozornosť venovaná na dosiahnutie napät'ových stavov liatiny s vermikulárnym grafitom. Na základe analýzy z výsledkov možno rezultovať negatívny vplyv vermikulárneho tvaru grafitu na koncentráciu napätia. Táto problematika sa stáva čoraz aktuálnejšou aj vďaka novým trendom v oblasti hodnotenia štruktúry. Úloha je riešená ako 2D problematika pre potvrdenie alebo komparáciu výsledkov navrhujeme riešiť úlohu ako 3D. Táto metóda sa môže stať základom k modernejšiemu prístupu pre určovanie vlastností grafických liatin na základe výpočtového modelovania mikroštruktúry [5].

Pod'akovanie

Práca bola podporená grantmi VEGA 1/0358/14, KEGA 006TnUAD-4/2014, KEGA 005TnUAD-4/2016 a projektom „Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov“, ITMS kód 26210120046 Operačného programu Výskum a vývoj.

Literatúra

- [1] SKOČOVSKÝ, P., PODRÁBSKÝ, T. *Grafické liatiny*. Žilina: EDIS, 2005. ISBN 80-8070-390-6.
- [2] PTÁČEK, L. a kol. *Nauka o materiálu II*, 2 opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-214-1263-1.
- [3] VAŠKO, A., SKOČOVSKÝ, P. *Kvantitatívne hodnotenie štruktúry liatin*. EDIS, 2017. ISBN 978-80.8070-748-4.
- [4] VAŠKO, A. Využitie obrazovej analýzy pri hodnotení mikroštruktúry grafických liatin. In *Lokální mechanické vlastnosti*, Nečtiny, 2006.
- [5] BEZDEDOVÁ, R. Analýza napät'ovo-deformačných stavov grafitickej liatiny s vermikulárnym tvarom grafitu. (Dizertačná práca) Púchov: FPT TnUAD, 2016.
- [6] HANDRÍK, M., KOPAS, P., DEKÝŠ, V. Príspevok k modelovaniu a analýze napätosti konečných prvkov s ohľadom na náhodne rozloženie inklúzií v štruktúre. In: *Nekonvenčné technológie 2006*, Žilina, 2006.
- [7] VAVRO, J. *Numerická analýza napät'ových stavov štruktúr grafických liatin*. Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, 2013. ISBN 98-80-075-614-7.
- [8] VAVRO, J., HAJSKÁ, H., VAVRO, J. ml., VAVROVÁ, A. *Nové metódy a prístupy experimentálnej mechaniky pri identifikácii väd a porúch výrobkov*. Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, 2011. ISBN 978-83-7490-461-2.
- [9] RAPPAPAZ, M., BELLET, M., DEVILE, M. *Numerical Modeling in Materials Science and Engineering*. Berlin: Springer, 2003.

Kontrola kvality zvarových spojov metódou MAG

Quality Control of Welded Joints by MAG Method

doc. Ing. Marta Kianicová, PhD.; Ing. Jakub Híreš; Ing. Mariana Janeková

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

Predmetom článku je skúmanie vplyvu procesu technológie MAG zvarovania na kvalitu zvarového spoja, t.j. opisuje jednotlivé postupy pri zvaraní, ako aj kontrolné procesy zvarovania. Výskum v tejto oblasti bol iniciovaný na základe zvýšeného výskytu chýb vo zvarových spojoch. Na poskytnutých vzorkách zvarových spojov bola vyhodnocovaná mikročistota základného materiálu, nasledovalo makroskopické pozorovanie, ktoré bolo doplnené o mikroskopické pozorovanie. Cieľom tejto práce bolo posúdiť vplyv zmeny zvaracích parametrov MAG zvaracieho agregátu na výslednú kvalitu zvarového spoja za účelom zredukovania výskytu chýb. Súčasťou výskumu bolo tiež posúdiť vplyv prítomnosti, resp. neprítomnosti ochrannej atmosféry (OA) na výslednú kvalitu zvarového spoja spolu so sledovaním vplyvu čistenia zvaraných plôch pred procesom zvarovania na kvalitu natavenia zvaraných plôch. K demonštrácii výsledkov boli použité tri druhy vzoriek (vzorka východiskového stavu – označená VVS, vzorka bez ochranného plynu – označená BOP a vzorka upravených zvaracích parametrov – označená UZP. Tieto vzorky boli získané za rôznych podmienok zvarovania, t.j. pri rôznych nastaveniach zvaracieho agregátu. Výsledky skúšok boli následne porovnávané a na ich základe boli odporučené optimálne podmienky zvarovania, t.j. podmienky, dodržaním ktorých bol vytvorený zvarový spoj vyhovujúci požiadavkám podľa normy STN EN ISO 5817.

Kľúčové slová: zvaranie; zvarový spoj; skúšky zvarov; mikroštruktúra zvaru

The subject of this article is to investigate the impact of the MAG welding process technology on the quality of welded joints, i.e. describes individual procedures for welding, as well as the control processes of welding. Research in this area was initiated on the basis of an increased incidence of scrapped welded joints. Each welded joint is after completion of the welding process subjected to detailed study. The tests of a welded joint can be divided according to several criteria. In the case of this research, destructive tests were used. It was a metallographic test of a welded joint, which evaluated micropurity, macrostructure and at the conclusion the two-phase microstructure of the welded joint. The aim of this work was to assess the impact of changes of the MAG welding components on the final quality of a welded joint for the purpose of increasing the quality of the resulting welded joint. Part of the research also assessed the impact of the presence of the protective atmosphere on the final quality of a welded joint. Part of the research also assessed the impact of the presence of the commercial atmosphere on the final quality of a welded joint. The demonstration of results used three kinds of the samples. These three kinds of the samples were prepared from the same material – steel 11 375 with a thickness of 20 mm. These were the samples of the initial state VVS, the samples without protective gas BOP and the samples of the modified welding parameters UZP. On the basis of the observations in the sample VVS were identified defects of welded joint (spatter, cold joint, unfused based material), which indicated an incorrect setting of the welding components. After adjusting the welding parameters in the UZP sample (the higher welding current and voltage, the faster offset wire) no occurrence defects was detected in the VVS sample of the welded joint. As a result we recommended to the sponsor of this work the welding parameters, with the use of which we prepared the UZP sample. The BOP sample demonstrated the impact of the presence or absence of the protective gas in the welded process. The BOP sample presents a substantial occurrence of defects in the welded joint. In the BOP sample the following defects were identified on the surface (spatter, porosity of the welded metal), as well as internal defects (porosity, crack at the interface of the welded metal - base material). Taking into account the results of the observations, it was possible to conclude that the absence of protective gas in welding process has a significantly negative impact on the quality of a welded joint, which confirms the presence of defects in the welded joint of the BOP sample.

Key words: welding, welding joins, testing of welds, weld structure

Jednou z najdôležitejších a najrozšírenejších metód spracovania materiálov, najmä kovov je zvaranie. Je to proces nerozoberateľného spájania materiálov, pri ktorom sa môže, ale nemusí použiť prídavný materiál podobného zloženia, pomocou sústredeného tepelného

zdroja alebo tlaku. V súčasnej dobe, kedy je z technologického hľadiska možné navzájom spájať takmer všetky druhy dostupných materiálov, je technológia zvarovania stále jednou z najpoužívanějších technológií spájania v priemyselnej oblasti (automobilový

priemysel, letectvo, stavebníctvo, zámočníctvo, ťažká priemysel atď.) [1].

Technológia MIG/MAG zvarovania našla široké uplatnenie v priemysle, kde je požadovaná vysoká produktivita práce a vysoká efektivita. Pre svoju finančnú dostupnosť a možnosť širokého výberu prídavných materiálov patrí k technológiám, ktoré prekonávajú najväčší rozvoj v strojárskych podnikoch [2].

Oblúkové zvarovanie kovom v atmosfére plynu (GMAW) je tiež označované ako MIG zvarovanie (zvarovanie kovovou elektródou v atmosfére inertného plynu) v prípade, že ochranný plyn je inertný (napr. argón), alebo MAG zvarovanie (zvarovanie kovovou elektródou v atmosfére aktívneho plynu) v prípade, že plyn obsahuje aktívny plyn (ako je napr. CO₂).

MIG/MAG zvarovanie sú obzvlášť flexibilné metódy so širokou škálou aplikácií, ako napr. schopnosť zvarovať všetky bežne vyskytujúci sa konštrukčné materiály, kam patria nízkouhlíkové ocele, nízkoлегované ocele a nerezové ocele, hliník a jeho zliatiny a niekoľko ďalších neželezných kovov (napr. meď a jej zliatiny alebo nikel a jeho zliatiny atď.) [3].

Experiment

Základný materiál, ktorý bol použitý na vyhotovenie vzoriek zvarových spojov využitých pri vypracovaní odporúčaní optimálnych parametrov zvarovania pre zadávateľa tejto práce je oceľ s označením S235JRG2 podľa EN 10025: 1990 + A1: 1993 a 11 375 podľa ČSN EN 10025-2: 2005 s nasledovným chemickým zložením uvedeným v tab. 1 [4].

Tab. 1 Chemické zloženie ocele 11 375 v hm. % [5]

Tab. 1 Chemical composition of the steel 11 375 in wt. % [5]

Prvok	C max	Mn max	Si max	P max	S max	N max	Cu max
Rozbor tavby	0,17	1,4	-	0,035	0,035	0,012	0,56
Hotový výrobok	0,19	1,5	-	0,045	0,045	0,014	-

Ako prídavný materiál bol zvolený plný zvarací drôt obchodného označenia STEELMIG G3. Daný prídavný materiál je normovaný a vyhovuje požiadavkám EN ISO 14341-A. V našom prípade bol použitý plný drôt s kruhovým prierezom o priemeru 1 mm. Drôt je vysoko kvalitný a v prípade dobrého podávania zaručuje rovnomerné odťavovanie. Využíva sa pri zvaraní komponentov pre dopravné prostriedky, nákladnú dopravu, kovové konštrukcie, príslušenstvo, opravy automobilov atď. [6]. Jeho využitie sa odporúča v kombinácii s ochranným plynom ATAL 5/ARCAL 5 zloženia 82 % Ar a 18 % CO₂.

Pre účely experimentu boli zhotovené tri druhy vzoriek zvarových spojov, ktorých parametre zvarovania sú uvedené v tab. 2.

Tab. 2 Parametre zvarovania vzoriek zvarových spojov

Tab. 2 Parameters of the welding samples of welded joints

Vzorka zvaru	Zvárací prúd (A)	Elektrické napätie (V)	Posuvu drôtu (m·min ⁻¹)	Ochranný plyn
VVS	220	25,5	10	✓
BOP	220	25,5	10	✗
UZP	235	30,1	12	✓

Priebeh experimentu charakterizuje niekoľko krokov, ktoré sú uvedené v obr. 1.

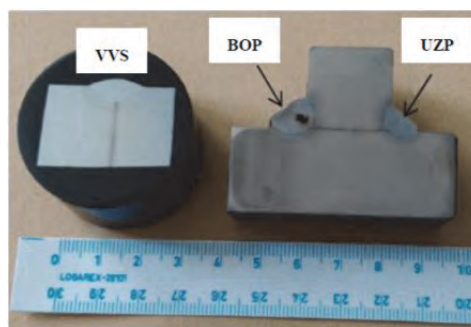


Obr. 1 Rozdelenie priebehu experimentu

Fig. 1 Division of the experiment evolution

Výsledky a diskusia

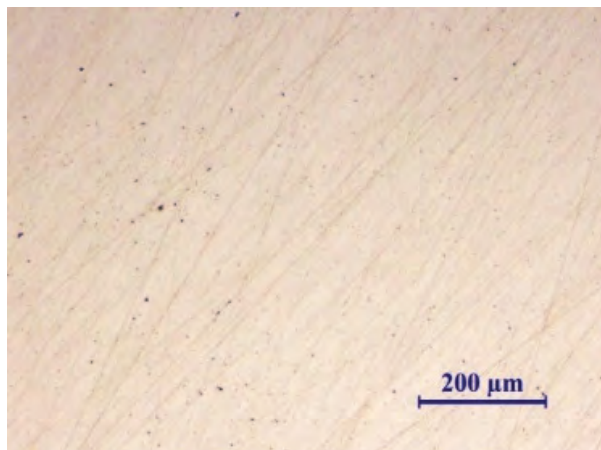
Z poskytnutých vzoriek zvarových spojov boli vytvorené metalografické výbrusy zalisovaním vzoriek zvarových spojov do zmesi Bakelitu a Dentakrylu, následne vybrúsené na brúsnych papieroch rôznej drsnosti povrchu a vyleštené s použitím brúsnych pást zrnitosti 2 μm a 1 μm. Pri leštení boli vzorky zmáčané izopropyl alkoholom. Na záver bol pozorovaný povrch výbrusov leptaný s použitím 2% roztoku nitalu (2% roztok HNO₃ v etylalkohole) – obr. 2.



Obr. 2 Vzorky zvarových spojov pripravené na pozorovanie

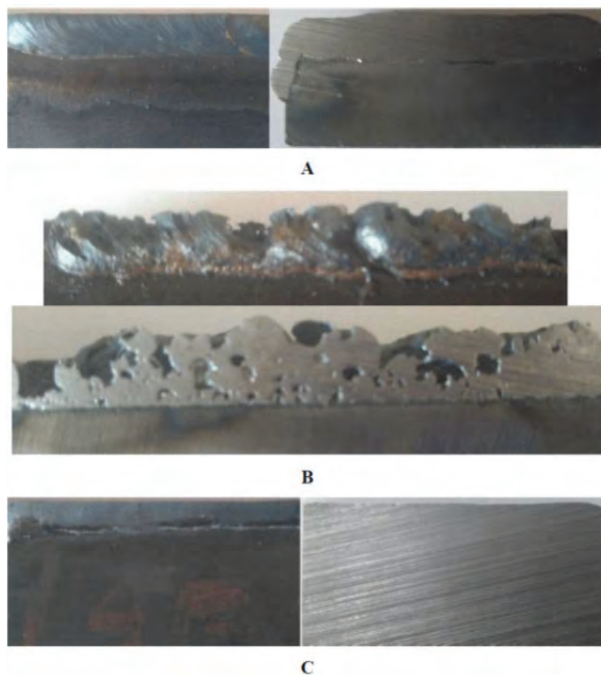
Fig. 2 Samples of the welded joints prepared for observation

Ešte pred samotným leptaním bola na povrchu metalografického výbrusu pozorovaná mikročistota základného materiálu vzoriek zvarových spojov uvedená na obr. 3. Na tomto obrázku je nenaleptaný povrch základného materiálu vzoriek zvarových spojov. Na ploche možno pozorovať zvýšený výskyt sulfidických častíc rôznej veľkosti a usporiadania. Čistota zodpovedá akosti a triede ocele 11 375.



Obr. 3 Mikročistota základného materiálu vzoriek zvarových spojov
Fig. 3 Micropurity of the base material in the samples of welded joints

V ďalšom kroku experimentu bola pozornosť venovaná makroskopickému pozorovaniu povrchu a pozdĺžneho prierezu jednotlivých vzoriek zvarových spojov za účelom identifikácie defektov (obr. 4).



Obr. 4 Fotodokumentácia makro-pozorovania vzoriek východzieho stavu VVS (A), vzorky bez ochranného plynu BOP (B) a vzorky upravených zvaracích parametrov UZP (C)

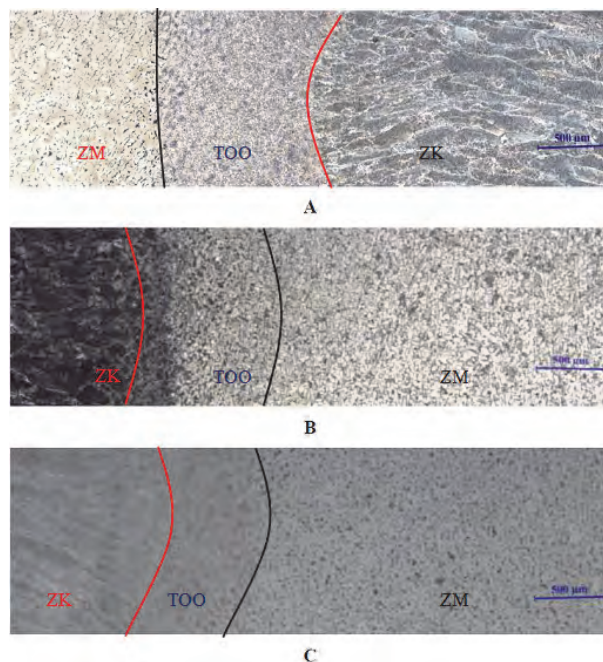
Fig. 4 Photo documentation of the macro-observations of the samples of the initial state of the VVS (A), of the BOP (B) sample without protective gas and of the UZP (C) sample welded with the use of the modified welding parameters

Zvarový spoj VVS (A) na základe makropohľadu vykazoval mierny výskyt rozstreku (602 podľa STN EN ISO 5817) na povrchu zváraných častí. Po pozdĺžnom prerezaní vzorky zvaru boli odhalené lokálne poruchy spoja (porucha natavenia, studený spoj – 401, resp. studený spoj na zvarovej ploche – 4011 podľa STN EN ISO 5817) na rozhraní zvarový kov-základný materiál. Pozdĺžny rez zvarového spoja vzorky BOP (B) vytvoreného bez prítomnosti ochrannej atmosféry v procese

zvárania vykazuje vysoký stupeň pórovitosti (bublina, pór – 2011, povrchové póry – 2017 a pórovitosť koreňa zvaru – 516 podľa STN EN ISO 5817), a to na povrchu zvaru alebo aj po rozrezaní vo vnútri zvarovej húsenice, pričom môžeme pozorovať aj zvýšený stupeň rozstreku na povrchu zváraného materiálu v blízkosti stuhnutého zvarového kovu.

Obr. 4 preukazuje, že pozdĺžny rez zvarového spoja vzorky UZP (C) nevykazuje žiadne viditeľné defekty na povrchu zvaru alebo v jeho priereze. Zvar je pravidelný bez výskytu pórov, trhlín, rozstreku a v porovnaní so vzorkami VVS a BOP, v prípade zvarového spoja vzorky UZP, nie je badateľné ani fázové rozhranie medzi zvarovým kovom a základným materiálom. To naznačuje dokonalé splynutie zvarového kovu a základného materiálu aj napriek skutočnosti, že nedošlo k úprave a čisteniu zvarových plôch pred zváraním.

V nasledujúcom kroku experimentu bola popisovaná mikroštruktúra zvarových spojov, ktorá vznikla procesom zvárania materiálov. Typy štruktúr vzniknutých v prípade jednotlivých vzoriek zvarových spojov sú uvedené na obr. 5.



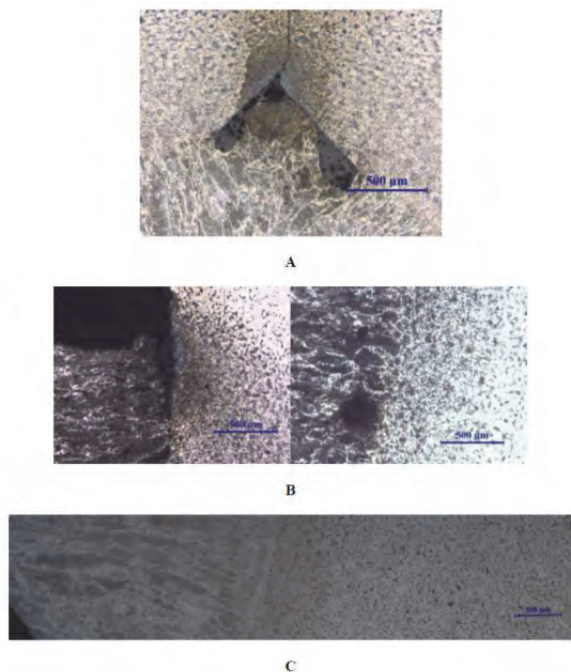
Obr. 5 Mikroštruktúra vzorky VVS (A), vzorky BOP (B) a vzorky UZP (C).

Fig. 5 Microstructure of the VVS (A) sample, and of the BOP (B) sample and of the UZP (C) sample

Zvarový kov (ZK) jednotlivých vzoriek je tvorený perliticko-feritickou štruktúrou s výskytom kolumnárných zŕn. Perlit má lamelárnu štruktúru. Červenou líniou na obr. 5 je znázornená hranica natavenia jednotlivých vzoriek zvarových spojov, ktorá tvorí prechod medzi ZK a tepelne ovplyvnenou oblasťou (TOO). V tesnej blízkosti za hranicou natavenia smerom k základnému materiálu je viditeľné zhrubnutie feriticko-perlitického zrna tvoriaceho štruktúru TOO. K zhrubnutiu zrna došlo dôsledkom zvýšenej teploty v procese zvárania. Čierna línia tvorí prechod medzi štruktúrou TOO a štruktúrou

základného materiálu (ZM). Štruktúra základného materiálu je tvorená pomerne jemnozrnnou feriticko-perlitickou štruktúrou.

Ďalší krok experimentu bol zameraný na lokalizáciu a identifikáciu prípadných mikroskopických defektov zvarového spoja. Defekty jednotlivých zvarových spojov sú uvedené na obr. 6.



Obr. 6 Defekty mikroštruktúry vzorky VVS (A), vzorky BOP (B) a vzorky UZP (C)

Fig. 6 Defects, microstructures of the VVS (A) sample, BOP (B) sample and the UZP (C) sample

Po preskúmaní mikroštruktúry vzorky VVS (A) bol identifikovaný defekt zvarového spoja – neprevarený koreň zvaru (neprevarený koreň – 4021 podľa STN EN ISO 5817). Príčin vzniku tohto defektu je niekoľko. Neprievar mohol vzniknúť nedostatočným natavením prídavného a základného materiálu, čo indikuje nižšiu nastavenú hodnotu zvaracieho prúdu. Ďalšou príčinou vzniku neprievaru je možná prítomnosť cudzorodých látok (hrubé nečistoty), ktoré boli prítomné na zvarných plochách ešte pred procesom zvárania a ich prítomnosť naznačuje nedokonalé čistenie zvarných povrchov aj napriek skutočnosti, že v prípade VVS bola aplikovaná úprava zvarných hrán materiálov spolu s čistením povrchov pred zváraním. Prítomnosť nečistôt organického, prípadne anorganického pôvodu má zásadný vplyv na kvalitu natavenia zvarových plôch a tým podporuje vznik studeného spoja – 401, resp. studeného spoja na zvarovej ploche – 4011, definovaného podľa normy STN EN ISO 5817. Prítomnosť nečistôt na povrchu zvarovaných materiálov môže mať vplyv aj na prechod tepla v procese zvárania alebo následného chladnutia zvarového spoja, a pôsobiť tak ako tepelná bariéra pri prechode tepla, ktorá môže v konečnom dôsledku spôsobiť nerovnomerné rozmiestnenie, resp. nerovnomernú veľkosť jednotlivých oblastí zvarového spoja dvoch zvarovaných častí rovnakého materiálu. V ľavej

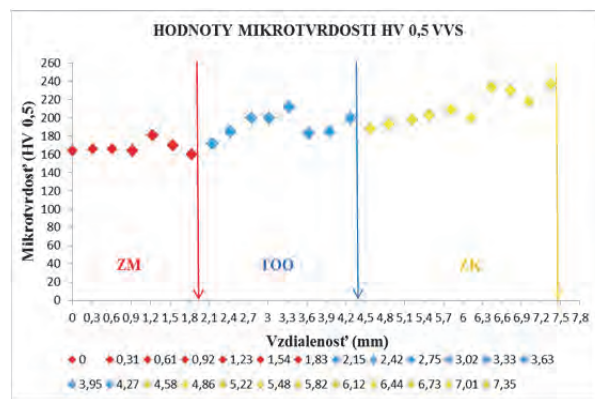
časti obr. 6 B vzorky BOP možno v detaile na rozhraní zvarového kovu a základného materiálu vidieť trhlinu (100 – podľa STN EN ISO 5817), ktorá na obrázku makroštruktúry nebola viditeľná. Hovoríme o ďalšom type defektu – poruchy spoja na rozhraní zvarový kov-základný materiál a spoja vo zvarovom kove (401 resp. 4011). V procese zvárania pravdepodobne nedošlo k dokonalému nataveniu, spojeniu a pretaveniu zvarového kovu a základného materiálu. Vznik tohto typu defektu mohol byť zapríčinený viacerými faktormi, a to práve absenciou ochranného plynu v procese zvárania. Ďalším dôležitým faktom je skutočnosť, že zvarové plochy pred zváraním neboli čistené a ani upravované. Na rozhraní ZK-ZM sa mohli vyskytovať nečistoty, mastnoty a iné nežiaduce látky organického alebo anorganického charakteru, a tým výrazne ovplyvniť adhéziu a difúzne vlastnosti zvarového kovu do základného materiálu. Detailnom preskúmaním mikroštruktúry zvarového spoja vzorky UZP (C) možno zistiť, že zvarový spoj nevykazuje žiadne defekty, ktoré popisuje už spomínaná norma. Zvarový spoj vzorky UZP s parametrami spájania podľa tab. 2 teda najlepšie spĺňa kvalitatívne požiadavky kladené na zvarový spoj.

Záver experimentu bol zameraný na meranie mikrotvrdosti jednotlivých vzoriek zvarových spojov. Cieľom merania mikrotvrdosti je získanie hodnôt mikrotvrdosti jednotlivých oblastí zvarového spoja (ZM, TOO, ZK), ktorá by mala exponenciálne rásť od ZM smerom ku ZK. Priebiehy mikrotvrdostí jednotlivých vzoriek sú uvedené na obr. 7 až 9. V tab. 3 až 5 sú uvedené hodnoty nameraných mikrotvrdostí jednotlivých vzoriek zvarových spojov.

Tab. 3 Hodnoty mikrotvrdostí zvarového spoja VVS

Tab. 3 Microhardness values of the VVS welded joint

Mikrotvrdosť HV v ZM		Mikrotvrdosť HV v TOO		Mikrotvrdosť HV v ZK	
170	176	176	200	248	267
174	190	183	190	224	233
190	172	195	200	237	237
190	-	188	218	255	244
-	-	-	-	244	259



Obr. 7 Grafická závislosť priebehu mikrotvrdosti HV 0,5 VVS

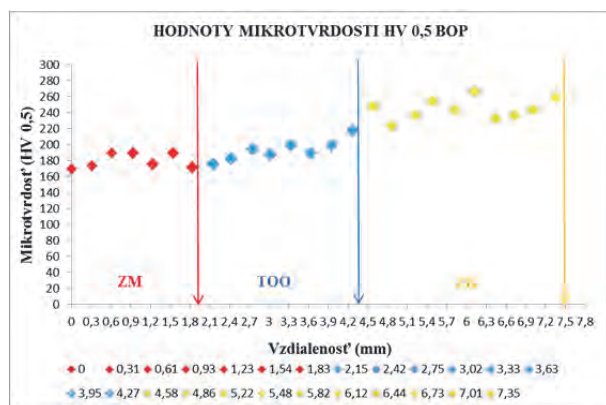
Fig. 7 Diagram of dependence of evolution of microhardness HV 0.5 VVS

Z obr. 7 možno vidieť, že hodnoty mikrotvrdości v smere od ZM k ZK majú rastúci charakter ale majú značne nepravidelný (skokovitý) priebeh merania. Nepravidelnosť nameraných hodnôt mohla vzniknúť nepresnosťou merania.

Tab. 4 Hodnoty mikrotvrdości zvarového spoja BOP

Tab. 4 Values of microhardness of the BOP welded joint

Mikrotvrdość HV v ZM		Mikrotvrdość HV v TOO		Mikrotvrdość HV v ZK	
164	181	172	212	188	200
166	170	185	183	193	233
166	160	200	185	198	230
164	-	200	200	203	218
-	-	-	-	209	237



Obr. 8 Grafická závislosť priebehu mikrotvrdości HV 0,5 zvarového spoja vzorky BOP

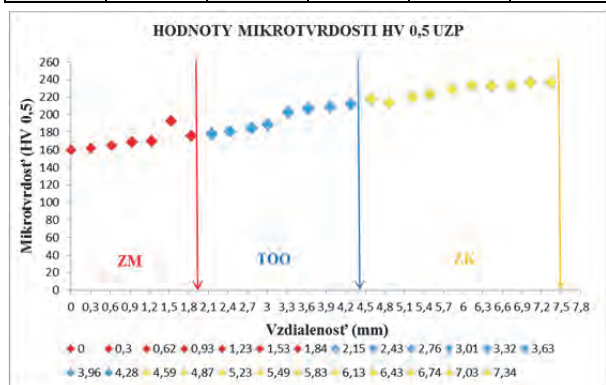
Fig. 8 Diagram of dependence of evolution of microhardness HV 0.5 in the sample of the BOP welded joint

Z obr. 8 možno vidieť, že hodnoty mikrotvrdości v smere od ZM k ZK majú opäť rastúci charakter, ale majú značne nepravidelný (skokovitý) priebeh merania.

Tab. 5 Hodnoty mikrotvrdości zvarového spoja vzorky UZP

Tab. 5 Microhardness values in the sample of the UZP welded joint

Mikrotvrdość HV v ZM		Mikrotvrdość HV v TOO		Mikrotvrdość HV v ZK	
160	170	178	203	218	234
162	193	181	207	214	233
165	176	185	209	220	234
169	-	189	212	224	237
-	-	-	-	229	237



Obr. 9 Grafická závislosť priebehu mikrotvrdości HV 0,5 vzorky zvaru UZP

Fig. 9 Diagram of dependence of evolution of microhardness HV 0.5 in the sample of the UZP weld

Z obr. 9 je zrejmé, že hodnoty mikrotvrdości jednotlivých oblastí zvarového spoja postupne rastú exponenciálne smerom od ZM k ZK. Priebeh krivky je pravidelný bez veľkých rozdielov hodnôt medzi susednými hodnotami.

Záver

Cieľom práce bolo:

1. posúdiť vplyv čistenia zvarových plôch pred procesom zvarovania;
2. posúdiť vplyv, resp. dôležitosť prítomnosti ochranného plynu pri procese zvarovania v ochrannnej atmosfére (MAG) na výslednú kvalitu zvarového spoja;
3. zamerať sa na prítomnosť a identifikáciu defektov zvarového spoja, ktoré budú vyhodnocované a posudzované na základe normy STN EN ISO 5817;
4. odporučiť zvaracie parametre, ktoré spĺňajú kvalitatívne požiadavky, kladené na zvarový spoj, pričom kvalita bude posudzovaná na základe makroštruktúry a hlavne mikroštruktúry zvarového spoja.

Čistenie, resp. úprava zvarových plôch pred samotným procesom zvarovania má vplyv na výslednú kvalitu zvarového spoja.

Na základe makroskopického a následne mikroskopického pozorovania vzorky BOP bolo identifikovaných niekoľko defektov zvarového spoja.

Skúšky a pozorovania na zvarovom spoji vzorky BOP preukázali, že použitie ochranného plynu v procese zvarovania je prioritné a vede k najlepšej kvalite zvarového spoja.

Cieľom práce bolo tiež odhaliť prítomnosť defektov mikroštruktúry zvarového spoja, posúdiť ich kvantitu, veľkosť.

Požiadavkám normy STN EN ISO 5817 pre zvarové spoje najlepšie vyhovuje zvarový spoj vzorky UZP vytvorenej aplikáciou zvaracích parametrov uvedených v tab. 2 aj napriek skutočnosti, že v tomto prípade nedošlo k úprave, resp. čisteniu zvarových plôch pred procesom zvarovania.

Pod'akovanie

Tento článok bol vytvorený v rámci projektu VEGA 1/0385/14 za finančnej podpory MŠVVaŠ SR.

Literatúra

- [1] Mechanical Engineering: Welding joints and symbols. [online]. Brusel. MECO58 (Computer Aided Drafting- II). 2013. [cit. 2015-12-19]. Dostupné na: <<https://blogpuneet.wordpress.com/2013/09/17/welding-joints-and-symbols/>>.
- [2] KRIVOŠÍK, M. Zváranie taviacou sa elektródou v ochrane plynu (MIG/MAG). [online]. MatNet Slovakia, 2006. [cit. 2015-12-28]. Dostupné na: <<http://www.matnet.sav.sk/index.php?ID=383>>.
- [3] WEMAN, K. Welding processes handbook-MIG/MAG welding, 2nd ed. Stokholm: Woodhead Publishing, 2012. ISBN 978-0-85709-518-3.

- [4] *Zváranie MIG*. [online]. EURONIC, 2013. [cit 2015-12-5]. Dostupné na: <<http://www.zvaranie.eu/metoda-zvarania-mig/>>.
- [5] ČSN EN 10025 – 2: *Výrobky válcované za tepla z konstrukčních ocelí – Část 2: Technické dodací podmínky pro nelegované konstrukční oceli*. 2005.
- [6] *Techsolution: Zvaracie drôty*. [online]. Techsolution.sk, 2010–2016. [cit. 2016-04-24]. Dostupné na: <<http://www.techsolution.sk/produkty/zvaracie-droty>>.
- [8] STN 05 1134 *Zváranie. Skúška tvrdosti, podľa Vickersa, tyčí na výstuž v zvarovom spoji*. 1987.
- [9] SKOČOVSKÝ, P. a kol. *Konstruktivní materiály*. 1. vyd. Žilina: EDIS, 2000. 338 s. ISBN 80-7100-608-4.
- [10] ČSN EN 10204: *Inspekční certifikát „3.1“*, 2005.

Budíček pro ocelářské odvětví

Handelsblatt

30.08.2016

Přebytečné kapacity a nízké ceny - prezident světového ocelářského svazu Worldsteel Eder vyzývá své kolegy v Evropě k omezení výroby. Je ohroženo tisíce pracovních míst. Různé výzvy a vysvětlovací pokusy ale manažerům evropského ocelářského průmyslu až tak nechybí. Nejčastěji jsou zmiňovány levné dovozy z Číny. Mezitím ale začínají fungovat trestná cla a ceny začínají stoupat. Není ale žádný důvod pro uklidnění a stažení různých varování. Podle názoru Wolfganga Edera, šéfa rakouského ocelářského a technologického koncernu VoestAlpine, je výrobní kapacita evropských oceláren asi 200 mil. tun, Evropa ale potřebuje maximálně něco mezi 150 a 200 mil. tun oceli ročně. Odpovídajícím krácením výroby by bylo postiženo několik desítek tisíc z asi 330 tisíc pracovních míst. Eder vyzývá ke strukturální přestavbě odvětví: snížení množství vyráběné oceli, omezení levných ocelí a koncentrace na vysoce jakostní produkty v technologicky nejvyspělejších zařízeních a provozech. Některé kapacity v určitých lokalitách bude nutné uzavřít.

Ocelářský průmysl v USA kontruje vysokopevnou ocelí

Stahl Aktuell

30.08.2016

V návaznosti na trend k lehkým konstrukcím se v USA snižuje poptávka po obvyklých ocelích. Současně ale výrobci automobilů požadují stále více lehčích a současně pevnějších typů materiálů. Například nový automobil střední třídy „2016 Chevrolet Malibu“ váží podle údajů výrobce GM ve srovnání s předcházejícím modelem o 300 liber méně, což je v přímé souvislosti s používáním těchto vysokopevných ocelí. Ocelářský průmysl přitom neustále posiluje svůj výzkum a vývoj v této oblasti. Například ArcelorMittal už ohlásil na léto 2017 příchod nového, ještě tvrdšího lehkého druhu oceli na trh USA. Většina výrobců automobilů se však nesoustřeďuje jen na jeden materiál pro lehké konstrukce, používá mix. Například GM v limuzíně „Cadillac CT6“ používá na karoserii současně hliníkový plech, tvrzenou ocel a hořčík. Celkem je v tomto modelu použito 11 různých materiálů.

Privilegia průmyslu u cen elektrického proudu částečně zůstávají

Börsen-Zeitung

31.08.2016

EU a Německo urovnaly svůj spor o privilegia průmyslu u cen proudu. Vlastní elektrárny koncernů zůstaly osvobozené od poplatků na podporu obnovitelných zdrojů. Týká se to již existujících kogeneračních jednotek, které tvoří hlavní část vlastních elektráren, patřících průmyslovým podnikům. Vedle proudu vyrábějí tyto kogenerační jednotky také teplo, které továrny potřebují. Německé ministerstvo hospodářství u těchto elektráren striktně odmítalo požadavky EU na vyšší poplatky. Nové kogenerační jednotky budou od roku 2017 zatíženy 40 % celkových poplatků, modernizované jednotky pak 20 %. Na druhé straně bude ale silně omezeno subvencování kogeneračních jednotek, patřících průmyslu. Subvencované jednotky budou muset navíc dodávat proud i do veřejných sítí.

Salzgitter AG bádá kolem CO₂

Braunschwe Zeitung

06.09.2016

Možnosti navázání energií z obnovitelných zdrojů do integrovaného hutního provozu jsou doposud omezené. Opci by ale podle koncernu Salzgitter mohla tvořit výroba vodíku s pomocí proudu z takových zdrojů. To by zároveň otevřelo cestu k redukcím emisí CO₂. Možnosti, které dnes ještě nejsou hospodárné, zkoumá Salzgitter s mezinárodní kooperací v rámci projektu „GrinHy“ – Green Industrial Hydrogen cestou reversibilní vysokoteplotní elektrolýzy.

Simulácia vplyvu agresívneho prostredia na grafitickú liatinu

Simulation of Impact of Aggressive Environments on Graphite Cast Iron

Ing. Matej Burget; prof. Ing. Františka Pešlová, PhD.; Ing. Daniela Košťaliková; Ing. Mariana Janeková

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

Vzhľadom na to, že využitie grafitických liatin má stále veľké uplatnenie v strojárstve a sú z nej vyrábané aj technické objekty pracujúce v agresívnom prostredí, je nutné poznať, ako sa budú dané typy liatin správať v konkrétnom prevádzkovom prostredí. Z toho dôvodu sa predložená práca zaoberá problematikou, ktorá sa v súčasnosti rieši v sklárskej výrobe, kde sú súčasti v prevádzke vystavené agresívnemu prostrediu. Vplyv pracovného prostredia sa zobrazí v skrátení životnosti konštrukčných dielov a nástrojov, ktoré sú v interakcii s horúcou sklovinou. Preto bola na pracovisku FPT TnUAD navrhnutá a aplikovaná taká koróznna skúška, po ktorej je možné dostať rýchlu informáciu o citlivosti materiálu na agresívne prostredie. Pred a po koróznnych skúškach na metalograficky pripravených vzorkách boli sledované štrukturálne zmeny na povrchu a tesne pod povrchom grafitických liatin. Zo získaných výsledkov je následne možné určiť najcitlivejší materiál na prostredie sklárni.

KLúčové slová: grafitická liatina; grafit; korózia; ponorová skúška; mikroštruktúra; povrch

For the experiment, three types of graphite cast irons were used. It was namely cast iron with flakes, and with nodular and vermicular graphite. Cast iron samples were obtained from the functional areas - parts that were in direct interaction with the glass melt at high temperature and pressure. On the basis of knowledge, literature and practical experience gained in the glassworks, the test of corrosion resistance in NaCl and HCl solutions of various concentrations (5%, 7% and 10%) has been proposed, for a period of 168 hours of exposure, at a constant temperature of 20 ± 2 °C. In the present paper, the attention has been paid to the action of HCl 10%. The process of corrosion was deliberately accelerated by increasing the gradient of concentration. Based on the evaluation of the resulting oxide layer on the surface of the graphite cast iron after the corrosion test, in the environment of 10% HCl, it was found with the use of microscopy that after 168 h exposure, the average value of the thickness of attack on the iron flake graphite was 1 700 microns. Cast iron with nodular graphite oxide layer has a thickness of approx. 4.5 microns and cast iron with vermicular graphite iron of approx. 1 400 microns. From evaluation of microstructures of the cast iron with flake graphite, it was revealed that the area of phosphide eutectic remained the least contaminated. Based on microscopy of the cast iron with nodular graphite, it can be concluded that there was an under-corroded graphite, where regions susceptible to the corrosion attack were generated. The cast iron with vermicular graphite was more sensitive to corrosion, which can be attributed to the character of the metal matrix because it was a ferritic. Phosphide eutectic also appeared the least sensitive to corrosion. The greatest weight loss was detected in the cast iron with flake graphite – approx. 3 g in 10% HCl. The most resistant graphite cast iron in the solution (10% HCl) was nodular graphite cast iron, in which the weight loss achieved 0.0536 grams. Due to the fact that the company prefers graphical cast iron, we recommend to use such cast iron, in which graphite particles are very fine (flakes or vermicular graphite) with mostly pearlitic metal matrix.

Key words: ductile cast iron; graphite; corrosion; immersion test; microstructure; surface

Práca sa zaoberá materiálom, ktorý sa využíva pre výrobu súčasti pracujúcich v agresívnom prostredí sklárni. Vzhľadom k tomu, že sa jednalo o grafitické liatiny bol postup zvoleného experimentu rovnaký pre všetky druhy vybraných liatin. V sklárňach sa prevažne využíva nelegovaná grafitická liatina s lupienkovým grafitom (sivá liatina), ktorá je pomerne citlivá na okolie (vlhkosť, výpary, spaliny), čím vznikajú na povrchu oxidy, ktoré znehodnocujú funkčné povrchy nástrojov [1 – 2]. Týmto dochádza ku vzniku medzného stavu povrchu, ktorý sa stáva nefunkčný pre tvarovanie horúcej skloviny [3].

Experiment

Pre experiment boli použité tri druhy grafitických liatin. Vzorky liatiny boli rovnako pred koróznymi skúškami metalograficky pripravené (brúsenie na brúsnom papieri 400) [4]. Chemické zloženie liatin použitých pri experimente je uvedené v tab. 1 – 3. Vznik tenkej vrstvy oxidov na funkčnom povrchu, v kombinácii so zvýšeným tlakom a teplotou, môže mať za následok difúziu niektorých prvkov ako zo skloviny, tak aj z kovového povrchu (foriem, razníkov alebo predforiem), čím vzniká nebezpečne znehodnotenia sklárskych výrobkov [5 – 6].

Tab. 1 Liatina s lupienkovým grafitom (hm. %)
Tab. 1 Cast iron with flake graphite (wt. %)

chemický prvok	C	Mn	Si	Ni	P	S
obsah	2,7 až 3,3	max. 0,8	4,5 až 5,5	max. 1	max. 1,5	max. 0,15

Tab. 2 Liatina s guľôčkovým grafitom (hm. %)
Tab. 2 Cast iron with nodular graphite (wt. %)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al
2,9463	2,346	0,103	0,035	0,0102	0,01	<0,001	0,904	0,65	0,01
As	B	Bi	Ce	Co	Mg	Nb	Pb	Sb	Sn
0,0029	<0,0002	0,0034	<0,004	0,0078	0,029	0,0012	0,0033	0,0063	0,0043
La	Ti	V	W	Zn	Zr	Se	Fe		
0,0031	0,014	0,0033	0,0052	<0,001	0,0013	<0,003	91,87		

Tab. 3 Liatina s červíkovitým grafitom (hm. %)
Tab. 3 Cast iron with vermicular graphite (wt. %)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al
2,2561	2,612	0,138	0,034	0,0101	0,012	0,021	0,016	0,024	0,144
As	B	Bi	Ce	Co	Mg	Nb	Pb	Sb	Sn
0,0028	0,0008	<0,003	<0,004	0,0015	0,02	<0,001	0,0035	0,0084	0,0025
La	Ti	V	W	Zn	Zr	Se	Fe		
0,0017	0,011	0,002	0,037	<0,001	0,0013	<0,003	93,59		

Z hľadiska hodnotenia mikročistoty skúmaných liatin podľa normy STN EN 10247 bolo preukázané, že výskyt netvárniteľných silikátov a karbonitridov v liatine s lupienkovým grafitom a v liatine s červíkovitým grafitom bol pomerne ojedinelý (hodnotený stupňom 1). V liatine s guľôčkovým grafitom bol pozorovaný tiež minimálny výskyt nečistôt. Z hodnotenia mikročistoty vyplýva, že tieto grafítické liatiny podľa uvedenej normy môžu byť vyhovujúce pre sklárske súčasti [7].



Obr. 1 Grafítická liatina s lupienkovým grafitom, zv. 200×
Fig. 1 Cast iron with flake graphite, zoomed 200×

Mikroskopické skúmanie charakteru grafítu sivej liatiny potvrdilo lupienkovú morfológiu grafítu (označenie I) – ktorého rozloženie je medzidendriticky usmernené (E) – zmiešané (C), ako je vidieť na obr. 1. Lupienkový grafit bol zaradený podľa veľkosti do triedy 4 (od 120 do 250 µm), ktorá tvorí 60 %, a zvyšok bol zaradený do triedy 3 (od 250 do 500 µm). Mikroštruktúra bola tvorená lamelárnym perlitom (P 1), ktorý obsahovala z 92 % (P 92). Disperzita lamelárneho perlitu, resp. priemerná vzdialenosť lamiel cementitu bola 0,8 až 1,3 µm (Pd 1,0). V mikroštruktúre bolo identifikované fosfidové eutektikum (pseudobinárne) (F 1). Fosfidové eutektikum vylúčené v jednotlivých útvaroch sa pohybovalo od 2 000 do 10 000 µm² (Fv 6 000) [8 – 9].

Mikroštruktúra liatiny s guľôčkovým grafitom (tvárna liatina) na obr. 2 je charakteristická nedokonalou globularitou s tvarom – 80 % (V) a v pravidelne zrnitom tvare – 20 % (VI). Veľkosť zŕn grafítu sa pohybovala v rozmedzí od 60 do 120 µm, čo predstavuje triedu 5.

Kovová matrica je tvorená lamelárnym perlitom. Obsah perlitu je 92 %, zvyšok tvorí ferit nachádzajúci sa

prevažne po obvode zŕn grafítu. Disperzita lamelárneho perlitu bola v rozsahu 1,3 až 1,6 µm (označenie Pd 1,4) [8 – 9].



Obr. 2 Mikroštruktúra liatiny s guľôčkovým grafitom, zv. 200×
Fig. 2 Microstructure of cast iron with nodular graphite, zoomed 200×

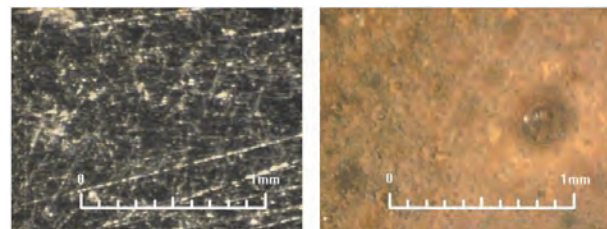
Vermikulárna liatina na obr. 3, kde grafit má červíkovitý tvar (označenie III) so zmiešaným rozložením (C). Veľkosť grafítu bola rôzna v triede 4 (od 120 do 250 µm) a triede 5 (od 60 do 120 µm). Kovová matrica je tvorená lamelárnym perlitom (označenie P 1), ktorého obsah predstavuje približne 20 % a zvyšok je tvorený feritom. Disperzita perlitu je nad 1,6 µm. V mikroštruktúre sa vyskytuje nežiadúce pseudobinárne fosfidové eutektikum, ktoré je vylúčené v jednotlivých útvaroch s veľkosťou od 2 000 do 10 000 µm² [8–9].



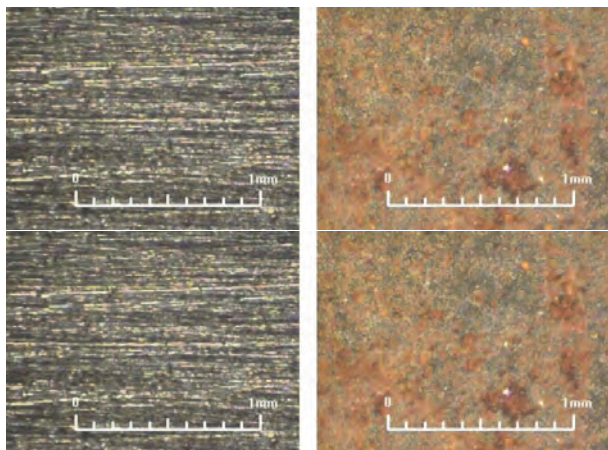
Obr. 3 Mikroštruktúra liatiny s červíkovitým grafitom, zv. 100×
Fig. 3 Cast iron with vermicular graphite, zoomed, 100×

Korózne skúšky

Hore uvedené materiály boli testovanými vzorkami, ktorých skúmaný povrch bol rovnako upravený na brúsom kotúči o zrnitosti 400. Pre tieto materiály bola zvolená rýchla ponorová expozičná skúška v roztokoch HCl s koncentráciou 5, 7 a 10 %, po dobu expozície 168 hodín, pri konštantnej teplote 20 ± 2 °C. Vzorky boli v pravidelných časových intervaloch počas celého priebehu skúšky z roztokov vyťahované, osušené a zvážené na analytickej váhe. Po ukončení korózneho skúšky bol exponovaný povrch makroskopicky a mikroskopicky hodnotený na mikroskope LEICA DMI 5000M [9]. Obr. 4 – 6 znázorňujú makroskopicky povrch materiálov pred ponorovou skúškou a povrch po 164 h expozície v roztokoch 10% HCl.

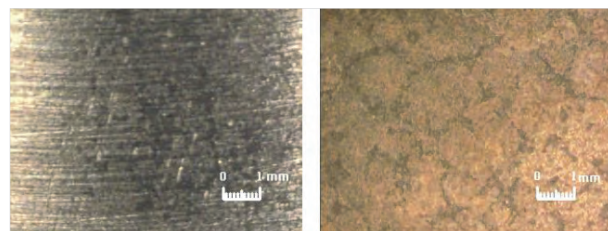


Obr. 4 Liatina s lupienkovým grafitom pred a po pôsobení 10% HCl, zv. 40×
Fig. 4 Cast iron with flake graphite before and after effect of 10% HCl, zoomed 40×



Obr. 5 Liatina s guľôčkovým grafitom pred a po pôsobení 10% HCl, zv. 40×

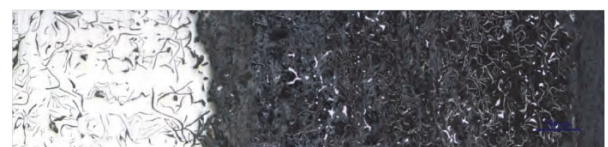
Fig. 5 Cast iron with nodular graphite before and after effect of 10% HCl, zoomed 40×



Obr. 6 Liatina s červíkovitým grafitom pred a po pôsobení 10% HCl, zv. 40×

Fig. 6 Cast iron with vermicular graphite before and after effect of 10% HCl, zoomed 40×

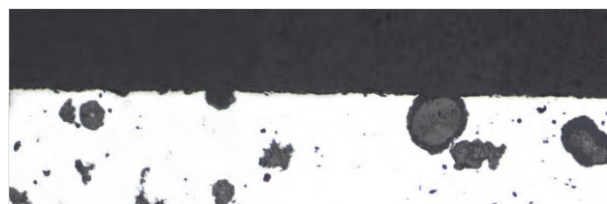
Oxidická vrstva bola najvýraznejšia na vzorkách liatiny s lupienkovým a červíkovitým grafitom po expozícii v 10% HCl (obr. 7 a 9). Z toho dôvodu boli pre prezentovanie korózneho účinku vybrané vzorky, ktoré boli vystavené pôsobeniu 10% HCl, kde sa hodnotil profil exponovaného povrchu. Na vzorke liatiny s lupienkovým grafitom (obr. 7) bola hrúbka vzniknutej rovnomernej korózie, ktorá prenikala do vnútra základného materiálu, od 1 500 do 1 900 μm .



Obr. 7 Mikroštruktúra povrchu liatiny s lupienkovým grafitom po pôsobení po 168 h v 10% HCl, zv. 40×

Fig. 7 Microstructure of surface of the cast iron with flake graphite after its immersion for 168 hours in 10% HCl, zoomed 40×

Z mikroskopického hodnotenia liatiny s lupienkovým grafitom je možné zistiť, že jednotlivé fázy tvoriace mikroštruktúru boli napadnuté rôzne. Len oblasť fosfidového eutektika bola najmenej korózne napadnutá. Korózný účinok na povrchu liatiny s guľôčkovým grafitom nebol výrazný a hrúbka oxidickej fázy po 168hodinovom pôsobení v 10% HCl sa pohybovala len od 3,1 do 5,2 μm (obr. 8) [8 – 9].



Obr. 8 Mikroštruktúra povrchu liatiny s guľôčkovým grafitom po 168 h v 10% HCl, zv. 40×

Fig. 8 Microstructure of surface of the cast iron with nodular graphite after its immersion for 168 hours in 10% HCl, zoomed 40×

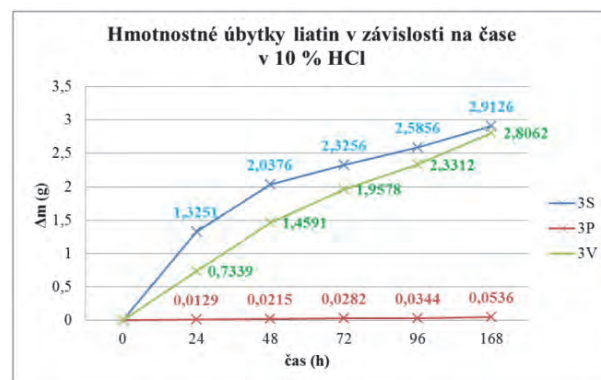
Podobne ako pri liatine s lupienkovým grafitom, tak aj pri liatine s červíkovitým grafitom sa korózný účinok prostredia 10% HCl prejavil výraznejšie (obr. 9). Hrúbka vzniknutej rovnomernej korózie, ktorá rôzne prenikala do vnútra základného materiálu sa pohybovala od 1 250 do 1 600 μm . Aj u liatiny s červíkovitým grafitom sa jednotlivé fázy líšili v koróznom napadnutí. Fosfidové eutektikum sa korózne prejavilo najmenej [8 – 9].



Obr. 9 Mikroštruktúra povrchu liatiny s červíkovitým grafitom po 168 v 10% HCl, zv. 40×

Fig. 9 Microstructure surface of cast iron with vermicular graphite after s immersion for 168 hours in 10% HCl, zoomed 40×

Z nameraných úbytkov hmotností jednotlivých druhov grafitických liatin v 10% HCl bola zostavená grafická závislosť, ktorá vyjadrovala citlivosť materiálov na korózne pôsobenie v stanovenom čase pôsobenia (obr. 10). Graf znázorňuje hmotnostné úbytky liatiny s lupienkovým (3S), s guľôčkovým (3P) a červíkovitým grafitom (3V) v 10% HCl.



Obr. 10 Závislosť hmotnostných úbytkov na čase

Fig. 10 Weight loss dependence on time

Záver a diskusie

Práca sa zaoberala procesom korózie u vybraných grafických liatin. Skúmaným materiálom bola liatina s lupienkovým grafitom, ktorá sa v súčasnosti používa na vybrané sklárske súčasti. Vzhľadom na podmienky, v ktorých je táto liatina v prevádzke vystavená, hľadá firma, ktorá vyrába sklárske stroje a nástroje, také riešenia, ktoré by pomohli tento materiál nahradiť iným, lepším, ale nie veľmi drahým. Preto bola liatina s lupienkovým grafitom porovnávaná s inými druhmi grafických liatin, ako je liatina s gulôčkovým a červíkovitým grafitom.

Koróznna skúška v 10% HCl preukázala, že hmotnostný úbytok liatin podrobených tejto skúške sa zvyšoval so zvyšovaním koncentrácie roztoku. Najväčší hmotnostný úbytok v 10% HCl mala liatina s lupienkovým grafitom – 2,9126 g. Najodolnejšia bola v tomto roztoku liatina s gulôčkovým grafitom, ktorá mala hmotnostný úbytok 0,0536 g.

Na základe mikroskopického hodnotenia a hmotnostných úbytkov riešiteľ odporúčajú pre výrobu sklárskych súčastí nahradiť liatinu s lupienkovým grafitom (sivú liatinu) liatinou s gulôčkovým grafitom (tvárnou liatinou), najlepšie s feriticko-perlitickou alebo perlitickou kovovou maticou [10].

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená Slovenskou grantovou agentúrou – VEGA 1/0385/14, KEGA 006 TnUAD – 4/2014.

Literatúra

- [1] BOREC, T., GAZDÍK, F.: *Sкло – novodobý technický materiál*. 1. vyd. Bratislava: Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, 1966. 296 s.
- [2] STODOLA, J., PEŠLOVÁ, F., KRMELA, J. *Opotřebení strojních součástí*. 1. vyd. Brno: Univerzita obrany, 2008, 197 s. ISBN 978-80-7231-552-9.
- [3] SKOČOVSKÝ, P. a kol. *Konstruktivní materiály*. 1. vyd. Žilina: EDIS, 2000, 338 s. ISBN 80-7100-608-4.
- [4] BENEŠ, A. a kol. *Nauka o kovech*, 2. vyd. Praha: SNTL, 1974.
- [5] PUŠKÁR, A. *Medzné stavy materiálův a součástí*. 1. vyd. Bratislava: VEDA, 1989, 299 s. ISBN 80-224-0020-3.
- [6] MORAVČÍK, R., HAZLINGER, M. *Nauka o materiálech II*. 1. vyd. Trnava: AlumniPress, 2009. ISBN 978-80-8096-081-0.
- [7] STN EN 10247 *Metalografické stanovení obsahu nekovových příměsův v ocelích použitím standardních obrazů*. 2007.
- [8] SKOČOVSKÝ, P., ŠIMAN, I. *Strukturální analýza liatin*. Bratislava: ALFA, 1989, 256 s. ISBN 80-05-00092-8.
- [9] STN 42 0461: *Hodnotenie metalografickej štruktúry liatin*. 1975.
- [10] ČERNÝ, M. a kol. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1984. 264 s.

Státní podpora pro lehké konstrukce při stavbě automobilů

Stahl Aktuell

01.09.2016

Ministerstvo pro vzdělání a výzkum podpoří specialisty z Max-Planck-Institutu v Düsseldorfu v projektu „Ultra-vysokopevné, hmotnost redukující oceli pro zdroje šetrící lehké konstrukce pro použití v transportních zařízeních částkou 1,84 milionů €. Cílem projektu je vyvinout novou třídu ultra-vysokopevných ocelí na bázi nových slitin. To bude možné mimo jiné i s pomocí nového přístroje, který bude schopen prozkoumávat atomovou strukturu těch nejmenších vzorků z oceli a jiných materiálů. S novými materiály by mělo být možné vyrábět například extrémně tenkostěnné plechy pro stavbu automobilů.

Thyssen zakládá „taktickou skupinu“ pro ocel

Börsen-Zeitung

02.09.2016

Thyssenkrupp usiluje o restrukturalizaci své nemocné ocelářské divize, která si nevydělá ani na kapitálové náklady. Dozorčí rada ocelářské divize na svém posledním zasedání v zásadě schválila zelenou pro svou přestavbu. Ještě před plánovaným představením nové struktury managementu bude nejprve ustavena pracovní skupina paritně s odbory, která se bude zabývat body předloženými zástupci zaměstnavatele v dozorčí radě. Nová struktura by měla být zahájena od 1. října a jejím hlavním úkolem bude zavedení nové přednostní orientace na zákazníky. Na zasedání dozorčí rady ocelářské divize diskutovalo vedení celého koncernu pod tlakem protestů 7000 zaměstnanců o změnách, řezech a možné fúzi s indickým konkurentem Tata Steel. Šéf koncernu Heinrich Hiesinger již dříve uvedl, že i kdyby se fúze neuskutečnila, bude nutné v ocelářské divizi provést další restrukturalizace. Pro fúzi hovoří fakt, že po fúzi (Tata Steel je č. 2 v Evropě a Thyssenkrupp č. 3) a sloučením by vznikl po ArcelorMittal druhý největší ocelářský podnik v Evropě, který by mohl využít lépe své kapacity a snížit náklady. Již nyní ale vedl úspěšný program k demonstraci 7000 tisíc pracovníků Thyssenu a prakticky na celý den byla zastavena výroba.

Štúdium distribúcie sadzových plnív v gumárenských zmesiach pomocou meraní elektrickej vodivosti

Study of the Distribution of Carbon Black Filler in Rubber Compounds by Measuring the Electrical Conductivity

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 distribúcie sadzových plnív v gumárenských zmesiach pomocou meraní elektrickej vodivosti. Cieľom meraní bolo zistiť citlivosť metódy merania elektrickej vodivosti na homogenitu distribúcie plnív. Skúmali sa tri gumárenské zmesi, ktoré boli pripravené vo forme hranolov s približne štvorcovou základňou s plochou podstavy cca 100 cm² a hrúbkou cca 2 mm. Z materských vzoriek boli vyseknuté na rôznych miestach tri vzorky kruhového tvaru o priemere 12 mm. Vzorky sa v odporovej peci zahrievali v teplotných intervaloch 40 – 80 °C a meral sa za konštantného napätia pretekajúci prúd. Všetky vzorky vykazovali pokles elektrickej vodivosti s klesajúcou teplotou, čo je charakteristické pre izolanty a polovodiče. Na druhej strane možno vidieť veľký rozptyl aktivačných energií pre elektrický transport v rôznych oblastiach teplotnej závislosti jednosmernej elektrickej vodivosti. Tieto kvázilineárne oblasti boli zvolené, preložené priamkami a bola vypočítaná príslušná aktivačná energia. Menil sa aj počet identifikovaných oblastí a teda počet vodivostných mechanizmov. Všetky tri vzorky jednoznačne vykazovali nehomogenitu distribúcie plniva, čo vidieť z rozptylu aktivačných hodnôt elektrického transportu.

Kľúčové slová: elektrická vodivosť; gumárenská zmes; aktivačná energia; plnivo

This study deals with distribution of carbon black fillers in rubber compounds using electrical conductivity measurements. The rubber compound is a mixture of natural and synthetic caoutchouc with many other additives, which affect the processability, allow vulcanization and determine properties of vulcanite. The quality of vulcanite is the basic premise of good quality of rubber products. The admixture generally changes all properties of unvulcanized compounds and also of vulcanite. It modifies the processability, density, strength, tensibility, technical module, dynamic properties, electrical properties, and so on. With its increasing amount some properties change the monotone, others gets better until a maximum point and then the further addition of filler worsens them. Fillers are divided to white fillers and carbon black. White fillers are non-carbon black fillers with different chemical structure and features. The effect of fillers is determined mainly by the particle size, their shape and surface activity. The aim of this study was to determine the sensitivity of the method of measurement of electrical conductivity to the homogeneity of the distribution of fillers. Three rubber compounds that were shaped as square prisms with an area of the base of 100 cm² and the height of 2 mm were examined. From these samples we cut from different places three circle samples with diameter of 12 mm. Samples were heated in resistance furnace in the temperature interval from 40 to 80 °C and electrical current was measured, while its tension was constant. All the samples showed a decrease in electrical conductivity with decreasing temperature, which is characteristic of semiconductors and insulators. On the other hand, the large variance of activation energy could be seen for electric transport in different areas of the temperature dependence of the direct electrical conductivity. These quasi-linear areas were selected, linear regression was used and the corresponding activation energy was calculated. The number of the identified areas was changing, and hence the number of conductivity mechanisms was changing as well. It can be clearly concluded that all three samples showed an inhomogeneity of the filler distribution, which can be seen from the variance of the values of the activation value of electric transport.

Key words: electrical conductivity; rubber compounds; activation energy; filler

Prísady do gumárenských zmesí a pomocné látky

Pod pojmom gumárenská zmes rozumieme zmes prírodného a syntetického kaučuku s viacerými prísada-

mi, ktorými sa upravuje jej spracovateľnosť, umožňuje sa vulkanizácia a určujú sa vlastnosti vulkanizátu.

Plnivá – plnením sa všeobecne menia všetky vlastnosti nevulkanizovaných zmesí, ale i vulkanizátov. Upravuje

sa spracovateľnosť, mení sa merná hmotnosť, pevnosť, ťažnosť, technický modul, dynamické vlastnosti a podobne. Niektoré vlastnosti s rastúcim obsahom plniva sa menia monotónne, napr. tvrdosť, odrazová pružnosť. Iné sa zlepšujú do určitého maxima, potom ďalším prídavkom plniva sa zhoršujú (pevnosť). Plniva rozdeľujeme na aktívne a neaktívne. Aktívne zlepšujú niektoré dôležité vlastnosti, ako je pevnosť, modul pružnosti v ťahu a šmyku. Zvyšuje sa energia potrebná na pretrhnutie. Mierou tejto energie je plocha pod ťahovou krivkou. Plniva sa rozdeľujú na svetlé plnivá a na sadze. Pod pojmom svetlé plnivá rozumieme 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.

Zmäkčovadlá – prísady znižujúce tuhosť kaučukových zmesí, a tým upravujúce vlastnosti pre spracovanie (miešanie, valcovanie, vytlačovanie apod.). Túto úlohu môžu spĺňať najrôznejšie nízkomolekulové kvapaliny alebo tuhé látky, pokiaľ sú s kaučukom miešateľné. Sú to látky rôznej chemickej povahy a konzistencie.

Aktivátory vulkanizácie – skupina anorganických a organických látok, ktoré v zmesiach aktivujú účinok vulkanizačných činidiel. Aktivátory pri vulkanizácii sírou zvyšujú sieťovací účinok vulkanizačného systému. Z anorganických zlúčenín sa používajú najmä oxidy kovov (oxid zinočnatý, oxid vápenatý aj.). Z organických zlúčenín sa používajú najmä vyššie mastné kyseliny a ich soli, slabé amíny a amínalkoholy.

Stabilizátory – antioxidanty, antiozonanty a ochranné vosky. Slúžia na spomaľovanie zmien mechanických vlastností (ako pevnosť, ťažnosť, modul, tvrdosť) z dôvodu starnutia. Povaha a rýchlosť týchto zmien je ovplyvnená atmosférickými vplyvmi, pôsobením kyslíka, ozónu, tepelnej a svetelnej energie.

Vulkanizačné činidlá – látky schopné vytvárať chemickú reakciu priečne väzby medzi molekulami kaučukových uhl'ovodíkov. Zlepšujú sa vlastnosti ako pevnosť, tvrdosť, odrazová pružnosť, odolnosť voči vysokým a nízkym teplotám. Znižuje sa ťažnosť a trvalá deformácia. Najbežnejšie vulkanizačné činidlá sú: síra, selén, telúr, peroxidy, oxidy kovov, chinondioxidy, diamíny a diizokyonáty.

Urýchľovače vulkanizácie – patria medzi najdôležitejšie zložky gumárenských zmesí. Spolu a vulkanizačnými činidlami podstatne ovplyvňujú priebeh vulkanizácie a vlastnosti vulkanizátorov (odolnosť voči oxidácii, teplote, oderu). Ich hlavnou úlohou je urýchľovať sieťovanie reťazcov elastomérov. Významne skracujú čas vulkanizácie, čo vedie k nižšej spotrebe síry. V niektorých prípadoch umožňujú zníženie vulkanizačnej teploty.

Pomocné gumárenské prísady – sú lepiace živice, stužujúce živice, plastikačné činidlá, nadúvadlá, adhézne činidlá a pigmenty [1 – 3].

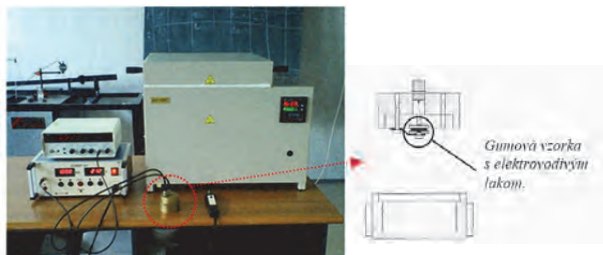
Elektrické vlastnosti polymérov

Polymér, práve takisto ako iná látka, pozostáva zo štruktúrnych elementov, ktoré majú vlastný elektrický náboj so schopnosťou prispôbiť sa vplyvu vonkajšieho elektrického poľa. Pohyblivosť takýchto elementárnych štruktúrnych nábojov vlastne predurčuje všetky elektrické vlastnosti. Kvôli názornosti je užitočné postaviť do kontrastu elektrické vlastnosti kovov a polymérov. Kovy, ako typické vodiče elektrického prúdu, majú pravidelnú atómovú štruktúru v ktorej sa môžu vonkajšie valenčné elektróny voľne pohybovať. Ak na kovový vodič pôsobí vonkajšie elektrické pole, dochádza k plynulému toku elektrónov. Kovy sú preto charakteristické vysokou elektrickou vodivosťou. Polyméry, v protiklade ku kovom, majú valenčné elektróny pevne viazané v kovalentných väzbách. Väzbové náboje sa teda nemôžu voľne pohybovať. Výsledné elektrické dipóly sa môžu pod vplyvom vonkajšieho elektrického poľa vychýliť v obmedzenej miere zo svojich rovnovážnych polôh, a tým orientovať do smeru tohto poľa [4]. Existencia pružných príťažlivých síl bráni takémuto posuvu nábojov v štruktúre a prejavuje sa v schopnosti polyméru akumulovať elektrickú energiu vo forme potenciálnej energie, ktorá sa dá získať späť po odstránení elektrického poľa. Polyméry sa teda správajú ako typické nevodiče – dielektriká. Schopnosť dielektrika akumulovať elektrickú energiu vo všeobecnosti charakterizujeme jeho permitivitou. Orientačný pohyb elementárnych dipólov polymérnych štruktúr je významne obmedzený vysokou viskozitou prostredia. Dipóly nestačia sledovať prípadné zmeny elektrického poľa okamžite, ale s určitým časovým oneskorením, čo sa prejaví v dielektrických stratách akumulovanej energie. Hlavné použitie polymérov v elektrotechnike spočíva teda prednostne v ich dielektrických izolačných vlastnostiach. Avšak s určitou minimálnou, pravou elektrickou vodivosťou musíme pri technických polymérnych výrobkoch počítať v dôsledku prítomnosti iónových nečistôt, vlhkosti, štruktúrnych defektov a nehomogenít, ktoré môžu zapríčiniť aj použité plnivá [5]. Elektrická vodivosť čistých polymérov je obvykle veľmi nízka. Prítomnosť mikronehomogenít v štruktúre však poskytuje možnosť vzniku voľného náboja (napr. rozhranie medzi amorfnou a kryštalickou fázou). Skôr sa však dá nízka eklektická vodivosť polymérov objasniť prítomnosťou iónových nečistôt. Mechanizmus prevodu iónových nábojov cez polymér je obdobný ako difúzia plynov, čomu nasvedčuje aj blízka aktivačná energia pre vodivosť a permeabilitu plynov. Absolútnym nevodičom je len vákuum. Všetky reálne dielektriká, teda aj polyméry, majú malú vlastnú vodivosť, ktorá je spôsobená pohybom elektrónov alebo iónov (prípadne cudzích iónov) [6 – 8].

Experiment

Meranie jednosmernej elektrickej vodivosti gumárenských zmesí sme vykonávali pomocou Pikoampérmetra

Amlifier E 316, zdroja napätia, kabeláže, elektrickej odporovej pece a držiaka vzorky (obr. 1).



Obr. 1 Aparatúra pre meranie jednosmernej vodivosti
Fig. 1 Apparatus for measuring the DC conductivity

Pre výpočet teplotnej závislosti jednosmernej elektrickej vodivosti platí vzťah:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{2kT}}, \quad (1)$$

kde je k Boltzmanova konštanta, T teplota, σ_0 predexpo-nenciálny faktor, E_a aktivačná energia.

V tab. 1 je uvedené chemické zloženie zmesí použitých na prípravu skúšobných vzoriek.

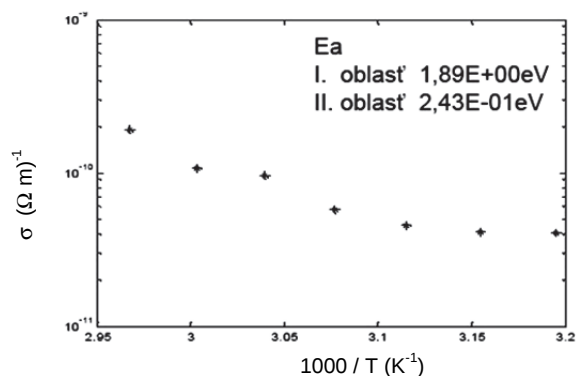
Tab. 1 Chemické zloženie gumárenských zmesí
Tab. 1 Chemical composition of the rubber compounds

Zložka zmesi	Obsah zložky v DSK		
	Zmes 1	Zmes 2	Zmes 3
SÍRA	1–2	1–2	2–3
SULFENAX	1–1,5	1–2	1–2
SKD 2	20–30	30–40	–
BUNA	50–60	–	–
KRALEX	–	–	130–145
ULTRASIL (Silika)	20–40	60–90	–
VULCAN (Sadze)	25–45	5–20	85–100
ZnO	2,8–3,5	2,2–2,8	4–9
DUSANTOX	1–2	1–2	1–2
FLECTOL	1,5–2,5	1,5–2,5	1,3–1,6
STEARIN	1,7–2,2	1,0–1,5	1,7–2,2
Podiel sadzí v zmesi (%)	20,5	6,0	35,0
Podiel siliky v zmesi (%)	13,5	30,0	–

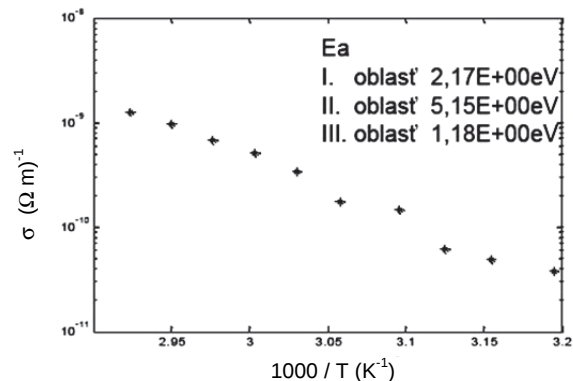
Cieľom meraní bolo zistiť citlivosť metódy merania elektrickej vodivosti na homogenitu distribúcie plnív. Skúmali sa tri zmesi, ktoré boli pripravené vo forme hranolov s približne štvorcovou základňou s plochou podstavy cca 100 cm² a hrúbkou cca 2 mm. Z materských vzoriek boli vyseknuté na rôznych miestach tri vzorky kruhového tvaru s priemerom 12 mm (1A, 1B, 1C – zmes 1; 2A, 2B, 2C – zmes 2; 3A, 3B, 3C – zmes 3).

Vzorky sa pomocou odporovej pece zahrievali v teplotných intervaloch 40 – 80 °C a meral sa za konštantného napätia pretekajúci prúd. Následne sa určila elektrická vodivosť a aktivačná energia v rôznych oblastiach teplotnej závislosti jednosmernej elektrickej vodivosti.

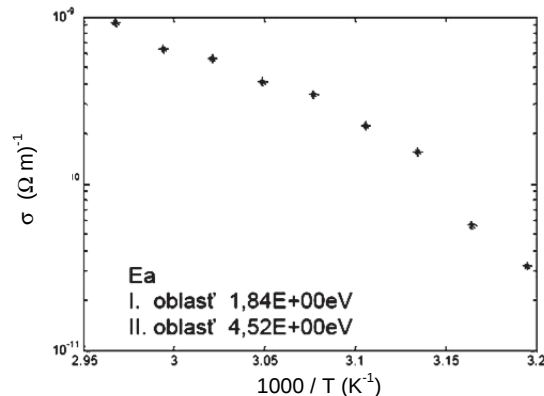
Vodivostné charakteristiky a vypočítané hodnoty aktivačných energií pre tri vzorky vyrobené zo zmesi 1 sú znázornené na obr. 2 až 4.



Obr. 2 Teplotná závislosť elektrickej vodivosti: zmes 1 – vzorka 1A
Fig. 2 Temperature dependence of electrical conductivity: compound 1 – sample 1A

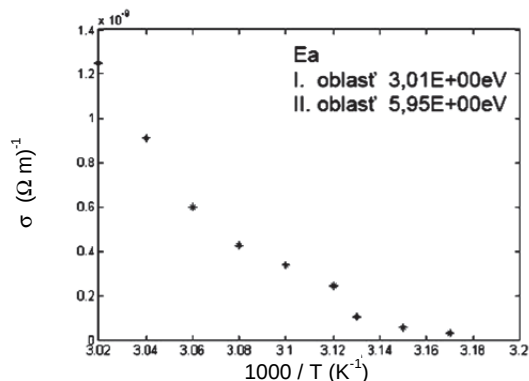


Obr. 3 Teplotná závislosť elektrickej vodivosti: zmes 1 – vzorka 1B
Fig. 3 Temperature dependence of electrical conductivity: compound 1 – sample 1B

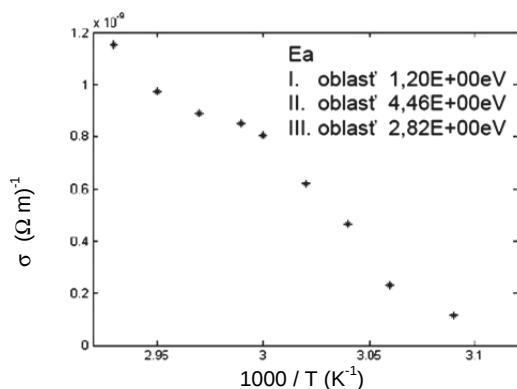


Obr. 4 Teplotná závislosť elektrickej vodivosti: zmes 1 – vzorka 1C
Fig. 4 Temperature dependence of electrical conductivity: compound 1 – sample 1C

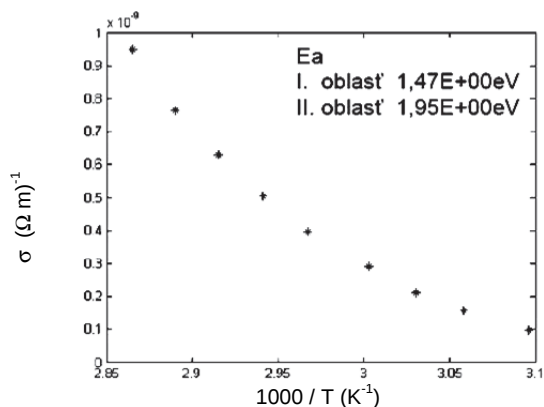
Na obr. 5 až 7 sú znázornené teplotné závislosti jednosmernej vodivosti a hodnoty aktivačných energií pre tri vzorky vyrobené zo zmesi 2.



Obr. 5 Teplotná závislosť elektrickej vodivosti: zmes 2 – vzorka 2A
Fig. 5 Temperature dependence of electrical conductivity: compound 2 – sample 2A

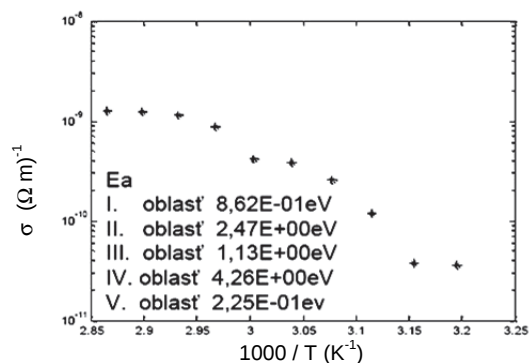


Obr. 6 Teplotná závislosť elektrickej vodivosti: zmes 2 – vzorka 2B
Fig. 6 Temperature dependence of electrical conductivity: compound 2 – sample 2B

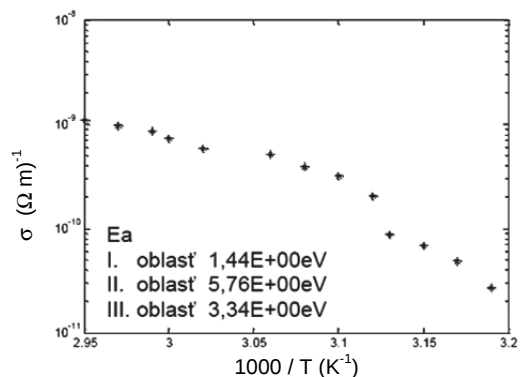


Obr. 7 Teplotná závislosť elektrickej vodivosti: zmes 2 – vzorka 2C
Fig. 7 Temperature dependence of electrical conductivity: compound 2 – sample 2C

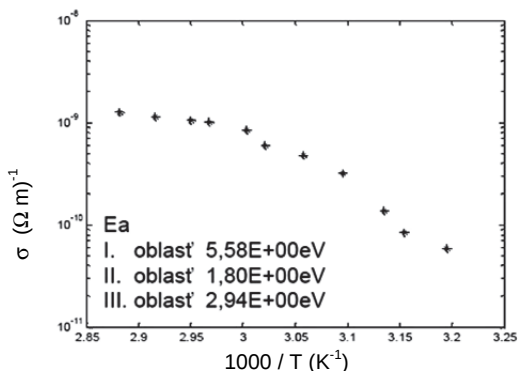
Závislosť vodivosti od teplotného koeficienta $1000/T$ a aktivačné energie pre zmes 3 sú uvedené na obr. 8 až obr. 10. Táto zmes vykazovala najväčšie rozdiely medzi meranými hodnotami u jednotlivých vzoriek. Najvyššia hodnota aktivačnej energie v oblasti I je zaznamenaná pre vzorku 3C, ktorá sa výrazne líši od vzoriek 1C a 2C. Merania ukázali, že disperzia sadzí v zmesi 3 má najhoršiu kvalitu.



Obr. 8 Teplotná závislosť elektrickej vodivosti: zmes 3 – vzorka 3A
Fig. 8 Temperature dependence of electrical conductivity: compound 3 – sample 3A



Obr. 9 Teplotná závislosť elektrickej vodivosti: zmes 3 – vzorka 3B
Fig. 9 Temperature dependence of electrical conductivity: compound 3 – sample 3B



Obr. 10 Teplotná závislosť elektrickej vodivosti: zmes 3 – vzorka 3C
Fig. 10 Temperature dependence of electrical conductivity: compound 3 – sample 3C

Záver

Všetky vzorky zo všetkých zmesí vykazovali pokles elektrickej vodivosti s klesajúcou teplotou, čo je charakteristické pre izolanty a polovodiče. Na druhej strane možno vidieť veľký rozptyl aktivačných energií pre elektrický transport v rôznych oblastiach teplotnej závislosti jednosmernej elektrickej vodivosti (označené ako oblasti I apod.). Tieto kvázilineárne oblasti boli zvolené, preložené priamkami a bola vypočítaná príslušná aktivačná energia. Menil sa aj počet identifikovaných oblastí a teda počet vodivostných

mechanizmov. Všetky tri vzorky jednoznačne vykazujú nehomogenitu distribúcie plniva, čo vidieť z rozptylu hodnôt aktivačných energií elektrického transportu.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená projektom VEGA 1/0385/14 a projektom „Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov“, ITMS kód 26210120046 Operačného programu Výskum a vývoj.

Literatúra

- [1] PREKOP, Š., VÁRKOLY, L., KUČMA, A., ĎURIŠ, Š., FEDOROVÁ, E., MATUŠČINOVÁ, A., MICHÁLEK, J. *Gumárenská technológia I*. Žilina: Žilinská univerzita v Žiline, 1998. ISBN 80-7100-483-9.

- [2] HOLZMÜLLER, W., ALTENBURG, K. *Fyzika polymérov*. Praha, 1966.
- [3] DUCHÁČEK, V. *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*. Praha: VŠCHT, 1999.
- [4] MARK, J. E., EISENBERG, A., GRAESSLEY, W. W., MANDELKERN, L., KOENIG, J. L. *Physical Properties of Polymers*. Washington: Am. Chem. Society, 1984.
- [5] ŠIMEK, I. *Fyzika polymérov*. Bratislava: Slovenská vysoká škola technická, 1987.
- [6] BERND, J. *Conductivity measurement for rubber compound qualification*. Polymeric Materials, Halle (Saale), Germany, 2002.
- [7] LEH, H. H., ILISH, S., RADUSCH, H. J. *Online electrical conductivity – a method for monitoring and characterising the mixing process of carbon black filled rubber compounds*. Kautschuk Gummi Kunststoffe KGK, 2003.
- [8] VICÉNIK, R., ŠPAČEK, J. *Electroconductivity monitoring of rubber compound at mixing process*. In *18th Slovak Rubber Conference*, Púchov, 2006. ISBN 80-969189-6-6.

První minielektrárna tzv. „Greensteel“ vize uvedena do provozu

Stahl Aktuell

03.08.2016

Ve Velké Británii byla uvedena do provozu první minielektrárna, která byla koncipována tak, aby na požádání zásobovala ocelárny energií z obnovitelných zdrojů. Tím by se měla přiblížit vize nového, čistého a konkurenceschopného britského ocelářského průmyslu. Aliance GFG – kooperační sdružení různých oblastí obchodu v majetku obchodníka se surovinami Liberty House plánuje výstavbu celostátní sítě takových minielektráren. Liberty House patří také k uchazečům o britskou ocelářskou huť Tata Steel v Port Talbot. Podle představ Liberty House a SIMEC Power by mělo ve Velké Británii vzniknout celkem 14 takových minielektráren pro špičkové zatížení, a sice poblíž energeticky nejintenzivnějších průmyslových komplexů. Tím by mělo být s malými náklady zajištěno kontinuální čisté zásobování elektrickým proudem v období vysoké poptávky i tehdy, když nebude k dispozici žádný proud ze solárních nebo větrných elektráren.

Posco sází na globální automobilový trh

Stahl Aktuell

30.08.2016

Jihokorejský výrobce oceli Posco vidí svoji budoucnost stále více jako dodavatel vysoce jakostních plechů pro automobilní průmysl a chce bodovat jako jeden z dodavatelů, který bude zásobovat světový trh v tomto odvětví prémiovými výrobky. Již dnes vyrábějí Jihokorejci kolem deseti procent těchto jakostních plechů, montovaných do automobilů. V lednu tohoto roku představilo Posco na automobilové výstavě v Detroitu své oceli TWIP. V protikladu ke konvenčním ocelím, u kterých se plastické tváření děje pomocí putování dislokací v krystalové struktuře, je v těchto TWIP ocelích aktivní ještě deformační mechanismus s pomocí tvorby tzv. dvojčat. V květnu koncern rozhodl vybudovat pro celosvětově největší automobilní trh v Číně dva velké provozy vyrábějící ocel pro automobily.

Železná ruda koncem roku u 49 USD za tunu

Stahl Aktuell

31.08.2016

Železná ruda stojí v současné době kolem 60 USD za tunu. Podle odhadu Commerzbank není ale tato cenová úroveň oprávněná. Podle vyjádření státního australského výzkumného ústavu a velkých producentů železné rudy je nabídka dále rozšiřována. Současně ale hrozí mírný propad poptávky, protože Čína jednak v poslední době dovezla víc rudy, než potřebuje a dále se v Číně přijímají opatření k omezení výroby oceli a snížení výrobních kapacit. Proto se předpokládá pokles ceny.

Možnosti spracovávanía odrezkov z korkovo-gumovej zmesi

Possibilities of Processing of Cuttings from Cork - Rubber Mixture

Ing. Andrea Feriancová, PhD.; prof. RNDr. Mariana Pajtášová, PhD.; Ing. Andrej Dubec, PhD.; Ing. Beáta Pecušová

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

V gumárenskom priemysle je veľká pozornosť venovaná opätovnému využitiu opotrebovaných gumových výrobkov. Najpreferovanejším spôsobom využitia gumového odpadu je využitie gumovej drviny ako druhotnej suroviny vo forme plnív pre nové výrobky z gummy. V práci je riešené opätovné využitie korkovo-gumového odpadu z ľahčenej dosky zo sieťovaného kopolyméru E/VAC s prísadou korkovej drviny. Súčasťou práce je príprava uvedeného materiálu vo forme plniva do gumárenských zmesí s cieľom zachovať jej fyzikálno-mechanické vlastnosti, respektíve minimalizovať ich zmeny vzhľadom na úžitkové vlastnosti výrobkov. Pri vzorkách s rôznym obsahom prídavku korkovo-gumovej drviny boli hodnotené a porovnávané zmeny vulkanizačných charakteristík kaučukových zmesí a fyzikálno-mechanické vlastností vulkanizátov.

Kľúčové slová: korkovo-gumová drvina; kaučuková zmes; vulkanizačné charakteristiky; fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátov

The use of crumb rubber as the secondary raw material is the most preferred use of rubber waste as a filler for new rubber mixtures. The most significant sectors, which are associated with the production of rubber waste are automotive industry and transport. The crumb rubber is a recycle derived from waste rubber in the rubber industry. An addition of crumb rubber as a filler in rubber compounds affects important properties, such as increase of viscosity, decrease of tensile strength, reduction of dynamic properties. The paper deals with the re-use of cork-rubber waste from cellular boards of crosslinked copolymer E/VAC with added cork crumb. Cork crumb was prepared by grinding and sorting of vulcanized waste sieving through sieves having a mesh size of 0.16 mm and 0.2 mm. In relation to the prepared rubber blends, vulcanization and rheological properties were studied (minimum torque M_L , maximum torque M_H , processing safety 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, elongation). Scanning electron microscopy SEM was used to evaluate the structure of vulcanizates after break with a cork-rubber crumb in the function of the filler. The addition of cork-rubber crumb decreases a viscosity and rigidity of the mixtures under examination almost proportionally with increasing amounts of the crumb. The onset of vulcanization is slower than standard blend in all samples with the addition of crumb. All blends with cork-rubber crumb have higher optimum vulcanization time, this implies that a tested cork-rubber crumb negatively impacted the curing process; the physical and mechanical properties are satisfactory in the pulp content of 20 phr. The samples with an amount of 30 phr of cork-rubber crumb have already significantly lower tensile strength. The results show that the use of cork-rubber crumb in the rubber mixtures is realistic for applications not requiring good mechanical and dynamic properties.

Key words: cork-rubber crumb; rubber compound; curing characteristics; physicomechanical properties of vulcanizates

Gumový odpad môže byť odpadom i surovinou v závislosti na konkrétnej situácii v reprodukčnom procese. Pokiaľ sa odpad nevyužíva, je odpadom a musí sa likvidovať. Súčasné trendy preferujú využitie odpadu ako druhotnej suroviny čo prináša pozitívny ekonomický a environmentálny prínos [1]. Zdrojom gumového odpadu sú najmä použité plášte a duše pneumatík, tesniace materiály a ďalšie výrobky z gummy (dopravné pásy, antivibračné časti z automobilov, hadice, tesnenia atď.). Najvýznamnejšími odvetvami, ktoré sú spojené s gumárenskou výrobou je automobilový priemysel a doprava. Gumová drvina je recyklát získaný z odpadovej gummy [2 – 4]. Gumová

drvina a granulát sa vyrába rôznymi spôsobmi. Na mechanické mletie slúžia robustné mlecie zariadenia napr. kotúčové rotačné nožové stroje, ktoré viackrát umožňujú získať granulát s rozmermi 0,1 – 0,5 mm. Ďalším spôsobom je kryogénne spracovanie gumového odpadu, pričom sa využíva podchladený vzduch a kvapalný dusík (alebo ich kombinácia) na dosiahnutie teploty nižšej ako teplota skleného prechodu (T_g) kaučukových zložiek. Táto metóda je výhodná pri polymérnych materiáloch s viskoelastickými a elastickými vlastnosťami, ktoré sú odolné voči drveniu pri bežných teplotách [5]. Ďalšou možnosťou získavania gumovej drviny je obrusovanie a následné

spracovanie na triediacich linkách, kde sitá zabezpečujú jeho roztriedenie a vyčistenie. Drvina získaná týmto spôsobom sa používa pre náročnejšie aplikácie do gumárenských zmesí vo výrobe plášťov [2]. Korkový odpad sa využíva na dekoratívne účely, na výrobu korkovo-gumových plátov a dosiek, ktoré sa využívajú ako izolačné materiály z výraznými tlmiacimi účinkami najmä tepelnými, protihlukovými a antivibračnými. Drviny s rôznou veľkosťou častíc sa využívajú najmä v stavebníctve na vyplnenie dutín, v konštrukcií stien a stropov ako tepelnoizolačný a zvuk tlmiaci materiál ako i pri výrobe dosiek na zateplovanie budov a výrobu antivibračných podložiek [3].

Experiment

Spracovávaný bol korkovo-gumový odpad z výroby podrážok obuvi z ľahčenej dosky zo sieťovaného kopolyméru E/VAC s prísadou korkovej drviny. Vlastnosti korkovo-gumovej dosky: hustota $0,28 \pm 0,04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, tvrdosť $48 \pm 3 \text{ ShA}$. Korková drvina bola pripravená brúsením zvulkanizovného odpadu a roztriedená preosiatím cez sitá s veľkosťou ôk 0,16 a 0,20 mm.

Gumárenské zmesi boli pripravené v zmysle STN 62 1425 dvojstupňovým miešaním v laboratórnom hnetáči Plastograph® EC plus; Brabender s veľkosťou komory 80 cm^3 , pri teplote $130 \text{ }^\circ\text{C}$ v obidvoch stupňoch. Po prvom aj druhom stupni sa pripravené gumárenské zmesi homogenizovali na laboratórnom dvojvalci [6]. Pripravených bolo 10 kaučukových zmesí s rôznym obsahom korkovo-gumovej drviny vo funkcii plniva v množstve 5, 10, 15, 20 a 30 dsk (tab. 1) a referenčná zmes Vz-Š pripravená s plnivom sadze N121. Zmesi s označením Vz-1 až Vz-5 boli pripravené s plnivom korokovo-gumová drvina 0,160 mm a zmesi s označením Vz-6 až Vz-10 boli pripravené s plnivom korokovo-gumová drvina 0,200 mm.

Tab. 1 Množstvá plnív v pripravených gumárenských zmesiach
Tab. 1 Amount of fillers in the prepared rubber mixtures

Označenie vzorky	Množstvo sadzí	Množstvo korkovo-gumovej drviny	Veľkosť korkovo-gumovej drviny
	Dsk	Dsk	(mm)
Vz-Š	100	0	-
Vz-1	95	5	0,16
Vz-2	90	10	0,16
Vz-3	85	15	0,16
Vz-4	80	20	0,16
Vz-5	70	30	0,16
Vz-6	95	5	0,20
Vz-7	90	10	0,20
Vz-8	85	15	0,20
Vz-9	80	20	0,20
Vz-10	70	30	0,20

Vulkanizačné a reologické charakteristiky (M_L , M_H , t_s , $t_{c(90)}$, R_v) boli skúmané pomocou PRPA 2000; Alpha Technologies, pri teplote $150 \text{ }^\circ\text{C}$, počas 30 min [7]. Fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátov boli

stanovené v zmysle STN 62 1436 pomocou skúšobného trhacieho stroja Autograph AG-X plus 5 kN; Shimadzu, testovacia rýchlosť $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ [8]. Štruktúra vulkanizátov bola skúmaná termoemisným rastrovacím elektrónovým mikroskopom SEM, VEGA 3, TESCAN, Miešanie a analýzy gumárenských zmesí ako aj vulkanizátov sa vykonávalo na pracovisku CEDITEK FPT Púchov.

Výsledky a diskusia

Vulkanizačné charakteristiky

V tab. 2 sú uvedené namerané a vypočítané vulkanizačné charakteristiky, pomocou ktorých sa hodnotil priebeh sírnej vulkanizácie pripravených gumárenských zmesí, ktoré boli porovnávané s referenčnou zmesou Vz-Š. Základnými meranými hodnotami sú: M_L – minimálny krútiaci moment, M_H – maximálny krútiaci moment, t_s – spracovateľská bezpečnosť, $t_{c(90)}$ – optimálna doba vulkanizácie, R_v – koeficient rýchlosti vulkanizácie.

Hodnoty minimálnych a maximálnych krútiacich momentov oproti štandardnej zmesi poklesli, pričom najvyšší pokles M_L bol nameraný pri vzorkách Vz-5 a Vz-10 (t.j. zmes s najvyšším obsahom korkovo-gumovej drviny). Tento fakt môže byť spôsobený chemickou štruktúrou, ako aj rozdielnou veľkosťou častíc drviny voči veľkosti použitých sadzí (N121).

Podobne bola pozorovaná výraznejšie znížená hodnota M_H vo vzorke Vz-1, Vz-5, Vz-10. Nižšie hodnoty krútiacich momentov naznačujú, že vzorky kaučukových zmesí majú nižšiu viskozitu, t.j. korkovo-gumová drvina je menej aktívne plnivo v porovnaní so štandardne použitými sadzami.

Tab. 2 Vulkanizačné charakteristiky kaučukových zmesí
Tab. 2 Vulcanizing characteristics of rubber compounds

Označenie vzorky	M_L	M_H	t_s	$t_{c(90)}$	R_v
	(dN·m)		(min)		(min ⁻¹)
Vz-Š	3,32	20,32	2,67	8,81	16,29
Vz-1	4,11	4,83	4,11	10,24	16,31
Vz-2	1,89	14,92	3,81	9,64	17,15
Vz-3	1,46	11,98	5,95	12,49	15,29
Vz-4	1,21	11,72	6,35	12,57	16,08
Vz-5	0,86	8,79	6,97	14,11	14,01
Vz-6	2,11	16,91	3,64	9,51	17,04
Vz-7	1,73	13,21	5,86	13,49	13,11
Vz-8	1,51	13,49	5,44	11,64	16,13
Vz-9	1,18	11,50	6,32	12,43	16,37
Vz-10	0,88	8,60	7,79	14,02	16,05

Začiatok vulkanizácie a optimálny čas vulkanizácie je pri všetkých vzorkách s prídavkom korkovo-gumovej drviny vyšší. Drvina teda negatívne vplyva na priebeh vulkanizácie (aj začiatok, resp. spracovateľskú bezpečnosť).

Časy sa predlžujú takmer úmerne so zvyšovaním obsahu drvin. Koeficienty rýchlosti vulkanizácie sú mierne nižšie ako pri štandarde, resp. sú porovnateľné (pri vzorkách Vz-1 a Vz-9).

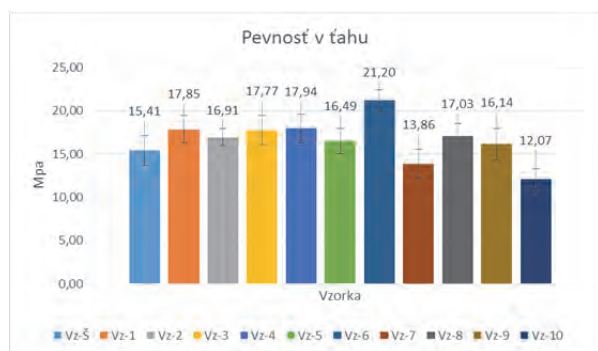
Fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátov

Fyzikálno-mechanické vlastnosti boli stanovené podľa STN 62 1436. Z vylisovaných skúšobných vzoriek sa vysekli skúšobné telieska vo forme obojstranných lopatiek a stanovili sa základné fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátov. Namerané hodnoty sú uvedené v tab. 3 a graficky znázornené na obr. 1 – 3.

Tab. 3 Fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátov

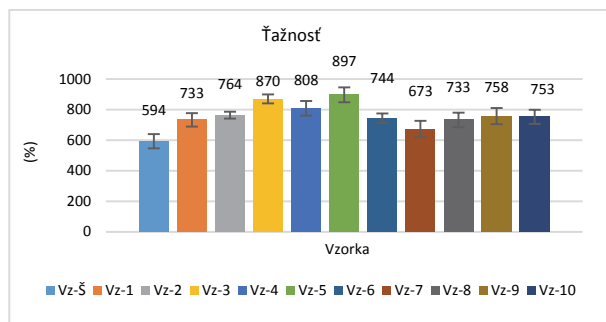
Tab. 3 Physical-mechanical properties of the vulcanizates

Označenie vzorky	Pevnosť v ťahu ± Sd (MPa)	Ťažnosť ± Sd (%)	Tvrdosť ± Sd (IRHD)
Vz-Š	15,41 ± 1,73	594 ± 46,48	65,0 ± 1,1
Vz-1	17,85 ± 1,57	733 ± 44,15	61,5 ± 2,1
Vz-2	16,91 ± 0,98	764 ± 22,74	61,0 ± 2,0
Vz-3	17,77 ± 1,66	870 ± 29,59	60,0 ± 1,0
Vz-4	17,94 ± 1,68	808 ± 48,08	60,0 ± 1,5
Vz-5	16,49 ± 1,44	897 ± 48,59	56,0 ± 1,3
Vz-6	21,20 ± 1,21	744 ± 30,71	64,0 ± 1,5
Vz-7	13,86 ± 1,67	673 ± 53,92	61,0 ± 1,8
Vz-8	17,03 ± 1,49	733 ± 47,76	63,0 ± 0,5
Vz-9	16,14 ± 1,84	758 ± 52,66	60,0 ± 1,5
Vz-10	12,07 ± 1,22	753 ± 46,08	56,0 ± 1,9



Obr. 1 Pevnosť v ťahu pripravených vulkanizátov

Fig. 1 Tensile strength of the prepared vulcanizates



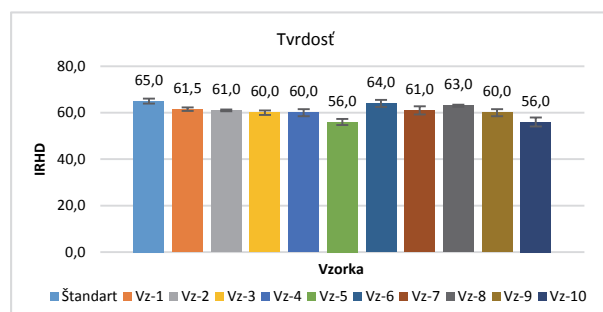
Obr. 2 Ťažnosť pripravených vulkanizátov

Fig. 2 Elongation of the prepared vulcanizates

Z nameraných hodnôt na obr. 1 je zrejmé, že pevnosť v ťahu sa zvýšila pri takmer všetkých vzorkách (mierne nižšie sú pri vzorkách Vz-7 a Vz-10). Je to pozitívne zistenie, najmä pokiaľ by boli vulkanizáty určené pre mechanicky namáhané aplikácie.

Hodnoty ťažností (obr. 2) sú pri všetkých vzorkách v porovnaní so štandardnou zmesou vyššie. Vzorky Vz-4 až Vz-6 majú výrazne vyššie hodnoty, čo môže byť nežiaduce najmä pri aplikáciách, kde sa vyžujú nižšie hodnoty, resp. parametre elasticity. Súvisí to pravdepodobne aj s rôznou veľkosťou častíc drvin (0,200 mm oproti 0,160 mm). Prejavuje sa tu pravdepodobne aj iný stužujúci účinok.

Tvrdosť bola stanovovaná na vyseknutých skúšobných telieskach. Namerané priemerné hodnoty sú znázornené na obr. 3. Hodnoty tvrdosti sú pri skúšaných vzorkách mierne nižšie ako pri štandardnej vzorke.



Obr. 3 Tvrdosť vulkanizátov

Fig. 3 Hardness of the prepared vulcanizates

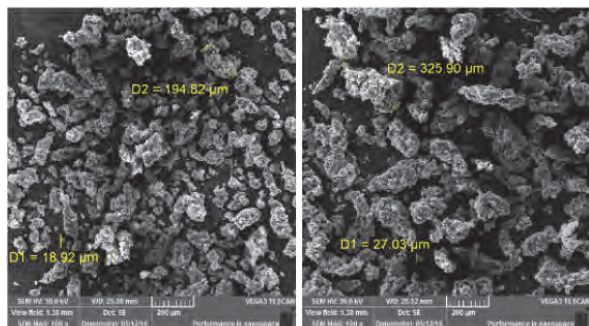
Vzorky Vz-4 a Vz-5 obsahujú vyššie množstvo pridanej drvin. Pri vzorkách Vz-9 a Vz-10 (ktoré majú rovnaký obsah drvin ako vzorky Vz-4 a Vz-5) nie je nárast ťažnosti až taký výrazný.

Najnižšie hodnoty tvrdosti sú pri vzorkách Vz-5 a Vz-10 s najvyšším obsahom drvin (30 dsk). Je to pravdepodobne dané tým, že majú výrazne vyššiu veľkosť častíc ako použité plnivo (sadze N121) a teda nižší stužujúci účinok.

Výsledky z elektrónovej mikroskopie SEM

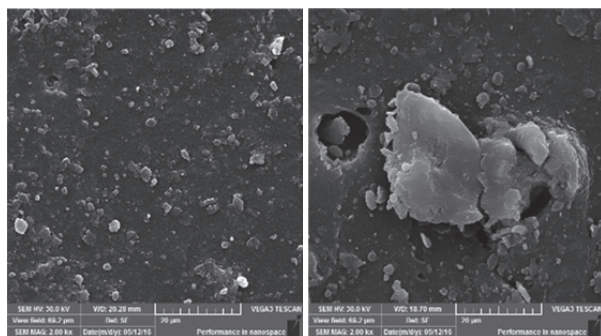
Na hodnotenie štruktúry vulkanizátov s korkovo-gumovou drvinou vo funkcii plniva v lome bola použitá termoemisná rastrovací elektrónová mikroskopia SEM. Na obr. 4 sú uvedené snímky makroštruktúry korkovo-gumovej drvin 0,160 mm (vľavo) a 0,200 mm (vpravo). Veľkosti zosnímaných častíc sa pohybovali v rozmedzí 18,92 – 325,90 μm . Rozptyl je pomerne široký, čo znamená, že použitá drvina nie je dostatočne homogénna. Homogénnosť, resp. úzka distribúcia častíc môže tiež výrazne ovplyvniť dispergovateľnosť plniva a tým aj výsledné vlastnosti zmesi (či už vulkanizačné alebo fyzikálno-mechanické vlastnosti) [8].

Na obr. 5 – 6 je možné pozorovať, že štandardná vzorka (len so sadzami N121) v porovnaní so vzorkami (Vz-3, Vz-5, Vz-10) s prídavkom korkovo-gumovej drviny má lepšiu a rovnomernejšiu disperziu plniva. Je to dané jednak veľkosťou častíc, keďže sadze N121 majú priemernú veľkosť častíc 20 – 25 nm a použitá drvina má veľkosť častíc 0,160 a 0,200 mm (resp. 160 a 200 μm), teda niekoľkonásobne väčšiu.



Obr. 4 Korkovo-gumová drvina 0,160 mm (vľavo), 0,200 (vpravo) zväčšené 100 $\times$

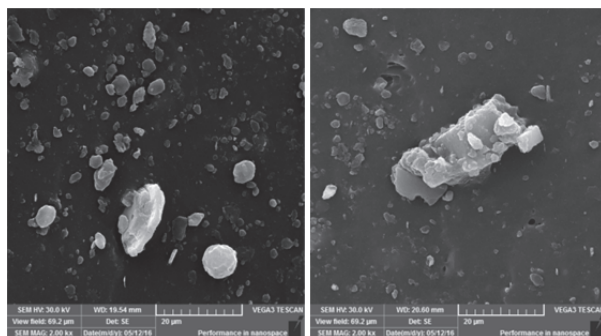
Fig. 4 Cork-rubber crumb 0.160 mm (left), 0.200 (right) magnified 100 $\times$



Obr. 5 Vz-Š (vľavo), vz-3 (vpravo) zväčšené 2 000 $\times$

Fig. 5 Vz-Š (left), vz-3 (right) magnified 2 000 $\times$

Disperzia plnív je ovplyvnená okrem veľkosti častíc aj polaritou kaučuku a plniva. Čím viac sa hodnotami polarít približujú kaučuk a plnivo, tým lepšiu disperziu je možné dosiahnuť.



Obr. 6 Vz-5 (vľavo), vz-10 (vpravo) zväčšené 2 000 $\times$

Fig. 6 Vz-5 (left), vz-10 (right) magnified 2 000 $\times$

Záver

V práci sa riešilo spracovanie korkovo-gumového odpadu s cieľom stanoviť optimálne množstvo substitúcie sadzí korkovo-gumovou drvinou v kaučukových zmesiach bez zhoršenia ich vlastností. Z hodnotenia vulkanizačných charakteristík kaučukových zmesí a fyzikálno-mechanických vlastností vulkanizátov je možné uviesť nasledovné závery:

Prídavok korkovo-gumovej drviny znižuje viskozitu a tuhosť skúmaných zmesí takmer úmerne so zvyšovaním množstva drviny; nástup vulkanizácie je pri všetkých vzorkách s prídavkom drviny oproti štandardu neskorší; optimálny čas vulkanizácie majú všetky vzorky s drvinou vyššiu – z toho vyplýva, že skúšaná korkovo-gumová drvina vplýva na vulkanizáciu negatívne; fyzikálno-mechanické vlastnosti sú uspokojivé do obsahu drviny do 20 ds; vzorky s množstvom 30 ds už majú výrazne nižšie hodnoty pevnosti v ťahu.

Z výsledkov vyplýva, že použitie korkovo-gumovej drviny v kaučukovej zmesi je reálne pre aplikácie, kde sa nevyžujú výrazne dobré mechanické a dynamické vlastnosti.

Pod'akovanie

Táto práca vznikla s podporou slovenskej grantovej agentúry KEGA 006TnUAD-4/2014 a VEGA 1/0385/14 a s podporou projektu „Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov“, ITMS kód 26210120046 Operačného programu Výskum a vývoj.

Literatúra

- [1] CÍBIK, B., MACHO, V., LACKO, M., OLŠOVSKÝ, M. Možnosti a perspektívy využitia gumovej drviny ako náhrady časti kaučukov v gumárenských zmesiach. *Plasty a kaučuk*, 45 (2008) 7-8, 196–200.
- [2] ROSINA, Š. a kol. *Gumárska technológia III*. Trenčín : TnUAD, 2005. ISBN 80-969189-1-5.
- [3] MACHO, V., CÍBIK, B., OLŠOVSKÝ, M., MICHÁLEK, J. Možnosti substitúcie časti kaučukov v gumárenských zmesiach gumovou drvinou. In: *Sborník přednášek. 16. mezinárodní konference APROCHEM 2007*. Milovy, 16.–18.4.2007, 2007, s. 2168–2175. ISBN 978-80-02-01891-9.
- [4] ŠPAČEK, J. *Technologie gumárenská a plastikářská II*. Brno: VUT v Brně, 1979.
- [5] DVOŘÁK, Z. *Zpracovatelské procesy gumárenské pro konstrukční smery*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2011. 182 s.
- [6] STN 62 1425 Příprava gumárenských zmesí miešaním. 1983.
- [7] STN 62 1416 Stanovenie vulkanizačných charakteristík. 1984.
- [8] STN 62 1436 Guma. Stanovenie ťahových vlastností. 1982.
- [9] SHUANG-YE DAI, GE-YOU AO, MYUNG-SOO KIM. Properties of Carbon Black/SBR Rubber Composites Filled by Surface Modified Carbon Blacks. *Carbon Science*, 8 (2007) 2, 115–119.
- [10] SETUA, D.K., AWASTHI, R., KUMAR, S., PRASAD, M., AGARWAL, K. Scanning electron microscopy of natural rubber surfaces: quantitative statistical and spectral texture analysis using digital image processing. *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*. A. Méndez-Vilas and J. Díaz (Eds.), 2010, dostupné na <http://www.formatex.info/microscopy4/1642-1652.pdf>

Štúdium vplyvu ílového minerálu vo funkcii plniva na vlastnosti gumárenskej zmesi

Study the Effect of Clay Mineral as Filler on Properties of Rubber Blend

Ing. Beáta Pecušová; prof. RNDr. Mariana Pajtášová, PhD.; Ing. Andrea Feriancová, PhD.; Ing. Darina Ondrušová, PhD.; Ing. Zuzana Mičicová, PhD.

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

Článok sa zaoberá vlastnosťami pripravených modifikovaných a organomodifikovaných foriem ílového minerálu – montmorillonitu (MMT) a štúdiom ich vplyvu na vlastnosti gumárenskej zmesi. Montmorillonit je prírodný minerál, ktorý má širokú aplikáciu v mnohých priemyselných odvetviach. Patrí do skupiny dioktaedrických smektitov štruktúrneho typu 2:1. Vlastnosti pripravených Ca^{2+} a Co^{2+} modifikovaných foriem MMT a ich organomodifikovaných foriem na báze urýchľovačov sírnej vulkanizácie boli študované pomocou termickej analýzy. Pripravené formy MMT Ca, MMT Co, MMT Ca-V a MMT Co-V boli použité vo funkcii plniva do reálnych gumárenských zmesí ako čiastočná náhrada používaného plniva (sadzí), pričom sa študoval ich vplyv na vulkanizačné charakteristiky a spracovateľskú bezpečnosť u pripravených gumárenských zmesí. Namerané hodnoty boli porovnané s hodnotami referenčnej gumárenskej zmesi používanej v gumárenskej praxi. Výsledky poukazujú na možnosť čiastočnej náhrady používaného plniva na báze ílového minerálu za ekologickú formu pri zachovaní kvality pripravených zmesí.

Kľúčové slová: montmorillonit; ílové minerály; kaučuk; plnivá; vulkanizačné charakteristiky

The paper deals with the study of the impact of clay mineral as filler on properties of rubber blends. It is connected with the preparation of modified and organo-modified clay minerals using montmorillonite clay mineral and moreover it deals with the use of this mineral in the rubber industry. Montmorillonite is a major clay mineral, which has a wide application in many industrial branches. It belongs to the group of dioctahedral smectite minerals. Characteristics of prepared modified and organo-modified clay minerals are based on the sulphur accelerator of curing and they were studied using the thermal analysis (DTA, TG) in the temperature range of 30 – 1200 °C. The DTA curves of modified forms of MMT Ca sample and MMT Co sample exhibited the maximum endothermic peaks at a temperature of ~133 °C and ~134 °C. The overall mass losses are following: 17.46 % and 15.79 %, respectively. Change in organo-modified forms was also observed in DTA curves. In the case of MMT Ca-V sample, it was in the range of ~239 – 348 °C and in the case of MMT Co-V sample, it was in the range of ~234 – 341 °C. The overall mass losses of organo-modified clays are following: 16.06 % and 16.07 %, respectively. Montmorillonite was used for the preparation of real rubber blend where it represented a partial replacement of the commonly used carbon black filler and then, the effect on the curing characteristics of prepared rubber blend with the given clay mineral was studied. Curing characteristics of tread rubber blends are evaluated on the basis of rheological records of vulcanization curves relating to given blends. The minimum torque (M_L), the maximum torque (M_H), the safety of rubber blends (t_s) and optimal time of vulcanization (t_{C90}) were evaluated in relation to curing characteristics. Two modified forms of the clay mineral (MMT Ca, MMT Co) and two organo-modified forms of clay mineral (MMT Ca-V, MMT Co-V) with the increased amounts of 1 phr were used as filler for the preparation of tread rubber blends. Evaluation of the thermal analysis provides the information on the thermal stability of prepared clay mineral samples. The curing characteristics of tread rubber blends with clay mineral fillers were evaluated and compared with reference rubber blend sample according to standards. From the measured values, it can be seen that the dithiophosphate accelerator (V) was intercalated into organo-modified clay mineral and this process led to curing acceleration.

Key words: montmorillonite; clay minerals; rubber; fillers; curing characteristics

Vo funkcii plniva pre gumárenské zmesi sa z dôvodu zníženia ceny výrobkov a ekologizácie používajú íly a ílové minerály. Ílové minerály sú hydratované kremičitany s vrstevnatou štruktúrou. Medzi významné ílové minerály patrí napr. kaolinit, saponit a montmorillonit.

Montmorillonit (MMT) patrí do skupiny dioktaédric-kých smektitov s expandujúcou štruktúrou. Základnou štruktúrnou jednotkou je trojvrstvie tvorené dvoma nepretržitými sieťami tetraédrov s centrálnymi atómami Si^{4+} , medzi ktorými je uložená jedna oktaédrická sieť

s centrálnymi atómami Al^{3+} . Vo svojej štruktúre majú výraznú substitúciu, čo spôsobuje existenciu výrazného záporného vrstvomého náboja, ktorý je kompenzovaný prítomnosťou vymeniteľných kationov (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) v medzivrství [1]. K dôležitým a prospešným vlastnostiam ílových minerálov patrí: veľký merný povrch, katalytická účinnosť, schopnosť absorbovať vodu a polárne organické molekuly, schopnosť napučiavať, schopnosť fixovať kationy, ktorých modifikovaním je možné prispieť k zefektívneniu technologických postupov [2]. Vďaka týmto vlastnostiam sa ílové minerály uplatňujú v mnohých odvetviach priemyslu – v naftovom a cementárskom priemysle, pri výrobe krmív, papiera, potravín, gumy, plastov, umelej kože, pri výrobe farieb a pigmentov, porcelánu, hrubej a jemnej keramiky. V behúňových zmesiach autoplášťov zlepšujú adhéziu pneumatiky k mokrej vozovke a adhéziu k oceľovým kordom. Sú to minerály, ktoré pozitívne vplyvajú aj na životné prostredie: pohlcovaním nežiaducich látok, izoláciou prostredia, znižovaním energetickej náročnosti, ovplyvňovaním technologických procesov [3].

Experiment

Príprava modifikovaného a organomodifikovaného ílového minerálu

Vzorka prírodného bentonitu, ktorá pochádzala z ložiska Jelšovský potok, sa drvila v maziari a následne presitovala cez sito s veľkosťou oka 0,040 mm. Majoritným minerálom prírodného bentonitu je minerál montmorillonit, ktorý sa vyskytuje prevažne v sodno-vápenatej forme. Preto bola pripravená monoiónová vápenatá forma montmorillonitu z roztoku chloridu vápenatého s koncentráciou $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Prebytočné soli sa vymyli destilovanou vodou, kým reakcia s roztokom dusičnanu strieborného nebola negatívna na chloridové anióny. Následne bola vzorka podrvená a presitovaná cez sito s veľkosťou oka 0,040 mm. Z vápenatej formy MMT Ca sa pripravila rovnakým spôsobom ďalšia modifikovaná forma Co^{2+} iónov, a to z roztoku chloridu kobaltnatého s koncentráciou $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Na prípravu organomodifikovaných foriem ílového minerálu sa použili organické zlúčeniny použité v gumárskom priemysle ako urýchľovače sírnej vulkanizácie na báze ditiofosfátu (V), ktoré boli pripravené nasycovaním z plynnej fázy vybraných urýchľovačov do medzivrstvia modifikovaného ílového minerálu. Všetky práce boli vykonané na pracovisku FPT v Púchove.

Metódy identifikácie a charakterizácie ílových minerálov

Modifikovaný a organomodifikovaný ílový minerál bol charakterizovaný termickou metódou (DTA, TG). DTA, TG záznamy boli merané na Derivatographe MOM Budapest v teplotnom intervale $30 - 1\,200^\circ\text{C}$, pri rýchlosti ohrevu $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Príprava behúňových gumárenských zmesí

Behúňové gumárenské zmesi boli pripravené dvojstupňovým miešaním dvoch typov kaučukov s ostatnými prísadami na laboratórnom hnetacom stroji typu Plastograf Brabender, v komore s objemom 70 cm^3 a rýchlosťou miešania 50 min^{-1} , v zmysle platnej normy [4]. Stanovenie vulkanizačných charakteristík bolo vykonané na vulkametri Monsanto 100 po odstáti gumárenskej zmesi minimálne 24 hodín. Pracovalo sa normalizovaným postupom pri teplote 150°C s dobou zapisovania vulkanizačnej krivky 60 min. podľa STN 62 1416, 1984 [5]. Označenie behúňových gumárenských zmesí je uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Označenie behúňových gumárenských zmesí

Tab. 1 Designation of tread rubber blends

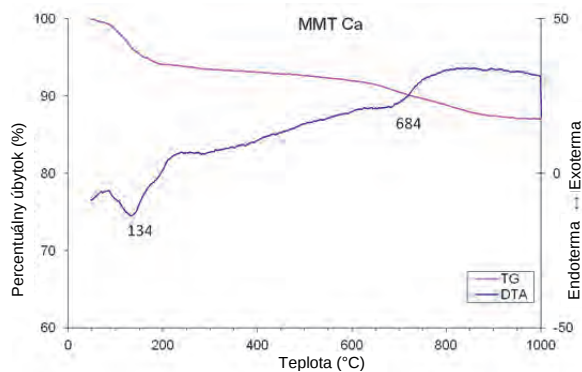
Označenie behúňových gumárenských zmesí		
ozn.	s obsahom plniva	(dsk)
R	sadze N 339	87
LB 1	MMT Ca	1
LB 2	MMT Ca-V	1
LB 3	MMT Co	1
LB 4	MMT Co-V	1

Výsledky a diskusia

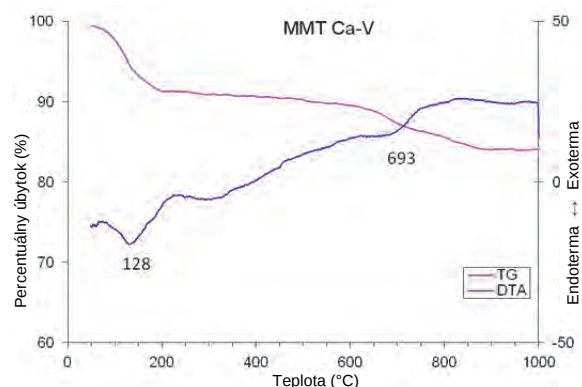
Termická analýza modifikovaného a organomodifikovaného ílového minerálu

Modifikovaný ílový minerál, konkrétne MMT Ca a MMT Co, a organomodifikovaný ílový minerál, konkrétne MMT Ca-V a MMT Co-V, boli študované metódami termickej analýzy (DTA, TG) v teplotnej oblasti $30 - 1\,200^\circ\text{C}$. Príslušné termoanalytické záznamy vzoriek sú uvedené na obr. 1 – 4. Na DTA krivkách modifikovaných foriem je pozorovaný endotermický pík pri vzorke MMT Ca s maximom $\sim 133^\circ\text{C}$ a pri MMT Co s maximom $\sim 134^\circ\text{C}$, čo súvisí s uvoľňovaním molekúl H_2O v medzivrstvovom priestore. Tento proces dehydratácie prebieha v rozmedzí teplôt $20 - 300^\circ\text{C}$. V teplotnom intervale $400 - 800^\circ\text{C}$ dochádza v montmorillonite k procesu dehydroxylácie, počas ktorého sa zo štruktúry ílového minerálu uvoľňujú OH^- ióny. Celkový hmotnostný úbytok vzoriek MMT Ca a MMT Co predstavuje 17,46 % a 15,79 % hmotnosti materiálu [6 – 7].

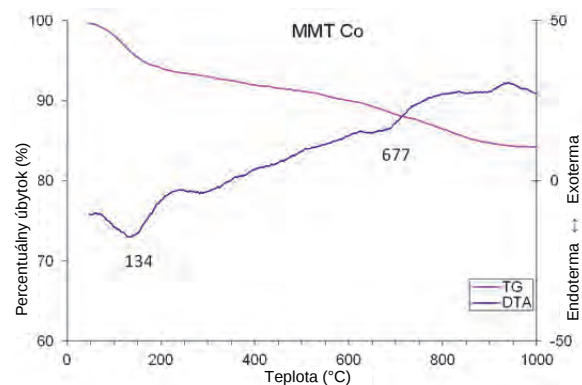
Zmena pri organomodifikovaných formách na báze ditiofosfátov bola zaznamenaná na DTA krivkách pri vzorke MMT Ca-V v rozmedzí $\sim 239 - 348^\circ\text{C}$ a pri vzorke MMT Co-V v rozmedzí $\sim 234 - 341^\circ\text{C}$. Tieto endotermické efekty možno priradiť procesu desorpcie medzivrstvovej vody a ditiofosfátu. Celkový hmotnostný úbytok vzoriek MMT Ca-V a MMT Co-V predstavuje 16,06 % a 16,07 % hmotnosti materiálu [8 – 10].



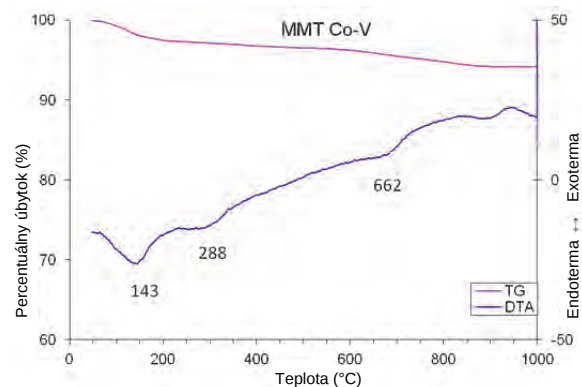
Obr. 1 TG/DTA krivka vzorky MMT Ca
Fig. 1 TG/DTA curve for MMT Ca sample



Obr. 2 TG/DTA krivka vzorky MMT Ca-V
Fig. 2 TG/DTA curve for MMT Ca-V sample



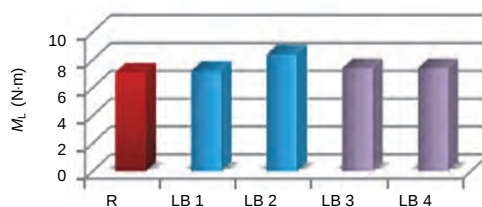
Obr. 3 TG/DTA krivka vzorky MMT Co
Fig. 3 TG/DTA curve for MMT Co sample



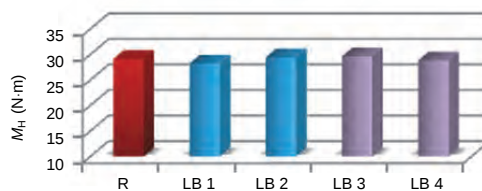
Obr. 4 TG/DTA krivka vzorky MMT Co-V
Fig. 4 TG/DTA curve for MMT Co-V sample

Vulkanizačné charakteristiky behúňových gumárenských zmesí

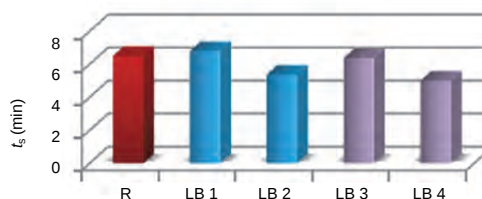
Vulkanizačné charakteristiky behúňových gumárenských zmesí sa hodnotili z reologických záznamov vulkanizačných kriviek daných zmesí. Hodnotili sa nasledovné vulkanizačné charakteristiky: najmenší krútiaci moment M_L , najväčší krútiaci moment M_H , spracovateľská bezpečnosť zmesi t_s a optimálna doba vulkanizácie t_{c90} . Namerané hodnoty najmenšieho krútiaceho momentu M_L (obr. 5) a najväčšieho krútiaceho momentu M_H (obr. 6) sú u všetkých zmesí takmer porovnateľné s referenčnou behúňovou gumárenskou zmesou R. Vyššie namerané hodnoty boli u zmesí LB 2 s obsahom plniva MMT Ca-V a LB 4 s obsahom plniva MMT Co-V. Hodnoty spracovateľskej bezpečnosti t_s (obr. 7) a optimálnej doby vulkanizácie t_{c90} (obr. 8) je u zmesí LB 2 a LB 4 nižšia v porovnaní s R, čo má priaznivý vplyv na proces vulkanizácie.



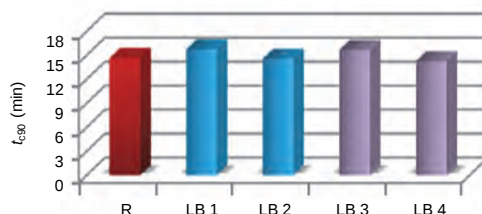
Obr. 5 Najmenší krútiaci moment gumárenských zmesí
Fig. 5 Minimum torque of rubber blends



Obr. 6 Najväčší krútiaci moment gumárenských zmesí
Fig. 6 Maximum torque of rubber blends



Obr. 7 Bezpečnosť gumárenských zmesí
Fig. 7 Safety of rubber blends



Obr. 8 Optimálna doba vulkanizácie gumárenských zmesí
Fig. 8 Optimal time of rubber blends curing

Záver

Práca sa zaoberá štúdiom vplyvu pripravených modifikovaných a organomodifikovaných foriem ílového minerálu MMT ako plniva na vlastnosti behúňových gumárenských zmesí. Modifikované formy ílového minerálu, konkrétne MMT Ca, MMT Co a organomodifikované formy MMT Ca-V, MMT Co-V boli študované metódami termickej analýzy (DTA, TG) v teplotnej oblasti 30 – 1 200 °C. Na DTA krivkách boli pozorované endotermické efekty, ktoré zodpovedajú procesu dehydratácie a dehydroxylácie. Z TG kriviek sa zistili hmotnostné úbytky vzoriek. Vyhodnotený výsledky poskytli informáciu o termickej stabilite pripravených foriem ílového minerálu MMT, ktoré boli ďalej použité ako plnivo do reálnych gumárenských zmesí. U pripravených behúňových gumárenských zmesí boli hodnotené vulkanizačné charakteristiky v zmysle platných noriem, ktoré boli následne porovnávané s hodnotami referenčnej zmesi s plnivom sadzí typu N 339. Z nameraných hodnôt vyplýva, že prítomnosť organomodifikovaných foriem ílového minerálu v gumárenských zmesiach urýchlil proces vulkanizácie.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená Slovenskou grantovou agentúrou KEGA 006TnUAD-4/2014 a projektom „Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov“, ITMS kód 26210120046 Operačného programu Výskum a vývoj.

Literatúra

- [1] ŠUCHA, V. *Íly v geologických procesoch*. Bratislava: Univerzita Komenského v Bratislave, 2001. ISBN 80-223-1547-8.
- [2] ČÍČEL, B., NOVÁK, I., HORVÁTH, I. *Mineralógia a kryštalochémia ílov*. Bratislava: Veda, 1981.
- [3] BADÍK, M. a kol. *Správa o stave životného prostredia žilinského kraja*. 1. vyd. Žilina: Slovenská agentúra životného prostredia Banská Bystrica, 1999. 6 s.
- [4] STN 62 1425 *Príprava behúňových gumárenských zmesí*. 1984.
- [5] STN 62 1416 *Stanovenie vulkanizačných charakteristík na vulkametri*. 1984.
- [6] FERIANCOVÁ, A. et al. Spectral and thermal properties of clays modified by organic compounds on base of sulphenamide. *Chemické listy*, 106 (2012) 6, 515.
- [7] BALEK, V. et al. Thermal characterization of montmorillonite clays saturated with various cations. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92 (2008) 1, 191–197.
- [8] PALIESKOVÁ, J. et al. Thermal properties of fillers based on organoclays in the polymeric materials. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 119 (2015) 2, 939–943.
- [9] BALEK, V., et al. Emanation thermal analysis study of Na-montmorillonite and montmorillonite saturated with various cations. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 83 (2006) 3, 617–623.
- [10] HEDLEY, C.B., YUAN, G., THENG, B.K.G. Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants. *Applied clay science*, 35 (2007) 3-4, 180–188.

Zprávy o možných fúziích zvyšují hodnotu oceláren

Börsen-Zeitung

19.08.2016

Investoři v Evropě sází na dále velmi omezitelnou peněžní politiku centrální banky USA, a tím i na delší fázi nízkých úroků. Tyto vyhlídky podporují náladu kupovat, což žene akciové trhy nahoru. Tomu napomáhají i spekulace o fúziích v ocelářském průmyslu, které vystřelily nahoru akcie Salzgitter a Thyssenkrupp. Koluje zpráva, že se oba koncerny nacházejí uprostřed vládou podporovaných rozhovorů o sloučení svých ocelářských divizí. Akcie Salzgitter v posledních dnech stouply o 6,2 % na 29,80 € a akcie Thyssenkrupp o 3,1 % na 21,62 €. Oba koncerny ovšem taková jednání popřely. Na surovinových trzích již barel ropy Brent opět stojí víc než 50 USD. Spekuluje se o brzké dohodě zemí těžících ropu o snížení její těžby.

Velká zakázka pro Steelwind Nordenham

Stahl Aktuell

31.08.2016

Dánská firma Dong Energy pověřila při stavbě svého čtvrtého offshore větrného parku Borkum Riffgrund 2 výrobou fundamentů znovu Steelwind Nordenham. Přitom budou poprvé dodávány tak zvané Transition Pieces. Se svými 450 MW výkonu by měla větrná elektrárna v německém Severním moři dodávat v roce 2019 proud pro 460 000 domácností. Celkově zde bude pro stavbu použito 36 tis. tun oceli. Ocelové polotovary dodá sárský výrobce hrubých plechů Dillinger. K objemu zakázky nebyly sděleny žádné podrobnosti. Podstatné ale je, že Steelwind Nordenham bude touto zakázkou plně vytížen až do začátku roku 2018.

Vplyv modifikovaného alternatívneho plniva silánom Bis[3-(triethoxysilyl)-tetrasulfid] na vlastnosti gumárenských zmesí

The Effect of the Alternative Filler Modified by Bis[3-(triethoxysilyl)-tetrasulphide] silane on the Rubber Compounds Properties

Ing. Slavomíra Božeková, PhD.; Ing. Zuzana Mičicová, PhD.; prof. Ing. Darina Ondrušová, PhD.; prof. RNDr. Mariana Pajtášová, PhD.

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

Článok sa zaoberá povrchovou modifikáciou alternatívneho plniva silánom Bis[3-(triethoxysilyl)-tetrasulfid] s následnou aplikáciou do gumárenských zmesí. Vo funkcii alternatívneho plniva bol použitý kal z navažovania surovín zo sklárskej výroby. Pre potvrdenie úspešnosti modifikácie boli u alternatívneho plniva charakterizované spektrálne a termické vlastnosti. Následne bolo alternatívne plnivo pred, ako aj po modifikácii aplikované do gumárenských zmesí ako čiastočná náhrada štandardne používaného plniva – sadze typu N 339 v rôznom pomere dávkovania. Sledoval sa vplyv alternatívneho plniva pred a po modifikácii v polymérnych systémoch na vulkanizačné charakteristiky, reologické vlastnosti, fyzikálno-mechanické vlastnosti a dynamicko-mechanické vlastnosti. Získané výsledky poskytujú nové vedecké poznatky o možnosti ekologického zužitkovania sklárskeho odpadu vo funkcii plniva do gumárenských zmesí s cieľom výrazného zlacnenia polymérnych zmesí.

KLúčové slová: sklárska výroba; modifikácia; alternatívne plnivo; gumárenské zmesi; dynamicko-mechanické vlastnosti

The paper is focused on the observation of the influence of surface modification of alternative filler by Bis[3-(triethoxysilyl)-tetrasulphide] silane with subsequent application in the rubber compound. In the function of the alternative filler, the sludge was used from weighing the ingredients of glass batch in the glass production. The chemical composition of this alternative filler is similar to the chemical composition of kaolin, which is commonly used in rubber industry. The chemical composition of kaolin contains oxides like SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 , K_2O , SO_3 and other trace elements, while the total content of SiO_2 in kaolin is 73.45%. SiO_2 and CaO are also major components of this studied waste from glass production, therefore they have been applied into polymer materials in the function of filler. FTIR spectra and thermal properties of the alternative filler before and after modification were determined for identification of changes which occurred by the influence of alternative filler surface modification. Subsequently, the alternative filler, before and after the modification, was applied into the rubber compounds as a partial replacement for the standard filler – the specified type of carbon black (N 339). The effect of the unmodified alternative filler and modified alternative filler in the polymer systems was monitored. The rubber compounds were investigated from the viewpoint of the vulcanization characteristics (minimum torque M_L , maximum torque M_H , optimum time of vulcanization $t_{(c90)}$, processing safety for compound t_s , rate coefficient of vulcanization R_v and viscosity) and in the case of the prepared vulcanizates, physical-mechanical properties (tensile strength, tensibility and hardness) were investigated. Measurements of dynamic-mechanical properties were performed in order to determine the resistance of tread rubber vulcanizate against the traction on the snow and the ice, the traction on the wet surface, as well as the rolling resistance. The glass transition temperature (T_g) and values of the $\tan \delta$ maximum peak were determined, too. The results provide new scientific knowledge on the potential of organic waste recovery of the glass in rubber compounds in order to significantly decrease the polymer compositions.

Key words: alternative filler; surface modification; rubber compound; physical-mechanical properties; dynamic-mechanical properties

Pridaním plnív do kaučukovej zmesi sa všeobecne menia výsledné vlastnosti konečného výrobku. Plnivá zlepšujú spracovateľské vlastnosti, fyzikálno-mechanické vlastnosti a v neposlednom rade sa používajú s cieľom zlepšenia spracovateľnosti polymérnych zmesí a ich zlacnenia. Po modifikácii sa plnivá stávajú

reaktívne s ostatnými chemickými skupinami, alebo menia povrchový charakter z hydrofóbného na hydrofilný. Modifikácia prispieva k stuženiu a súčasne zvyšuje interakciu častíc [1 – 4]. Vhodnou modifikáciou sa zlepšujú mechanické vlastnosti polyméru [5 – 7]. Soczka a kol. [8] sa zaoberali porovnaním vplyvu

nemodifikovaného a modifikovaného kaolínu rôznymi silánmi. Pre modifikáciu kaolínu použili 3-aminopropyltriethoxysilán, N-2-aminoetyl-3-amino-propyltriethoxysilán, 3-meta-cryloxypropyltrimetoxysilán. Modifikácia povrchu kaolínu s uvedenými tromi silánmi bola vykonávaná pri rovnakých podmienkach a pomere 100 hmotnostných dielov kaolínu k 3 hmotnostným dielom modifikovaného činidla. Na zabezpečenie homogénneho pokrytia povrchu kaolínu uskutočňovali modifikáciu v kombinácii s vodou a etanolom v rôznych množstvách rozpúšťadla pre rôzne silánové činidlá. Následne nemodifikovaný aj modifikovaný kaolín pridali ako plnivo do kaučukových zmesí. Zistili zlepšenie vlastností kaučukových zmesí vplyvom modifikovaného kaolínu v porovnaní s jeho nemodifikovanou formou.

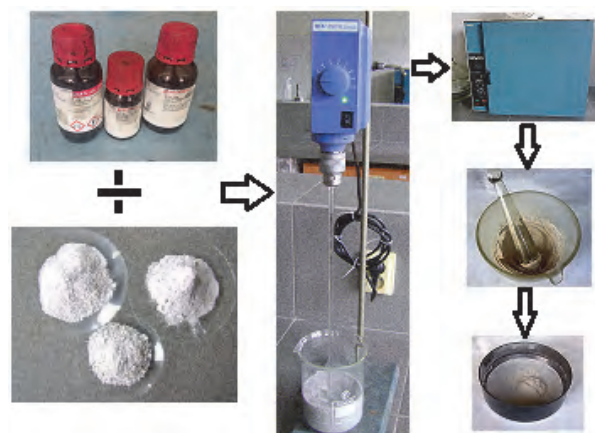
V súčasnosti sa stále viac hľadajú možnosti využitia vznikajúcich odpadov v rôznych priemyselných odvetviach. Taktiež aj odpady zo sklárskej výroby nachádzajú uplatnenie v iných odvetviach, čím sa znižuje množstvo odpadu a v neposlednom rade sa znižujú aj náklady na odstránenie odpadov. Kim a jeho kolektív [9] skúmali sklenený odpad, kde použili kal (vedľajší produkt výroby sklenej dosky) ako čiastočnú náhradu cementu do betónu. Literárne údaje svedčia o rôznorodých možnostiach využitia sklárskych odpadov. Vzhľadom na skutočnosť, že hlavnou zložkou sklárskeho kmeňa pre výrobu klasických kremičitých skiel je oxid kremičitý SiO_2 a vápenec $CaCO_3$, resp. dolomit $CaMg(CO_3)_2$, ktoré sú používané vo funkcii plnív do polymérnych materiálov, je vhodné skúmať novú možnosť materiálového zhodnotenia vybraných druhov sklárskeho odpadu vo funkcii plnív do polymérnych materiálov.

Experiment

Príprava modifikovaného alternatívneho plniva

Na aplikáciu do reálnych polymérnych systémov vo funkcii alternatívneho plniva bol použitý kal odobratý z mokrého odlučovača, pochádzajúci z procesu navažovania a miešania sklárskeho kmeňa, ktorého chemické zloženie v hm.% pozostáva z: SiO_2 73,09 %, CaO 15,14 %, Al_2O_3 3,95 %, BaO 2,68 %, Na_2O 1,32 %, K_2O 1,24 %, Sb_2O_3 0,93 %, Fe_2O_3 0,67 %, TiO_2 0,19 %, MgO 0,16 %, Cr_2O_3 0,1 %, Er_2O_3 0,1 %, Cl 0,07 %, SO_3 0,06 %. Najskôr sa kal vysušil v sušiarňi pri teplote $105 \pm 5^\circ C$, následne sa podrivil v mažiari a presitoval cez sito s veľkosťou otvorov $63 \mu m$. Na povrchovú modifikáciu alternatívneho plniva silánom Bis[3-(triethoxysilyl)tetrasulfid] sa použilo 100 hmotnostných dielov alternatívneho plniva a 3 hmotnostné diely modifikačného činidla. Na zabezpečenie homogénneho pokrytia povrchu alternatívneho plniva sa modifikácia uskutočňovala v kombinácii so 70 ml vody a 50 ml etanolu. Zodpovedajúce množstvo plniva, modifikačného činidla a rozpúšťadla sa umiestnili do sklenenej nádoby a pomocou hriadeľového miešadla IKA RW 16 basic po dobu 2 hodín sa uskutočňovala modifikácia alternatívneho plniva. Následne vzniknutá

suspenzia sa odsala, vzorka sa vysušila v sušiarňi pri teplote $105 \pm 5^\circ C$, podrivila v mažiari a presitovala cez sito s veľkosťou otvorov $25 \mu m$ (obr. 1). Pre potvrdenie úspešnosti modifikácie boli u alternatívneho plniva charakterizované spektrálne a termické vlastnosti.



Obr. 1 Príprava alternatívneho plniva
Fig. 1 Preparation of alternative filler

Príprava gumárenských zmesí

Pomocou hnetacieho stroja Plastograf BRABENDER boli pripravené gumárenské zmesi dvojstupňovým miešaním. V 1. stupni bol miešaný pri teplote $145^\circ C$ a frekvencii otáčok 50 min^{-1} . V 2. stupni bol miešaný pri teplote $110^\circ C$ a frekvencii otáčok 50 min^{-1} , v oboch stupňoch podľa STN 62 1425 [10]. Pripravilo sa 5 zmesí, kde rozdiel v pripravených zmesiach spočíval v použitom plnive, ako aj v množstve plniva v gumárenských zmesiach. Štandardná vzorka B bola plnená len sadzami N 339, vzorky BK 1:1 a BK 2:1 boli plnené v kombinácii sadze a alternatívne plnivo najskôr v pomere plnív 1:1 a potom 2:1 a vzorky KME 1:1 a 2:1 boli plnené v kombinácii sadze a modifikované alternatívne plnivo v pomere plnív 1:1 a 2:2, pričom celkové dávkovanie plnív v gumárenskej zmesi bolo 87 dsk. Následne boli u gumárenských zmesí skúmané vulkanizačné charakteristiky a reologické vlastnosti a u vulkanizátov boli študované fyzikálno-mechanické a dynamicko-mechanické vlastnosti.

Výsledky a diskusia

IČ spektrálne vlastnosti alternatívneho plniva pred a po modifikácii

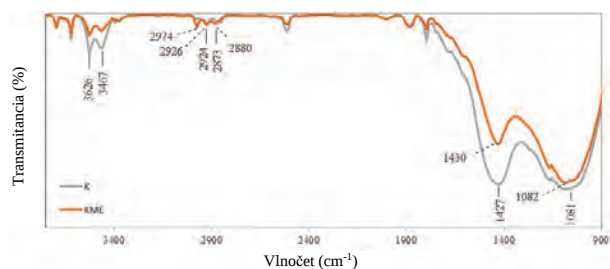
Infračervená spektroskopia bola použitá na identifikáciu zmien, ktoré nastali po modifikácii alternatívneho plniva silánom Bis[3-(triethoxysilyl)tetrasulfid]. Vzorky boli skúmané v strednej IČ oblasti, ktorá je najdôležitejšia pre štruktúrnú analýzu v rozsahu vlnočtov $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. V tab. 1 sú uvedené valenčné a deformačné vibrácie charakteristických skupín príslušných alternatívnych plnív. V infračervenej oblasti sa charakterizovali absorpčné pásy prislúchajúce valenčným a deformačným vibráciám štruktúrnych skupín silánu.

Na IČ spektre študovaného alternatívneho plniva KME modifikovaného silánom Bis[3-(triethoxysilyl)tetrasulfid] (E), znázornenom na obr. 2, sa preukázal absorpčný pás pri vlnočte $2\,974,59\text{ cm}^{-1}$ prislúchajúci valenčným vibráciám CH_3 skupín, čo potvrdzuje prítomnosť silánu E, ktorý popisuje aj Li a kol. [11].

Tab. 1 Valenčné a deformačné vibrácie (cm^{-1}) charakteristických skupín alternatívneho plniva pred a po modifikácii

Tab. 1 Stretching and bending vibrations (cm^{-1}) of characteristic groups of alternative filler before and after modification

Typ vibrácie	K	KME
$\nu(\text{OH})$	3 526,49	3 526,65
$\nu(\text{Si-OH})$	3 467,34	3 467,53
$\delta(\text{H-O-H})$	1 427,55	1 430,13
$\nu(\text{Si-O-Si})$	1 081,59	1 082,37
$\nu(\text{CH}_3)$	-	2 974,59
$\nu(\text{CH}_2)$	2 924,22	2 926,58
$\nu(\text{CH}_2)$	2 873,24	2 880,36



Obr. 2 IČ spektrá vzoriek K a KME

Fig. 2 IR spectra of K and KME samples

Termické vlastnosti alternatívneho plniva pred a po modifikácii

Termickou analýzou sa sledoval termický rozklad alternatívneho plniva pred a po modifikácii. Na TG krivkách sa vyhodnocovali úbytky hmotnosti skúmaných plnív v teplotnom intervale 35 – 950 °C a na DTG krivkách sa vyhodnocovali charakteristické teploty termického rozkladu skúmaných plnív. V tab. 2 sú uvedené percentuálne hmotnostné úbytky z TG kriviek a príslušné teploty z DTG kriviek skúmaných plnív.

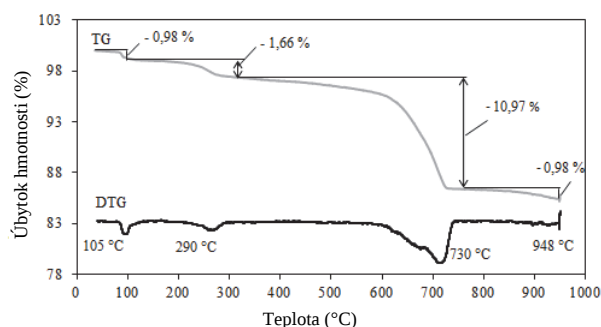
Tab. 2 Výsledky TG a DTG analýzy

Tab. 2 Results of TGA a DTG analysis

Alternatívne plnivá	Δm (%)				Teplota (°C)			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
K	0,98	1,66	10,97	0,98	105	290	730	948
KME	1,99	1,60	9,37	0,84	230	288	747	948

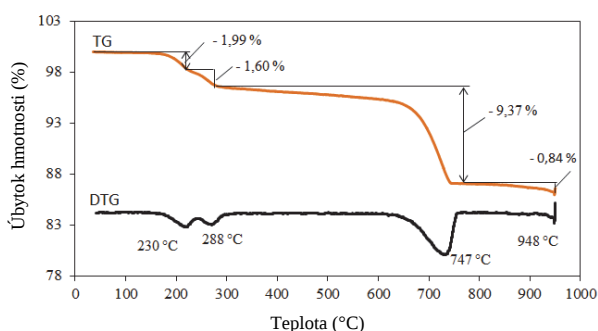
Termický rozklad u alternatívneho plniva s označením K (obr. 3) začína dehydratáciou povrchovo adsorbovaných molekúl H_2O v teplotnom rozsahu 35 – 105 °C. V teplotnom rozsahu 105 – 290 °C dochádza k dehydratácii zostatkov adsorbovanej vody na povrchu kalu s následným uvoľňovaním zvyškov organických látok,

ktoré sa nachádzajú v kale vo forme nečistôt. Proces dehydroxylácie u alternatívneho plniva K nastáva v teplotnom intervale 730 – 948 °C. V teplotnom intervale od 730 °C došlo k rozkladu CaCO_3 , so zodpovedajúcim hmotnostným úbytkom 10,97 %. Od tejto teploty dochádza aj k reakcii vznikajúceho CaO s SiO_2 a následne sa začína tvoriť kremičitan vápenatý. Šárka a kol. [12] popisuje, že v teplotnom intervale 670 – 920 °C dochádza k termickému rozkladu CaCO_3 . V teplotnom intervale od 948 °C môžeme predpokladať, že dochádza k polymorfnnej premene SiO_2 .



Obr. 3 TG a DTG záznam vzorky K

Fig. 3 TG and DTG records of K sample



Obr. 4 TG a DTG záznam vzorky KME

Fig. 4 TG and DTG records of KME sample

V prípade modifikovaných foriem alternatívneho plniva sa prejavila prvá zmena pri procese dehydratácie, kde bol sledovaný úbytok hmotnosti pri vyšších teplotách, v porovnaní s nemodifikovaným plnivom. V prípade vzorky modifikovaného alternatívneho plniva KME (obr. 4) v teplotnom intervale 35 – 230 °C dochádza k postupnému uvoľňovaniu naviazaných organických molekúl. Následkom prítomnosti organických molekúl dochádza k zníženiu množstva vody vo vzorke. Ako uvádza Palimi a kol. [13], plnivá modifikované silánom adsorbujú menej vody ako nemodifikované plnivá, čo potvrdzuje ich hydrofóbny charakter. Reakcia termického rozkladu CaCO_3 vo vzorke modifikovaného alternatívneho plniva KME sa v porovnaní s nemodifikovaným plnivom K posúva smerom k vyšším teplotám a následne dochádza k reakcii medzi vznikajúcim CaO a SiO_2 a tvorbe kremičitanu vápenatého. Rovnako ako u alternatívneho plniva K, tak aj v prípade jeho modifikovanej formy KME, dochádza k polymorfnnej premene

SiO₂ nad teplotou 948 °C. Výsledky z termickej analýzy nám poskytli informácie o vyššej termickej stabilite modifikovaného alternatívneho plniva KME v porovnaní s alternatívnym plnivom K.

Príprava gumárenských zmesí

Bolo pripravených päť gumárenských zmesí dvojestupňovým miešaním pomocou laboratórneho mixéra Brabender štandardným postupom. Zloženie pripravených behúňových kaučukových zmesí sa vzájomne odlišuje typom použitého plniva. Sadze boli nahradené nemodifikovaným a modifikovaným alternatívnym plnivom v pomere 2:1. V prvom stupni boli pridané aditíva (kaučuky, aktivátory, plnivá, antioxidanty a antiozonanty, zmäkčovadlo). Podmienky prvého stupňa miešania boli teplota 145 °C a otáčky 50 min⁻¹ a doba miešania 9 minút. Po odležaní prvého stupňa 24 hodín nasledoval druhý stupeň miešania, ktorý prebiehal pri teplote 110 °C a otáčkach 50 min⁻¹. Do rozpracovanej zmesi prvého stupňa bol pridaný vulkanizačný systém (síra, CBS, DPG), pričom doba miešania bola 5 minút. Po prvom, ako aj druhom stupni behúňové gumárenské zmesi boli homogenizované na laboratórnom dvojvalci a odležané 24 hodín. Pripravené vzorky zmesí boli podrobené štúdiu reologických vlastností a vulkanizačných charakteristík a vzorky výsledných vulkanizátov boli testované z hľadiska ich fyzikálno-mechanických a dynamicko-mechanických vlastností.

Reologické vlastnosti a vulkanizačné charakteristiky gumárenských zmesí

Zo záznamov vulkanizačnej krivky sa určili základné parametre vulkanizačného procesu, konkrétne minimálny krútiaci moment M_L , maximálny krútiaci moment M_H , spracovateľská bezpečnosť vulkanizácie t_s , optimálny čas vulkanizácie $t_{c(90)}$ a koeficient rýchlosti vulkanizácie R_v . Pomocou prístroja Mooney viskozimeter sa hodnotila aj viskozita. Rozdiel v gumárenských zmesiach spočíval v ich zložení v použítom druhu a množstve plniva. Vzorka B, bola plnená štandardným plnivom, sadzami, vzorka BK bola plnená v kombinácii sadze a alternatívne plnivo v pomere dávkovania 1:1 a 2:1 a vzorka BKE bola plnená v kombinácii sadze a modifikované alternatívne plnivo v pomere dávkovania 1:1 a 2:1.

Tab. 3 Reologické vlastnosti a vulkanizačné charakteristiky
Tab. 3 Rheological properties and vulcanization characteristics

Vzorky	M_L	M_H	t_s	$t_{c(90)}$	R_v	Viskozita ML(1+3)
	(N·m)	(min)	(min)	(min ⁻¹)	(min ⁻¹)	(MU)
B	6,5	25,7	5,59	12,03	15,53	56,2
BK 1:1	4,0	16,0	5,91	14,53	11,6	35,9
BK 2:1	4,9	19,3	6,20	18,28	8,28	41,9
BKE 1:1	4,6	19,2	5,85	13,50	13,07	42,6
BKE 2:1	5,2	21,5	5,73	13,92	12,21	48,1

Z výsledkov uvedených v tab. 3 je zrejmé, že prítomnosť alternatívneho plniva v gumárenských zmesiach mala negatívny vplyv na reologické vlastnosti, ako aj vulkanizačné charakteristiky v porovnaní so štandardnou vzorkou B, ktorá bola plnená len sadzami. Avšak následkom modifikácie alternatívneho plniva došlo k jednoznačnému zlepšeniu týchto parametrov, pričom výsledné hodnoty vzorky BKE 2:1 sa najviac približovali k štandardnej vzorke.

Fyzikálno-mechanické vlastnosti behúňových vulkanizátov

U vzoriek gumárenských vulkanizátov sa hodnotili z fyzikálno-mechanických vlastností pevnosť v ťahu, ťažnosť a tvrdosť, ktoré poskytujú informácie o správaní sa vulkanizátu v stave statického namáhania.

Tab. 4 Fyzikálno-mechanické vlastnosti
Tab. 4 Physical-mechanical properties

Vzorky	Pevnosť v ťahu (MPa)	Ťažnosť (%)	Tvrdosť (IRHD)	Tvrdosť (Shore A)
B	16,69 ± 0,84	769 ± 23,01	64,60 ± 0,49	53,63 ± 1,33
BK 1:1	11,74 ± 0,43	1059 ± 26,80	48,80 ± 0,75	40,60 ± 1,66
BK 2:1	15,14 ± 1,12	1056 ± 29,66	54,60 ± 0,49	44,70 ± 1,53
BKE 1:1	13,12 ± 1,26	971 ± 58,42	49,30 ± 0,75	44,77 ± 0,54
BKE 2:1	16,51 ± 0,32	928 ± 30,48	55,40 ± 0,37	48,33 ± 0,90

Z výsledkov fyzikálno-mechanických vlastností (tab. 4) vyplýva, že obsah nemodifikovaného alternatívneho plniva vo vulkanizátoch, či už išlo o pomer plnív 1:1 alebo 2:1, nemal priaznivý vplyv na fyzikálno-mechanické vlastnosti, v porovnaní so štandardnou vzorkou B. Je však zrejmé, že vplyvom silánu Bis[3-(triethoxysilyl)tetrasulfid] sa vlastnosti mierne zlepšili, najmä v prípade vzorky BKE 2:1, ktorá vykazovala približne rovnaké hodnoty pevnosti v ťahu ako štandardná vzorka B.

Dynamicko-mechanické vlastnosti gumárenských vulkanizátov

Meranie hodnôt dynamicko-mechanických vlastností (tab. 5, obr. 5) sa uskutočnilo za účelom skúmania parametrov behúňových gumárenských vulkanizátov, ako je trakcia na snehu, ľade a za mokra a taktiež za účelom zistenia valivého odporu v teplotnom rozsahu od -70 do 70 °C. Ďalej sa hodnotila teplota sklovitého prechodu T_g , a hodnota max píku $\tan \delta$.

Z výsledkov teploty sklovitého prechodu T_g vyplýva, že alternatívne plnivo pred, ako aj po modifikácii výrazne neovplyvňuje hodnotu T_g . Pri vulkanizátoch s alternatívnym plnivom pred, ako aj po modifikácii je vidieť mierny posun k vyšším teplotám. Jedine u vzorky BKE 2:1 došlo k miernemu poklesu teploty T_g .

Tab. 5 Dynamicko-mechanické vlastnosti
Tab. 5 Dynamic-mechanical properties

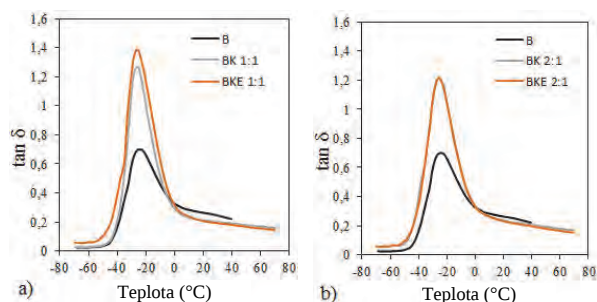
Vzorky	T_g (°C)	$\tan \delta_{\max}$	$\tan \delta$ (-25 °C)	$\tan \delta$ (0 °C)	$\tan \delta$ (60 °C)
B	-25,60	0,70	0,69	0,32	0,19
BK 1:1	-22,70	1,30	1,27	0,29	0,17
BK 2:1	-25,50	1,23	1,22	0,33	0,18
BKE 1:1	-25,60	1,39	1,39	0,32	0,15
BKE 2:1	-27,80	1,18	1,21	0,33	0,17

Hodnota veľkosti max. píku $\tan \delta$ udáva stužujúci účinok plniva. Čím je hodnota píku $\tan \delta$ nižšia, tým je stuženie výsledného materiálu lepšie. Hodnoty max. píku $\tan \delta$ u behúňových gumárenských vulkanizátov klesajú v nasledujúcom poradí: B<BKE 2:1<BK 2:1<BK 1:1<BKE 1:1. Najlepšie stuženie materiálu sa prejavilo u štandardnej vzorky B. Avšak môžeme predpokladať, že modifikácia, hlavne v pomere plnív 2:1 zvýšila stuženie výsledného materiálu.

Hodnota $\tan \delta$ pri teplote -25 °C charakterizuje trakciu, teda záber na snehu a ľade. Čím vyššia je dosahovaná hodnota, tým je lepšie správanie materiálu na vozovke. Skúmané vzorky vykazujú vyššiu hodnotu $\tan \delta$ pri teplote -25 °C v porovnaní so štandardnou zmesou, na základe čoho možno konštatovať, že behúňové gumárenské vulkanizáty s obsahom alternatívneho plniva pred i po modifikácii sú vhodné pre zimné pneumatiky.

Hodnota $\tan \delta$ pri 0 °C charakterizuje trakciu za mokra. Čím vyššia je dosahovaná hodnota, tým je lepšie správanie materiálu na vozovke za mokra. Alternatívne plnivo pred i po modifikácii v behúňových gumárenských zmesiach hodnotu $\tan \delta$ pri teplote 0 °C výrazne nezmenilo.

Hodnota $\tan \delta$ pri teplote 60 °C charakterizuje valivý odpor. Čím nižšia je dosahovaná hodnota, tým je lepšie využitie daného materiálu pre suchú vozovku. U skúmaných vzoriek došlo k miernemu poklesu hodnoty $\tan \delta$ pri teplote 60 °C v porovnaní so štandardnou vzorkou B. Vzorka BKE 1:1 vykazovala najnižšiu hodnotu $\tan \delta$ pri teplote 60 °C.



Obr. 5 DMTA meranie zmesí a) v pomere plnív 1:1, b) v pomere plnív 2:1

Fig. 5 DMTA measurement of compounds a) fillers in a ratio of 1:1, b) fillers in a ratio of 2:1

Z vyššie uvedených výsledkov vyplýva, že behúňové gumárenské vulkanizáty s alternatívnym plnivom pred, ako aj po modifikácii sú vhodnejšie pre zimné pneuma-

tiky. Vzorka BKE 1:1 s obsahom alternatívneho plniva modifikovaného silánom Bis[3-(triethoxysilyl)tetrasulfid] sa prejavila ako vhodná aj pre letné behúňové gumárenské zmesi.

Záver

Experimentálne výsledky potvrdili, že došlo k zlepšeniu vlastností gumárenských zmesí a vulkanizátov v dôsledku povrchovej modifikácie alternatívneho plniva pomocou silánu Bis[3-(triethoxysilyl)tetrasulfid]. Najlepšie vlastnosti vykazovala vzorka BKE 2:1, s obsahom kombinácie sadzí a modifikovaného alternatívneho plniva v pomere 2:1. Prezentované výsledky poskytujú nové vedecké poznatky o možnosti ekologického zužitkovania sklárskeho odpadu vo funkcii ekologického plniva do gumárenských zmesí, s cieľom výrazného zlacnenia reálnych polymérnych zmesí pri súčasnom zachovaní ich požadovaných výsledných parametrov.

Pod'akovanie

Výskum bol podporený projektom KEGA 006TnUAD-4/2014, VEGA 1/0385/14 a projektom "Centrum pre testovanie kvality a diagnostiky materiálov" ITMS kód 26210120046, v operačnom programe Výskum a vývoj financovaný z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

- [1] WYPYCH, G. *Handbook of fillers*. Canada: ChemTec Publishing, 3 (2010) 1, 840 p. ISBN 978-1-895198-41-6.
- [2] XANTHOS, M. *Polymers and fillers*. Weinheim: WILEY-VCH, 2010. ISBN 978-3-527-32361-6.
- [3] DOMKA, L., et. al. Production and Structural Investigation of Polyethylene Composites with Modified Kaolin. *Acta Physica Polonica A*, 114 (2008) 2, 413-421.
- [4] DOMKA, L., et. al. The effect of kaolin modification of silane coupling agents on the properties of the polyethylene composites. *Polish Journal of Chemical Technology*, 10 (2008) 2, 5-10.
- [5] YAHAYA, L.E., et. al. Cure Characteristics and Rheological Properties of Modified Kaolin-natural Rubber Composites. *American Chemical Science Journal*, 4 (2014) 4, 472-480.
- [6] PALAMI, M.J. et. al. Application of EIS and salt spray tests for investigation off the anticorrosion properties of polyurethane-based nanocomposites containing Cr₂O₃ nanoparticles modified with 3-amino propyl triethoxy silane. *Progress in Organic Coatings*, 77 (2014) 11, 1935-1945.
- [7] DOMČEKOVÁ, S. et al. Effect of modified alternative filler on the properties of rubber compounds. *Procedia Engineering*, 136 (2016, 245-250.
- [8] SOCZKA, A.M. et. al. Kaolin modified with silane compounds as a filler used in rubber industry. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 44 (2010), p. 151-156.
- [9] KIM, J. et. al. Durability properties of a concrete with glass sludge exposed to freeze and thaw condition and de-icing salt. *Construction and Building Materials*, 66 (2014), p. 398-402.
- [10] STN 62 1425: Kaučuky. *Príprava a vulkanizácia kaučukových zmesí*. 1983.
- [11] LI, Y. et. al.: Effect of the temperature on surface modification of silica and properties of modified silica filled rubber composites. *Composites: Part A*, 62 (2014), 52-59.
- [12] ŠÁRKA, E. a kol.: Krystalické modifikácie uhličitanu vápenatého, jeho vznik při epuraci, velikosti agregátů a jejich dopady ma čištění šťáv. *Listy cukrovarnické a řepařské*, 130 (2014) 11, 361-364.

Modifikácia klinoptilolitu, jeho aplikácia do gumárenských zmesí a štúdium priebehu silanizačnej reakcie

Modification of Clinoptilolite and its Application in the Rubber Compounds and Study of the evolution of the Silanization Reaction

prof. Ing. Darina Ondrušová, PhD.; Ing. Slavomíra Božeková, PhD.; prof. RNDr. Mariana Pajtášová, PhD.; Ing. Zuzana Mičicová, PhD.; Ing. Ivan Labaj

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

Klinoptilolit je jeden z najrozšírenejších druhov prírodných zeolitov, ktorý našiel rozsiahle uplatnenie v rôznych odvetviach priemyslu. Minerálne plnivá, akými sú aj zeolity, majú povrch rovnomerne pokrytý silanolovými skupinami: Si – OH, prostredníctvom ktorých môžu reagovať so silánmi. Práca sa zaoberá povrchovou modifikáciou klinoptilolitu tromi rôznymi silánmi, konkrétne Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfid, (3-aminopropyl)triethoxysilán a 3-(trimethoxysilyl)propylmetakrylát. Následne modifikované formy klinoptilolitu boli v kombinácii so sadzami primiešané do gumárenskej zmesi pri rôznych teplotách miešania. Pri stanovení priebehu silanizácie je dôležitá teplota, pri ktorej silanizácia prebieha, pretože ako u väčšiny chemických reakcií, má teplota vplyv na jej priebeh a reakčnú rýchlosť. Z uvedeného dôvodu sa študoval priebeh silanizačnej reakcie jednotlivých gumárenských zmesí na prístroji PRPA 2000.

Kľúčové slová: klinoptilolit; modifikácia; silány; gumárenské zmesi; silanizačná reakcia

Clinoptilolite belongs to abundant natural zeolites, which has the extensive application in various industries. Mineral fillers, such as the zeolites, have a surface evenly covered with Si - OH silanol groups, through which the reaction with the silanes can occur. The paper deals with a surface modification of the clinoptilolite with the use of three different silanes, namely: bis[3-(triethoxysilyl)propyl] tetrasulphide, (3-aminopropyl) triethoxysilane and 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate. Subsequently, modified forms of clinoptilolite were mixed with carbon black in ratio 1:1 and added into rubber compounds at different temperatures of the first step mixing (140 °C, 150 °C, 160 °C). At the determination of the course of the silanization, it is important to monitor the temperature, at which the silanization takes place, because, as in most chemical reactions, the temperature has an influence on the process of a reaction rate. Therefore, the evolution of the silanization reactions of individual rubber compounds was studied using the PRPA 2000 device. The test was divided into two parts where the first part of the filler - filler interaction was determined at low deformation (1 %) and by this way, the size of the elastic moment (G') was recorded. In the second part, there is the higher deformation (450 %) and using this deformation, the size of the torque moment (S') was determined (cohesion polymer network). The lower interaction of the filler – filler system leads to the better dispersion of the used filler and the freer silanization groups are created enabling a reaction with silane, and it is the evidence about the higher efficiency of the silanization reaction. Conversely, the value of the torque moment (S') at high angles of deformation indicates, whether the effect of temperature during silanization reactions prevents the undesired compound vulcanization beyond the limit. Based on the results obtained during the study of the evolution of the silanization reaction, it is clear that different temperature of the first step mixing is suitable for different types of silane. On the other side, it can be concluded that the most efficient silanization was achieved with the use of Z2/150 mixture, which had been silanized by (3-aminopropyl)triethoxysilane, while the temperature of the first step mixing was 150 °C.

Key words: clinoptilolite, modification, silanes, rubber compounds, silanization reaction

Medzi najdôležitejšie technologické postupy v gumárskej technológii patrí miešanie zmesí. Každá zložka pridávaná do polymérnej zmesi zastáva špecifickú funkciu a konečnému výrobku dodáva osobité charakteristiky. Významnú zložku gumárenskej zmesi tvoria plnivá. Vo funkcii štandardného plniva aplikovaného do kaučukových zmesí sa už dlhé roky používajú sadze,

ktoré výslednému produktu dodávajú optimálne fyzikálne a mechanické vlastnosti a charakteristickú čiernu farbu. Avšak z environmentálneho, ako aj ekonomického hľadiska nie sú až také vhodné. Sadze patria medzi prachové nanočastice, ktoré sa môžu ľahko dostať do pľúc a pôsobiť karcinogénne na dýchacie cesty. Z tohto dôvodu sa hľadajú iné plnivá, ktoré by dokázali sadze

úplne, alebo aspoň čiastočne nahradiť. Jednou z možných alternatív sú svetlé plnivá, ktoré však v porovnaní so sadzami vykazujú menší merný povrch a nižšiu aktivitu [1 – 3]. Preto je žiadúce ich povrchovo modifikovať, čím sa zlepšuje interakcia plniva a kaučukovej matrice, a následne dochádza k zlepšeniu spracovateľských vlastností zmesi a fyzikálnych a mechanických parametrov výsledných produktov. K najčastejšie používaným svetlým plnivám v gumárenskom priemysle patrí silika a kaolín. Mnohé štúdie sa však zaoberajú možnosťou aplikácie do polymérnych zmesí rôznych ďalších druhov alternatívnych minerálnych plnív na báze prírodných hliníto-kremičitanov, medzi ktoré patrí aj zeolit [3, 4]. Klinoptilolit je jeden z najrozšírenejších druhov prírodných zeolitov, ktorý našiel rozsiahle uplatnenie v rôznych odvetviach priemyslu. Patrí do skupiny heulanditu. Jeho chemický vzorec je $(Ca_2Na_2)(AlSi_3O_8) \cdot 5H_2O$ a oproti heulanditu má zvýšený obsah SiO_2 , H_2O a alkálií K a Na. Klinoptilolit sa používa aj ako plnivo do gumárenských zmesí, no jeho použitie ako surového plniva nie je dostatočne efektívne. Kvôli zefektívneniu a zlepšeniu vlastností plniva sa tento minerál povrchovo modifikuje. Jednou z najčastejšie používaných modifikácií je aj silanizácia pomocou organických silánov [5 – 9]. Ondrušová a kolektív vo svojej štúdii [10] skúmali vplyv modifikovaného plniva na báze klinoptilolitu po jeho aplikácii do polymérnych materiálov. Minerálne plnivo bolo povrchovo modifikované pomocou (3-aminopropyl)triethoxysilánom (APTES) a aplikované do gumárenskej zmesi. Skúmal sa vplyv silanizácie plniva na jeho účinnosť v polymérnej matrici, na reologické a vulkanizačné charakteristiky a fyzikálne a mechanické vlastnosti zmesi. Výsledky boli porovnané so štandardnou kaučukovou zmesou s plnivom – sadzami a tiež s nemodifikovaným plnivom na báze klinoptilolitu. Z výskumu vyplýva, že modifikovaný klinoptilolit zlepšuje spracovateľské vlastnosti zmesi a tiež rýchlosť vytvrdzovania zmesi.

Experiment

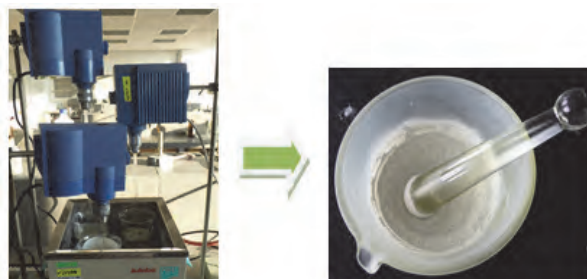
Povrchová modifikácia prírodného zeolitu

Prírodný zeolit – klinoptilolit z povrchového lomu v Nižnom Hrabovci, s veľkosťou častíc $< 7 \mu m$ bol povrchovo modifikovaný silánmi:

- Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfid (S1),
- (3-aminopropyl)triethoxysilán (S2),
- 3-(trimethoxysilyl)propylmetakrylát (S3).

Príprava modifikovaných foriem zeolitu sa uskutočnila za rovnakých podmienok, kde sa na 100 hmotnostných dielov plniva pridali 3 hmotnostné diely modifikačného činidla, 130 ml etanolu a 170 ml vody. Takto pripravený koloidný roztok sa vložil do vodného kúpeľa, ktorý bol

vytemperovaný na teplotu $50^\circ C$ (obr. 1) a nechal sa miešať elektrickým hriadeľovým miešadlom (IKA RW 16 basic) pri 250 otáčkach za minútu. Po dobu jednej hodiny sa uskutočnila modifikácia povrchu zeolitu. Modifikovaná tuhá fáza sa z vodnej suspenzie následne izolovala, vzorka sa vysušila v sušiarňi pri teplote $105 \pm 5^\circ C$ a nakoniec podržila pomocou mažiara.



Obr. 1 Príprava modifikácie prírodného zeolitu – klinoptilolitu silánmi
Fig. 1 Preparation of modified natural zeolite – clinoptilolite by silanes

Prehľad pripravených vzoriek alternatívnych plnív je uvedený v tab. 1.

Tab. 1 Označenie pripravených alternatívnych plnív
Tab. 1 Designation of prepared alternative fillers

Označenie vzorky	Popis vzorky
NZ	nemodifikovaný prírodný zeolit
Z1	prírodný zeolit modifikovaný bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfidom
Z2	prírodný zeolit modifikovaný (3-aminopropyl)triethoxysilánom
Z3	prírodný zeolit modifikovaný 3-(trimethoxysilyl)propylmetakrylátom

Príprava gumárenských zmesí

Behúňové gumárenské zmesi boli pripravené podľa normy STN 62 1425 [11] dvojstupňovým miešaním v laboratórnom mixéri Brabender s objemom komory $80 cm^3$. V prvom stupni miešania boli zmesi miešané pri frekvencii otáčok $50 min^{-1}$ a pri troch rôznych teplotách: 140, 150 a $160^\circ C$. Do prvého stupňa boli pridané: kaučuky, aktivátory, plnivá (sadze + zeolit pred a po modifikácii v pomere 1:1, pri celkovom plnení plnív 87 dsk), antidegradanty a zmäkčovadlo. Po odležaní zmesi z prvého stupňa po dobu 24 hodín nasledoval druhý stupeň miešania pri teplote $110^\circ C$ a frekvencii otáčok $50 min^{-1}$. Do druhého stupňa miešania sa okrem rozpracovanej zmesi z prvého stupňa miešania pridali: vulkanizačné činidlo a urýchľovače. Rozdiel u týchto zmesí spočíval v použití rôzneho typu plniva a v rôznej teplote miešania prvého stupňa (tab. 2).

Tab. 2 Označenie gumárenských zmesí a použité plniva
Tab. 2 Designation of rubber compounds and used fillers

Označenie	Použitie plnivo	Teplota miešania 1. stupňa (°C)
NZ/140	sadze + nemodifikovaný zeolit	140
NZ/150	sadze + nemodifikovaný zeolit	150
NZ/160	sadze + nemodifikovaný zeolit	160
Z1/140	sadze + zeolit modifikovaný bis[3(trietoxysilyl)propyl]tetrasulfidom	140
Z1/150	sadze + zeolit modifikovaný bis[3(trietoxysilyl)propyl]tetrasulfidom	150
Z1/160	sadze + zeolit modifikovaný bis[3(trietoxysilyl)propyl]tetrasulfidom	160
Z2/140	sadze + zeolit modifikovaný (3-aminopropyl)triethoxysilánom	140
Z2/150	sadze + zeolit modifikovaný (3-aminopropyl)triethoxysilánom	150
Z2/160	sadze + zeolit modifikovaný (3-aminopropyl)triethoxysilánom	160
Z3/140	sadze + zeolit modifikovaný 3-(trimethoxysilyl)propylmetakrylátom	140
Z3/150	sadze + zeolit modifikovaný 3-(trimethoxysilyl)propylmetakrylátom	150
Z3/160	sadze + zeolit modifikovaný 3-(trimethoxysilyl)propylmetakrylátom	160

Výsledky a diskusia

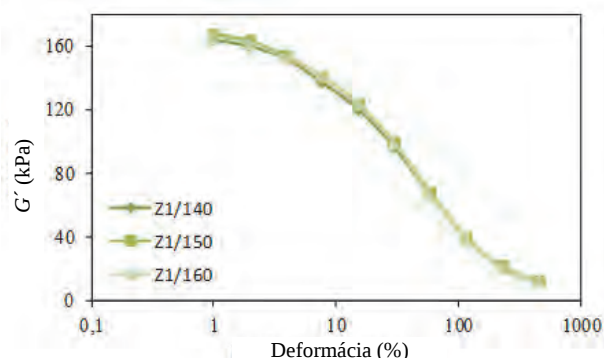
Stanovenie priebehu vulkanizácie

Pri stanovení priebehu silanizácie je dôležitá teplota, pri ktorej silanizácia prebieha, pretože ako u väčšiny chemických reakcií, má teplota vplyv na jej priebeh a reakčnú rýchlosť. Preto sa priebeh silanizačnej reakcie určoval pre každý typ použitého silánu pri rôznych teplotách miešania zmesí a namerané hodnoty sa potom porovnávali. Skúška je rozdelená do dvoch častí, kde v prvej časti sa stanovuje miera interakcie plnivo-plnivo pri nízkych hodnotách deformácie (1 %) a zaznamenáva sa veľkosť elastického momentu G' . V druhej časti je deformácia vysoká (450 %) a hodnotí sa veľkosť krútiaceho momentu S' (súdržnosť polymérnej siete). Čím je interakcia plnivo-plnivo nižšia, tým je lepšia disperzia použitého plniva a tým viac voľných silanizačných skupín je prístupných pre reakciu so silánom. Z uvedeného vyplýva vyššia účinnosť silanizačnej reakcie. Naopak, hodnota krútiaceho momentu S' pri vysokých uhloch deformácie ukazuje, či vplyvom teploty pri silanizačných reakciách nedošlo k nežiadúcemu navulkanizovaniu zmesi. Keby pri silanizačnej reakcii bola prekročená kritická teplota, došlo by k uvoľneniu síry a tá by spôsobila sieťovanie kaučukových reťazcov. Hodnota krútiaceho momentu S' by preto mala byť čo najnižšia, lebo so zvyšujúcou sa hodnotou S' narastá riziko degradácie silánu.

Tab. 3 Výsledky priebehu silanizácie zmesí Z1/140, Z1/150, a Z1/160
Tab. 3 Evolution of the silanization for Z1/140, Z1/150, and Z1/160 rubber compounds

Označenie vzorky	$G'(1\%)$	$S'(450\%)$
Z1/140	163,87	9,27
Z1/150	167,57	9,96
Z1/160	165,20	10,02

V prvej fáze sa porovnávali výsledky zmesí Z1/140, Z1/150, Z1/160, s obsahom plniva modifikovaného pomocou bis[3(trietoxysilyl)propyl]tetrasulfidu, miešané v prvom stupni miešania pri rôznych teplotách. Hodnotil sa teda vplyv teploty miešania na silanizačnú reakciu týchto gumárenských zmesí.



Obr. 2 Priebeh silanizácie zmesí Z1/140, Z1/150 a Z1/160
Fig. 2 Evolution of the silanization of Z1/140, Z1/150 and Z1/160 rubber compounds

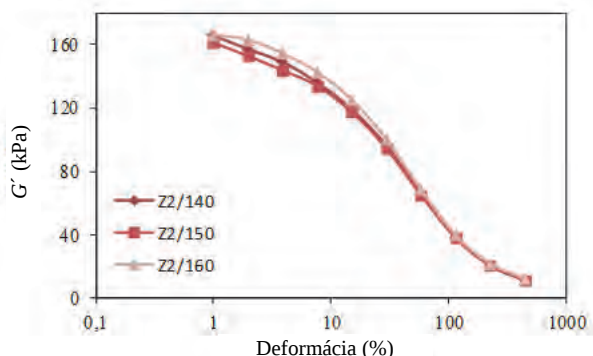
Z výsledkov hodnotenia zmesí Z1/140, Z1/150 a Z1/160 (tab. 3, obr. 2) vyplýva, že najúčinnnejšie prebehla silanizácia u zmesi Z1/140 s obsahom plniva modifikovaného silánom bis[3(trietoxysilyl)propyl]tetrasulfid, ktorej miešanie prvého stupňa sa uskutočnilo pri teplote 140 °C. Pri tejto zmesi možno pozorovať mierny pokles elastického modulu G' a taktiež pokles krútiaceho momentu S' , čo potvrdzuje, že nedošlo k nežiadúcemu navulkanizovaniu zmesi a degradácii silánu. So zvyšovaním teploty miešania došlo k miernemu zvýšeniu elastického modulu a tiež krútiaceho momentu S' . Z uvedeného vyplýva, že vyššia teplota mala negatívny vplyv na priebeh silanizácie a silanizačná reakcia mala najvyššiu účinnosť pri teplote miešania prvého stupňa 140 °C.

Tab. 4 Výsledky priebehu silanizácie zmesí Z2/140, Z2/150 a Z2/160
Tab. 4 Evolution of the silanization for Z2/140, Z2/150, and Z2/160 rubber compounds

Označenie vzorky	$G'(1\%)$	$S'(450\%)$
Z2/140	165,74	9,34
Z2/150	161,24	9,33
Z2/160	166,17	10,17

Z výsledkov hodnotenia priebehu silanizácie u zmesi Z2/140, Z2/150 a Z2/160 zobrazených v tab. 4 vyplýva, že najvyššia účinnosť silanizácie sa dosiahla v prípade zmesi Z2/150 s obsahom zeolitu modifikovaného pomocou (3-aminopropyl)triethoxysilánu a miešanie

prvého stupňa zmesi sa uskutočnilo pri teplote 150 °C. U tejto zmesi sa prejavil pokles elastického modulu G' a taktiež pokles krútiaceho momentu S' (obr. 3), čo znamená, že nedošlo k nežiadúcemu navulkanizovaniu zmesi a degradácii silánu. Pri teplote miešania 140 aj 160 °C došlo k miernemu zvýšeniu elastického modulu a aj krútiaceho momentu S' , z čoho vyplýva, že tieto teploty mali negatívny vplyv na priebeh silanizácie. Najvyššia účinnosť silanizačnej reakcie sa u tohto typu silánu dosiahla pri teplote miešania prvého stupňa 150 °C.



Obr. 3 Priebeh silanizácie zmesí Z2/140, Z2/150 a Z2/160

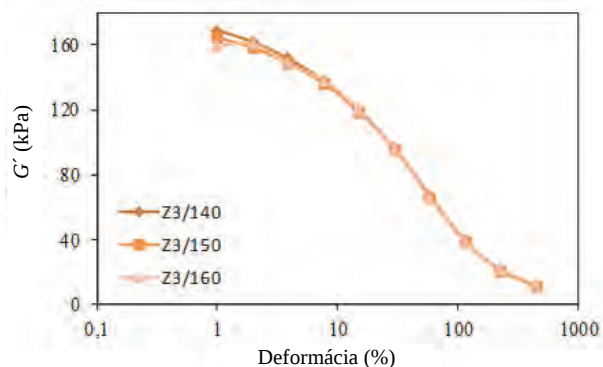
Fig. 3 Evolution of the silanization of Z2/140, Z2/150 and Z2/160 rubber compounds

Z výsledkov hodnotenia priebehu silanizácie u zmesí Z3/140, Z3/150, Z3/160 (tab. 5) vyplýva, že silanizácia najúčinnnejšie prebehla u zmesi Z3/160, kde sa miešanie prvého stupňa uskutočnilo pri teplote 160 °C s použitím plniva modifikovaného pomocou silánu 3-(trimetoxysilyl)propyl-metakrylátu. Táto zmes preukázala pokles elastického modulu G' . Krútiaci moment S' (obr. 4) u tejto zmesi bol zase najvyšší v porovnaní s ostatnými zmesami, avšak jeho hodnota nebola kritická, takže môžeme predpokladať, že pri zmesi Z3/160 nedošlo k nežiaducemu navulkanizovaniu a degradácii silánu. Na grafe možno pozorovať, že znížením teploty prvého stupňa miešania došlo k miernemu zvýšeniu elastického modulu, súčasne však ku zníženiu krútiaceho momentu S' . Experimentálny meranie preukázalo, že zvýšenie teploty v prípade vzoriek zmesi Z3 má pozitívny vplyv na proces silanizácie. Riziko degradácie však so zvyšovaním teploty tiež narastá. Silanizačná reakcia u zmesi Z3 s daným typom silánu bude preto najúčinnnejšia pri teplote miešania prvého stupňa 160 °C.

Tab. 5 Výsledky priebehu silanizácie zmesí Z3/140, Z3/150 a Z3/160

Tab. 5 Results of the evolution of the silanization for Z3/140, Z3/150 and Z3/160 rubber compounds

Označenie vzorky	$G' (1 \%)$	$S' (450 \%)$
Z3/140	169,12	9,61
Z3/150	164,56	9,48
Z3/160	159,22	10,06



Obr. 4 Priebeh silanizácie zmesí Z3/140, Z3/150 a Z3/160

Fig. 4 Evolution of the silanization for Z3/140, Z3/150 and Z3/160 rubber compounds

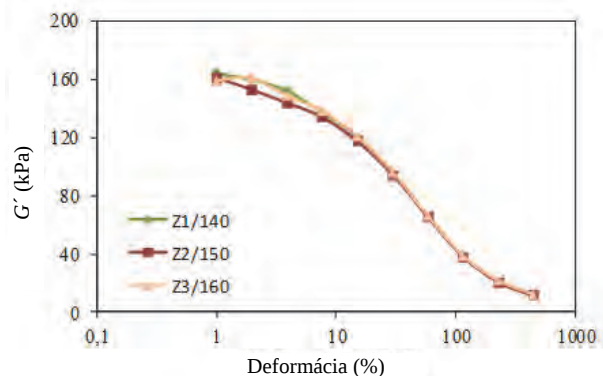
Z porovnania predchádzajúcich výsledkov vyplýva, že silanizačná reakcia prebehla najúčinnnejšie u zmesí Z1/140, Z2/150 a Z3/160, z čoho možno usudzovať, že pre každý druh silánu vyhovuje iná teplota miešania prvého stupňa. Ďalej pre porovnanie nielen vplyvu teploty, ale aj rôzneho druhu použitého silánu sú parametre zmesi s najlepšimi výsledkami uvedené v tab. 6 a ich grafické znázornenie na obr. 5.

Tab. 6 Výsledky priebehu silanizácie zmesí Z1/140, Z2/150 a Z3/160

Tab. 6 Results of the evolution of the silanization for Z1/140, Z2/150 and Z3/160 rubber compounds

Označenie vzorky	$G' (1 \%)$	$S' (450 \%)$
Z1/140	163,87	9,27
Z2/150	161,24	9,33
Z3/160	159,22	10,06

Z grafického znázornenia priebehu silanizácie (obr. 5) zmesí Z1/140, Z2/150, Z3/160 s obsahom plniva modifikovaných rôznymi silánmi je zjavné, že najvyššia účinnosť silanizácie sa dosiahla pri vzorke Z3/160, s obsahom plniva silanizovaného silánom (3 aminopropyl)triethoxysilánom s miešaním prvého stupňa pri teplote 160 °C.



Obr. 5 Priebeh silanizácie zmesí Z1/140, Z2/150 a Z3/160

Fig. 5 Evolution of the silanization for Z1/140, Z2/150 and Z3/160 rubber compounds

Záver

Na základe dosiahnutých výsledkov hodnotenia priebehu silanizačnej reakcie je zrejmé, že pre každý druh silánu vyhovuje iná teplota miešania prvého stupňa. V prípade zmesi s plnivom modifikovaným s použitím bis[3(trietoxysilyl)propyl]tetrasulfidu sa dosiahla najvyššia účinnosť silanizačnej reakcie pri teplote miešania 140 °C, v prípade zmesi s plnivom modifikovaným pomocou (3aminopropyl)trietoxysilánu pri teplote 150 °C a v prípade modifikácie plniva s použitím 3-(trimetoxysilyl)propylmetakrylátu sa najvyššia účinnosť silanizačnej reakcie prejavila pri teplote miešania prvého stupňa zmesi 160 °C.

Pod'akovanie

Výskum bol podporený projektom KEGA 006TnUAD-4/2014, VEGA 1/0385/14 a projektom "Centrum pre testovanie kvality a diagnostiky materiálov" ITMS kód 26210120046, v operačnom programe Výskum a vývoj financovaný z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] XANTHOS, M. *Polymers and fillers*. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. ISBN 978-3-527-32361-6.

- [2] REHÁKOVÁ, M., a kol. Využitie prírodného zeolitu typu klinoptilolitu v agrochémii a poľnohospodárstve. *Chemické listy*, 97 (2003) 8, 260–264.
- [3] KLÜPPEL, M., et. al. Carbon black distribution in rubber blends: A dynamic-mechanical analysis. *Rubber chemistry and technology*, 72 (1999) 1, 99–108.
- [4] COLELLA, C. Natural zeolites and environment. *Introduction to Zeolite Science and Practice*, 168 (2007) 3, 999–1035.
- [5] DÁVIDOVÁ, Š. *Základy mineralógie*. Bratislava: Univerzita Komenského, 2003. ISBN 80-223-1814-0.
- [6] EYDE, T., HOLMES, D. Zeolites. In: KOGEL, J. et al. *Industrial Minerals and Rocks*. Colorado: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2006, pp. 1039–1065. ISBN 978-0 87335-233-8.
- [7] VILMIN, F., et. al. Reactivity of Bis[3-(Triethoxysilyl)Propyl] Tetrasulfide (TESPT) silane coupling agent over hydrated silica: Operando IR spectroscopy and chemometrics study. *The Journal of Physical Chemistry*, 118 (2014) 8, 4056–4071.
- [8] BUDIANTO, E., et. al. Effect of sonification of carbon black and 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTS) on the properties of rubber – carbon black composite. *Advanced Materials Research*, 746 (2013) 203–210.
- [9] LI, Y., HAN, B. et al. Effect of the temperature on surface modification of silica and properties of modified silica filled rubber composites. *Composites*, 2014, Part A 62, 52–59.
- [10] ONDRUŠOVÁ, D. et al. Influence of silanization conditions of filler based on clinoptilolite on its efficiency in polymeric systems. *Procedia engineering*, 136 (2016) 21–327.
- [11] STN 62 1425: *Kaučuky. Príprava a vulkanizácia kaučukových zmesí*. 1983.

Sláva dob minulých

Verkehrsrundschau

12.08.2016

Krupp, Mannesmann, Thyssen: veľká jména nejen pro německý ocelářský průmysl, ale pro celé německé hospodářství. Ještě dnes jsou tyto firmy výstavním štítem německého ocelářství. Ale sláva minulých dob už neexistuje. Podniky musí bojovat o přežití. Konkurence se dnes stala globální, největší starost výrobců oceli však dělá levná ocel z Číny. Aby se nemusely zavírat vysoké pece a propouštět tisíce dělníků, stát subvencuje ocelárny. Následkem subvencí přichází ze zámoří stále více oceli. Převážná většina těchto dodávek přichází do Evropy přes Antverpy a evropské transportní podniky se tomu začínají přizpůsobovat. Současně roste tlak na speditéry, aby dokázali dodávat i menší množství ocelářských výrobků menším odběratelům.

Rusko v hlavních titulcích antidumpingových cen oceli

de.rbth.com

15.08.2016

Evropská unie uvalila antidumpingová cla na plochou ocel, válcovanou za studena z Ruska a Číny. Ruští oceláři jsou rozhodnutí zakročit proti tomuto rozhodnutí u Světové obchodní organizace WHO. Zasažení jsou všichni největší výrobci oceli v Rusku. Příplatky na ocel koncernu MMK z Magnitogorsku činí 18,7 %, pro Severstal 34 % a NLMK z Lipecku 36,1 %. Cla byla vyhlášena s délkou trvání 5 let. EU zavedla antidumpingové šetření na základě stížnosti Evropského ocelářského svazu Eurofer v květnu 2015. Podíl ruské oceli na evropském trhu stoupl mezi lety 2011 a 2014 na téměř dvojnásobek z 5,9 % na 10,1 %. Průměrná cena klesla za tuto dobu o 21 % z 630 na 499 € za tunu.

Vplyv množstva sójového proteínu na vlastnosti elastomérnych zmesí

Effect of Amount of Soy Protein on Properties of Elastomeric Blends

Ing. Ivan Labaj; doc. Ing. Petra Skalková, PhD.; Ing. Andrej Dubec, PhD.; Ing. Jana Pagáčová, PhD.; Ing. Katarína Moricová, PhD.; prof. Ing. Darina Ondrušová, PhD.

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

Práca sa zaoberá prípravou elastomérnych zmesí a študovaním ich vlastností. Do prírodného kaučuku (NR) sa zamiešaval ako plnivo sójový proteín izolát (SPI) v množstvách 0; 10; 20; 30; 40 dsk. Na zlepšenie medzifázovej adhézie sa do zmesí pridal dihydrát síranu vápenatého (CSD) v množstve 0 a 2,5 dsk. Na pripravených zmesiach sa študovala tvrdosť, pevnosť v ťahu a ťažnosť pred a po termooxidačnom starnutí. Množstvo plniva v zmesi ovplyvňovalo najmä tvrdosť, ktorá sa so zvyšujúcim obsahom sójového proteínu izolátu zvyšovala, čo má za následok stužujúci efekt plniva v zmesi. Obsah SPI tiež ovplyvňoval pevnosť v ťahu a ťažnosť zmesí, ktoré so zvyšujúcim obsahom plniva klesali. Sieťovacie činidlo CSD malo výrazný vplyv na medzifázovú adhéziu plnivo-kaučuk. Vplyv sieťovacieho činidla je možné pozorovať aj po termooxidačnom starnutí, kedy väčšina zmesí s jeho obsahom vykazovala pri skúškach lepšie vlastnosti ako zmesi bez jeho obsahu.

KLúčové slová: prírodný kaučuk; sójový proteín izolát; dihydrát síranu vápenatého; mechanické vlastnosti

Nowadays, there is the increasing trend to deal with the theme of biodegradable blends. These blends have many benefits, including their usage in the function of a renewable resource, decomposition after expiration of their service life, lower costs. Biodegradable fillers have the lower cost in comparison with inorganic filler and moreover, they can be obtained from renewable resources. Biodegradability of the blends has to be regulated in order to have the minimum influence on the functional properties of the product before the expiration time. This paper deals with properties of the blends consisting of natural rubber and soy protein, while the investigation was performed with and without the presence of calcium sulfate dihydrate (CSD) in the function of the crosslinking agent. Soy protein as filler is biodegradable and it is obtained from renewable resources. Calcium from CSD creates bonds with soy protein, whereby it improves interfacial adhesion. The blends contain the filler in various amounts from 0 to 40 phr. The crosslinking agent was added in the amounts of 0 or 2.5 phr. The impact of filler amounts and amount of the crosslinking agent, tensile strength, elongation at break and hardness before and after thermo-oxidative ageing was studied for the prepared blends. The highest values of hardness were observed in the case of NR/SPI 40 and NR/SPI 40/CSD blends. The highest values of tensile strength and elongation at break before thermo-oxidative ageing were observed for NR/SPI and NR/SPI/CSD blends. After thermo-oxidative ageing, the values of tensile strength and elongation at break were decreased. The hardness of blends was increased with increasing the filler content (stiffening effect of the filler in the blend) for both types of blends. The impact of the crosslinking agent (CSD) was visible in the values of hardness after thermo-oxidative ageing. Most of the blends with the content of CSD exhibited the higher values of hardness in comparison with the blends without the content of CSD. From this investigation, it is possible to define the optimum amounts of the filler. The blend with an optimum filler amount has to exhibit the best values of tensile strength, elongation at break and hardness. In relation to the optimum amount of the filler, 20 and 30 phr of the filler were determined as the most suitable amounts. To achieve better properties of the NR/SPI/CSD blends, it is necessary to find the ratio between the soy protein filler and the crosslinking agent, which is represented by the calcium sulfate dihydrate.

Key words: natural rubber; soya protein isolate; calcium sulfate dehydrate; mechanical properties

Požiadavky na vlastnosti gumárenských zmesí sú čím ďalej náročnejšie. Dôraz sa kladie nielen na výborné vlastnosti (mechanické, fyzikálne), ale aj na nízke náklady pri príprave zmesí. Stále viac štúdií sa zaoberá náhradou anorganických plnív za lacnejšie a biodegradovateľné plnivá s požadujúcimi vlastnosťami výslednej gumárenskej zmesi. Možnosť biodegradácie by bolo výhodnou vlastnosťou pre niektoré výrobky z kaučuku,

ako napr. pneumatiky. Táto vlastnosť by však musela byť do určitej miery regulovaná, resp. riadená tak, aby neovplyvňovala funkčné vlastnosti výrobku pred vypršaním doby použiteľnosti. Je možné, že získaním biodegradovateľnosti by sa niektoré vlastnosti zhoršili. Je nutné nájsť určitý kompromis medzi biodegradovateľnosťou a funkčnými vlastnosťami zmesí (nájsť optimálne množstvo plniva, pri ktorom by zmes vykazovala

najlepšie možné dosiahnuteľné vlastnosti). Ďalšou možnosťou je modifikácia biodegradovateľných plnív, alebo zmena zložiek zmesi tak, aby výsledná zmes dosahovala podobné vlastnosti ako pôvodná. Budúcnosť biodegradovateľných zmesí teda ponúka možnosť rozloženia výrobku po dobe životnosti bez vzniku nerozložiteľného odpadu [1, 2].

Poznáme dva typy sójového proteínu, a to: sójový proteín izolát (SPI) a sójový proteín koncentrát (SPC). Výhodou SPI je možnosť získania z odpadu pri výrobe oleja. V porovnaní SPI a SPC má sójový proteín izolát vyšší percentuálny obsah proteínu (až 90 %). SPI môžeme zaradiť medzi tzv. biopolyméry, ktoré sú ekologicky odbúrateľné. Významnou možnosťou pri použití biodegradovateľných plnív je ich modifikácia, kedy plnivo môže získať často lepšie vlastnosti ako pôvodné plnivo. Pri každej náhrade anorganických plnív je nutné spraviť štúdiu a stanoviť optimálne množstvo plniva, čím sa zamedzí pridaniu nadmerného množstva a zvýšeniu nákladov [3 – 5].

Experiment

Materiály

Prírodný kaučuk SMR 10 (NR), Kuala Lumpur – Malajzia. Dihydrát síranu vápenatého (CSD) od firmy Brenntag Slovakia. Sójový proteín izolát (SPI) od firmy Green Medical s obsahom min. 90 % proteínu, hustota $0,33 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Príprava zmesí NR/SPI a NR/SPI/CSD

SPI bol miešaný do matrice NR s a bez prítomnosti sieťovacieho činidla CSD. Miešanie sa uskutočnilo v dvoch stupňoch v komôrke Brabendra Plasti s objemom 70 cm^3 a otáčkach 60 min^{-1} . Teplota miešania prvého stupňa bola 105°C , druhého stupňa 90°C . SPI bol do zmesi pridávaný v rôznych množstvách od 0 po 50 dsk. CSD sa pridal do zmesí v množstve 0 a 2,5 dsk.

Mechanické vlastnosti

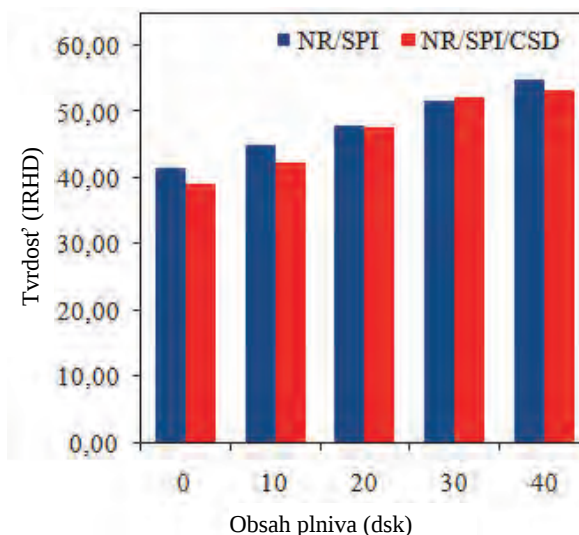
Mechanické vlastnosti, ako pevnosť v ťahu a ťažnosť, boli merané pomocou trhacieho stroja od firmy Instron s pripojením na program Bluehill 2.0, vybavený dvomi pneumatickými upínacími čelustami s rýchlosťou posunu priečnika s pohyblivou čelustou $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Mechanické vlastnosti boli merané pred a po termooxidáčnom starnutí vždy na piatich vzorkách (desať vzoriek z každej zmesi). Výsledky meraní boli štatisticky a graficky spracované. Chyba merania pri stanovení pevnosti v ťahu bola 12,66 %, pri ťažnosti 6,40 % [6].

Termooxidáčné starnutie

Termooxidáčné starnutie sa uskutočnilo pri teplote 100°C po dobu 72 hodín. Dôležité bolo uloženie vzoriek v sušiarňi. Vzorky sa nemohli navzájom dotýkať (min. vzdialenosť medzi vzorkami 10 mm). Vzorky museli byť vzdialené min. 50 mm od steny sušiarne [7].

Výsledky a diskusia

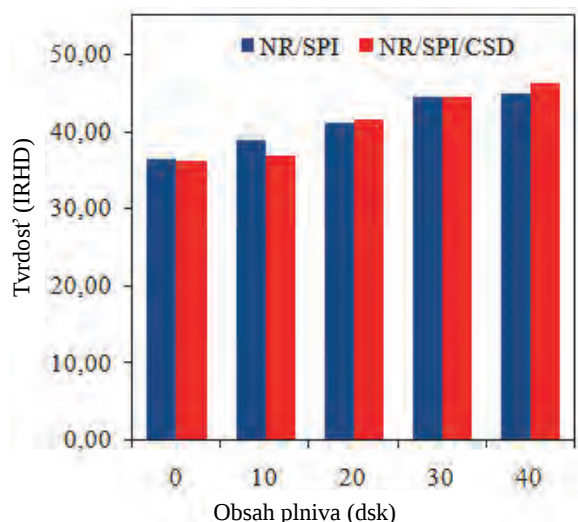
Pripravené zmesi NR/SPI a NR/SPI/CSD boli pred stanovením mechanických vlastností podrobené meraniu tvrdosti. Tvrdosť sa merala pred a po termooxidáčnom starnutí. Chyba merania bola štatisticky stanovená na 2,48 %. SPI bol do zmesi pridávaný v množstve 0, 10, 20, 30, 40, 50 dsk a sieťovacie činidlo CSD 0 a 2,5 dsk.



Obr. 1 Hodnoty tvrdosti zmesí NR/SPI a NR/SPI/CSD pred termooxidáčnym starnutím

Fig. 1 Hardness values of the NR/SPI and NR/SPI/CSD blends before thermo-oxidative ageing

Z obr. 1 vidieť, že najnižšie hodnoty tvrdosti dosiahli neplnené zmesi, či už s alebo bez obsahu CSD (NR/SPI – 41,57 IRHD, NR/SPI/CSD – 39,17 IRHD). Neplnená zmes NR/SPI/CSD s obsahom 2,5 dsk CSD dosiahla nižšiu hodnotu tvrdosti ako zmes NR/SPI bez jeho obsahu. Zvyšovaním obsahu plniva hodnoty tvrdosti zmesí stúpali pri oboch typoch zmesí. Vyššia hodnota tvrdosti je spôsobená stužujúcim účinkom plniva. Sieťovacie činidlo malo výrazný vplyv na hodnotu tvrdosti zmesí. Zmesi s obsahom sieťovacieho činidla CSD dosahovali väčšinou nižšie hodnoty tvrdosti ako zmesi bez jeho obsahu. Vplyvom sieťovacieho činidla bolo plnivo priamo začlenené do siete, teda spôsobovalo nižší odpor voči vnikaniu skúšobného telieska. Plnivo nachádzajúce sa v medzisieťových priestoroch bránilo vyššej deformácii vzorky pri skúške. Podobné správanie u týchto zmesí môžeme sledovať aj pri ťahových skúškach (obr. 3). Najvyššiu hodnotu tvrdosti dosiahli maximálne plnené zmesi NR/SPI 40 (55,01 IRHD) a NR/SPI 40/CSD (53,30 IRHD). Nižšia hodnota tvrdosti zmesi NR/SPI 30 ako NR/SPI 30/CSD mohla byť spôsobená nedokonalou dispergáciou plniva pri miešaní do kaučukovej matrice. Na obr. 2 sú graficky znázornené hodnoty tvrdosti zmesí po termooxidáčnom starnutí. Porovnaním nameraných hodnôt pred a po termooxidáčnom starnutí je viditeľný veľký pokles tvrdosti po termooxidáčnom starnutí [8, 9].



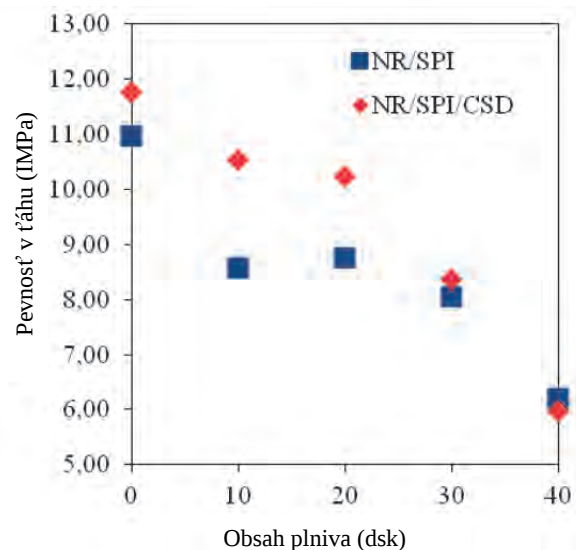
Obr. 2 Hodnoty tvrdosti zmesí NR/SPI a NR/SPI/CSD po termooxi-dačnom starnutí

Fig. 2 Hardness values of the NR/SPI and NR/SPI/CSD blends after thermo-oxidative ageing

Najnižšie hodnoty tvrdosti opäť dosiahli neplnené zmesi NR/SPI (36,37 IRHD) a NR/SPI/CSD (36,04 IRHD), čo je pokles o 5,20 IRHD pri zmesi NR/SPI a 3,13 IRHD pri zmesi NR/SPI/CSD. Pri termooxi-dačnom starnutí sa štiepia väzby vzniknuté pri vulkanizácii (väzby uhlík-síra), ale aj reťazec polyméru. Nenasýtené kaučuky a ich dvojité väzby uhlík-uhlík sú náchylnejšie na termooxi-dačné starnutie. Podobne ako pred termooxi-dačným starnutím, tvrdosť stúpala so zvyšujúcim sa obsahom plniva v zmesi. Najvyššie hodnoty tvrdosti dosiahli maximálne plnené zmesi NR/SPI 40 (44,83 IRHD) a NR/SPI/CSD (46,20 IRHD). Pri oboch typoch maximálne plnených zmesí bol po termooxi-dačnom starnutí zaznamenaný pokles hodnoty tvrdosti. Pri zmesi NR/SPI 40 o 10,20 IRHD a pri zmesi NR/SPI/CSD o 7,20 IRHD. Zaujímavým zistením je, že u väčšiny zmesí s obsahom CSD bol pokles tvrdosti po termooxi-dačnom starnutí nižší ako pri zmesiach, ktoré CSD neobsahovali. CSD bol do zmesí pridávaný ako sieťovacie činidlo. Jeho vplyvom bolo plnivo začlenené do siete a viac chránené pred účinkom termooxi-dačného starnutia. Väzby vytvorené medzi plnivom SPI a vápnikom z CSD majú dobrú odolnosť voči termooxi-dačnému starnutiu. Minimálne plnená zmes NR/SPI 10 bez obsahu CSD dosiahla vyššiu hodnotu tvrdosti ako zmes NR/SPI/CSD s jeho obsahom. Tento výsledok je možné odôvodniť malým obsahom plniva SPI v zmesi. Preto sieťovacie činidlo CSD nemalo výrazný vplyv na tvrdosť po termooxi-dačnom starnutí. S ďalším zvyšovaním obsahu plniva v zmesi už vykazovali lepšie hodnoty tvrdosti zmesi s obsahom CSD [8, 9].

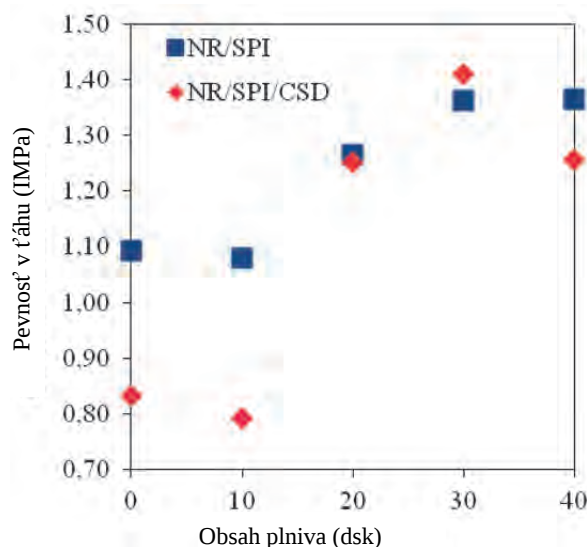
Na obr. 3 a 4 sú znázornené hodnoty pevnosti v ťahu a ťažnosti zmesí pred termooxi-dačným starnutím. Z obr. 3 vidieť, že najvyššie hodnoty pevnosti v ťahu dosahovali neplnené zmesi NR/SPI (10,97 MPa) a NR/SPI/CSD (11,76 MPa).

So zvyšovaním obsahu plniva v zmesi hodnoty pevnosti v ťahu klesali. Z výsledkov je možné opäť potvrdiť vplyv CSD ako sieťovacieho činidla.



Obr. 3 Pevnosť v ťahu zmesí NR/SPI a NR/SPI/CSD pred termooxi-dačným starnutím

Fig. 3 Tensile strength of the NR/SPI and NR/SPI/CSD blends before thermo-oxidative ageing

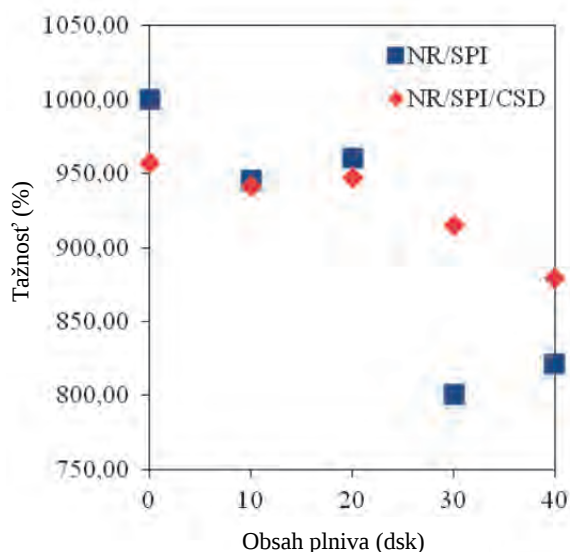


Obr. 4 Pevnosť v ťahu zmesí NR/SPI a NR/SPI/CSD po termooxi-dačnom starnutí

Fig. 4 Tensile strength of the NR/SPI and NR/SPI/CSD blends after thermo-oxidative ageing

Nakoľko plnivo bolo priamo začlenené do siete pomocou CSD, dosahovali zmesi s jeho obsahom lepšie výsledky pevnosti v ťahu do hranice 30 dsk plniva v zmesi. Pri zmesiach s obsahom CSD a do obsahu 20 dsk plniva SPI v zmesi klesali hodnoty pevnosti v ťahu len mierne. Po prekročení 20 dsk plniva SPI v zmesi hodnoty pevnosti v ťahu prudko klesali. Maximálne plnené zmesi NR/SPI 40 (6,20 MPa) a NR/SPI 40/CSD (5,97 MPa) dosiahli najnižšie hodnoty pevnosti

v ťahu. Výsledky skúšania ukazujú, že po prekročení obsahu 20 dsk plniva už zmesi neobsahovali dostatočné množstvo sieťovacieho činidla na potrebnú reakciu s celým obsahom plniva. Termooxidačné starnutie malo výrazný vplyv na hodnoty pevnosti v ťahu (obr. 4). Najnižšie hodnoty pevnosti v ťahu dosahovali minimálne plnené zmesi NR/SPI 10 (1,08 MPa) a NR/SPI 10/CSD (0,79 MPa). So zvyšujúcim sa obsahom plniva v zmesi sa zvýšili hodnoty pevnosti v ťahu (výrazné zvýšenie pri zmesi NR/SPI 20/CSD). Hodnoty pevnosti v ťahu oboch typov zmesí pri obsahu 20 dsk plniva v zmesi sa takmer vyrovnali. Výrazné zvýšenie hodnoty pevnosti v ťahu pri zmesi NR/SPI 20/CSD je možné pripísať vplyvu sieťovacieho činidla. Pri minimálne plnenej zmesi nebol obsah plniva dostatočný na sieťovacia reakciu s celým obsahom CSD. Najvyššie hodnoty pevnosti v ťahu dosiahli zmesi NR/SPI 30 (1,36 MPa) a NR/SPI 30/CSD (1,41 MPa). Po prekročení hranice 30 dsk plniva v zmesi s obsahom CSD, hodnota pevnosti v ťahu klesla, ale pri zmesi bez obsahu CSD zostala nezmenená. Pri maximálne plnenej zmesi bol nízky obsah sieťovacieho činidla na reakciu s celým obsahom plniva v zmesi [10].



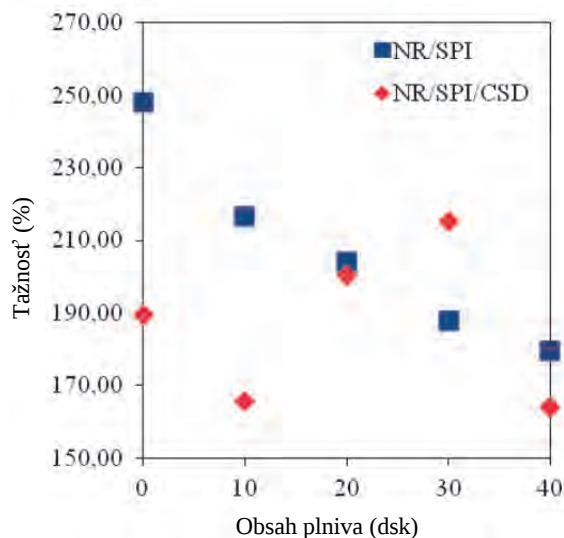
Obr. 5 Ťažnosť zmesí NR/SPI a NR/SPI/CSD pred termooxidačným starnutím

Fig. 5 Elongation at break of the NR/SPI and NR/SPI/CSD blends before thermo-oxidative ageing

Na pripravených zmesiach bola študovaná aj ťažnosť pred a po termooxidačnom starnutí (obr. 5 a 6). Z obr. 5 vidieť, že najvyššie hodnoty ťažnosti dosahovali neplnené zmesi NR/SPI (1000 %) a NR/SPI/CSD (957 %). Zmesi s obsahom sieťovacieho činidla mali plynulejší priebeh klesania v porovnaní so zmesami bez jeho obsahu. Zmesi bez obsahu CSD do hranice 20 dsk plniva vykazovali lepšiu hodnotu ťažnosti ako zmesi s obsahom CSD. Po prekročení obsahu 20 dsk plniva SPI sa hodnoty ťažnosti výrazne znížili, čo môže byť spôsobené vyšším obsahom plniva. Vplyv sieťovacieho činidla CSD možno

sledovať pri zmesiach s obsahom plniva vyšším ako 20 dsk, nakoľko tieto zmesi vykazovali vyššie hodnoty ťažnosti ako zmesi bez obsahu CSD.

Zmesi NR/SPI mali plnivo len mechanicky umiestnené v medzisieťových priestoroch. Preto plnivo po prekročení určitej hranice obsahu v zmesi výrazne vplývalo na hodnotu ťažnosti. Zmesi s obsahom CSD mali plnivo priamo viazané do siete, preto ani vyšší obsah plniva výrazne nevplýval na hodnotu ťažnosti, i keď obsah sieťovacieho činidla v zmesi nebol postačujúci na reakciu s celým obsahom plniva. Vytvorené väzby medzi plnivom SPI a sieťovacím činidlo CSD ovplyvnili nielen hodnoty pevnosti v ťahu, ale spôsobili aj to, že sa vzorka pri vyšších percentách ťažnosti nepretrhla. Najnižšie hodnoty ťažnosti dosahovali maximálne plnené zmesi NR/SPI 30 (801 %) a NR/SPI 40/CSD (879 %). Po termooxidačnom starnutí majú krivky ťažnosti zmesí obrátený priebeh ako pred termooxidačným starnutím (obr. 6). Plynulejšie klesanie majú krivky zmesí bez obsahu sieťovacieho činidla CSD.



Obr. 6 Ťažnosť zmesí NR/SPI a NR/SPI/CSD po termooxidačnom starnutí

Fig. 6 Elongation at break of the NR/SPI and NR/SPI/CSD blends after thermo-oxidative ageing

Najvyššiu hodnotu ťažnosti dosiahla neplnená zmes NR/SPI (248 %) s poklesom o 752 % po termooxidačnom starnutí a zmes NR/SPI 30/CSD (215 %) s poklesom o 700 % po termooxidačnom starnutí. Najnižšiu hodnotu ťažnosti dosiahli maximálne plnené zmesi NR/SPI 40 s hodnotou 179 % (pokles o 641 %) a NR/SPI 40/CSD s hodnotou 16 % (pokles o 715 %). Z výsledkov je možné vyvodit' záver, že termooxidačné starnutie malo výrazný vplyv na hodnotu ťažnosti všetkých zmesí. Tak ako pri pevnosti v ťahu (obr. 4) po termooxidačnom starnutí, tak aj pri ťažnosti (obr. 6) je možné sa domnievať, že obsah 10 dsk plniva v zmesi s obsahom sieťovacieho činidla CSD bol nepostačujúci na sieťovacia reakciu s CSD.

Záver

Práca bola zameraná na štúdium vlastností zmesí prírodný kaučuk a sójový proteín izolát s obsahom a bez obsahu 2,5 dsk sieťovacieho činidla CSD. Študovali sa mechanické vlastnosti zmesí pred a po termooxidačnom starnutí. Sledoval sa vplyv termooxidačného starnutia, obsahu plniva, sieťovacieho činidla.

Termooxidačné starnutie malo výrazný vplyv na vlastnosti zmesí, či už sa jedná o zmesi s obsahom CSD, alebo bez jeho obsahu. Najväčší vplyv je možné pozorovať na hodnotách pevnosti v ťahu a ťažnosti, ktoré výrazne klesli. Obsah plniva je možné výrazne sledovať pri hodnotách tvrdosti, ktoré spoločne so zvyšujúcim sa obsahom plniva stúpali. Pri pevnosti v ťahu a ťažnosti zasa s pribúdajúcim obsahom plniva hodnoty klesali. Obsah plniva v zmesi bol významným faktorom aj pri pridávaní sieťovacieho činidla CSD do zmesi. Z výsledkov je možné stanoviť optimálny obsah plniva pre zmesi s obsahom CSD (20 a 30 dsk SPI). Tiež je možné domnievať, že niektoré množstvá plniva v zmesi boli nízke, alebo vysoké na požadovanú reakciu so sieťovacím činidlom. Vplyv sieťovacieho činidla na vlastnosti zmesí je možné pozorovať na výsledkoch meraní po termooxidačnom starnutí. Niektoré zmesi s jeho obsahom vykazovali lepšie výsledky ako zmesi bez jeho obsahu.

Sójový proteín ako plnivo do gumárenských zmesí nedosiahlo vlastností porovnateľné s anorganickými plnivami. Avšak zmesi s obsahom SPI sú biodegradovateľné, čo môže byť v budúcnosti významným faktorom. Plnivo je možné získať z obnoviteľných zdrojov a nepoškodzovať prítom prírodu. Z výsledkov bola spracovaná štúdia a určené optimálne množstvo plniva z hľadiska najvyšších hodnôt pri skúškach ale aj odolnosti zmesí pred termooxidačným starnutím. Cieľom ďalšej štúdie je možnosť stanovenia pomeru SPI:CSD, teda plniva a sieťovacieho činidla. Pri tomto pomere by bol celý obsah plniva, ale aj sieťovacieho činidla využitý na sieťovacu reakciu, čím by sa mohli dosiahnuť lepšie vlastnosti zmesí [11, 12].

Pod'akovanie

Výskum bol podporený projektom KEGA 006TnUAD-4/2014, VEGA 1/0385/14 a projektom „Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov“, ITMS kód 26210120046 Operačného programu Výskum a vývoj.

Literatúra

- [1] BRENTIN, R., SARNACKE, P. *Rubber compounds a market opportunity study*. Midland, USA: Omni Tech International, 2011, p. 88.
- [2] FARUK, O., BLEDZKI, K. A., FINK, H. A., SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science*, 37 (2012) 1, 457–1596.
- [3] TZI-BUN, N.G. *Soybean - Biochemistry, Chemistry and Physiology*. India: Intech, 2011, chapter XX. Functional Properties of Soybean Food Ingredients in Food Systems, p. 345–366. ISBN 978-953-307-219-7.
- [4] JONG, L. Influence of protein hydrolysis on the mechanical properties of natural rubber composites reinforced with soy protein particles. *Industrial Crops and Products*, 65, (2015) March, 102–109.
- [5] HU, X., LI, Y., LIU, X., LUO, W. Experimental Studies of Thermal Aging Effects on the Tensile and Tearing Fracture Behavior of Carbon Black Filled Rubbers. In: *International Conference on Fracture*. Beijing, China : Xiangtan University, 2013. 5 p.
- [6] STN 62 1436: *Stanovenie ťahových vlastností*. Marec 1998.
- [7] STN 62 1522: *Metóda stanovenia urýchleného tepelného starnutia na vzduchu*. Apríl 1981.
- [8] STN ISO 48: 1998-01 (62 1433): Náhradná norma za zrušenú normu STN 62 1433, *Guma. Stanovenie tvrdosti v medzinárodných jednotkách (tvrdosť od 30 do 85 IRHD)*.
- [9] HERRMANN, K. *Hardness Testing: Principles and Applications*. USA: ASM International, 2011, chapter V. Hardness Measurement of Plastics and Elastomers, 119–165. ISBN 978-1-61503-832-9.
- [10] SKALKOVÁ, P., LABAJ, I.: Study of Mechanical Properties of NR/Biopolymer Blends. *Hutnické listy*, 67 (2014) 7, 60–64. ISSN 0018-8069.
- [11] KUPEC, J., CHARVATOVA, K., KŘESALKOVA, M. Biopolymery jako plniva v plastech. *Chemické listy*, 97 (2003) 3, 155–159.
- [12] WU, Q., SELKE, S., MOHANTY, K.A. Processing and Properties of Biobased Blends from Soy Meal and Natural Rubber. *Macromolecular Materials and Engineering*. Germany, 292 (2007) 10-11, 1149–1157.

Státy G20 se chtějí zabývat nadprodukcí oceli

www.finanztreff.de

04.09.2016

Německo zaznamenalo na setkání 20 nejdůležitějších průmyslových a rozvojových zemí v Číně první úspěch. Státy G20 se chtějí dohodnout na ostřejším postupu proti nadprodukcí oceli, jak vyplývá z návrhu závěrečného komuniké. Za tímto účelem má být vytvořeno za „aktivní účasti členů G20“ globální fórum pro přebytečné kapacity v ocelářském průmyslu. Ve svém prohlášení uznávají země G20, že strukturální problémy, včetně přebytečných kapacit v některých odvětvích, mají negativní vliv na obchod a zaměstnanost. Tento problém se ještě zhoršuje slabým zotavováním světového hospodářství a slabou poptávkou. Státy G20 se zavazují, že podniknou „účinná opatření“, aby se čelilo výzvám a aby se zlepšily tržní funkce.

Optimalizácia materiálových vlastností autoplášťov osobných automobilov v závislosti od šírenia vady

Optimisation of the Material Properties for the Passenger Cars in Dependence on Defect Propagation

prof. Ing. Ján Vavro, PhD.; doc. Ing. Ján Vavro, PhD.; Ing. Helena Hajska, PhD.; Ing. Petra Kováčiková, PhD.; Ing. Radka Bezdedová, PhD.; Ing. Jakub Híreš

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

Článok sa zaoberá optimalizáciou materiálových vlastností autoplášťov osobných automobilov v závislosti od šírenia vady pri dynamickom zaťažení. Optimalizácia bola urobená na základe experimentálneho merania šírenia sa trhliny v autoplášti osobného motorového vozidla. 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 1 707 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 do plášťa z vnútornej strany. Kontrola plášťa sa robila v sekciách po obvode. Meranie sa uskutočnilo jednoduchým cyklom. Výsledkom testovania na analyzátoe je protokol vyhotovený pomocou programu ITTView, ktorý je možné zobrazit' a vytlačit' 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 v rámci laboratorného skúšania plášťov, ako aj pri kontrole kvality vyrábanej produkcie. Na základe poznatkov vzniku trhlín a ich 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

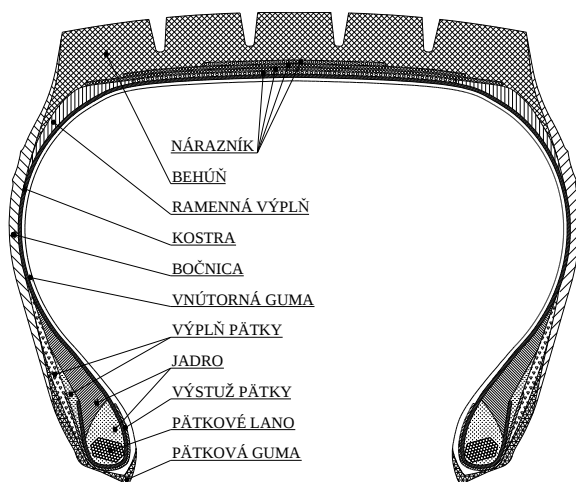
The paper deals with the optimisation of the material properties for the passenger cars in dependence on defect propagation under the dynamic loading. The given investigation is mainly focused on cracks and defects in tire casing, which is used for passengers cars. The mentioned measurement or investigation was performed under the strictly specified conditions. The given measurement of crack propagation in car tire 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 predetermined to be of the constant value. The experimental procedures were carried out with the help of special drum testing machine with the designation: IGTT 25kN – C and with the 1707 mm drum diameter. The mentioned measurement was performed for the area of tire casing shoulder and it was at the place between the first and the second buffer lining. The ITT-1 program relating to the non-destructive testing analyser, the CCD camera for the testing procedure of tire casing was used for the camera images, which were taken from the internal side of the tire casing. The inspection of the tire casing was performed for the specified points or segments around the periphery of the tire casing. The measurement was based on a simple cycle. The analyser testing led to the creation of the resulting protocol based on ITTView program and on the basis of 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 tire casing loading, as well as kilometres which were run during the car operation. Shearography is a method, which can be used for specification of tire casing cracks under the laboratory conditions and it can be also useful during the quality inspection of the newly made products. The obtained knowledge relating to crack initiation and propagation in tyres can be used for easier solutions referring to different areas and places of the tire casing and in this way, it is possible to determine, which one of the variants is the most suitable for utilisation in the production.

Key words: measurement; pressure; dynamic loading; non-destructive method; holography

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 laná* – tvorené oceľovými drôtni alebo páskami vysokej pevnosti; spolu s rôznymi gumovými a textilnými výplňami zabezpečujú plynulé a bezpečné ukotvenie kostrových vložiek a usadenie plášt'a na ráfik,
- *vnútorná guma* – vrstva gumy nachádzajúca sa na vnútornej strane plášt'a; slúži na ochranu kostry a pri bezdušových plášťoch zabráňuje prenikaniu vzduchu do kostry plášt'a,
- *bočnica* – chráni bočnú časť plášt'a pred poškodením a poveternostnými vplyvmi; je vyrobená zo zmesi odolnej voči prelamovaniu a vzniku trhlín,
- *behúň* – dôležitá časť plášt'a, 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 tlmí 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 plášt'a.



Obr. 1 Štruktúra plášt'a
Fig. 1 Structure of the tyre casing

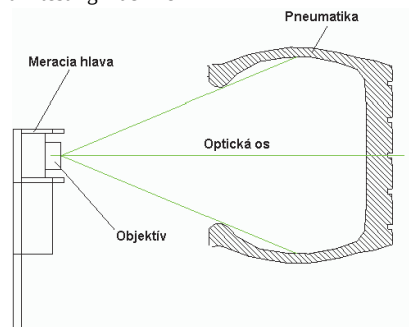
Experimentálne meranie šírenia trhlín

Pre sledovanie šírenia trhliny v pneumatikách [2 – 6] bol použitý skúšobný stroj od firmy IGT 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 vyobrazené na obr. 3.

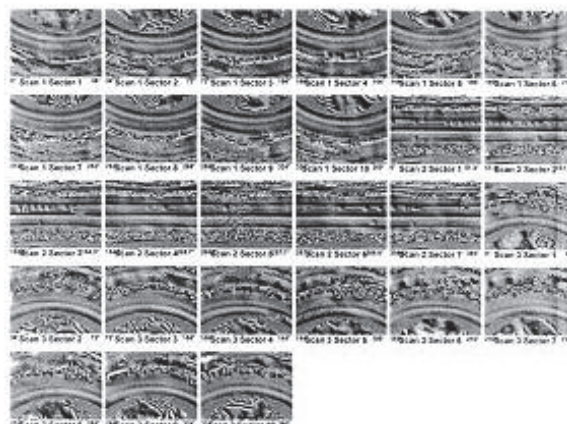
Výsledkom testovania na analyzátore je protokol vyhotovený pomocou programu ITTView, ktorý je možné zobrazit' a vytlačit' vo forme fázového pohľadu (obr. 4) alebo video pohľadu (obr. 5).



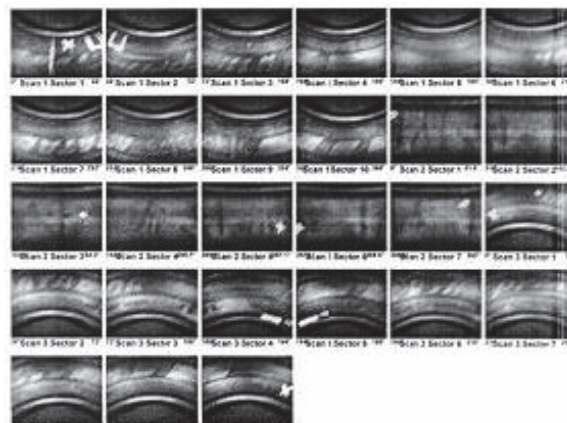
Obr. 2 Bubnový skúšobný stroj
Fig. 2 Drum testing machine



Obr. 3 Skúšobné usporiadanie pri jednoduchom cykle
Fig. 3 Testing assembly relating to the simple cycle

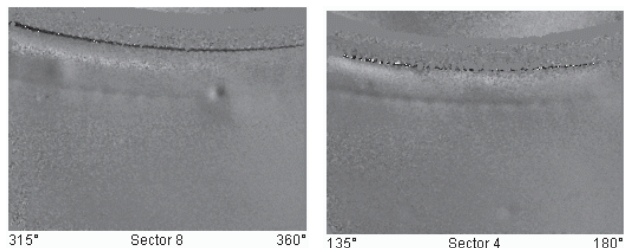


Obr. 4 Protokol z merania na nedeštruktívnom analyzátore vo fázovom zobrazení
Fig. 4 Protocol from measurement – phase images from non-destructive testing analyser



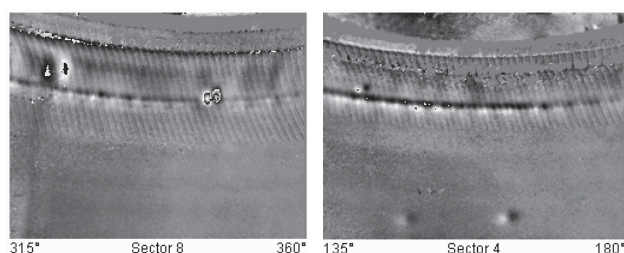
Obr. 5 Protokol z merania na nedeštruktívnom analyzátore vo video zobrazení
Fig. 5 Protocol from measurement – video images from non-destructive testing analyser

Na zobrazenie trhliny na nedeštruktívnom analyzátore má podstatný vplyv správne nastavenie podtlaku vákua. Na obr. 6 a 7 vidieť ako nastavenie vákua v komore vplýva na zobrazenie trhliny respektíve separácií.



Obr. 6 Skúmanie plášťa pri vákuu 10 mbar = 1 kPa

Fig. 6 Investigation of the tire casing in vacuum – 10 mbar = 1 kPa

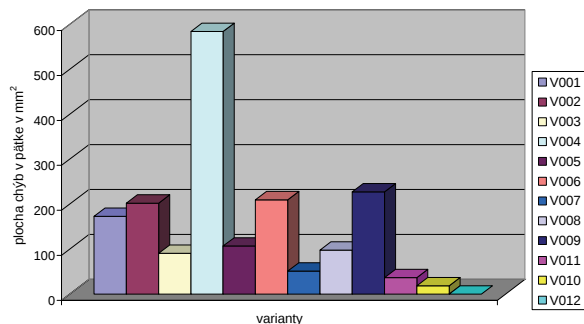


Obr. 7 Skúmanie plášťa pri vákuu 100 mbar = 10 kPa

Fig. 7 Investigation of the tire casing in vacuum – 100 mbar = 10 kPa

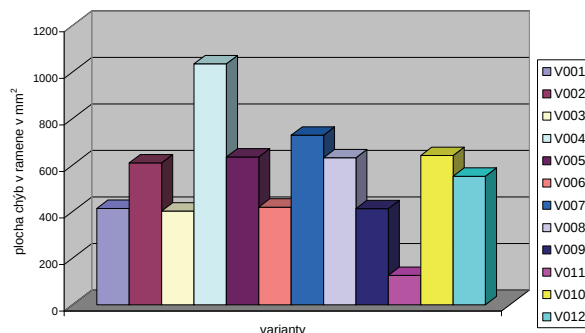
Vyhodnotenie výsledkov z nedeštruktívnej analýzy na analyzátore ITT-1

Za účelom skúmania vplyvu materiálu a konštrukčných zmien na šírenie trhliny v pneumatike bolo vyrobených 12 kusov plášťov rozmeru 225/75 R 16 C s rovnakým dezénom. Jednotlivé plášte boli označené ako variant 1 až 12. Pri týchto variantoch boli použité jednak dva druhy zmesí, ale aj rôzne konštrukčné zmeny v oblasti ramien a jeden z variantov bol plášť z bežnej výroby. Plášte boli skúšané na skúšobnom bubnovom stroji 75 kN – C od firmy IGTT a testované na nedeštruktívnom analyzátore ITT-1 od firmy SDS. Na obr. 8 až 13 sú spracované grafy, porovnanie šírenia trhlín u jednotlivých variantov v oblasti pätky, ramena a celého plášťa pneumatiky po odbehnutí 40 h čiže po 1 600 km.



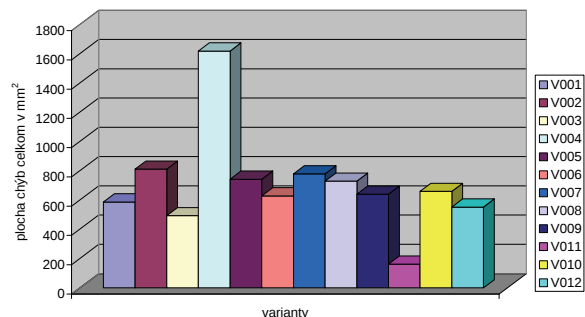
Obr. 8 Zobrazenie plochy vady v oblasti nad pätkou pre rôzne varianty pneumatík

Fig. 8 Area of defect at the place of bead bundle for individual tire variants



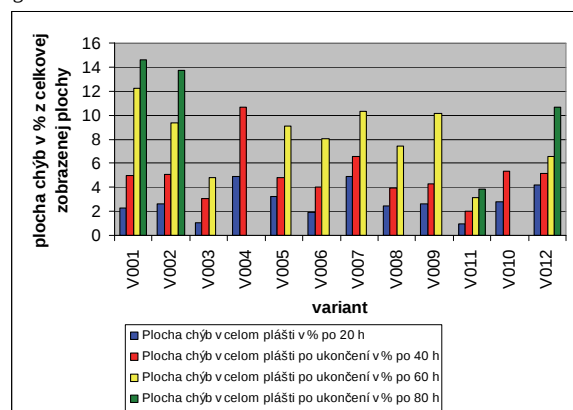
Obr. 9 Zobrazenie plochy vady v oblasti ramien pre rôzne varianty

Fig. 9 Area of at the place of the shoulder for individual tire variants



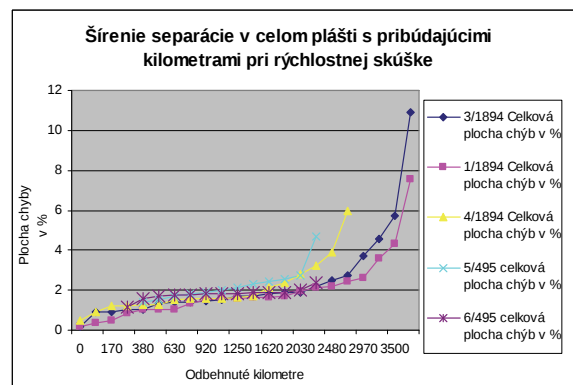
Obr. 10 Zobrazenie plochy vady v celej pneumatike pre rôzne varianty

Fig. 10 Area of defect in the whole tire for individual tire variants



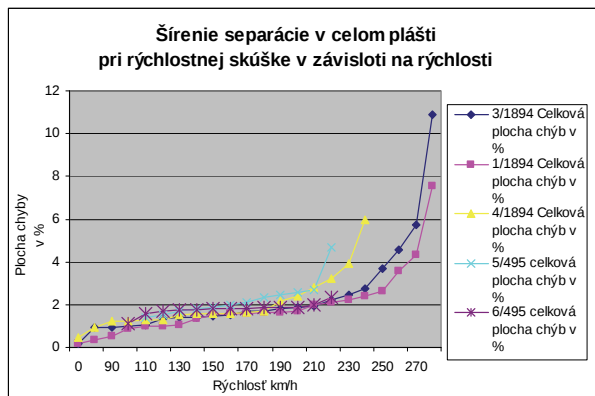
Obr. 11 Porovnanie jednotlivých variant pneumatík po odbehnutí 800, 1 600, 2 400, 3 200 a 4 000 km v závislosti od % chýb v celej pneumatike

Fig. 11 Mutual comparison of individual tire variants in dependence on % of defects for the whole tire after running of 800, 1 600, 2 400, 3200 and 4 000 km



Obr. 12 Porovnanie šírenia chýb v plášťoch pri rýchlostnej skúške v závislosti na odbehnutých kilometroch

Fig. 12 Mutual comparison of defect propagations in the tire casing in dependence on the kilometres run during the speed test



Obr. 13 Porovnanie šírenia chýb v plášťoch pri únavovej skúške v závislosti na zvyšujúcej sa záťaži

Fig. 13 Mutual comparison of defect propagations in the tire casing in dependence on the increasing loading during the fatigue test

Záver

Metóda shearografie (laserovej shearing interferometrie) je použiteľná na zisťovanie trhlín skúšaných plášťov v rámci 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 ušetrí nemalé finančné prostriedky v porovnaní s tým, že by sa po každom kroku robil rez plášťa, čiže deštruktívna analýza.

Výhodou použitia nedeštruktívneho analyzátoru pre zisťovanie separácií v pneumatikách je:

1. Systém pracuje v reálnom čase:

- poskytuje okamžité výsledky testu na monitor,
- dovoľuje vytlačiť, archivovať a elektronicky prenášať výsledky testov.

2. Má nízke operačné náklady:

- nie je spotreba žiadneho filmového materiálu alebo chemikálií (napr. ako pri holografii),

- nízka energetická spotreba,
- nižšie náklady na náhradné laserové diódy v porovnaní s inými technikami.

3. Vysoká rozlišovacia schopnosť a opakovateľnosť

4. Vysoká citlivosť na všetky typické údaje:

- separáciu, bublinky, prelamanú konštrukciu, vydutia, ...

5. Ľahká operatívnosť s čistými a jedinečnými výsledkami

Na základe poznatkov vzniku trhlín a ich šírenia sa môžu ľahšie riešiť kritické oblasti plášťa a dá sa jednoznačne rozhodnúť, ktorý variant je vhodný pre použitie vo výrobe.

Pod'akovanie

Práca bola podporená grantmi VEGA 1/0358/14, KEGA 006TnUAD-4/2014, KEGA 005TnUAD-4/2016 a projektom „Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov“, ITMS kód 26210120046 Operačného programu Výskum a vývoj financovaný z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

- [1] MARCÍN, J., ZÍTEK, P. *Gumárenské výroby I - Pneumatiky*, Praha: SNTL, 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*. Krakow: Spolok Slovákov v Poľsku, 2011. ISBN 978-83-7490-461-2.
- [4] KOVÁČ, I., KRMELA, J., BAKOŠOVÁ, D. Parametrizing of Material Input for Modal Analyses of FEA Tire Models, *Hutnické listy*, 64 (2011) 7, 73–78. ISSN 0018-8069
- [5] ONDRUŠOVÁ, D., PAJTÁŠOVÁ, M. *Rubber components and their influence on rubber properties and enviromental aspects of production*, 1st ed. Krakow: Spolok Slovákov v Poľsku, 2011. 166 p. ISBN 978-83-7490-385-1.
- [6] KRMELA, J., KRMELOVÁ, V., BENEŠ, L. Experiment of tire-crown for computational modeling of tire. *Scientific papers of the University of Pardubice: Series B*, 2014, 1981–88.

Opatrný optimismus u budoucího odbourávání přebytečných kapacit

Stahl Aktuell

08.09.2016

Zástupci devíti ocelářských svazů v Evropě, v Severní a Jižní Americe se tváří opatrně optimisticky, co se týká plánovaného odbourávání přebytečných výrobních ocelářských kapacit. K tomu se hospodářsky nejrozvinutější země zavázaly na setkání G20 v Číně. „Je to důležitý první krok. Nyní ale musí následovat konkrétní politické činy,“ píše se ve společném vyjádření. Zejména jde také o to, aby se ukončily státní subvence a jiné formy podpory, které vedou ke křivení trhu.

Vulkanizačné charakteristiky zmesí prírodného kaučuku so sójovým proteínom

Vulcanization Characteristics of Blends of Natural Rubber with Soy Protein

Ing. Ivan Labaj; doc. Ing. Petra Skalková, PhD.; prof. Ing. Mariana Pajtasová, PhD.; Ing. Slavomíra Božeková, PhD.

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

Práca sa zaoberá prípravou elastomérnych zmesí a študovaním ich vulkanizačných charakteristík. Do prírodného kaučuku (NR) sa zamiešaval ako plnivo sójový proteín izolát (SPI) v množstvách 0; 10; 20; 30; 40 dsk. Na zlepšenie medzifázovej adhézie sa do zmesí pridal dihydrát síranu vápenatého (CSD) v množstve 0 a 2,5 dsk. Na pripravených zmesiach sa študovali vulkanizačné charakteristiky, medzi ktoré patrí koeficient rýchlosti vulkanizácie (R_v), minimálny a maximálny krútiaci moment (M_{min} , M_{max}), optimálna doba vulkanizácie (t_{c90}) a bezpečnosť zmesí (t_{s02}) a tiež ich ovplyvnenie obsahom plniva SPI a sieťovacím činidlom (CSD). Pomocou vulkanizačných charakteristík je možné určiť optimálnu dobu vulkanizácie a zamedziť prevulkanizovaniu zmesi. Pri vulkanizácii kaučukových zmesí je dôležité, aby daná zmes ešte pred začiatkom vulkanizácie vyplnila celú dutinu formy. Pre túto operáciu je dôležitá hodnota bezpečnosti zmesi. Pomocou vulkanizačných charakteristík je možné určiť rýchlosť vulkanizácie a optimálne množstvo plniva pre dosiahnutie najnižších nákladov na vulkanizáciu.

Kľúčové slová: prírodný kaučuk; sójový proteín izolát; dihydrát síranu vápenatého; vulkanizačné charakteristiky

Vulcanization is an important process in rubber blends preparation. Vulcanization is a chemical process, by which the physical properties of natural or synthetic rubber are improved. Every filler influences the properties of rubber blends not only after vulcanization process but also the process alone. Organic and biodegradable fillers have often lower values of thermal stability than inorganic fillers. Vulcanization temperature can have the influence on biodegradable filler properties. This paper deals with curing characteristics of blends consisting of natural rubber and soy protein, while the investigation was performed with and without the presence of calcium sulphate dihydrate (CSD) in the function of the crosslinking agent. Soy protein as a filler is biodegradable and it is made from renewable resources. Calcium from CSD creates bonds with soy protein, whereby it improves interfacial adhesion. The impact of the soy protein filler was visible on the values of the maximum torque (M_{max}). Values of the maximum torque of blends increased with the increasing filler content. With the increasing filler content the values of the scorch time (t_{s02}) and cure time (t_{c90}) decreased. The crosslinking agent has an impact on the values of vulcanization speed indicator, scorch time and cure time. The blend NR/SPI/CSD without filler content had a lower value vulcanization speed indicator than the blend NR/SPI without filler and crosslinking agent content. The scorch time and cure time increased with the addition of the crosslinking agent to blends. The blends with CSD content have continuously decreasing values of vulcanization speed indicator. The highest values of the filler have a positive impact on the cure time because the values of the cure time are lower. Time needed for vulcanization is shorter and the cost of the vulcanization process is lower. From this investigation, it is possible to define the optimum amounts of the filler from the perspective of vulcanization properties. In relation to the optimum amount of filler, 30 phr of filler were determined as the most suitable amount.

Key words: natural rubber; soya protein isolate; calcium sulfate dehydrate; curing properties

V praxi má čistý kaučuk len veľmi obmedzené využitie. Preto sa kombinuje v zmesiach s inými látkami, ako sú plnivá, antioxidanty, plastifikátory, zmäkčovadlá, pigmenty atď. Pripravená zmes sa vulkanizuje pomocou vulkanizačného činidla a tepla na zlepšenie fyzikálnych a chemických vlastností [1]. Vulkanizačné charakteristiky patria medzi dôležité vlastnosti pri príprave gumárenských zmesí. Ich vplyv je možné vidieť na vizuálnej kvalite povrchu výrobkov, ako je nedokonalé zatečenie zmesi do formy, čím sa môže stať, že výrobok stráca

použitelnosť (napr. dezén pneumatiky). Pri použití biodegradovateľnej zmesi sú vulkanizačné charakteristiky dôležité aj z pohľadu správania sa zmesi a bioplňiva v nich počas vulkanizácie. Zvýšená teplota pri vulkanizácii môže viesť k degradácii bioplňiva, alebo k zmenám jeho vlastností. Vplyvom teploty môže bioplňivo zmeniť vlastnosti, kvôli ktorým bolo vybrané pre danú zmes alebo aplikáciu. Nakoľko bioplňivá sú modifikovateľné, čím sa môžu zlepšiť ich vlastnosti, je možné študovať aj pozitívny/negatívny vplyv tejto

modifikácie na vulkanizačné charakteristiky. Sójový proteín, ako plnivo, sa získava z obnoviteľných zdrojov. Biopolyméry, medzi ktoré sójové plnivo tiež patrí, majú často nižšiu odolnosť voči vyšším teplotám ako anorganické plnivá [2 – 4].

Je tiež dôležité stanoviť optimálne množstvo plniva na dosiahnutie najlepších vulkanizačných charakteristík. Sieťovacie činidlo dihydrát síranu vápenatého môže mať významný vplyv na vulkanizačné charakteristiky z dôvodu obsahu síry, ale aj z dôvodu sieťovacej reakcie medzi vápnikom z CSD a plnivom, čím ovplyvňuje vlastnosti zmesi [5, 6].

Experiment

Materiály

Prírodný kaučuk SMR 10 (NR), Kuala Lumpur – Malajzia. Dihydrát síranu vápenatého (CSD) od firmy Brenntag Slovakia. Sójový proteín izolát (SPI) od firmy Green Medical s obsahom min. 90 % proteínu, hustota $0,33 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Príprava zmesí NR/SPI a NR/SPI/CSD

SPI bol miešaný do matrice NR s prítomnosťou a bez prítomnosti sieťovacieho činidla CSD. Miešanie sa uskutočnilo v dvoch stupňoch v komôrke Brabendra Plasti s objemom 70 cm^3 a pri otáčkach 60 min^{-1} . Teplota miešania prvého stupňa bola 105°C , druhého stupňa 90°C . SPI bol do zmesi pridávaný v rôznych množstvách od 0 po 50 dsk. CSD sa pridal do zmesí v množstve 0 a 2,5 dsk.

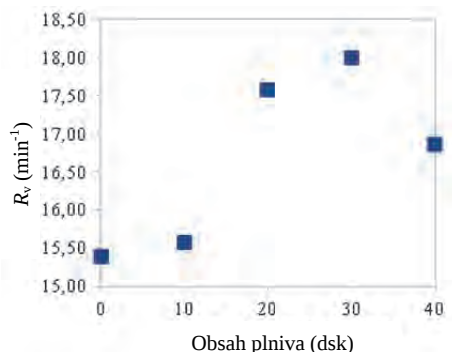
Vulkanizačné charakteristiky

Vlastnosti, ako koeficient rýchlosti vulkanizácie (R_v), minimálny a maximálny krútiaci moment ($M_{\min}$, $M_{\max}$), optimálna doba vulkanizácie (t_{90}) a bezpečnosť zmesí (t_{s02}), boli merané pomocou vulkametra RHEOMETER 100 MONSANTO. Z každej zmesi bola zhotovená jedna vzorka. Z výsledných vulkanizačných kriviek sa následne získali potrebné údaje, ktoré boli graficky spracované.

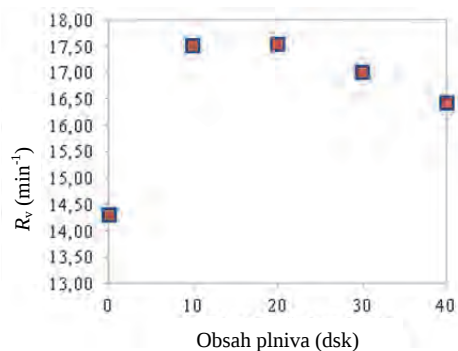
Výsledky a diskusia

Pripravené zmesi NR/SPI a NR/SPI/CSD boli podrobené meraniu vulkanizačných charakteristík, ktoré boli následne graficky spracované a popísané. Na obr. 1 sú spracované hodnoty koeficientu rýchlosti vulkanizácie (R_v) zmesi NR/SPI bez obsahu sieťovacieho činidla CSD. Najnižšiu hodnotu R_v dosiahla neplnená zmes NR/SPI ($15,38 \text{ min}^{-1}$). Pridaním plniva do zmesi sa hodnoty R_v zvýšili. Pri zmesi s minimálnym obsahom plniva NR/SPI 10 sa hodnota R_v zvýšila o $0,20 \text{ min}^{-1}$. Hodnota R_v stúpala s pribúdajúcim obsahom plniva až do hranice 30 dsk plniva SPI v zmesi. Po prekročení tejto hranice hodnota R_v klesla pri maximálne plnenej zmesi NR/SPI 40. Rozdiel medzi najvyššou (NR/SPI 30 – $17,99 \text{ min}^{-1}$) a najnižšou hodnotou (NR/SPI – $15,38 \text{ min}^{-1}$)

¹⁾ je R_v je $2,61 \text{ min}^{-1}$. S pribúdajúcim množstvom plniva SPI v zmesi mala teda vulkanizácia pomalší priebeh.



Obr. 1 Hodnoty koeficientu rýchlosti vulkanizácie zmesí NR/SPI
Fig. 1 Values of the vulcanization speed indicator of the NR/SPI blends



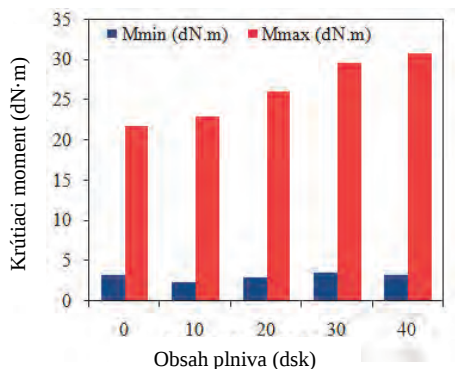
Obr. 2 Hodnoty koeficientu rýchlosti vulkanizácie zmesí NR/SPI/CSD
Fig. 2 Values of the vulcanization speed indicator of the NR/SPI/CSD blends

Na obr. 2 sú graficky spracované hodnoty R_v pre zmesi s obsahom 2,5 dsk sieťovacieho činidla CSD. Z porovnania obr. 1 a 2 je viditeľný výrazný vplyv sieťovacieho činidla CSD. Plnené zmesi s obsahom CSD majú so stúpajúcim obsahom plniva SPI plynulejšie klesanie hodnôt R_v . Najnižšiu hodnotu R_v opäť dosiahla neplnená zmes NR/SPI/CSD ($14,31 \text{ min}^{-1}$). Neplnená zmes s obsahom 2,5 dsk sieťovacieho činidla v porovnaní s neplnenou zmesou NR/SPI dosiahla o $1,07 \text{ min}^{-1}$ nižšiu hodnotu R_v . Pri neplnenej zmesi s obsahom CSD ma teda vulkanizácia rýchlejší priebeh.

Pridaním plniva sa hodnoty R_v zvýšili. Najvyššiu hodnotu, a teda najpomalší priebeh vulkanizácie, dosiahla zmes s obsahom 20 dsk plniva NR/SPI 20/CSD ($17,54 \text{ min}^{-1}$). Porovnaním hodnôt R_v zmesi NR/SPI/CSD a NR/SPI 20/CSD je vidieť nárast o $3,23 \text{ min}^{-1}$. Pri obsahu plniva 10 a 20 dsk sa priebeh vulkanizácie spomalil. Po prekročení 20 dsk plniva v zmesi sa priebeh vulkanizácie začal zrýchľovať.

Z plnených zmesí dosiahla najnižšiu hodnotu R_v maximálne plnená zmes NR/SPI 40/CSD ($16,42 \text{ min}^{-1}$). Na pripravených zmesiach boli skúmané aj hodnoty krútiacich momentov. Na obr. 3 sú graficky spracované namerané hodnoty minimálneho ($M_{\min}$) a maximálneho ($M_{\max}$)

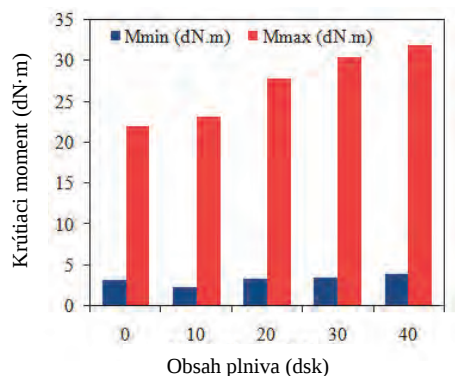
krútiaceho momentu pre zmesi bez obsahu sieťovacieho činidla.



Obr. 3 Hodnoty minimálneho a maximálneho krútiaceho momentu zmesí NR/SPI

Fig. 3 Minimum and maximum torque values of the NR/SPI blends

Najnižšiu hodnotu $M_{\min}$ dosiahla najmenej plnená zmes NR/SPI 10 (2,20 dN.m). Neplnená zmes NR/SPI nemala najnižšiu hodnotu $M_{\min}$. Najvyššia hodnota $M_{\min}$ bola nameraná pri zmesi NR/SPI 30 (3,40 dN.m). Z nameraných hodnôt nie je možné jednoznačne určiť závislosť hodnoty $M_{\min}$ od obsahu plniva SPI v zmesi. Hodnoty $M_{\min}$ plnených zmesí do hranice 30 dsk plniva v zmesi stúpali spoločne s narastajúcim obsahom plniva SPI v zmesi, po prekročení 30 dsk hodnota $M_{\min}$ klesla pri zmesi NR/SPI 40. Na obr. 4 sú graficky spracované hodnoty minimálneho a maximálneho krútiaceho momentu pre zmesi s obsahom 2,5 dsk sieťovacieho činidla CSD.

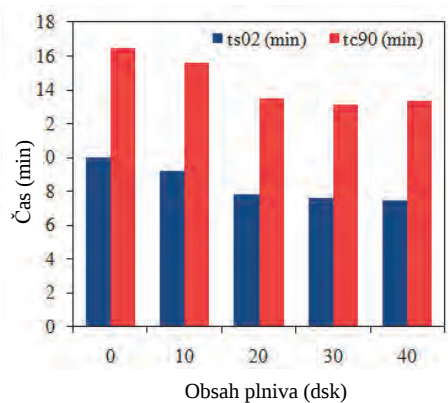


Obr. 4 Hodnoty minimálneho a maximálneho krútiaceho momentu zmesí NR/SPI/CSD

Fig. 4 Minimum and maximum torque values of the NR/SPI/CSD blends

Najnižšiu hodnotu $M_{\min}$ opäť dosiahla minimálne plnená zmes NR/SPI 10/CSD (2,30 dN.m). Najvyššia hodnota $M_{\min}$ bola nameraná pri zmesi s maximálnym obsahom plniva NR/SPI 40/CSD (4,00 dN.m). Priebeh nameraných hodnôt bol podobný ako pri zmesiach bez obsahu sieťovacieho činidla CSD, až na maximálne plnenú zmes NR/SPI 40/CSD, pri ktorej hodnota $M_{\min}$ vzrástla. Zmesi s obsahom sieťovacieho činidla CSD dosahovali vyššie hodnoty $M_{\max}$ ako zmesi bez jeho obsahu. Hodnoty $M_{\max}$ sa zvyšovali spoločne so stúpajúcim obsahom plniva v zmesi. Medzi dôležité vulkanizačné charakte-

ristiky patrí aj optimálna doba vulkanizácie (t_{c90}) a bezpečnosť zmesí (t_{s02}). Na obr. 5 sú graficky spracované namerané hodnoty t_{c90} a t_{s02} pre zmesi NR/SPI bez obsahu sieťovacieho činidla. Najvyššia hodnota t_{s02} bola nameraná pri neplnenej zmesi NR/SPI (10,06 min.). Hodnoty t_{s02} sa znižovali spoločne so stúpajúcim obsahom plniva SPI v zmesi. Do hranice 20 dsk plniva v zmesi hodnoty t_{s02} výrazne klesli (NR/SPI 20 – 7,85 min.). Po prekročení hranice 20 dsk je možné sledovať ustálenie nameraných hodnôt t_{s02} . Z pohľadu spracovateľskej bezpečnosti zmesí (t_{s02}) je najvýhodnejšia neplnená zmes NR/SPI. Z nameraných hodnôt optimálnej doby vulkanizácie na obr. 5 je vidieť, že so stúpajúcim obsahom plniva SPI v zmesi sa hodnoty t_{c90} znižovali. Najvyššiu hodnotu t_{c90} dosiahla neplnená zmes NR/SPI (16,56 min.) a najnižšiu hodnotu zmes NR/SPI 30 (13,22 min.).

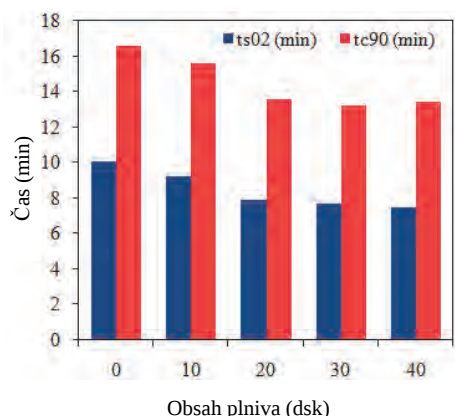


Obr. 5 Hodnoty bezpečnosti zmesi a optimálnej doby vulkanizácie zmesí NR/SPI

Fig. 5 Values of the scorch time and cure time of the NR/SPI blends

Rozdiel medzi najvyššou a najnižšou nameranou hodnotou t_{c90} je 3,34 min. Pri maximálne plnenej zmesi NR/SPI 40 bol zaznamenaný mierny nárast optimálnej doby vulkanizácie (nárast o 0,19 min. v porovnaní so zmesou NR/SPI 30). Z hľadiska nákladov na vulkanizáciu zmesi by bola najvýhodnejšia zmes NR/SPI 30. Z nameraných hodnôt vyplýva, že plnivo do obsahu 20 dsk výrazne ovplyvňuje nielen hodnoty spracovateľskej bezpečnosti zmesi, ale aj hodnoty optimálnej doby vulkanizácie.

Namerané hodnoty spracovateľskej bezpečnosti zmesi (t_{s02}) a optimálnej doby vulkanizácie (t_{c90}) zmesi s obsahom 2,5 dsk dihydrátu síranu vápenatého (CSD) sú znázornené na obr. 6. Najvyššiu nameranú hodnotu t_{s02} dosiahla neplnená zmes NR/SPI/CSD (11,75 min.). Z porovnania hodnôt t_{s02} neplnených zmesí NR/SPI a NR/SPI/CSD je možné vidieť vplyv sieťovacieho činidla. Zmes s obsahom 2,5 dsk CSD (NR/SPI/CSD) dosiahla o 1,69 min. vyššiu hodnotu t_{s02} ako zmes bez jeho obsahu (NR/SPI). Pridaním minimálneho množstva plniva (NR/SPI 10/CSD) sa hodnota t_{s02} znížila na hodnotu 8,68 min. (zníženie o 3,07 min.). Pri zmesi NR/SPI 20/CSD bolo zaznamenané mierne zvýšenie hodnoty t_{s02} (8,98 min.). S ďalším zvyšovaním obsahu plniva v zmesi hodnoty t_{s02} opäť klesali (NR/SPI 30/CSD – 8,33 min., NR/SPI 40/CSD – 8,11 min.).



Obr. 6 Hodnoty bezpečnosti zmesi a optimálnej doby vulkanizácie zmesi NR/SPI/CSD

Fig. 6 Values of the scorch time and cure time of the NR/SPI/CSD blends

Z nameraných údajov plnených zmesí je možné vysloviť záver, že hodnoty t_{s02} oscilujú okolo hodnoty 8,5 min. Rozdiel medzi zmesami NR/SPI/CSD a NR/SPI 40/CSD je 3,64 min., čo je vyšší pokles ako pri zmesiach bez obsahu sieťovacieho činidla CSD. Porovnaním nameraných hodnôt bezpečnosti zmesi (t_{s02}) z obr. 5 a obr. 6 je vidieť, že sieťovacie činidlo ovplyvňuje namerané hodnoty, ktoré sú v prípade zmesí s obsahom CSD vyššie. Pridaním sieťovacieho činidla CSD do zmesi sa zvýšili tiež hodnoty optimálnej doby vulkanizácie (v porovnaní so zmesami bez obsahu CSD). Najvyššiu hodnotu optimálnej doby vulkanizácie (t_{c90}) dosiahla neplnená zmes NR/SPI/CSD (18,74 min.). Pridaním minimálneho množstva plniva SPI do zmesi sa hodnota t_{c90} znížila o 4,35 min. (NR/SPI 10/CSD). So zvyšujúcim sa obsahom plniva v zmesi sa hodnoty optimálnej doby vulkanizácie znižovali. Najnižšiu hodnotu t_{c90} dosiahla maximálne plnená zmes NR/SPI 40/CSD (14,20 min.). Namerané údaje optimálnej doby vulkanizácie pre plnené zmesi s obsahom 2,5 dsk sieťovacieho činidla oscilujú okolo hodnoty 14,37 min. Zaujímavé je aj prejavenie sa rovnakého efektu pri optimálnej dobe vulkanizácie, ako aj pri spracovateľskej bezpečnosti zmesi, kedy hodnota zmesi NR/SPI 20/CSD mierne stúpla. Pridaním 2,5 dsk sieťovacieho činidla CSD do zmesi sa nielen zvýšili hodnoty spracovateľskej bezpečnosti zmesi a optimálnej doby vulkanizácie, ale čiasť sa aj stabilizovali.

Záver

Práca bola zameraná na štúdium vlastností zmesí prírodný kaučuk a sójový proteín izolát s obsahom a bez obsahu 2,5 dsk sieťovacieho činidla CSD. Študoval sa vplyv plniva SPI a sieťovacieho činidla CSD na vulkanizačné charakteristiky zmesí.

Vplyv plniva je viditeľný najmä na nameraných hodnotách maximálneho krútiaceho momentu (M_{max}), ktoré sa so stúpajúcim množstvom plniva v zmesi zvyšovali, ale aj na hodnotách spracovateľskej bezpečnosti zmesi

a optimálnej doby vulkanizácie. So stúpajúcim množstvom plniva v zmesi sa hodnoty bezpečnosti zmesi a optimálnej doby vulkanizácie znižovali.

Obsah sieťovacieho činidla v zmesi vplýval na hodnotu koeficientu rýchlosti vulkanizácie, spracovateľskej bezpečnosti zmesi a optimálnej doby vulkanizácie. Neplnená zmes s obsahom CSD dosiahla o $1,07 \text{ min}^{-1}$ nižšiu hodnotu ako neplnená zmes bez jeho obsahu. Plnené zmesi s obsahom CSD majú plynulejšie klesanie hodnôt koeficientu rýchlosti vulkanizácie. Pridaním CSD do zmesi sa hodnoty spracovateľskej bezpečnosti zmesi a optimálnej doby vulkanizácie zvýšili v porovnaní so zmesami bez jeho obsahu.

Z výsledkov je možné vyvodiť záver, že vyšší obsah plniva v zmesi má pozitívny vplyv na optimálnu dobu vulkanizácie, nakoľko sa znižuje potrebný čas na dosiahnutie optima ale aj ekonomické náklady na vulkanizáciu. Nevýhodou vyššieho obsahu plniva v zmesi je zníženie spracovateľskej bezpečnosti zmesi, ktorá by mohla mať nepriaznivý vplyv na formovanie výrobku vo forme pri vulkanizácii (tzv. zatekanie do formy). Ako optimálne množstvo plniva z pohľadu vulkanizačných charakteristík sa javí množstvo 30 dsk.

Pod'akovanie

Výskum bol podporený projektom KEGA 006TnUAD-4/2014, VEGA 1/0385/14 a projektom „Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov“, ITMS kód 26210120046 Operačného programu Výskum a vývoj.

Literatúra

- [1] MARK, J. E. et al. *The Science and Technology of Rubber*. Waltham, USA: Elsevier, 2013. ISBN: 978-0-12-394584-6.
- [2] RYAN, M. et al. Thermal stability of soy protein isolate and hydrolysate ingredients. *Food Chemistry*, 108 (2008) 2, 503–510.
- [3] BRENTIN, R., SARNACKE, P. *Rubber compounds a market opportunity study*. Midland USA: Omni Tech International, 2011, p. 88.
- [4] FARUK, O. et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science*, 37 (2012) 11, 1457–1596.
- [5] TZI-BUN, N.G. *Soybean - Biochemistry, Chemistry and Physiology*. In Intech, 2011, chapter XX. Functional Properties of Soybean Food Ingredients in Food Systems, p. 345–366. ISBN 978-953-307-219-7.
- [6] WU, Q., SELKE, S., MOHANTY, K. A.: Processing and Properties of Biobased Blends from Soy Meal and Natural Rubber. *Macromolecular Materials and Engineering*, 292 (2007) 10-11, 1149-1157.
- [7] STN 62 1425: *Príprava a vulkanizácia kaučukových zmesí*. 1983.
- [8] STN 62 1416: *Stanovenie vulkanizačných charakteristík*. 1984.
- [9] SKALKOVÁ, P. et al. Effect of Filler on Curing Characteristic of NR/Cellulose Blends. *Hutnické listy*, 67 (2014) 3, 98–101. ISSN 0018-8069.
- [10] SKALKOVÁ, P., LABAJ, I. Study of Mechanical Properties of NR/Biopolymer Blends. *Hutnické listy*, 67 (2014) 3, 60–64. ISSN 0018-8069.

Experimentálna modálna analýza dosky z keramického materiálu

Experimental Modal Analysis of the Plate from Ceramic Material

doc. Ing. Ján Vavro, PhD.; prof. Ing. Ján Vavro, PhD.; Ing. Dana Suchá, PhD.; Ing. Petra Kováčikova, PhD.;
Ing. Radka Bezdedová, PhD.; Ing. Jakub Híreš

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

Článok sa zaoberá experimentálnou modálnou analýzou vlastných frekvencií keramického materiálu a hodnotili sa vlastné tvary frekvencií pre nepoškodenú a poškodenú vzorku. V súčasnosti je experimentálna modálna analýza (EMA) neoddeliteľnou súčasťou odboru dynamiky, pretože pomocou danej analýzy možno overovať, prípadne dopĺňať výsledky, ktoré boli získané na základe analytickej metódy. Experimentálne meranie bolo vykonané na aparátúre PULSE 12 poskytnutou firmou Brüel & Kjær a ako skúšobné vzorky boli použité dosky zhotovené z keramického materiálu. Experimentálne meranie vlastných frekvencií keramickej dosky sa uskutočnilo na nepoškodennej a poškodenej vzorke s rozmermi 150×150 mm. Poškodená vzorka mala v strede vyrezaný kruhový otvor s priemerom 8 mm. V každom meraní mieste vzorky sa zaznamenávali frekvencie zo stanoveného počtu úderov (v našom prípade to bolo 10 úderov), ktoré systém Pulses spriemeroval, vyhodnotil a graficky zobrazil v grafoch frekvenčnej odozvy a koherencie. Vzorka z keramického materiálu bola uchytená na jednej strane napevno.

Kľúčové slová: experimentálna modálna analýza; vlastná frekvencia; Pulse 12; keramický materiál; nepoškodená a poškodená vzorka

This paper is closely connected with the experimental modal analysis of eigenfrequencies of ceramic material. In relation to the tested ceramic material, the modal analysis was performed with the help of special measuring device Pulse 12. The experimental modal analysis belongs to the dynamics that is the special scientific field where the so-called modal parameters of the object (e.g. eigenfrequencies, own shapes of the vibrations, absorption or damping parameters) are investigated. These mentioned parameters can be obtained in an analytical way by the help of the finite element analysis (FEM) or they can be determined on the basis of the experimental analysis. The experimental analysis is connected with verification or completing of those results, which were acquired on the basis of the analytical method. The given analysis involves the usage of the process including the principle where the complex vibration process is divided into the simple modal constituent vibrations or parts. Each one of these constituent parts can be characterised by its natural frequency or eigenfrequency, as well as it has its own shape of the vibration. The mentioned device was supplied by the company Brüel & Kjær and the experimental measurements were carried out using damaged and undamaged plate samples, which were prepared from the above-mentioned material. The experimental measurement of eigenfrequencies of ceramic plates was carried out using the undamaged and damaged sample with dimensions $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$, while ten measurements were performed for each one specified place of the sample. In relation to the damaged plate sample, there was the circular cut out with the diameter of 8 mm in the centre. According to the comparison of the frequency response for the undamaged and damaged sample, it can be concluded that the eigenfrequency of the damaged sample is less than the eigenfrequency of the undamaged sample. According to the introduced graphical dependences, it can be concluded that the frequencies of the damaged sample are smaller than the frequencies of the undamaged sample. The measurement range for the frequencies was up to 6.4 kHz. On the basis of the average frequencies (see tab. 4), it can be assessed that increasing the frequency leads to higher value of the shift in comparison with the frequencies for the damaged and undamaged sample (frequencies are different).

Key words: experimental modal analysis, eigenfrequency, Pulse 12, ceramic material, undamaged and damaged sample

Experimentálna modálna analýza (EMA) je odbor dynamiky, ktorý zisťuje tzv. modálne parametre objektu (napr. vlastné frekvencie, vlastné tvary kmitov, parametre tlmenia). Tieto parametre môžu byť získané analyticky, napríklad konečnou prvkovou analýzou (FEM – Finite element analysis) alebo experimentálnou analý-

zou, v ktorej overujeme, prípadne dopĺňame výsledky z analytickej metódy. Pri analýze sa využíva proces rozkladu zložitého kmitavého procesu na jednoduché modálne časti. Každá z týchto častí je charakterizovaná vlastnou frekvenciou a vlastným tvarom kmitu [1].

Rozvojom počítačov a Fourierovej transformácie v šesťdesiatych rokoch začalo moderné obdobie experimentálnej modálnej analýzy. V súčasnosti experimentálna modálna analýza predstavuje vedný odbor, ktorý spája úpravu signálu s počítačovou technikou, teóriu mechaniky, vibrácií, akustiky a spracovania signálov [2 – 5].

EMA môže slúžiť aj na overenie matematických modelov. Pomocou EMA môžeme v súčasnosti riešiť rôzne technické problémy, napr.:

- určovať vlastné frekvencie objektov, ak budiace frekvencie sa zhodujú s vlastnými; potom môže dôjsť k nadmernému rozkmitaniu konštrukcie (rezonancia) a tým klesá jej životnosť a spoľahlivosť,
- určovať vlastné tvary kmitu a kontrolovať ich s budiacimi účinkami sústavy s cieľom nájsť škodlivé miesta nadmerného kmitania časti konštrukcie,
- overovať pravdivosť matematických modelov, ktoré boli zostavené metódami konečných prvkov a pomocou experimentov a meraní meniť parametre modelov, a tým dosiahnuť zhodu medzi nimi (modálne ladenie).

Piezoelektrický snímač zrýchlenia 4524-B

Snímač 4524-B (obr. 1) je ľahký trojosí piezoelektrický snímač s troma nezávislými výstupmi pre simultánne meranie v troch navzájom kolmých smeroch. Stručná charakteristika použitého snímača podľa výrobcu je uvedená v tab. 1 a jeho frekvenčná odozva je znázornená v grafe na obr. 2.



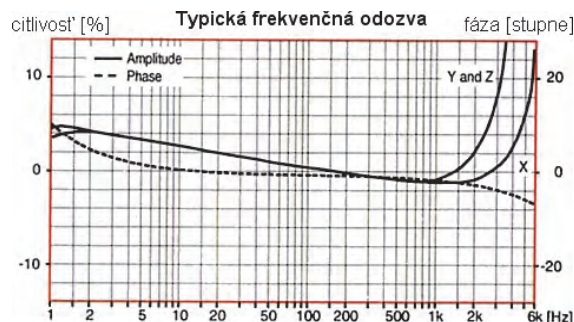
Obr. 1 Akcelerometer typu 4524-B

Fig. 1 Accelerometer of the 4524-B type

Tab. 1 Stručná charakteristika akcelerometra

Tab. 1 Brief description of the accelerometer

Technický parameter	Akcelerometer 4524B		
	x	y	z
Citlivosť ($\text{mV}\cdot\text{ms}^{-2}$)	9,963	9,882	9,924
Frekvenčný rozsah (Hz)	0,2–5,5 k	0,25–3,0 k	0,25–3,0 k
Inštalovaná rezonančná frekvencia (kHz)	18	9	9
Hmotnosť (g)	4,4		
Merací rozsah (ms^{-2})	± 500		

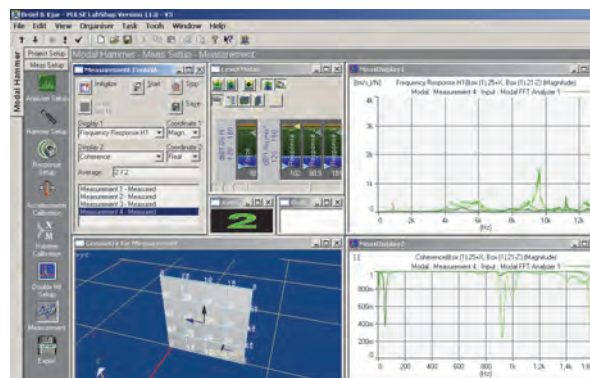


Obr. 2 Frekvenčná odozva pre akcelerometer typu 4524-B

Fig. 2 Frequency response of the 4524-B accelerometer

Pracovné prostredie ovládacieho softvéru Pulse 12

Ako už bolo uvedené, softvér PULSE umožňuje nastavenie, ovládanie a dokumentovanie merania pomocou organizérov, a tým vytvoriť takú šablónu, aká vyhovuje užívateľovi pre konkrétny projekt. Pri riešení publikovanej práce bola použitá šablóna MTC Hammer na meranie modálnej analýzy. V prvom kroku použitia tejto šablóny bolo nastavenie fixného akcelerometra a meniaceho sa bodu úderu kladivka. V konfiguračnom organizéry sa nastavilo modálne kladivko a trojosí snímač na jednotlivé kanály. V Geometry task sa nakreslila vzorka a umiestnenie meracieho akcelerometra a kladivka, čím sa vytvoril merací plán (obr. 3). Ďalším krokom bolo nastavenie sily úderu kladivka, ktorá sa používala počas celého merania a nastavenie jednotlivých okien. Po aktivovaní šablóny nasledovalo samotné meranie. Ako je vidieť z obr. 3, akcelerometer bol umiestnený v strede vzorky a údery kladivkom sa robili v jednotlivých bodoch vzoriek.



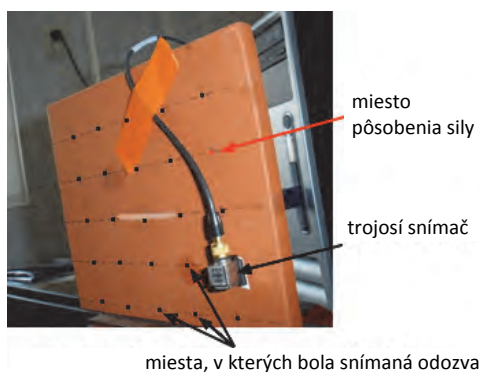
Obr. 3 Meranie systémom Pulse

Fig. 3 Measurement by the PULSE system

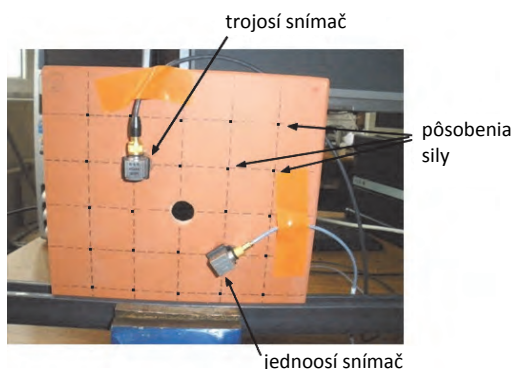
V každom mieste sa zaznamenávali frekvencie z desiatich úderov, ktoré systém Pulse spriemeroval, vyhodnotil a graficky zobrazil v grafoch frekvenčnej odozvy a koherencie. Pre nastavenie, ovládanie a zber nameraných údajov z meracieho zariadenia sa používa softvér, ktorý je dodávaný spolu s meracím zariadením. Ovládací softvér obsahuje všetko, čo je potrebné pre meranie. Nastavenie, ovládanie je vykonávané pomocou organizátorov a užívateľ si môže sám nastaviť softvér podľa vlastnej potreby. Toto nastavenie si môže uložiť a použiť ho pri ďalšom meraní ako šablónu.

Experimentálne meranie vlastných frekvencií

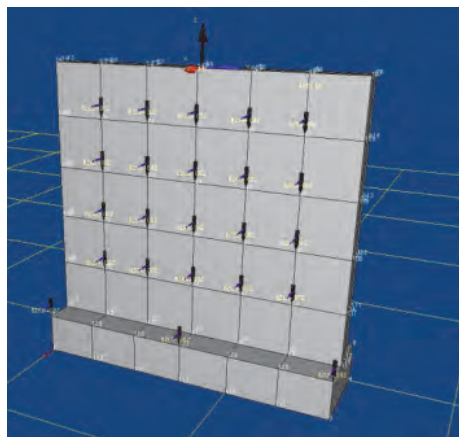
Experimentálne meranie bolo vykonané na zariadení PULSE 12 od firmy Brüel & Kjær. Na meranie boli použité vzorky z keramického materiálu. Experimentálne meranie vlastných frekvencií sa uskutočnilo na nepoškodenej vzorke veľkosti 150×150 mm (obr. 4) a poškodenej vzorke s otvorom v strede dosky priemeru 8 mm (obr. 5). Vzorky boli uchytené jednou stranou vo zveráku na pevno. Na obr. 6 vidieť rozmiestnenie snímačov na vzorke.



Obr. 4 Uchytenie vzorky nepoškodenej
Fig. 4 Fixation of the undamaged sample



Obr. 5 Uchytenie vzorky poškodenej
Fig. 5 Fixation of the damaged sample



Obr. 6 Rozmiestnenie snímačov na vzorke
Fig. 6 Distribution of accelerometers

Výsledky experimentu

V tab. 2 a 3 je zobrazených prvých 5 vlastných tvarov frekvencií pre nepoškodenú a poškodenú vzorku z keramického materiálu. Namerané vlastné frekvencie sú uvedené v tab. 4.

Tab. 2 Nepoškodená vzorka a jej prvých päť vlastných tvarov frekvencií

Tab. 2 Undamaged sample and eigenfrequencies of its first five shapes

č. f.	Nepoškodený materiál	
1.		Amplitude: 1.0, Dwell: 10, Period: +10
2.		Amplitude: 1.0, Dwell: 10, Period: +10
3.		Amplitude: 1.0, Dwell: 10, Period: +10
4.		Amplitude: 1.0, Dwell: 10, Period: +10
5.		Amplitude: 1.0, Dwell: 10, Period: +10

Tab. 3 Poškodená vzorka a jej prvých päť vlastných tvarov frekvencií
Tab. 3 Damaged sample and eigenfrequencies of its first five shapes

č. f.	Poškodený materiál
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	

Tab. 4 Namerané hodnoty vlastných frekvencií nepoškodenej a poško-denej vzorky z keramického materiálu

Tab. 4 The measured values of eigenfrequencies for undamaged and damaged samples from ceramic material

Namerané vlastné frekvencie (Hz)		
Č. frekvencie	Nepoškodeneá vzorka	Poškodeneá vzorka
1.	1161,42	1072,29
2.	2161,51	2003,25
3.	2492,39	2231,85
4.	3882,38	3537,46
5.	5128,76	4725,71

Záver

Z nameraných vlastných frekvencií (tab. 4) vidieť, že frekvencie poškodenej vzorky sú nižšie ako frekvencie nepoškodenej vzorky. Merací rozsah bol nastavený na meranie frekvencií do 6 400 Hz. Z nameraných frekvencií možno zaznamenať, že čím vyššia frekvencia, tým dochádza k väčšiemu posunu medzi frekvenciami poškodenej a nepoškodenej vzorky.

Pod'akovanie

Práca bola podporená grantami VEGA 1/0358/14, KEGA 006TnUAD-4/2014, KEGA 005TnUAD-4/2016 a projektom „Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov“, ITMS kód 26210120046 Operačného programu Výskum a vývoj financovaný z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

- [1] ALLEMANG, R. J. Analytical and Experimental Modal Analysis, UC-SDRLCN, 1994.
- [2] AVITABILE, P. Experimental modal Analysis. A simple non-mathematical presentation. University of Massachusetts, January 2001.
- [3] TREBUŇA, F., et al. An Application of High-speed Digital Image Correlation in Determination of Modal Parameters. *Acta Mechanica Slovaca*, 15 (2011) 4, 6–12.
- [4] TREBUŇA, F., et al. Modal analysis of transport complex and drop tests of container for transport of spent nuclear fuel. [CD]. In *50th Annual Conference on Experimental Stress Analysis EAN 2012*, Tábor, Czech Republic, 4.6-7.6.2012. Praha: ČVUT, 2012, pp. 1–8. ISSN 978-80-01-05060-6.
- [5] CUNHA, A., CAETANO, E. From Input-Output to Output-Only Modal Identification of Civil Engineering Structures. In *1st IOMAC Conference*, Copenhagen, Denmark, 2005.

Aplikácie 3D tlačiarne German RepRap X400 v praxi a pre výučbový proces

Applications of 3D Printer German RepRap X400 in practice and for teaching process

doc. Ing. Jan Krmela, Ph.D.; Bc. Matej Pajtáš

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

Článok sa zaoberá 3D tlačiarňou GERMAN REPRAP X400 a možnosťami aplikácie tlačiarne v praxi a pre výučbový proces. Tlačiareň s veľkým tlačovým priestorom disponuje duálnym extrúderom. Vzhľadom k vysokej teplote extrúderov je možné využiť široké spektrum materiálov. V súčasnosti sú na Fakulte priemyselných technológií v Púchove dostupné materiály pre tlač ABS, PLA, Timberfill a Flexfill 98A a ako podporný materiál HIPS a PVA. Pripravenú geometriu 3D modelov je treba exportovať do formátu stl. Následne je treba vykonať proces tzv. slicovania. Pre slicovanie možno použiť rôzne programy, ktoré sú v článku uvedené. Pozornosť je venovaná najmä programu Repatier-Host. Popísaná je možnosť externe ovládať tlačiareň pomocou zariadenia 3DPrintBox. V článku je overená správnosť rozloženia teploty vyhrievacej podložky termovíznou kamerou. Na základe merania termovíznou kamerou sa zistilo, že so zvyšujúcou sa teplotou dochádza k narastajúcemu rozdielu teplôt skutočných a nastavených. Preto je potreba dbať na správnu teplotu vyhrievacej podložky. Naproti tomu kontrola trysiek extrúdera potvrdila, že skutočná teplota odpovedá nastavenej teplote.

Kľúčové slová: 3D tlač; PLA; ABS; termovízná kamera; termogram; vyhrievacia podložka; overenie teploty

The paper deals with the possibilities of the new 3D printer GERMAN RepRap X400 printer at the Faculty. This printer is designed for large format industrial 3D printing. The paper focuses on the technology of 3D printing, characterization of specific 3D printer functionality and software for 3D printer control. It is possible to print from ABS, PLA, PS, PVA, TPU93, Carbon20, Laywood, Laybrick, PP, Bendlay, Soft-PLA, SmartABS materials. The printer has DD3 Dual extruder. The extruder can be heated to 290 °C thus offering flexibility in the choice of possible materials. The build platform is 390 × 400 × 326 mm. The printer has LC Display with SD card slot and USB for connection to a computer. The printer can be operated via an LCD display with a SD card reader. The DD3 3D extruder developed by German RepRap features two print heads, thus allowing printing in two colours or with water soluble support material, such as PVA for PLA or HIPS for ABS parts. Available nozzles have a diameter of 0.25, 0.40 and 0.45 mm. The maximum temperature of the heated pad is 120 °C. Printing Plate Carbon is used for 3D printing. An optional network connection via Ethernet and WLAN, as well as browser-based control and print monitoring via webcam, are possible by the Repetier Sever and 3DPrintBox. A G-code is needed for printing, next settings of print and evaluation of the quality of the printed product. The materials PLA, ABS and Flexifill 98A and printing Plate Carbon were tested. This paper also includes verification of correct temperature distribution of the heated pad by thermal imaging camera. On the basis of experiments with the use of thermal imaging camera, it was found that the temperature difference between the actual and set temperatures of a heating pad is increasing with the increasing temperature. In contrast, the control of the extruder nozzles confirmed that the actual temperature is nearly such as the set temperature. In the future, we plan to print with two materials simultaneously for the purpose of creating composites not only for the educational process.

Key words: 3D printing; PLA; ABS; thermal imaging camera; thermogram; heated pad; temperature verification

K súčasnej dobe patrí neodmysliteľne rýchly pokrok technológií a najmä ich použitie v širokom spektre odvetví. K takým patrí aj jedna z moderných metód, a tou je 3D tlač, pomocou ktorej sa virtuálny model vytlačí do svojej reálnej podoby s použitím rôznych technológií 3D tlače. 3D modely je možné vytlačiť z rôznych druhov materiálov, ako sú napr. termoplasty,

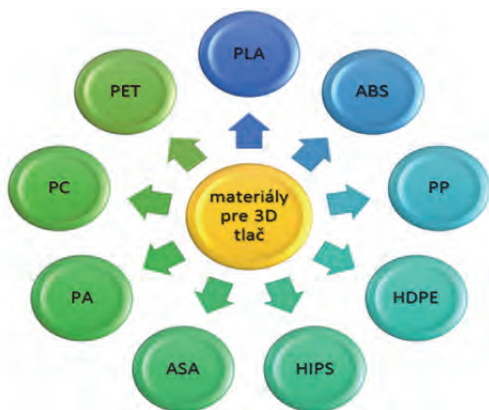
kovy, sklo, elastoméry, keramika atď. 3D tlač nachádza stále väčšie uplatnenie v oblastiach, ako je strojársky, stavebný, automobilový priemysel, medicína, elektronika, veda, výskum. Fakulta priemyselných technológií v Púchove (FPT) disponuje od roku 2016 novou 3D tlačiarňou GERMAN REPRAP X400, konkrétne verzia Pro V3, ktorá je založená na metóde FDM.

FDM – Fused Deposition Modeling

Technológia FDM patrí v súčasnosti k najpoužívanejším technológiám pre 3D tlač. Údaje získané z 3D návrhu modelu vo formáte .stl sú importované do programov, ako sú napríklad Kisslicer alebo CatalystEX, kde sú ďalej nastavené parametre, ako je typ podpernej konštrukcie, typ zariadenia, spôsob vyplnenia objemu modelu, hrúbka vrstiev alebo orientácia modelu v pracovnom priestore tlačiarne. Využíva termoplastický materiál (ABS, polykarbonát, elastomér, vosk apod.) v tvare vlákna – struny, ktorý je odvíjaný zo zásobnej cievky. V tryske sa stavebný materiál ohreje na požadovanú teplotu a roztavený materiál ide cez otvor trysky. Tento systém je nastavený na teplotu o niečo vyššiu ako je teplota tavenia termoplastického materiálu. To spôsobí, že pri styku s povrchom vytváraného modelu sa vlákna vzájomne spájajú a vytvárajú požadovanú tenkú vrstvu, ktorá rýchlo tuhne. Tryska sa pohybuje v súradnicových osiach X, Y a nanáša jednotlivé vrstvy materiálu, ktoré spolu vytvárajú jednotlivé stavebné vrstvy modelu. Po nanosení jednej vrstvy klesne pozícia podložky o hodnotu, ktorá sa rovná hrúbke vrstvy modelu. Niekedy je potrebné použiť pre model aj podpernú konštrukciu [1].

K výhodám FDM patria nižšie prevádzkové náklady aj cena modelov, možnosť použitia veľkého počtu materiálov. Vytlačené modely sa vyznačujú dobrou pevnosťou a tvarovo stálou konštrukciou, ktorá je vhodná pre mechanické použitie modelov. Jej výhodou je aj to, že patrí medzi máloodpadové technológie. K nevýhodám možno zaradiť pomalšiu výrobu plných častí modelu, menšiu presnosť (je obmedzená tvarom a priemerom trysky) a nízku súdržnosť vo vertikálnom smere.

Materiály vhodné pre technológiu FDM sú zhotovované z polymérnych materiálov zo skupiny termoplastov. V praxi sa materiály rozlišujú na základné typy, špeciálne typy a plnené typy. Plnené plasty sú časticovými kompozitami – častice plniva sú rozptýlené v polymérnej matrici. Vybrané materiály pre 3D tlač technológiou FDM sú uvedené na obr. 1. Podrobne sú materiály popísané v [2].



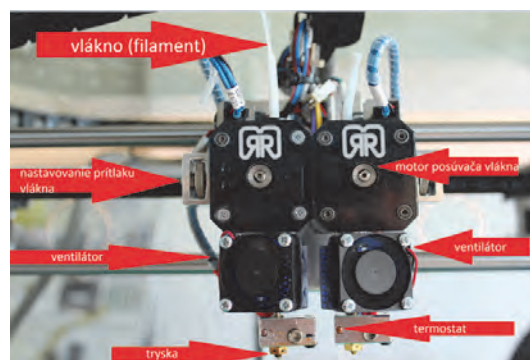
Obr. 1 Materiály vhodné pre 3D tlač technológiou FDM
Fig. 1 Materials for 3D printing by FDM method

Popis 3D tlačiarne German RepRap X400

Tlačiareň (obr. 2) má k dispozícii duálny extrúder – t.j. dve trysky dvoch extrúderov sú umiestnené vedľa seba (obr. 3). Zatiaľ sú dostupné vymeniteľné trysky o priemeroch 0,25; 0,40 a 0,45 mm.



Obr. 2 3D tlačiareň German RepRap X400
Fig. 2 3D printer German RepRap X400



Obr. 3 Detail duálneho extrúdera
Fig. 3 Detail of dual extruder

K tlači sa používa struna o priemere 1,75 mm. Tlačiareň disponuje veľkým tlačovým priestorom a vzhľadom k vysokej teplote extrúderov je možné využiť široké spektrum materiálov. Technické parametre tlačiarne sú uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Technické parametre tlačiarne [3]

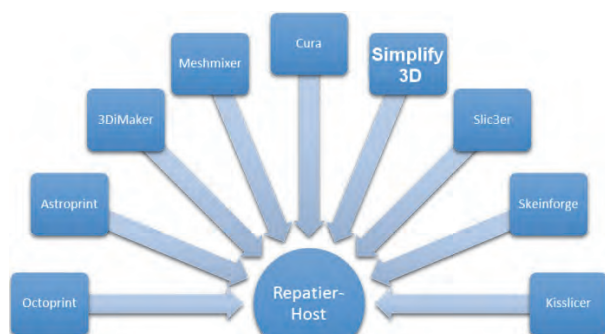
Tab. 1 Technical parameters of 3D printer [3]

Tlačový priestor pri použití dvoch trysiek	390 × 400 × 326 mm (X/Y/Z)
Priemer vlákna – struny	1,75 mm
Priemery trysiek	0,25 / 0,35 / 0,45 mm
Extrúder	DD3 Dual Extruder
Max. teplota extrúderov	290 °C
Vzdialenosť medzi tryskami	29,75 mm
Max. teplota vyhrievania podložky	120 °C
Celkové rozmery tlačiarne	700 × 700 × 770 mm (Š/H/V)
Materiál pre tlač	ABS, PLA, PVA, Laywood, Laybrick, PP, Soft-PLA, Carbon 20 a iné
Minimálna výška vrstvy	0,1 mm
Rýchlosť tlače	10–150 mm·s ⁻¹
Rýchlosť presunu extrúdera	10–300 mm·s ⁻¹
Hmotnosť tlačiarne	55 kg

V súčasnosti sú na FPT dostupné materiály pre tlač: ABS, PLA, Timberfill, ASA a Flexfill 98A (každý materiál v dvoch farebných odtieňoch) a ako podporný materiál HIPS a PVA. Timberfill je vyrobený z biologicky odbúrateľného materiálu na báze dreva. Zatiaľ boli pre tlač vybraných súčastí skúšané ABS, PLA, Timberfill a Flexfill 98A. Ako podložka pre ABS a Flexfill 98A bola volená karbónová podložka.

Príprava modelov pre tlač a možnosti pripojenie k tlačiarne

Pripravenú geometriu 3D modelov je treba exportovať do formátu stl. Následne je treba vykonať proces tzv. slicovania, čo znamená, že 3D model vo formáte .stl bude rozdelený horizontálnymi rezmi, ktoré sú potrebné pre vygenerovanie kódu pre pohyby extrúdera. Pre slicovanie možno použiť rôzne programy, ktoré nielen po doplnení ďalších informácií, ako je hrúbka vlákna pre tlač, teplota extrúderov a podložky, hrúbka vrstvy modelu, umiestnenie modelu na podložke, rýchlosť tlače vygenerujú súbor G-code, ale možno s nimi po pripojení počítača k tlačiarne cez USB rozhranie ovládať tlačiareň priamo (obr. 4). Z uvedeného zoznamu programov bol skúšaný Simplify3D (komerčná verzia) a Repatier-Host (voľne dostupný open-source program).



Obr. 4 Programy pre tlač

Fig. 4 Software for 3D printing

V programu Repatier-Host (výrobca tlačiarne má modifikovanú verziu s nastavením parametrov tlačiarne) je možné vykonávať takmer všetky funkcie dostupné v ostatných programoch. Obsahuje "slicery" ako aj nástroje na ovládanie 3D tlačiarne. Je ho taktiež možné využívať pre oba extrúder. Jeho výhodou je aj dispozícia českého prekladu. Naproti tomu program Simplify3D je v anglickej mutácii. Oba programy sa vzájomne dopĺňujú možnosťami nastavenia tlače. Tlačiareň je vybavená slotom na pamäťovú SD kartu s ovládaním celého tlačového procesu cez ovládacie koliesko (obr. 5) s výstupom parametrov na LCD v anglickej a slovenskej jazykovej mutácii. Vygenerovaný G-code je možné následne nahráť na pamäťovú kartu a začať s procesom tlače bez potreby ovládania cez počítač. Pre možnosť ovládať tlačiareň externe bolo zakúpené zariadenie 3DPrintBox [4]. Zariadenie s hardwarom Raspberry Pi beží na Astroprint alebo Octoprint. Skúšaný bol aj program Repetier Server, ktorým je možno sa počítačom cez

Ethernet alebo WLAN pripojiť na 3DPrintBox. Na 3DPrintBox je možné pripojiť kameru, ktorou možno monitorovať priestory 3D tlačiarne (umiestené v laboratóriu) v on-line režime na počítači umiesteného napr. v kancelárii.



Obr. 5 Ovládanie tlačiarne cez koliesko s LCD displejom

Fig. 5 Printer control by button with LCD display

Termovízne merania pre overenie správnosti teploty vyhrievacej podložky

3D tlačiareň obsahuje podložku, ktorú je možné vyhrievať počas tlače 3D modelov. Vyhrievanie podložky na požadovanú teplotu je veľmi dôležité pri použití termoplastov, ktoré majú tendenciu sa pri tlačení vrstiev odlepiť od tejto podložky alebo sa skrúcať. Pre tlač vybraných materiálov sú v tab. 2 uvedené teploty podložky ako aj teploty trysky extrúdera odporúčané výrobcom materiálov.

Tab. 2 Teploty pre vybrané materiály pre 3D tlač

Tab. 2 Temperatures for selected materials for 3D printing

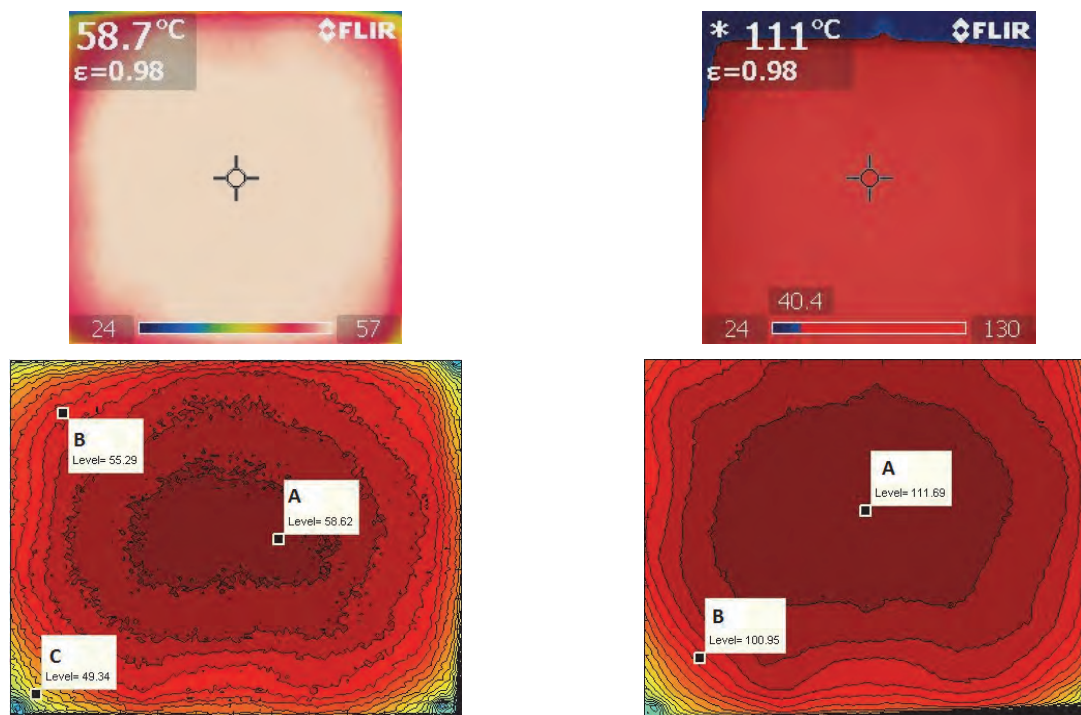
Materiál	Teplota trysky	Teplota podložky
	(°C)	
ABS	220–240	80–100 (115°)
PLA	190–210	netreba (60°)
Flexfill 98A	200–220	30–50 (70°)

*upravené teploty podložky na základe skúšobnej tlače

Pri tlači s materiálom ABS môže mať významný vplyv na správne tlačenie modelu už aj rozdiel teplôt 1 °C. Na overenie správnosti teploty vyhrievanej podložky bola použitá termovízná kamera BCAM Flir systém AB. Merania teploty vyhrievacej podložky boli vykonané pri 60, 80, 100 a 120 °C. Tieto teploty boli nastavené priamo na 3D tlačiarne.

Po sade meraní boli termovíznou kamerou zaregistrované termogramy analyzované softwarom FLIR QuickReport. Termogramy sú uvedené na obr. 6 pre vybrané teploty 60 a 120 °C. Napr. pri teplote 120 °C činil rozdiel medzi reálnou a nastavenou teplotou až 9 °C.

Tieto termogramy boli vo formáte textových súborov importované do prostredia pracovného nástroja Image Processing Tools softwarového balíka Matlab. Na obr. 6 sú po spracovaní v Image Processing Tools uvedené vygenerované izotermické plochy, na ktorých možno vidieť, že rozdiel teplôt od stredu podložky smerom ku krajom bol približne 8 °C. Podobne ako kontrola teploty podložky bola prevedená kontrola teploty trysiek extrúdera.



Obr. 6 Termogramy pre teploty 60 °C (vľavo hore) a 120 °C (vpravo hore) a pod nimi uvedené izotermické plochy
Fig. 6 Thermograms for temperatures 60 °C (left above) and 120 °C (right above) and isothermal areas (below)

Záver

Na základe merania termovíznou kamerou sa zistilo, že so zvyšujúcou sa teplotou dochádza k narastajúcemu rozdielu teplôt skutočných a nastavených. Preto je vhodné používať vyhrievanie podložky pre materiál PLA na teplotu 62 °C a pre materiál ABS je treba nastaviť teplotu minimálne na cca 109 °C, ktorá odpovedá v skutočnosti len 100 °C. Pokiaľ by bola na 3D tlačiarňi pre tlač z ABS nastavená teplota 100 °C, bola by táto teplota nepostačujúca pre ABS na danej tlačiarňi, pretože skutočná by podľa meraní bola len 92 °C. Naproti tomu kontrola trysiek extrúdera potvrdila, že skutočná teplota odpovedá nastavenej teplote s rozdielom do 5 °C.



Obr. 7 Vrtuľa modelu veterného mlyna z ABS
Fig. 7 Propeller of the watermill model from ABS

Príklad finálneho výrobku z ABS – vrtule modelu veterného mlyna je uvedený na obr. 7. V nasledujúcich riešeniach úlohy je treba sa ďalej zaoberať optimálnym nastavením parametrov pre tlač (najmä rýchlosťou tlače,

hrúbkou vrstvy, teplotami), aby nedochádzalo k defektom a chybám pri tlači.

Z materiálu PLA boli tlačené aj zmenšené modely plášt'a pneumatiky, ktoré poslúžia ako učebná pomôcka vo vybraných technicky zameraných predmetoch zaoberajúcich sa kompozitami a budú použité aj pre plánovanie experimentov na statickom skúšobnom zariadení pre pneumatiky v rámci riešeného projektu KEGA 005TnUAD-4/2016. Ďalej sa plánuje tlač dvoch materiálov súčasne, aby vo výsledku vytlačená súčasť bola kompozitom (zapracovanie napr. materiálu Carbon20).

Pod'akovanie

Výskum bol realizovaný za podpory udelených grantov KEGA 005TnUAD-4/2016 a VEGA 1/0385/14 a projektu „Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov“, ITMS kód 26210120046 Operačného programu Výskum a vývoj financovaný z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

- [1] Fused Deposition Modeling. [online]. [cit. 2016-10-10]. Dostupné na: <<https://fused-deposition.wikispaces.com/Fused+Deposition>>.
- [2] PAJTÁŠ, M. 3D tlač pre technické aplikácie a návrhy softwarového rozšírenia pre tlačiareň German RepRap X400. (Bakalárska práca) Púchov: Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta Priemyselných technológií, 2016. 62 s.
- [3] X400 PRO 3D printer [online]. [cit. 2016-10-10]. Dostupné na: <<https://www.germanreprap.com/en/products/3d-printer/x400-pro-3d-printer/>>.
- [4] 3D PrintBox [online]. [cit. 2016-10-10]. Dostupné na: <http://wiki.germanreprap.com/handbuch/3dprintbox_v2>

Termická stabilita lítnokremičitých skiel s prídavkom oxidu vanadičného

Thermal Stability of Lithiumsilicate Glasses with Addition of Vanadium Oxide

Ing. Katarína Moricová, PhD.¹; prof. Ing. Eugen Jóna, DrSc.¹; Ing. Jozef Kraxner, PhD.²; Ing. Jana Pagáčová, PhD.¹

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

Práca sa zaoberá vplyvom prídavku oxidu vanadičného do lítnokremičitých skiel na ich termickú stabilitu. Pripravili sa sklá so zložením $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 0; 0,05 \text{ a } 0,1$). Termické vlastnosti pripravených sústav sa študovali pomocou diferenčnej skenovacej kalorimetrie a štruktúrne vlastnosti pomocou infračervenej spektroskopie. Z DSC záznamov sa odčítali charakteristické teploty T_x – teplota začiatku kryštalizácie (onsetu). Na posúdenie termickej stability sa použilo kritérium založené na dĺžke indukčnej periódy. Na základe charakteristických teplôt a dĺžky indukčnej periódy môžeme konštatovať, že termicky najstabilnejšia je základná sústava bez prídavku V_2O_5 . V infračervených spektrách pripravených skiel možno sledovať pokles intenzity niektorých charakteristických absorpčných pásov s prídavkom oxidu vanadičného.

Kľúčové slová: termická stabilita; sklo; DSC; indukčná perióda

Glass and glass-ceramics have attracted much attention because of their unique properties, such as excellent chemical durability, amazing optical transparency, and excellent electrical properties. Therefore, it is very important to evaluate the thermal stability of glasses against crystallization. Many authors based the evaluation of glasses stability employing the characteristic temperatures of DTA or DSC curves, crystallization activation energy or crystallization rate constant. Unfortunately, these stability criteria are not fixed physical parameters, since they mostly depend on the heating rate and temperature. The end of induction period is determined as a sudden increase in the rate of the process under study, i.e. it is determined as the onset time for isothermal measurements or the onset temperature for measurements with linear heating. At the end of the induction period, also a sudden change in material characteristic mostly takes place so that the length of induction period is often considered a relative measure of material stability. It is discussed that the end of the induction period of crystallization should correspond to the moment where the crystallization nuclei have already been formed and the intense growth of crystals starts, i.e. the end induction period corresponds to completion of the nucleation stage of crystallization. A criterion based on the length of the induction period of crystallization was used to evaluate the thermal stability of glasses. Three glasses with the composition of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{V}_2\text{O}_5$ and $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{V}_2\text{O}_5$ were prepared and the validity of criterion was tested by applying it to these glasses. Thermal stability of glasses decreases with the content of V_2O_5 . The exothermic DSC peaks having the maximum at about 500 – 600 °C arise due to the crystallization process, which is related to the transformation of crystalline phase of lithium metasilicate and/or lithium disilicate as dominant components. The endothermic peaks having the maximum at about 1000 – 1100 °C arise due to the melting.

Key words: thermal stability; glass; DSC; induction period

Údaje o termických vlastnostiach patria k základným informáciám o správaní najrôznejších materiálov, najmä ak v nich prebiehajú fázové premeny. Znalosť termických vlastností skiel je dôležitá hlavne pri riešení technologických problémov výroby, pri tepelno-technických výpočtoch, pri štúdiu závislosti štruktúrnych vlastností od teploty, pri vlastnom využití výrobku zo skla a sklokeramických materiálov. Sklokeramické materiály nachádzajú v súčasnosti široké uplatnenie v mnohých odvetviach a majú široké priemyselné a praktické

využitie. Medzi najbežnejšie typy skiel patria oxidové sklá a z nich podľa prevažujúcej zložky kremičité a boritokremičité. Lítnokremičité sklá s prídavkom rôznych oxidov sú vhodné ako modelový systém, pretože vykazujú objemovú kryštalizáciu stabilných polymorfnych kryštálov, ktoré sú rozmanité v tvare a veľkosti [1 – 4]. Na posúdenie termickej stability pripravených skiel voči kryštalizácii používajú niektorí autori [5] hodnoty charakteristických teplôt získaných metódami termickej analýzy alebo rôzne kritéria vypočítané

z týchto teplôt. Ako kritérium na zistenie termickej stability sa využíva aj dĺžka indukčnej periódy [6 – 10].

Experiment

Príprava skiel

Na prípravu skiel sa použil uhličitan lítový (Li_2CO_3), sklársky piesok (SiO_2) a oxid vanadičný (V_2O_5). Vypočítané množstvá surovín sa tavili v platinovom tegliku pri 1 400 °C za občasného miešania 4 hodiny. Potom sa tavenina vyliala do kadičky s destilovanou vodou, aby sa zabránilo kryštalizácii. Pripravili sa tri sklá so zložením $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,05\text{V}_2\text{O}_5$ a $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,1\text{V}_2\text{O}_5$. Vzorky sa rozdrvili v oceľovom mažiari. Získaná drvina sa presitovala na frakciu 0,10 – 0,16 mm, premyla acetónom a sušila v sušiarňi 1 hodinu pri teplote 65 °C. Na meranie termických vlastností sa použili práškové vzorky s veľkosťou zrn 0,1 až 0,16 mm. Práškové vzorky s veľkosťou zrn pod 0,045 mm sa sledovali pomocou IČ spektroskopie.

Metódy sledovania vlastností

Termické vlastnosti rozdrvených vzoriek sa merali na prístroji TGA/DSC 2 STAR^e System METTLER TOLEDO. Pred meraním DSC kriviek sa prístroj kalibroval na indium. Do keramických teglikov sa navážilo cca 20 mg vzorky a meralo sa rýchlosťou ohrevu 10, 15, 20 a 25 °C·min⁻¹. Štruktúrne vlastnosti boli merané pri teplote laboratória ATR technikou na spektrometri Nicolet iS50 FT-IR s rozlíšením 4 cm⁻¹ v rozsahu 4 000 – 500 cm⁻¹.

Výsledky a diskusia

Pre pripravené sklá sa z nameraných DSC kriviek, pomocou softwaru k prístroju TGA/DSC 2 STAR^e, získali charakteristické teploty T_x – teplota začiatku kryštalizácie (onsetu) (tab. 1).

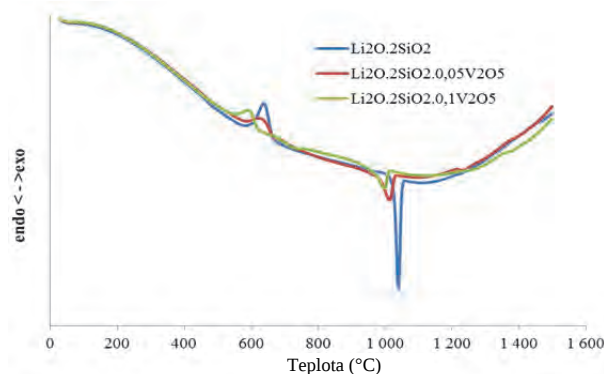
Tab. 1 Charakteristické teploty skiel

Tab. 1 Characteristic temperatures of glasses

Sklo	Rýchlosť ohrevu	T_x (°C)			
		10 (°C·min ⁻¹)	15 (°C·min ⁻¹)	20 (°C·min ⁻¹)	25 (°C·min ⁻¹)
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$		600,56	610,22	623,05	622,23
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,05\text{V}_2\text{O}_5$		558,55	592,08	601,31	605,71
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,1\text{V}_2\text{O}_5$		551,21	562,8	571,71	573,63

Typické DSC krivky pre pripravené sklá sú znázornené na obr. 1. Ako vidieť v teplotnom intervale 30 – 1 500 °C dochádza pri teplote cca 600 °C ku kryštalizácii kremičitanu lítneho a dikremičitanu dilítneho. V prípade skiel s obsahom V_2O_5 vzniká pravdepodobne aj vanadičnan lítový. Charakteristické teploty s prídavkom oxidu vanadičného klesajú, t.j. termicky najstabilnejšia je sústava $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. Druhý

endotermický efekt na DSC krivkách zodpovedá taveniu.



Obr. 1 DSC krivky skiel pri rýchlosti ohrevu 10 °C·min⁻¹

Fig. 1 DSC curves of glasses at the heating rate 10 °C·min⁻¹

Pomocou programu KINPAR sa získali hodnoty parametrov A a B rovnice (1) a ich hodnoty sú uvedené v tab. 2.

$$A = \frac{A}{F(\alpha_1) - F(0)} \quad (1)$$

$$B = \frac{E}{R}$$

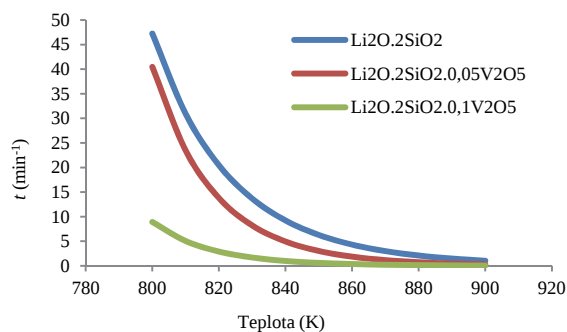
Závislosť dĺžky izotermickej indukčnej periódy pre jednotlivé sklá, vypočítanej podľa rovnice (2), je znázornená na obr. 2 a pre teplotu 820 K v tab. 2. Možno vidieť, že stabilita sklenených vzoriek voči kryštalizácii v teplotnom intervale od 520 °C do 620 °C klesá s obsahom V_2O_5 .

$$t = 1 / (A \exp [-B/T]) \quad (2)$$

Tab. 2 Hodnoty kinetických parametrov A, B a dĺžky indukčnej periódy t s odchýlkou ± 2 % pre vzorky skiel

Tab. 2 Kinetic parameters A, B and length of induction period t of glasses

Sklo	A (min)	B (K)	t_i (min ⁻¹)
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	$0,599 \cdot 10^{-13}$	27 440	20,5
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,05\text{V}_2\text{O}_5$	$0,2814 \cdot 10^{-17}$	35 290	13,8
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,1\text{V}_2\text{O}_5$	$0,9626 \cdot 10^{-19}$	36 780	2,1

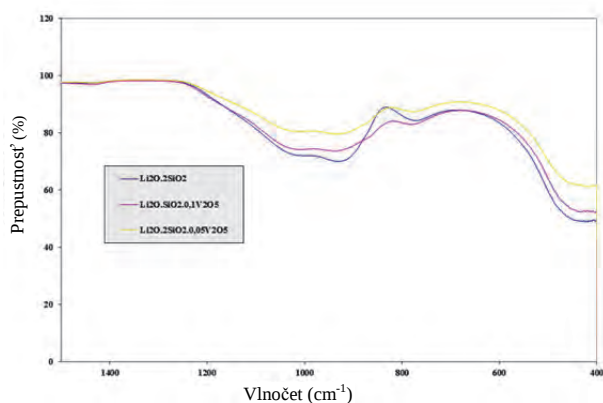


Obr. 2 Dĺžka indukčnej periódy pre vzorky skiel

Fig. 2 Length of the induction period of the samples of glasses

Termická stabilita skiel zisťovaná pomocou kritéria založeného na dĺžke indukčnej periódy súhlasí s kritériom založeným na charakteristických teplotách, tzn. so stúpajúcou teplotou začiatku kryštalizácie t_x je sklo termicky stabilnejšie.

V pripravených sklách s rôznym obsahom V_2O_5 sa študovali aj štruktúrne zmeny, ktoré sa charakterizovali pomocou IČ spektroskopie (obr. 3). Infračervené spektrá vykazujú absorpčné pásy v oblasti cca 820 cm^{-1} , ktoré zodpovedajú $\nu_{\text{sym}}(\text{Si-O-Si})$. Vibrácie $\nu(\text{Si-OH})$ sa nachádzajú v oblasti približne 950 cm^{-1} . Absorpčné pásy v oblasti vlnových dĺžok okolo $1\,000\text{ cm}^{-1}$ možno priradiť $\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$. Prídavok V_2O_5 spôsobuje pokles intenzity pásov charakteristických pre $\nu_{\text{sym}}(\text{Si-O-Si})$ a $\nu(\text{Si-OH})$.



Obr. 3 Infračervené spektrá vzoriek skiel

Fig. 3 Infrared spectra of glasses

Záver

Práca bola zameraná na hodnotenie termických a štruktúrnych vlastností lítokremičitých skiel s prídavkom oxidu vanadičného. Hodnoty kritéria založeného na dĺžke indukčnej periódy a charakteristických teplotách ukazujú, že termická stabilita pripravených skiel

s prídavkom oxidu vanadičného klesá. Štruktúrne zmeny sa sledovali pomocou infračervenej spektroskopie. So zvyšovaním prídavku oxidu vanadičného do lítokremičitých skiel dochádza k poklesu intenzity niektorých pásov charakteristických pre kremičité materiály.

Pod'akovanie

Táto práca bola realizovaná s podporou projektu „Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov“, ITMS kód 26210120046 Operačného programu Výskum a vývoj.

Literatúra

- [1] CHENG, K. et al. Evaluation of crystallization kinetics data of glasses by non-isothermal analysis. *Journal of Materials Science*, 36 (2001), 1043–1048.
- [2] DEUBENER, J. et al. Flow behavior of a partially crystallized lidesilicate melt. *Glass Science and Technology*, 67 (1994), 371–374.
- [3] SHELBY, J. E. et al. Phase separation and the properties of lithium calcium silicate. *Physics and Chemistry of Glasses*, 41 (2000), 56–64.
- [4] TKALCEC, E. et al. Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of zinc-aluminosilicate glasses. *Thermochimica Acta*, 378 (2001), 135–144.
- [5] DOUPOVEC, J. et al. Crystallization of iron phosphate glasses. *Journal of Thermal Analysis*, 22 (1981), 213–219.
- [6] ŠIMON, P. et al. DSC study of oxidation induction periods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64 (2001), 813–820.
- [7] ŠIMON, P. Isoconversional methods. Fundamentals, meaning and application. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 76 (2004), 123–132.
- [8] ŠIMON, P. et al. New screening method for the determination of stability of pharmaceuticals. *International Journal of Pharmaceutics*, 270 (2004), 21–26.
- [9] ŠIMON, P. et al. Thermal properties of oxide glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2 (2008), 421–425.
- [10] MORICOVÁ, K. et al. Thermal stability of $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ gels evaluated by induction period of crystallization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100 (2010), 817–820.

Lehké zvýšení evropských cen oceli

Stahl Aktuell

12.09.2016

Evropské ceny oceli se nacházejí v lehkém vzestupném trendu, skrz střechnu ale krátkodobě nepůjdou, prognostikuje IKB Deutsche Industriebank. „U evropských cen oceli očekáváme v příštích 3 měsících lehké zvyšování cen, které zahrne v celém objemu i dlouhé produkty“. V srpnu se světové ceny oceli lehce snížily. V Evropě byl ale zaznamenán lehký vzestup cen u plochých výrobků: široký pás, válcovaný za tepla, zdražil o jedno procento. Dlouhé výrobky naproti tomu zaznamenaly například u válcovaného drátu pokles o 4,4 %. Armovací ocel zažila rovněž pokles – o 2,9 %. Ceny železné rudy na spotovém trhu franko China narostly uprostřed měsíce srpna o 3,5 dolaru a vyrovnaly tak ztráty měsíců květen až červenec.

Vlastnosti povrchu korodovaných SiO₂ vrstiev

Surface Properties of Corroded SiO₂ Films

Ing. Iveta Papučová, PhD.¹; Mgr. Jana Šulcová, PhD.¹; doc. Ing. Alfonz Plško, CSc.²; Ing. Jana Pagáčová, PhD.¹; Ing. Petra Balážová¹; Ing. Marianna Čierniková¹

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

Práca sa zaoberá sledovaním vlastností povrchu SiO₂ vrstiev – morfológie, topografie, uhla zmáčania, povrchovej energie a jej polárnej a disperznej zložky v závislosti od času korózie. Sól v systéme tetraetoxysilán (TEOS) - kyselina dusičná (HNO₃) - voda – izopropylalkohol sa pripravil metódou sól-gél. Vrstvy sa nanášali na povrch mikroskopického skla metódou dip-coating. Vrstvy sa korodovali destilovanou vodou v Soxhletovom extraktore po dobu 0, 1, 2, 3, 5 a 7 hodín. Povrchy nekorodovanej aj korodovaných SiO₂ vrstiev sa sledovali pomocou atómovej silovej mikroskopie (AFM). Povrchová energia a jej disperzná a polárna zložka sa vypočítali Fowkesovou metódou za použitia vody a dijódmétanu ako meracích kvapalín. Kontaktné uhly meracích kvapalín sa zistili metódou sediacej kvapky.

Kľúčové slová: sól-gél; SiO₂ vrstvy; dip-coating; korózia; uhol zmáčania; povrchová energia; AFM

Corrosion of glass means a change of the properties of glass material by the action of the water, aqueous solutions and humidity from the surrounding environment. SiO₂ films are mainly used due to their excellent characteristics, such as high hardness, wear resistance, and corrosion, as well as a wide application as protective and functional films, for different types of materials. This paper deals with the influence of the corrosion time on the surface properties of the SiO₂ films – roughness, contact angle, surface free energy and their polar and dispersion components. SiO₂ films were prepared from the sol in “tetraethoxysilane – nitric acid – water – isopropyl alcohol” system. The dip-coating method was used for deposition of SiO₂ films on the microscope slide glasses. The films were annealed at 400 °C. The SiO₂ films were corroded by distilled water in Soxhlet extractor by different time intervals – 0, 1, 2, 3, 5 and 7 hours. Surfaces of the uncorroded and corroded films were monitored using atomic force microscopy (AFM). The morphology of the corroded films was evaluated visually. The topography of the corroded films was evaluated on the basis of the rms-roughness. The method of the sessile drop was used to obtain the contact angle of water and diiodomethane. The obtained contact angles were used for calculation of dispersion and polar components of the surface free energy (SFE) using the Fowkes theory. As a result of use of the polar liquid (distilled water), the values of the contact angle for the corroded surface film can be considered as a measure of the film hydrophobicity. Hydrophobicity of corroded films increases with the time of corrosion and after seven hours of corrosion it leads to a significant decrease. The standard deviation of the contact angle can be used for an assessment of the homogeneity of the surface of the corroded films. The film is more uniform after 1 hour of corrosion, the prolongation of corrosion times causes the decrease of the corroded layer uniformity. After 7 hours of corrosion, a rapid increase in uniformity occurs. The dependence of the rms-roughness on the corrosion time shows the similar trend.

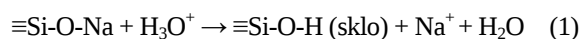
Key words: sol-gel; SiO₂ film; AFM; dip-coating; corrosion; contact angle; surface free energy

V súčasnosti sa kladie dôraz na dlhú životnosť produktov, napr. skla. Pri používaní sa kladie dôraz na nedostatočnú chemickú odolnosť výrobkov, ktorá ich môže trvale znehodnotiť.

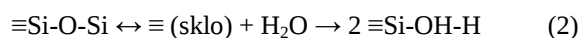
Koróziou skla rozumieme zmenu vlastností skleneného materiálu vyvolanú pôsobením vody, vodných roztokov alebo vlhkosťou z okolitého prostredia. Koróziu skla vodnými roztokmi môžeme vyjadriť troma súčasne prebiehajúcimi dejmi [1 – 4]:

1. vylúhovaním a výmenou alkalických iónov Na⁺ za H⁺ (alebo H₃O⁺); rýchlosť tohto deja je riadená difú-

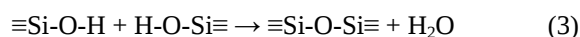
ziou, pričom na povrchu vzniká narušená (ochranná) vrstvička SiO₂ ochudobnená o alkalické ióny:



2. úplným rozkladom (rozpuštením) povrchovej vrstvy skla:



3. vznikom sekundárnych vrstiev na povrchu skla v dôsledku zrážania zložiek roztoku:



Výsledný priebeh korózie závisí od pomernej rýchlosti týchto procesov. V kyslom prostredí je úplný rozklad povrchovej vrstvy skla relatívne pomalý, v alkalickom rýchly. Rýchlosť vylúhovania a výmeny alkalických iónov Na^+ za H^+ ióny s časom klesá, takže po určitom čase sa rýchlosť oboch dejov vyrovnáva a korózia prebieha konštantnou rýchlosťou.

Je veľa metód ako zabrániť korózii a jednou z nich je metóda sól-gél, pomocou ktorej sa vytvárajú tenké vrstvy a tie zlepšujú chemickú i fyzikálnu odolnosť materiálu, či menia jeho optické vlastnosti [5].

SiO_2 vrstvy sa využívajú hlavne pre ich excelentné vlastnosti, ktorými sú vysoká tvrdosť, odolnosť voči opotrebeniu a korózii. Tieto vrstvy tiež nachádzajú široké uplatnenie ako ochranné a funkčné vrstvy pre rôzne druhy materiálov. Sól-gél procesy využívajúce tetraetoxysilán (TEOS) ako prekursor sú vhodné na prípravu tenkých SiO_2 vrstiev vďaka nízkej teplote spracovania ako aj možnosti získať homogénne vrstvy na veľkom množstve substrátov [6].

SiO_2 vrstvy pripravené sól-gél procesom sa úspešne používajú na ochranu historických skiel voči poveternostným vplyvom, vykazujú dobrú priľnavosť vrstvy ku sklu a dobrú odolnosť historických skiel počas testov starnutia [7, 8].

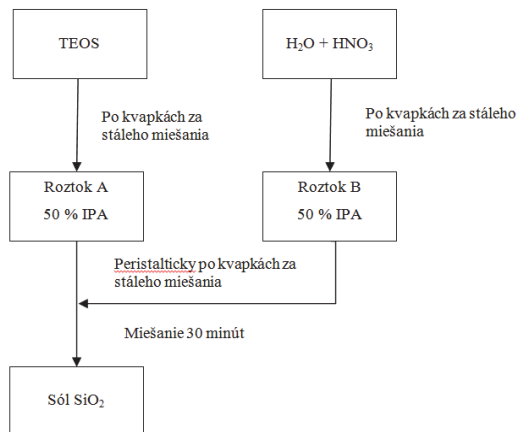
Experiment

Príprava substrátov

Ako substrát sa použili mikroskopické sklíčka, ktoré sa čistili postupom uvedeným v [9]. Po čistení sa sklíčka umiestnili do kadičky s izopropylalkoholom (IPA) a pred povliekaním sa opláchli IPA a vysušili pri teplote 105°C po dobu 15 minút.

Príprava sólu

Na prípravu sólu sa použil tetraetoxysilán (TEOS, 98 %), izopropylalkohol (IPA, 99,7 %), kyselina dusičná (HNO_3 , 65 %) a destilovaná voda (H_2O). Sól sa pripravil podľa schémy uvedenej na obr. 1.



Obr. 1 Schéma prípravy sólu

Fig. 1 Scheme of the sol preparation

Sól SiO_2 sa pripravil zmiešaním 20,4 ml TEOS, 0,7 ml HNO_3 , 16,2 ml H_2O a 62,7 ml IPA. Zloženie sólu v mólových zlomkoch je uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Zloženie SiO_2 sólu v mólových zlomkoch

Tab. 1 Molar composition of the SiO_2 sols

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

Pri príprave sólu sa zachovali mólové zlomky v pomere:

$$x(\text{H}_2\text{O}) / x(\text{SiO}_2) = 10$$

$$x(\text{IPA}) / x(\text{SiO}_2) = 8,9$$

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

Príprava vrstiev

Vrstvy sa naniesli na očistené mikroskopické sklíčka metódou dip-coating rýchlosťou $60 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Povlečené sklíčka sa sušili 30 minút pri teplote 80°C a vypaľovali 1 hodinu pri teplote 400°C s rýchlosťou ohrevu $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Po tepelnom spracovaní sa vrstvy nechali v peci voľne vychladnúť do nasledujúceho dňa a následne sa umiestnili do prostredia s relatívnou vlhkosťou 52,9 %.

Korózia

Vrstvy sa korodovali v Soxhletovom extraktore po dobu 0, 1, 2, 3, 5 a 7 hodín. Ako korózne médium sa použila destilovaná voda, pričom sa zachoval pomer plochy sklíčka k objemu destilovanej vody $0,22 \text{ cm}^{-1}$.

Pozorovanie vzoriek pomocou AFM

Povrchy nekorodovanej aj korodovaných SiO_2 vrstiev sa sledovali pomocou AFM na prístroji NT-206 (fy Micro test Machines Belarus) pracujúcom v kontaktnom móde. Pri meraní sa použil hrot MicroMasch NSC11/AIBS so silovou konštantou $k = 3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$. Každá vrstva sa merala pri podmienkach okolia na viacerých náhodne vybraných miestach. Snímky sa robili s rastrom 256×256 v rozsahu $11 \times 11 \mu\text{m}$. Získané obrázky AFM sa spracovali v programe Surface Explorer 1.0.8.65.

Meranie uhla zmáčania

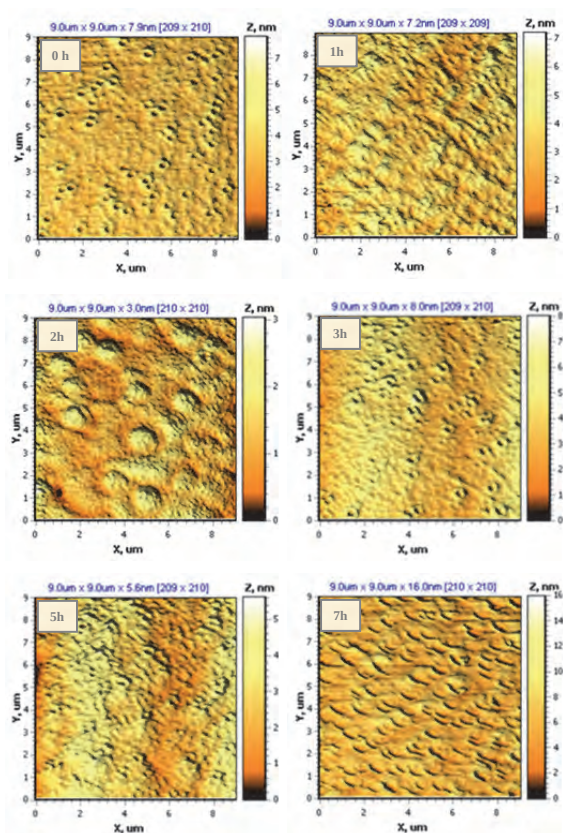
Uhly zmáčania nekorodovanej a korodovaných SiO_2 vrstiev sa stanovili pomocou metódy sediacej kvapky. Merania sa vykonávali pri laboratórnej teplote (23°C) a ako meracie kvapaliny sa použili destilovaná voda s prevládajúcou polárnou zložkou ($\gamma_l^d = 21,8 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, $\gamma_l^p = 51,0 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) a dijdometán, ako disperzná kvapalina ($\gamma_l = \gamma_l^d = 50,8 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$). Po celej ploche nanesej vrstvy sa na nekorodovanú a každú korodovanú vrstvu nakvapkalo desať kvapiek zmáčacej kvapaliny s objemom $10 \mu\text{l}$. Profil kvapky sa nasnímal kamerou uEye.UI-1540-C a zdigitalizoval pomocou programu Quick PHOTO Industrial 2.2. 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.

Výsledky a diskusia

Morfológia korodovaných SiO₂ vrstiev

Morfológia povrchov sa hodnotila vizuálne z 2D zobrazení povrchu. Na nekorodovanej aj každej korodovanej 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. 2D zobrazenia povrchu nekorodovanej vrstvy a korodovaných vrstiev sú uvedené na obr. 2.



Obr. 2 2D zobrazenie povrchu vrstiev

Fig. 2 2D images of surface of the films

Topografia korodovaných SiO₂ vrstiev

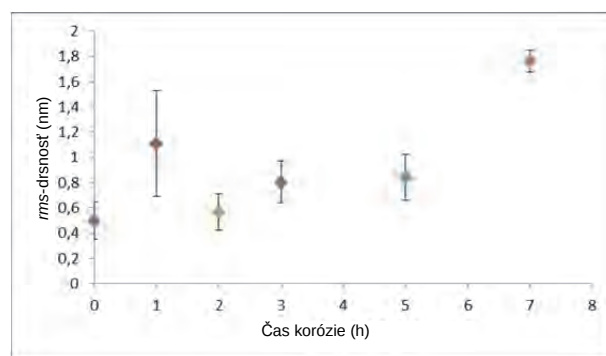
Pri hodnotení topografie pomocou AFM sa zisťovali hodnoty výšok nerovností v určitých bodoch povrchu. Ako výstup merania sa získal súbor hodnôt výšok, ktoré sa upravili tak, že sa získané hodnoty výšok vzťahli na rovinu prechádzajúcu tromi najnižšími hodnotami pre danú snímku. Podobná úprava sa robila aj v smere rýchleho skenovania, kedy sa získané hodnoty výšok vzťahli na priamku preloženú cez dve najnižšie hodnoty pre daný sken. Týmto úpravami sa získal 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 získa-

ného súboru hodnôt výšok (z_{ij}) sa pre jednotlivé snímky vypočítali hodnoty strednej kvadratickej odchýlky *rms* nameraných hodnôt z_{ij} okolo $\bar{z}$ – tzv. *rms*-drsnosti povrchu [10]:

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

kde n je počet riadkov a 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} .

Závislosť *rms*-drsnosti od času korózie je uvedená na obr. 3. Na ňom je vidieť, že *rms*-drsnosť nekorodovanej vrstvy je najnižšia (0,5 nm), po 1 hodine dochádza k výraznému nárastu drsnosti (1,1 nm). Ďalším korodovaním sa *rms*-drsnosť znížila na hodnotu 0,6 nm a výraznejšie sa nemenila až do 7 hodín korózie, kedy dosiahla hodnotu 1,8 nm.



Obr. 3 Závislosť *rms*-drsnosti od času korózie

Fig. 3 Dependence of the rms-roughness on the corrosion time

Uhol zmáčania

Hodnoty uhlov zmáčania spolu so smerodajnými odchýlkami sú uvedené v tab. 2.

Tab. 2 Uhol zmáčania na SiO₂ vrstvách

Tab. 2 Contact angle of the SiO₂ films

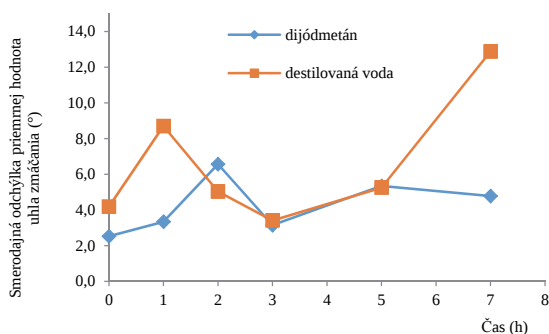
čas korózie (h)	uhol zmáčania (°)	
	dijódmetán	destilovaná voda
0	31,1 ± 2,5	43,1 ± 4,2
1	40,4 ± 3,3	74,3 ± 8,7
2	37,9 ± 6,6	66,6 ± 5,0
3	43,5 ± 3,1	84,6 ± 3,4
5	49,9 ± 5,3	76,9 ± 5,2
7	33,8 ± 4,8	57,3 ± 12,9

Hodnotu uhla zmáčania vodou môžeme považovať za mieru hydrofobicity vrstvy. Z tohto pohľadu je zaujímavý nárast hydrofobicity s predlžujúcim sa časom korózie a jej výrazný pokles po siedmich hodinách korózie.

Zo smerodajnej odchýlky uhla zmáčania môžeme posudzovať homogenitu korodovaných vrstiev. V prípade dijódmetánu môžeme hovoriť o nerovnomernosti

korodovanej vrstvy z pohľadu disperzných síl a v prípade vody o nerovnomernosti korodovanej vrstvy z pohľadu polárnych a čiastočne aj disperzných síl.

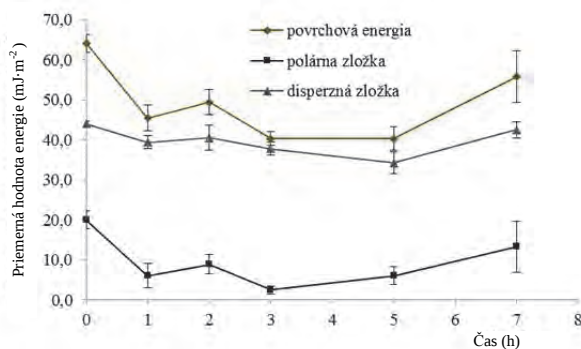
Po 1 hodine korózie (obr. 4) dochádza k nárastu smerodajnej odchýlky, povrch vrstvy je nerovnomernejší. Pri ďalších časoch korózie pozorujeme pokles nerovnomernosti korodovanej vrstvy. Pri poslednom čase korózie (7 hodín) dochádza k jej prudkému nárastu. Je zaujímavé, že trend závislosti *rms*-drsnosti od času korózie je obdobný ako trend závislosti nerovnomernosti vrstvy z pohľadu rozloženia polárnych a čiastočne disperzných síl od času. Avšak pri hodnotení hydrofobicity sa takáto závislosť nepozoruje.



Obr. 4 Závislosť smerodajnej odchýlky uhla zmáčania od času korózie
Fig. 4 Dependence of the standard deviation of contact angle on the corrosion time

Voľná povrchová energia

Z nameraných uhlov zmáčania korodovaných SiO_2 vrstiev sa vypočítala voľná povrchová energia a jej polárna a disperzná zložka pomocou Fowkesovej metódy [11, 12]. Fowkesova metóda určuje povrchovú energiu ako súčet polárnej a disperznej zložky. Závislosti povrchovej energie a jej polárnej a disperznej zložky od času korózie sú uvedené na obr. 5.



Obr. 5 Závislosť voľnej povrchovej energie a jej polárnej a disperznej zložky od času korózie
Obr. 5 Dependence of the surface free energy and its components on the corrosion time

Hodnota voľnej povrchovej energie nekorodovanej vrstvy je $64,1 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ a po 1 hodine korózie klesne na hodnotu $45,5 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, ktorá sa s časom korózie výraznejšie nemení. Ku nárastu hodnoty povrchovej energie

dochádza až po 7 hodinách korózie, a to na $55,8 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. Podobný priebeh má aj závislosť polárnej a disperznej zložky povrchovej energie od času korózie. Pri všetkých časoch korózie prevláda disperzná zložka voľnej povrchovej energie nad polárnou zložkou. Je pozorovateľná závislosť medzi hodnotou polárnej zložky a hydrofobicitou vrstvy. Čím je vyššia hodnota polárnej zložky, tým je nižšia hydrofobicita.

Záver

Práca sa zaoberá vlastnosťami povrchu SiO_2 vrstiev korodovaných 0, 1, 2, 3, 5 a 7 hodín vo vode. Sledujú sa morfológia, topografia, kontaktný uhol, voľná povrchová energia a jej polárna a disperzná zložka. Na základe získaných výsledkov bol experimentálne určený vzťah medzi *rms*-drsnosťou a nerovnomernosťou vrstvy zisťovanej pomocou vody a vzťah medzi hydrofobicitou vrstvy a polárnou zložkou SFE. Z toho vyplýva, že počas korózie SiO_2 vrstiev dochádza k zmenám, ktoré ovplyvňujú predovšetkým polárnu zložku povrchovej energie, čiže v prípade popísaných experimentov sa jedná o zmeny v koncentrácii hydroxylových skupín na povrchu vrstiev.

Literatúra

- [1] ROHANOVÁ, D. *Koroze a degradace skel*. [online]. 2009. [cit. 2016-10-10]. Dostupné na: <http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/2_2.pdf>.
- [2] FANDERLÍK, I. *Vlastnosti skiel*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1996. 305 s., ISBN 80-85427-91-5.
- [3] WHITE, W. B., in *Corrosion of Glass, Ceramics, and Ceramic Superconductors*. (Clark, D. E. and Zoitos, B. K., Editors.) P. 2. Noyes Publications, New Jersey, 1992.
- [4] HELEBRANT, A., MARYŠKA, M., MATOUŠEK, M. Hodnocení koroze křemičitých skel ve vodním prostředí. *Sklář a keramik*, 46 (1996) 6-7, 164–169.
- [5] JOTHI, K., PALANIVELU, K. Synergistic effect of silane modified nanocomposites for active corrosion protection. *Ceramics International*, 39 (2013) 7, 7619–7625.
- [6] JESENÁK, K. *Sól-gélové metódy*. Bratislava: Univerzita Komenského, 2005. 131 s., ISBN 80-223-2071-4.
- [7] BIANCO, B., BERTONCELLO, R. Sol-gel silica coatings for the protection of cultural heritage glass. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 266 (2008) 10, 2358–2362.
- [8] CARMONA, N., VILLEGAS, M.A., NAVARRO, F. Protective silica thin coatings for historical glasses. *Thin Solid Films*, 458 (2004) 1-2, 121–128.
- [9] ČIERNIKOVÁ, M. *Vlastnosti povrchu anorganicko-organických SiO_2 vrstiev s chlortrimetylsilánom*. (Diplomová práca) Púchov: FPT TnUAD, 2014. 69 s.
- [10] PAGÁČOVÁ, J., a kol. AFM sledovanie vplyvu úpravy povrchu podkladného skla na topografiu $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ vrstvy pripravenej metódou sól-gél. In: *Slovenská a česká konferencia o skle, 30.11.-2.12.2011 Trenčianske Teplice*. Teplice: Česká sklářská společnost, 2011. s. 84–88, ISBN 978-80-260-1068-5.
- [11] ZENKIEWICZ, M. Methods for the calculation of surface free energy of solids. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 24 (2007) 1, 137–145.
- [12] SHANG, H., WANG, Y., LIMMER, S., CHOU, T., TAKAHASHI, K., CAO, G. Optically transparent superhydrophobic silica-based films. *Thin Solid Films*, 472 (2004) 1-2, 37–43.

Vplyv stabilizácie na distribúciu veľkosti častíc xerogélov zo stabilizovaného sólu SiO_2

Effect of Stabilization on the Particle Size Distribution of Xerogels from the Stabilized SiO_2 Sol

Ing. Petra Balážová¹; Ing. Iveta Papučová, PhD.²; doc. Ing. Alfonz Plško, CSc.¹; Ing. Jana Pagáčová, PhD.²; Ing. Mariana Čierniková¹; doc. Ing. Petr Exnar, CSc.³

¹ Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Študentská 2, 911 50 Trenčín, Slovenská republika

² Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

³ Technická univerzita v Liberci, Fakulta prírodovědně-humanitní a pedagogická, Voroněžská 1329/13, 461 17 Liberec 1, Česká republika

Práca sa zaoberá štúdiom závislosti stabilizovaných vodných sólov SiO_2 a ich xerogélov od spôsobu elektrostatickej stabilizácie. Zároveň sa skúma vplyv zloženia na vlastnosti SiO_2 sólov a xerogélov. Sól kyseliny polykremičitej nie je stabilný, rýchlo géluje, a preto sa stabilizoval prídavkom roztoku NaOH tak, aby mólový pomer $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ bol 80:1, 100:1, 150:1, 200:1 a 250:1. Pri vzorkách stabilizovaných SiO_2 sólov sa merala veľkosť častíc, ktorá sa charakterizovala odhadom strednej hodnoty veľkosti častíc a mierou ich rozptýlenia za predpokladu log-normálneho rozdelenia. Pri prechode gélu na xerogél, gél postupne stráca svoju pružnosť a tvrdne. Ide o proces odparovania rozpúšťadla, ktorý má za následok zmrštenie štruktúry. Zmeny morfológie SiO_2 xerogélov sa sledovali elektrónovou mikroskopiou. Na zistenie veľkosti častíc xerogélov sa použila obrazová analýza.

KLúčové slová: metóda sól-gél; kyselina kremičitá; elektrostatická stabilizácia; vodný sól SiO_2 ; xerogél

The work deals with the study of electrostatic stabilization of aqueous SiO_2 sols and their xerogels. At the same time it describes the examination of the composition effect on the structure and properties of SiO_2 sols and their xerogels. Stabilized SiO_2 sols exhibit unique and sophisticated characteristics, which have applications in many fields of industry, for example as cleaners and detergents, modifying reagents in flotation, binders in agglomeration, in civil engineering, in food, in cosmetics or health engineering. In the mentioned applications, the stability of sols plays an important role that can be achieved by electrostatic, steric stabilization or by their combination. The quality of the final product is highly dependent on the size and size distribution of the SiO_2 particles. The unique chemical properties, such as buffering ability, surface charges, modifying ability, heat and chemical stability, polymerizing capability and viscosity regulating ability can be achieved by selecting a suitable composition and conditions for preparation of sols. The most widely used and most important method for preparation of stabilized sols, which makes it possible to control the reaction parameters, is the sol-gel method. The polysilicic acid sol was unstable with fast gelation, and therefore it was stabilized by the addition of NaOH solution, so that the molar ratio of $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ was 80:1, 100:1, 150:1, 200:1 and 250:1. For the stabilized SiO_2 sols, the size of particles was measured. The size of particles was characterized by an estimation of the mean value of particles size and extent of their dispersion using log-normal distribution. The image analysis was used for determining the particle size of the xerogels. The bimodal distribution of particles size in the sols was determined from distribution curves. Estimation of the mean value and the extent of the particles dispersion increase when the $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ ratio increases. This fact can be observed on the basis of electrostatic stabilization – decrease of the Na^+ ions concentration leads to a decrease of the repulsion force between the particles, and it is a reason for the formation of larger particles and aggregates. SEM images of SiO_2 xerogels show the presence of SiO_2 particles and their aggregates. There was the collapse of polymer gel structure as the result of volume change during the transition of SiO_2 gels to xerogels and it had a significant effect on the surface character, as well as on the particle size of the SiO_2 xerogels.

Key words: sol-gel method; silicic acid; electrostatic stabilization; aqueous SiO_2 sol; xerogel

Stabilizované sóly SiO_2 vykazujú jedinečné a sofistikované vlastnosti, ako je možnosť modifikácie povrchového náboja, tepelná a chemická stabilita, možnosť polymerizácie a možnosť regulovania viskozity, vďaka ktorým nachádzajú aplikácie v mnohých oblas-

tiach priemyslu, napr. ako čistiace prostriedky a detergenty, modifikátory flotačných činidiel, spojivá pri aglomerácii, v stavebníctve, v potravinárstve, v kozmetike či v zdravotníctve [1, 2].

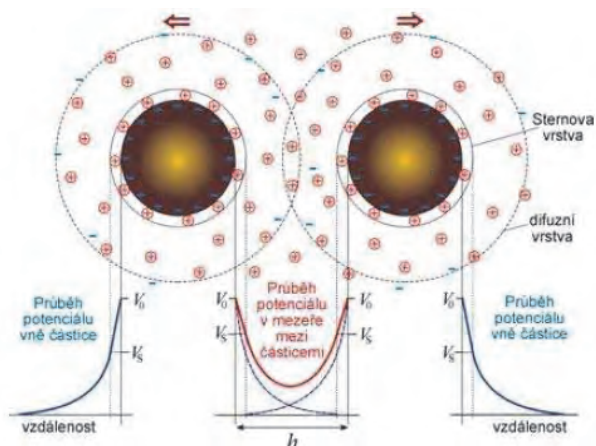
Kvalita výsledných produktov je vo veľkej miere závislá od veľkosti a distribúcie veľkosti SiO_2 častíc [3].

Pri spomenutých aplikáciách má dôležitú úlohu stabilita sólov, ktorú možno dosiahnuť elektrostaticky, stericky alebo ich kombináciou [4].

Ak nie sú koloidné častice stabilizované elektrostaticky alebo stericky, čím by sa zabránilo agregácii alebo koagulácii častíc, častice vytvárajú agregáty a spájajú sa do spojitý siete v závislosti od použitých podmienok. Konečná štruktúra spojitý siete závisí od medzičasticových interakcií a veľkosti primárnych častíc [5].

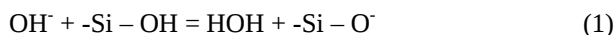
Jedným z najčastejších spôsobov, ako zabrániť agregácii v systémoch s vodným prostredím, je elektrostatická stabilizácia. Keď sa na povrch častíc adsorbujú záporne nabití ióny disperzného prostredia, koloidné častice nadobudnú záporný elektrický náboj, ktorý priťahuje kladne nabití ióny okolitých častíc. V dôsledku toho vzniká elektrická dvojvrstva, ktorá zahŕňa častice dispergovanej fázy vrátane iónov adsorbovaných na povrchu častíc a vrstiev opačne nabitého disperzného prostredia. Navonok sa javí ako elektricky neutrálna [6].

Ak sa k sebe približujú dva rovnako nabití povrchy, začnú sa navzájom prestupovať difúzne časti ich elektrických dvojvrstiev. V priestore medzi povrchmi sa ustáľuje nové rozloženie iónov, čím sa mení aj priebeh potenciálov a miestne hustoty náboja. Elektrický potenciál v danom bode je určený súčtom potenciálov jednotlivých dvojvrstiev. Zúžovaním medzery dochádza k desorpcii iónov, vzrastá Gibbsova energia systému, čo vedie ku vzniku odpudivej sily medzi časticami, ktoré sa vplyvom tepelného pohybu od seba opäť vzdávajú (obr. 1) [7, 8].

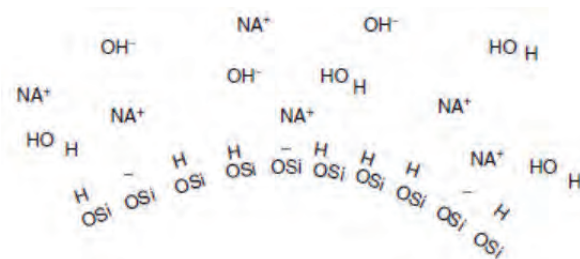


Obr. 1 Schematické znázornenie prekrývania elektrických dvojvrstiev dvoch navzájom sa približujúcich častíc [6]
Fig. 1 Scheme of overlapping of double electric layers for two mutually approaching particles [6]

Jednou z možností stabilizácie SiO_2 sólov je stabilizácia Na^+ iónmi. Účelom alkálií je reagovať s časťou $-\text{OH}$ skupín slabšej kyseliny na povrchu častíc za tvorby vody a nabitých skupín (obr. 2), čo charakterizuje rovnica:



Množstvo týchto nabitých skupín zapríčiňuje, že častice majú tendenciu navzájom sa odpudzovať, čím nemôže dôjsť k ich vzájomnému priblíženiu a vzniku väzby medzi časticami [1].



Obr. 2 Elektrostatická stabilizácia roztokom NaOH [1]

Fig. 2 Electrostatic stabilization by NaOH solution [1]

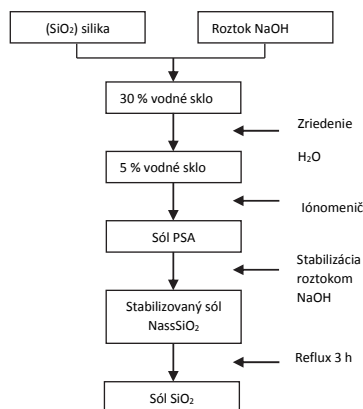
Najpoužívanjšou a najvýznamnejšou metódou prípravy stabilizovaných sólov, ktorá umožňuje riadenie reakčných parametrov, je metóda sól-gél. Systematickým monitorovaním reakčných parametrov počas prípravy SiO_2 sólov je možné riadiť veľkosť častíc, distribúciu častíc a morfológiu [9]. Ak sa pri príprave SiO_2 sólov použije ako prekursor vodné sklo, veľkosť primárnych častíc sa pohybuje na úrovni molekúl a vo veľkej miere závisí od zloženia vodného skla (pH, koncentrácia SiO_2). Okyslenie vodného skla vedie k rastu častíc ako aj ku kombinácii častíc v klastroch a agregátoch. V oboch prípadoch sa tvoria väzby Si-O-Si kondenzačnými reakciami medzi SiOH a SiO^- skupinami prítomných monomérov, oligomérov alebo častíc. Ak je hodnota $\text{pH} > 8,5$, reakcie vedú k tvorbe cyklických alebo vysoko kondenzovaných štruktúr. Pri nízkych hodnotách pH (4–6) je rast primárnych častíc oneskorený. V roztokoch kremičitanov, ktoré nie sú stabilizované elektrostaticky alebo stericky, možno pozorovať veľmi jemné a fraktálne štruktúry agregovaných častíc [10].

Experiment

Príprava sólu

Na prípravu sólu sa použil roztok kremičitanu sodného, hydroxid sodný, destilovaná voda a iónomenič Amberlite IR120 H.

Pri príprave sólu SiO_2 (obr. 3) sa vychádzalo z vodného roztoku kremičitanu sodného, ktorý sa pripravil reakciou amorfného SiO_2 s roztokom NaOH v pomere 3:1. Roztok kremičitanu sodného sa zriedil destilovanou vodou tak, aby obsah SiO_2 bol 5 hm. %. Sól kyseliny polykremičitej sa získal iónovou výmenou, pri ktorej došlo k nahradeniu Na^+ iónov H^+ iónmi. Pripravený sól nie je stabilný a rýchlo géluje. Preto sa stabilizoval prídavkom roztoku NaOH tak, aby mólový pomer $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ bol 80:1, 100:1, 150:1, 200:1 a 250:1 a pH v rozsahu 8 – 10,5. Stabilizovaný sól sa refluxoval po dobu 3 hodín. Sól SiO_2 sa nechal odstáť 24 hodín pri laboratórnej teplote. Následne sa z neho pripravil xerogél sušením pri teplote 80°C do konštantnej hmotnosti.



Obr. 3 Schéma prípravy SiO₂ sólu
Fig. 3 Scheme of SiO₂ sol preparation

Metódy sledovania vlastností

Veľkosť častíc v sóloch sa stanovovala metódou dynamického rozptylu svetla (DLS). Merania veľkosti častíc a distribúcie veľkosti sa realizovali na prístroji Zetasizer Nano ZS – ZEN3601. Výstupom meraní boli hodnoty intenzít a im prislúchajúce veľkosti častíc, z ktorých vyhotovené distribučné krivky (DK) sa spracovali v softvérovom balíku Matlab. Odhad strednej hodnoty (P-LNR) a miery rozptýlenia častíc (SO-LNR) sa vypočítali na základe predpokladu log-normálneho rozdelenia veľkosti častíc.

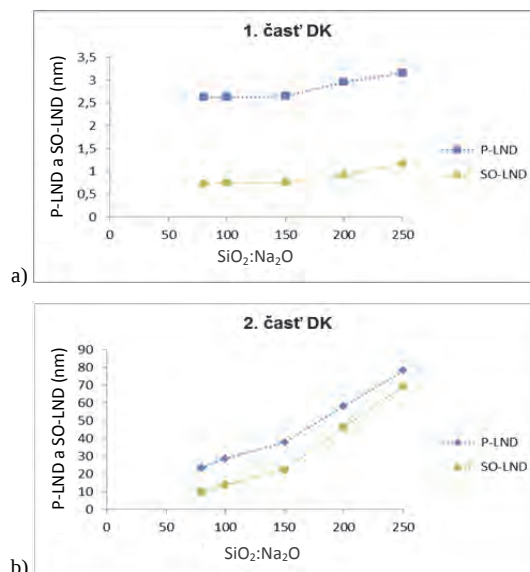
SEM snímky SiO₂ xerogélov sa získali po úprave vzorky, t.j. po naprášení vrstvičky zlata, pomocou elektrónového mikroskopu TESCAN VEGA3. Veľkosť častíc na povrchu SiO₂ xerogélov sa zisťovala obrazovou analýzou v programe NIS Elements 3.4. Pri vyhodnocovaní veľkosti častíc sa použili SEM snímky so zväčšením 60 000 krát, pričom na každej SEM snímke sa náhodne označilo 200 útvarov, z ktorých boli vypočítané priemery a smerodajné odchýlky veľkosti častíc. Agregáty boli z obrazovej analýzy vylúčené.

Výsledky a diskusia

Z hodnotenia veľkosti častíc v sóloch sa z distribučných kriviek zistilo bimodálne rozdelenie. Zvyšovaním pomeru SiO₂:Na₂O sa veľkosť častíc v prvej časti distribučnej krivky (obr. 4a) zvyšuje, P-LNR z 2,6 nm na 3,2 nm a SO-LNR z 0,7 nm na 1,2 nm. V druhej časti DK (obr. 4b) sa veľkosť častíc so zvyšovaním pomeru SiO₂:Na₂O výrazne zväčšuje, P-LNR z 23,3 nm na 78,1 nm a SO-LNR z 9,7 nm na 69,2 nm.

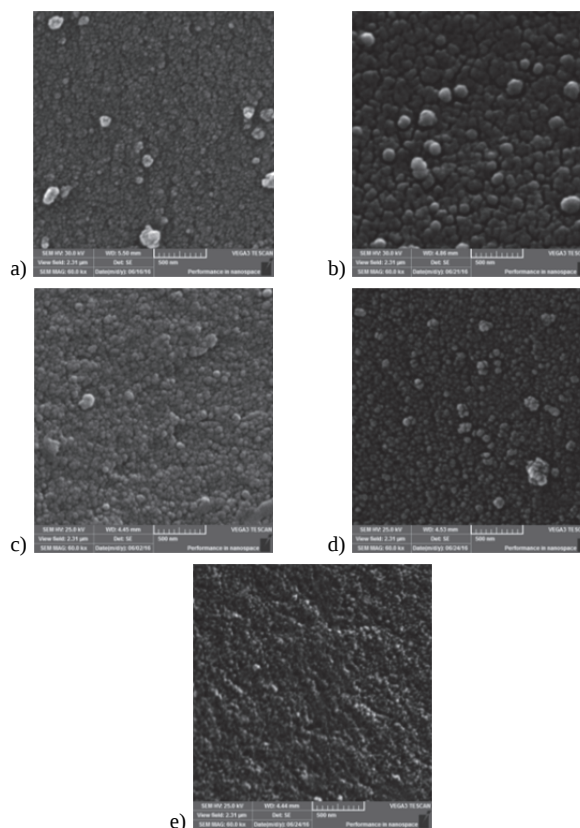
SEM snímky na obr. 5 zobrazujú povrch xerogélov s rôznym pomerom SiO₂:Na₂O. Na vzorke s pomerom 80:1 (obr. 5a) možno vidieť malé SiO₂ častice s veľkosťou v rozsahu od 25,3 nm do 91,6 nm. Pri pomere 100:1 (obr. 5b) je povrch xerogélov tvorený vizuálne väčšími časticami, ktorých veľkosť je v rozsahu 30,3 – 122,8 nm. Zvýšením pomeru SiO₂:Na₂O na 150:1 (obr. 5c) sa na povrchu xerogélov nachádzajú častice s veľkosťou 26,8 – 93,9 nm. Na obr. 5d sa pri pomere 200:1 na povrchu xerogélov objavujú častice

s veľkosťou v rozsahu 25,2 – 92,2 nm. Pri najvyššom pomere SiO₂:Na₂O 250:1 (obr. 5e) je povrch xerogélov tvorený časticami, ktorých veľkosť sa pohybuje v rozsahu 25,3 – 60,3 nm.



Obr. 4 Odhad strednej hodnoty a miery rozptýlenia častíc v sóloch pre pomery SiO₂:Na₂O: a) v prvej časti DK, b) v druhej časti DK

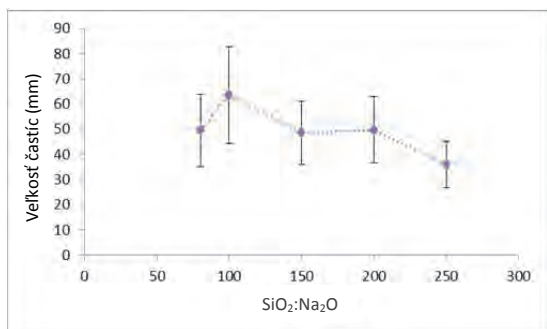
Fig. 4 Estimation of the mean value and the extent of particles dispersion for SiO₂:Na₂O ratios: a) in the first part of the DC, b) in the second part of the DC



Obr. 5 SEM snímky SiO₂ xerogélov s pomermi SiO₂:Na₂O: a) 80, b) 100, c) 150, d) 200, e) 250

Fig. 5 SEM images of SiO₂ xerogels with SiO₂:Na₂O ratios: a) 80, b) 100, c) 150, d) 200, e) 250

Priemerné hodnoty veľkosti častíc a ich smerodajné odchýlky sú uvedené na obr. 6. Pri pomere $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$ 80:1 je priemerná hodnota veľkosti častíc 49,5 nm. Zvýšením pomeru na 100:1 sa pozoruje prítomnosť častíc s najvyššou priemernou hodnotou 63,6 nm. Pri pomere 150:1 veľkosť SiO_2 častíc poklesla na priemernú hodnotu 48,5 nm a ďalším zvýšením pomeru na 200:1 sa priemer častíc mierne zvýšil na hodnotu 49,7 nm. Častice s najmenším priemerom, a to 36,0 nm, sa vyskytujú pri pomere 250:1.



Obr. 6 Priemerné hodnoty veľkosti častíc SiO_2 xerogélov a ich smerodajné odchýlky v závislosti od pomeru $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$

Fig. 6 Mean values of SiO_2 xerogels particle sizes and their standard deviations in dependence on the $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$ ratio

Záver

Práca sa zaoberá štúdiom vplyvu spôsobu elektrostatickej stabilizácie na vlastnosti stabilizovaných SiO_2 sólov a ich xerogélov. Vo vodných SiO_2 sóloch bolo zistené bimodálne rozdelenie veľkosti častíc. Zvyšovaním pomeru $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$ sa odhady strednej hodnoty a miery ich rozptýlenia zväčšujú. Tento jav možno vysvetliť na základe elektrostatickej stabilizácie – so znižovaním koncentrácie Na^+ iónov klesá odpudivá sila medzi časticami, v dôsledku čoho dochádza k tvorbe väčších častíc a agregátov.

Zistilo sa, že priemer častíc na povrchu SiO_2 xerogélov sa do pomeru $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$ 100:1 zväčšil. Pri pomere 150:1 sa pozoruje zmenšenie priemeru častíc a ďalším zvyšovaním pomeru $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$ má priemer častíc klesajúci trend, s výnimkou pri pomere 200:1, kde sa objavuje mierne zväčšenie priemeru veľkosti častíc.

SEM snímky povrchu SiO_2 xerogélov potvrdzujú prítomnosť SiO_2 častíc a ich agregátov. Získané experimentálne výsledky ukazujú, že v dôsledku objemovej zmeny pri prechode SiO_2 gélov na xerogély dochádza ku kolapsu polymérnej štruktúry gélu, čo má výrazný vplyv na charakter povrchu a veľkosť častíc SiO_2 xerogélov.

Pod'akovanie

Táto práca vznikla s podporou projektu „Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov“, ITMS kód 26210120046 Operačného programu Výskum a vývoj financovaný z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

- [1] BERGNA, H. E., ROBERTS, W. O. *Colloidal Silica Fundamentals and Applications*, CR Taylor and Francis : Boca Raton, 2006. ISBN 9780824709679.
- [2] YANG, X., ROONASI, P., HOLMGREN, A. A study of sodium silicate in aqueous solution and sorbed by synthetic magnetite using in situ ATR-FTIR spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 328 (2008) 1, 41–47.
- [3] RAO, K. S. et al. A novel method for synthesis of silica nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 289 (2005) 1, 125–131.
- [4] STOYLOV, S. P. Stable colloids at the isoelectric point: Dipolar vs. Electrostatic interactions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 460 (2014) 516–518.
- [5] WIJNEN, P. et al. The molecular basis of aging of aqueous silica gel. *Journal of Colloid and Interface Science*, 145 (1991) 1, 17–32.
- [6] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ, M. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, Praha: VŠCHT, 2005. ISBN 80-7080-579-X.
- [7] GUOZHONG, C. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Washington: University of Washington, USA, 2004. ISBN 978-1-86094-415-4.
- [8] BRINKER, C. J., SCHERER, G. *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Boston: Academic Press, 1990. ISBN 978-0121349707.
- [9] RAHMAN, I. A., PADAVETTAN, V. Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: Size-dependent properties, surface modification, and application in silica-polymer nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, A review, (2012) 1–15.
- [10] WIJNEN, P. W. J. G. et al. Silica gel from water glass: a SAXS study of the formation and ageing of fractal aggregates. *Journal of Applied Crystallography*, 24 (1991) 5, 759–764.

Klöckner startuje nový restrukturalizační program

Reuters.com

04.08.2016

S novým prestavbovým programom „One Europe“ spojuje obchodník s ocelí Klöckner & Co do roku 2019 potenciál zlepšení výsledku až o 30 mil. €, „Program, ve kterém jde především o zefektivnění vedoucích struktur v zemských společnostech, by měl vést rychle k úsporám při nákupu,“ říká optimisticky Gisbert Rühl, šéf představenstva. Konkrétně počítá KlöCo již příští rok s efektem až 10 mil. €, pro rok 2018 s 15 mil. € a dalšími 5 miliony v roce 2019. Přitom se nepočítá s většími výdaji. Odstranění dublovaných funkcí by se mělo týkat až 100 pracovních míst. Společnost zaznamenala v loňském roce rekordní ztrátu ve výši 349 mil. €, s velkou cílevědomostí poháněná digitální transformace koncernu ale začíná přinášet první výsledky. Podíl obrátu, dosažený přes digitální kanály dosahuje v současné době již 10 %. V roce 2019 by to mělo být 50 %.

Štruktúra anorganicko-organických xerogélov sledovaná infračervenou spektroskopiou

Structure of Inorganic-organic Xerogels Studied by Infrared Spectroscopy

Ing. Marianna Čierniková¹; Ing. Jana Pagáčová, PhD.²; doc. Ing. Alfonz Plško, CSc.¹; Ing. Jana Müllerová, Ph.D.³; doc. Ing. Petr Exnar, CSc.³; Ing. Iveta Papučová, PhD.²

¹ Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Študentská 2, 911 50 Trenčín, Slovenská republika

² Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

³ Technická univerzita v Liberci, Fakulta prírodovědně-humanitní a pedagogická, Voroněžská 1329/13, 461 17 Liberec 1, Česká republika

Práca sa zaoberá zisťovaním štruktúry anorganicko-organických xerogélov pripravených zo sólov v systéme tetraetoxysilán (TEOS) – trietoxysilán (TriEOS) – voda – kyselina dusičná – izopropanol pomocou infračervenej spektroskopie. Metódou sól-gél sa pripravili sóly, v ktorých bol mólový pomer $x(\text{TEOS}):x(\text{TriEOS}) = 8:0, 7:1, 6:2, 5:3, 4:4$ a mólový pomer $x(\text{H}_2\text{O}):x(\text{SiO}_2) = 2, 4, 6$. Pripravilo sa 15 xerogélov sušením pri teplote 80 °C. V oblasti vlnových čísel 1300 – 700 cm^{-1} sa reflexnou technikou namerané infračervené spektrá podrobili separácii pásov. Z hodnôt integrovaných intenzít zistených zo separácie pásov sa vypočítali pomery štvor a šesťčlánkových štruktúrnych jednotiek, ako aj skupín Si-OH a Si-O⁻, k celkovej kremičitej sieti. Separáciou sa získali aj zložky priradené LO a TO módom pásu asymetrickej valenčnej vibrácie.

Kľúčové slová: anorganicko-organický xerogél; infračervená spektroskopia; separácia pásov; štruktúra

The properties of materials are determined by a large number of processing parameters, as well as by their structure. For the study of material structure, the infrared spectroscopy is very useful technique, because reveals the energies of possible stretching vibrations within the solid network. The assignment of these vibrations to individual chemical groups allows the qualitative and quantitative characterization of the chemical components of the solid network. The paper gives a detailed description relating to the study of the structure of inorganic-organic xerogels using the infrared spectroscopy. Fifteen xerogels were prepared from sols in „tetraethoxysilane (TEOS) – octyltriethoxysilane (TriEOS) – water – nitric acid – isopropyl alcohol“ system. In sols, which were prepared by the sol-gel method, the mole ratios of $x(\text{TEOS}):x(\text{TriEOS})$ were 8:0, 7:1, 6:2, 5:3, 4:4 and the mole ratios of $x(\text{H}_2\text{O}):x(\text{SiO}_2)$ were 2, 4 and 6. Drying at a temperature of 80 °C was used for the preparation of inorganic-organic xerogels. The xerogels were characterized by infrared spectroscopy using reflex mode in the spectral range of 4 000 – 700 cm^{-1} . The results show that the mole ratios of $x(\text{TEOS}):x(\text{TriEOS})$ and $x(\text{H}_2\text{O}):x(\text{SiO}_2)$ had the effect mainly on bands of asymmetric and symmetric C-H stretching vibrations, bending C-H vibrations, antisymmetric Si-O-Si stretching vibrations and Si-OH stretching vibrations. The fingerprint region of spectra is situated at 1300 – 700 cm^{-1} and it provides information about the structure of the silica network. Band deconvolution was carried out in this spectral region using seven Gaussian curves. Deconvolution made it possible to detect four- and six-membered siloxane rings, as well as silanol groups in the structure of xerogels. The band of antisymmetric Si-O-Si stretching vibrations at 1200 – 1050 cm^{-1} was decomposed into two transversal optic and two longitudinal optic components – TO and LO modes. The band near 940 cm^{-1} was decomposed into two components associating with Si-OH and Si-O⁻ groups.

Key words: inorganic-organic xerogel; infrared spectroscopy; band deconvolution; structure

Anorganicko-organické materiály patria v súčasnosti medzi intenzívne študované materiály, pretože spájajú anorganické a organické zložky takým spôsobom, že sa organická zložka viaže na anorganickú prostredníctvom siete Si-C [1, 2]. Tieto materiály, nazývané aj hybridné materiály, vykazujú vysokú odolnosť voči opotrebovaniu, takmer dokonalú priľnavosť k substrátu, tepelnú stabilitu, mechanickú pevnosť, vysokú transparentnosť a dobrú spracovateľnosť. Používajú sa pri balení potravín ako antireflexné, antistatické a difúzne vrstvy,

ochranné vrstvy odolné voči opotrebovaniu a korózii, hydrofóbne vrstvy, tiež sa využívajú aj pri výrobe kontaktných šošoviek, výplni zubov, výzdobe kryštálového skla atď. [2 – 4].

Medzi najčastejšie spôsoby prípravy týchto materiálov patrí metóda sól-gél využívajúca ako prekursor rôzne organoalkoxysilány, ktorých organické funkčné skupiny môžu anorganickú sieť modifikovať alebo funkcionalizovať [1, 5]. Riadenie podmienok prípravy (prekursor,

ich koncentrácia, katalýza hydrolýzy, čas starnutia reakčnej zmesi, teplota atď.) umožňuje pripraviť materiály s požadovanými vlastnosťami [6, 7].

Experiment

Na prípravu anorganicko-organických solov sa použil tetraetoxysilán (TEOS, 98 %), trietoxysilán (TriEOS, 97 %), izopropylalkohol (IPA, 99,93 %), kyselina dusičná (HNO_3 , 65 %) a destilovaná voda (H_2O).

Každý sól sa pripravil z troch roztokov: RA, RB a RC, ktorých zmiešaním vznikol výsledný sól. Roztok RA – do 40 % z množstva IPA sa po kvapkách za miešania pridal TEOS. Roztok RB – do 40 % z množstva IPA sa po kvapkách za miešania pridal H_2O a HNO_3 . Roztok RC – do 20 % z množstva IPA po kvapkách za miešania pridal TriEOS. Rýchlosťou $\sim 1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ sa za miešania pridal roztok RB do roztoku RA a po miešaní 30 min sa pridal roztok RC. Výsledný sól sa miešal 30 min.

Uvedeným postupom sa pripravili 3 skupiny solov s rôznym obsahom TriEOSu a vody v sóle (tab. 1), čo bolo vyjadrené rôznym mólovým pomerom $x(\text{TEOS}):x(\text{TriEOS})$ a $x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{SiO}_2)$. Mólový pomer $x(\text{TEOS}):x(\text{TriEOS})$ v sóloch bol 8:0, 7:1, 6:2, 5:3 a 4:4. Vo všetkých výsledných sóloch bol mólový zlomok $x(\text{SiO}_2) = 0,05$.

Tab. 1 Mólové zloženie solov

Tab. 1 Molar composition of the sols

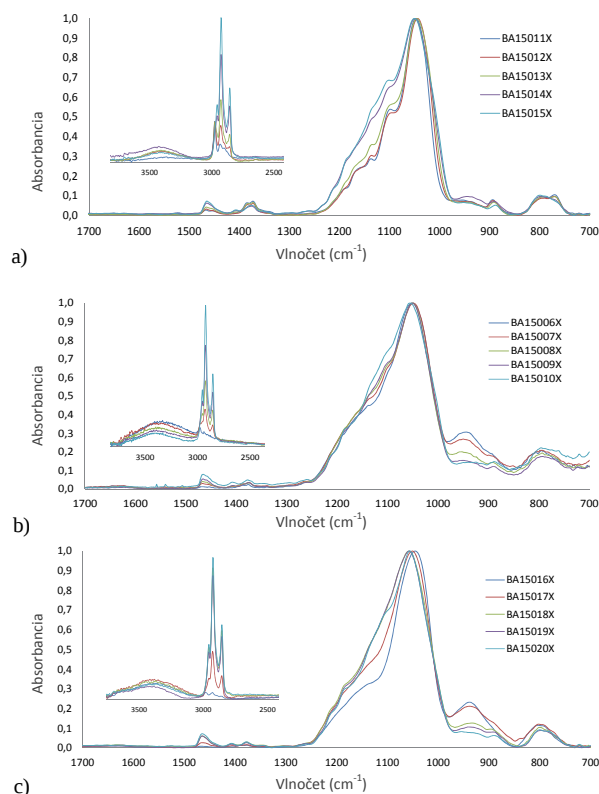
Sól	$x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{SiO}_2) = 2$				
	$x(\text{TEOS})$	$x(\text{TriEOS})$	$x(\text{H}_2\text{O})$	$x(\text{HNO}_3)$	$x(\text{IPA})$
BA15011S	0,05	0	0,1	0,005	0,845
BA15012S	0,04375	0,00625			
BA15013S	0,0375	0,0125			
BA15014S	0,03125	0,01875			
BA15015S	0,025	0,025			
Sól	$x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{SiO}_2) = 4$				
	$x(\text{TEOS})$	$x(\text{TriEOS})$	$x(\text{H}_2\text{O})$	$x(\text{HNO}_3)$	$x(\text{IPA})$
BA15006S	0,05	0	0,2	0,005	0,745
BA15007S	0,04375	0,00625			
BA15008S	0,0375	0,0125			
BA15009S	0,03125	0,01875			
BA15010S	0,025	0,025			
Sól	$x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{SiO}_2) = 6$				
	$x(\text{TEOS})$	$x(\text{TriEOS})$	$x(\text{H}_2\text{O})$	$x(\text{HNO}_3)$	$x(\text{IPA})$
BA15016S	0,05	0	0,3	0,005	0,645
BA15017S	0,04375	0,00625			
BA15018S	0,0375	0,0125			
BA15019S	0,03125	0,01875			
BA15020S	0,025	0,025			

Xerogély sa pripravili 24 hodín po príprave daných solov sušením v tenkej vrstve pri teplote 80°C do konštantnej hmotnosti. Po sušení sa xerogély uložili do prostredia s $\text{RH} = 43,2\%$.

Spektrá sa merali na infračervenom mikroskope iN10 MX v rozsahu vlnočtov $4\,000 - 700 \text{ cm}^{-1}$ reflexnou technikou.

Výsledky a diskusia

Infračervené spektrá vzoriek v nameranej oblasti sú pre jednotlivé mólové pomery $x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{SiO}_2)$ uvedené na obr. 1. Spektrá boli normalizované na najintenzívnejší pás pri vlnochte $\sim 1\,050 \text{ cm}^{-1}$. Vlnochty a priradenia jednotlivých pásov v sledovanej oblasti sú uvedené v tab. 2.



Obr. 1 Infračervené spektrá xerogélov s mólovým pomerom $x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{SiO}_2)$: a) 2, b) 4, c) 6

Fig. 1 Infrared spectra of xerogels with the molar ratio of $x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{SiO}_2)$: a) 2, b) 4, c) 6

Tab. 2 Priradenie pásov v infračervených spektrách xerogélov

Tab. 2 Assignment of bands in the infrared spectra of xerogels

Vlnochet (cm^{-1})	Priradenie pásov	Literatúra
3 800 – 3 000	$\nu(\text{O-H})$ (H_2O a SiO-H)	2, 6, 8, 9
$\sim 2\,930$	$\nu_{\text{AS}}(\text{C-H})$ ($-\text{CH}_2$)	2, 6, 9, 10
$\sim 2\,850$	$\nu_{\text{S}}(\text{C-H})$ ($-\text{CH}_2$)	2, 9
$\sim 1\,630$	$\delta(\text{H-O-H})$	2, 8, 9
$\sim 1\,460$	$\delta(\text{C-H})$	9, 11
$\sim 1\,380, \sim 1\,370$	$\delta_{\text{S}}(\text{C-H})$ ($-\text{CH}_2, -\text{CH}_3$)	9, 11
$\sim 1\,200$	$\nu_{\text{AS}}(\text{Si-O-Si})$	2, 9
$\sim 1\,050$	$\nu_{\text{AS}}(\text{Si-O-Si})$	2, 6, 9, 10, 8
~ 940	$\nu(\text{Si-OH}), \nu(\text{Si-O})$	2, 8, 9
~ 800	$\nu_{\text{S}}(\text{Si-O-Si})$	2, 10

Prítomnosť asymetrických a symetrických valenčných C-H vibrácií pri vlnočte $\sim 2\,930$ a $\sim 2\,850\text{ cm}^{-1}$ je spôsobená značným množstvom $-\text{CH}_2$ skupín v xerogéloch modifikovaných oktylom a intenzita týchto pásov rastie s obsahom TriEOSu v sóle. Je to spôsobené nahradením H v Si-OH skupinách $\equiv\text{Si}$ -oktyl skupinami, ktoré sú odolné voči hydrolýze [6, 9]. Prítomnosť pásov C-H vibrácií súvisí aj so znižovaním intenzity širokého pásu pri vlnočte $\sim 3\,400\text{ cm}^{-1}$, ktorý môže pochádzať z hydroxylových skupín viazaných na kremičitú sieť alebo z vody adsorbovanej na povrchu, s obsahom TriEOSu v sóle [2, 9]. Pás deformačnej vibrácie vody $\delta(\text{H-O-H})$ pri hodnote $\sim 1\,630\text{ cm}^{-1}$ nemá veľkú intenzitu a je závislý len od obsahu vody v sóle, ale len do pomeru $x(\text{TEOS}):x(\text{TriEOS}) = 6:2$. Toto môže vypovedať o tom, že široký pás pri vlnočte $\sim 3\,400\text{ cm}^{-1}$ pochádza väčšinou z nezreagovaných silanolových skupín [8]. Vplyv pomeru $x(\text{H}_2\text{O}):x(\text{SiO}_2)$ sa prejavil najmä pri xerogéloch bez TriEOSu, a to zvýšením intenzity pásu valenčných vibrácií $\nu(\text{O-H})$ a znížením intenzity pásov $\nu_{\text{AS}}(\text{C-H})$ a $\nu_{\text{S}}(\text{C-H})$ vibrácií v oblasti vlnočtov $3\,800 - 2\,700\text{ cm}^{-1}$. Obsah vody v sóle mal vplyv na pásy C-H vibrácií len pri pomere $x(\text{TEOS}):x(\text{TriEOS}) = 7:1$ a $6:2$, pri pomere $5:3$ a $4:4$ (t.j. vyššom obsahu TriEOSu) sa vplyv obsahu vody v sóle v danej oblasti spektra neprejavil.

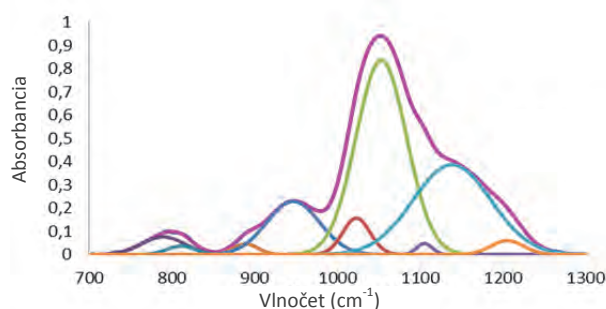
Pridaním a zvyšovaním obsahu TriEOSu v sóle sa maximum pásu asymetrickej valenčnej vibrácie $\nu_{\text{AS}}(\text{Si-O-Si})$ pri vlnočte $1\,050\text{ cm}^{-1}$ mierne posúva k vyššiemu vlnočtu, najmä pri vyšších obsahoch TriEOSu. Najvýraznejší posun k vyššiemu vlnočtu sa prejavuje pri xerogéloch pripravených zo sólu s $x(\text{H}_2\text{O}):x(\text{SiO}_2) = 6$. Posun tohto pásu k vyššiemu vlnočtu sa zaznamenal pre daný obsah TriEOSu aj pri zvyšovaní obsahu vody v sóle. Zistil sa značný rozdiel v tvare, počte aj intenzite pásov (ramien pásu $\nu_{\text{AS}}(\text{Si-O-Si})$) v oblasti vlnočtov $1\,250 - 1\,050\text{ cm}^{-1}$ v závislosti od obsahu TriEOSu aj vody v sóle, najmä pri nižšom obsahu TriEOS a $x(\text{H}_2\text{O}):x(\text{SiO}_2) = 2$ a 6 .

Vplyv obsahu TriEOSu v sóle je významný pri páse $\nu(\text{Si-OH})$, resp. $\nu(\text{Si-O}^-)$ valenčných vibrácií pri vlnočte $\sim 940\text{ cm}^{-1}$. So zvyšujúcim sa obsahom TriEOSu v sóle sa znižuje intenzita tohto pásu, s výnimkou xerogélov pripravených zo sólu s $x(\text{H}_2\text{O}):x(\text{SiO}_2) = 2$, kedy nie je zmena intenzity tak výrazná. Vplyv množstva vody v sóle sa prejavil zvyšovaním intenzity tohto pásu.

Pás pri vlnočte $\sim 890\text{ cm}^{-1}$ môže byť priradený alkoholu, ktorý sa uvoľňuje počas hydrolýzy TEOSu, rovnako ako pásy pri vlnočte $\sim 1\,450$, $1\,380$, $1\,260\text{ cm}^{-1}$ [11]. Pri tomto páse sa vplyv zvyšovania obsahu TriEOSu prejavil zvyšovaním intenzity pre $x(\text{H}_2\text{O}):x(\text{SiO}_2) = 4$ a 6 , ale znižovaním intenzity pre $x(\text{H}_2\text{O}):x(\text{SiO}_2) = 2$. Zvýšenie obsahu vody v sóle pri danom množstve TriEOSu spôsobilo zníženie intenzity tohto pásu. Vplyv obsahu TriEOSu a vody v sóle na pás symetrickej valenčnej

vibrácie $\nu_{\text{S}}(\text{Si-O-Si})$ pri vlnočte $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ sa nezistil. V spektre xerogélov pripravených zo sólu s pomerom $x(\text{H}_2\text{O}):x(\text{SiO}_2) = 2$ sa objavuje pás pri vlnočte $\sim 770\text{ cm}^{-1}$, ktorý pri pomere 4 a 6 v spektre nie je a ktorý sa so zvyšovaním obsahu TriEOSu takmer stratí.

V rozsahu vlnočtov $1\,300 - 700\text{ cm}^{-1}$ sa nachádza oblasť spektra charakteristická pre kremičité materiály z hľadiska ich štruktúry. Preto sa infračervené spektrá v tomto rozsahu podrobili separácii pásov za použitia programu PeakFit 4.12. Pri separácii sa využil predpoklad, že jednotlivé pásy majú tvar Gaussových kriviek. Na základe [12] sa pás asymetrickej valenčnej vibrácie $\nu_{\text{AS}}(\text{Si-O-Si})$ rozložil na štyri krivky – dve s maximom pri vlnočte $\sim 1\,140$ a $\sim 1\,050\text{ cm}^{-1}$, ktoré zodpovedajú LO a TO módom štvorčlánkových kruhových jednotiek $((\text{SiO})_4)$, a dve krivky s maximom pri vlnočte $\sim 1\,200$ a $\sim 1\,100\text{ cm}^{-1}$, ktoré zodpovedajú LO a TO módom šesťčlánkových kruhových jednotiek $((\text{SiO})_6)$ v štruktúre kremičitej siete. Pás v blízkosti vlnočtu $\sim 940\text{ cm}^{-1}$ sa rozložil na dve krivky s maximami pri hodnote ~ 950 a $\sim 890\text{ cm}^{-1}$, ktoré sa priradili Si-OH a Si-O⁻ valenčným vibráciám. Kvôli lepšiemu rozloženiu spektra sa použila aj siedma Gaussova krivka pre pás v blízkosti hodnoty 800 cm^{-1} , ktorý sa ďalej nevyhodnocoval. Separácia pásov vybranej vzorky je znázornená na obr. 2.



Obr. 2 Separácia pásov v infračervenom spektre xerogélu BA15006X
Fig. 2 Deconvolution of the infrared spectra of the BA15006X xerogel

Výsledky separácie – vlnočet v maxime pásu a integrovaná intenzita pásu – sú pre jednotlivé xerogély a módy zhrnuté v tab. 3 (okrem siedmej Gaussovej krivky). Posun LO módu ku nižším vlnočtom so zvyšovaním obsahu TriEOSu v sóle sa spravidla týka deformácie siete, aby sa organické skupiny mohli uložiť vnútri anorganickej kremičitej matrice [2].

Z hodnôt integrovaných intenzít zistených zo separácie pásov sa vypočítali [12, 13] pomery jednotlivých štruktúrnych jednotiek $(\text{SiO})_4$ a $(\text{SiO})_6$ a jednotlivých skupín Si-OH a Si-O⁻ k celkovej kremičitej sieti (Si_c) – obr. 3 a obr. 4. Podiel $(\text{SiO})_4$ a $(\text{SiO})_6$ jednotiek sa získal spočítaním integrovaných intenzít LO a TO módu jednotlivých štruktúrnych jednotiek.

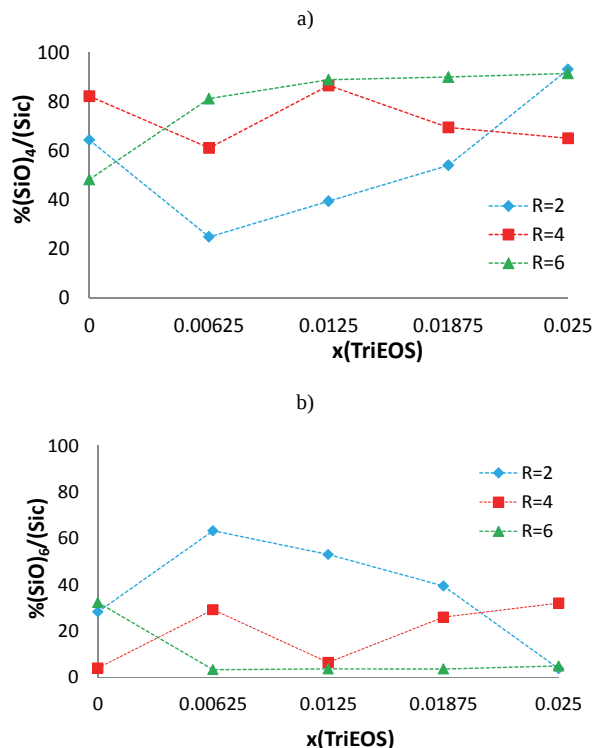
Tab. 3 Priradenie pásov po separácii infračervených spektier
Tab. 3 Assignment of bands after deconvolution of the infrared spectra

R = 2		BA15011X	BA15012X	BA15013X	BA15014X	BA15015X
LO	$\tilde{\nu}$	1 180	1 171	1 154	1 160	1 186
(SiO) ₆	A	8,2	10,6	18,7	22,6	2,6
LO	$\tilde{\nu}$	1 140	1 139	1 138	1 138	1 114
(SiO) ₄	A	4,6	1,4	0,6	1,8	47,2
TO	$\tilde{\nu}$	1 104	1 098	1 097	1 105	1 103
(SiO) ₆	A	17,6	26,1	20,5	13,3	0,9
TO	$\tilde{\nu}$	1 048	1 058	1 053	1 049	1 045
(SiO) ₄	A	53,8	13,1	28,6	47,4	37,2
Si-OH	$\tilde{\nu}$	956	955	952	942	945
	A	5,4	5,8	4,7	4,7	2,3
Si-O ⁻	$\tilde{\nu}$	891	891	890	886	888
	A	1,2	1,0	0,8	1,2	0,4
R = 4		BA15006X	BA15007X	BA15008X	BA15009X	BA15010X
LO	$\tilde{\nu}$	1 204	1 179	1 194	1 169	1 185
(SiO) ₆	A	3,0	15,3	5,2	19,7	1,7
LO	$\tilde{\nu}$	1 139	1 144	1 121	1 131	1 141
(SiO) ₄	A	29,1	5,8	40,1	6,7	24,9
TO	$\tilde{\nu}$	1 105	1 107	1 102	1 104	1 094
(SiO) ₆	A	0,8	13,0	1,0	5,3	27,5
TO	$\tilde{\nu}$	1 053	1 048	1 046	1 051	1 046
(SiO) ₄	A	47,0	53,2	42,6	59,8	34,1
Si-OH	$\tilde{\nu}$	946	950	947	940	939
	A	11,8	6,1	5,9	3,1	1,5
Si-O ⁻	$\tilde{\nu}$	891	903	889	892	801
	A	0,8	3,2	0,7	1,2	1,1
R = 6		BA15016X	BA15017X	BA15018X	BA15019X	BA15020X
LO	$\tilde{\nu}$	1 206	1 219	1 214	1 213	1 214
(SiO) ₆	A	2,2	0,9	1,8	1,3	0,9
LO	$\tilde{\nu}$	1 083	1 131	1 107	1 106	1 095
(SiO) ₄	A	8,5	32,5	52,8	54,9	63,8
TO	$\tilde{\nu}$	1 135	1 192	1 184	1 185	1 188
(SiO) ₆	A	26,6	2,0	1,7	1,6	3,6
TO	$\tilde{\nu}$	1 035	1 056	1 049	1 046	1 050
(SiO) ₄	A	34,5	36,6	31,0	15,9	17,4
Si-OH	$\tilde{\nu}$	940	939	936	929	927
	A	13,9	11,5	5,2	3,3	1,8
Si-O ⁻	$\tilde{\nu}$	890	881	886	886	887
	A	3,2	1,6	1,7	1,6	1,3

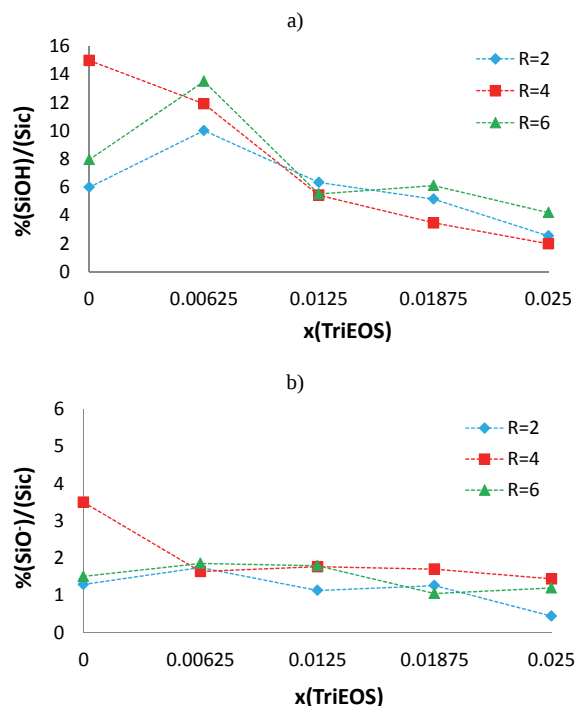
$\tilde{\nu}$ – vlnčet (cm⁻¹), A – integrovaná intenzita (%), $R = x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{SiO}_2)$

Zo závislosti na obr. 3 je vidieť, že vplyv na (SiO)₄ a (SiO)₆ štruktúrne jednotky má nielen obsah TriEOSu, ale aj vody v sóle. Množstvo (SiO)₄ jednotiek je vyššie pre xerogély pripravené zo sólov s pomerom $x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{SiO}_2) = 4$ a 6, pre pomer 2 majú dva xerogély s najnižšími prídavkami TriEOSu vyšší obsah (SiO)₆ jednotiek. Výrazný rozdiel je v priebehu závislosti pomeru (SiO)₄ a (SiO)₆ jednotiek k celkovej kremičitej sieti od obsahu TriEOS pre xerogély pripravené zo sólov s najnižším a najvyšším obsahom vody. Po pridaní TriEOSu do systému s $x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{SiO}_2) = 2$ sa značne zníži podiel (SiO)₄ jednotiek a zvýši podiel (SiO)₆ jednotiek, zatiaľ čo pri pomere 6 je to naopak. Ďalšie zvyšovanie TriEOSu spôsobí pri pomere 2 už len zväčšovanie podielu (SiO)₄ a znižovanie podielu (SiO)₆ jednotiek. Pri pomere 6 však zvyšovanie obsahu TriEOS

v sóle nespôsobí výraznú zmenu podielu daných štruktúrnych jednotiek.



Obr. 3 Závislosť pomeru: a) (SiO)₄ a b) (SiO)₆ jednotiek k celkovej kremičitej sieti od obsahu TriEOS v sóle; $R = x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{SiO}_2)$
Fig. 3 Dependence of the ratio of: a) (SiO)₄ and b) (SiO)₆ to the total silica network as function of the TriEOS content in the sol; $R = x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{SiO}_2)$



Obr. 4 Závislosť pomeru: a) Si-OH a b) Si-O⁻ skupín k celkovej kremičitej sieti od obsahu TriEOS v sóle; $R = x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{SiO}_2)$
Fig. 4 Dependence of the ratio of: a) (SiO)₄ and b) (SiO)₆ to the total silica network as function of the TriEOS content in the sol; $R = x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{SiO}_2)$

Vo všetkých xerogéloch sa nachádza väčší podiel Si-OH skupín než Si-O⁻ skupín. Aj keď závislosť pomeru Si-OH a Si-O⁻ skupín k celkovej kremičitej sieti od obsahu TriEOS je podobná, pri zvyšovaní obsahu TriEOSu v sóle sú zmeny v množstve týchto skupín výraznejšie pre Si-OH skupiny. Pridávaním TriEOSu spôsobuje zníženie množstva daných skupín. Vplyv obsahu vody v sóle na množstvo Si-OH a Si-O⁻ skupín je výraznejší najmä pre xerogél bez TriEOSu. Najnižší a najvyšší obsah vody v sóle spôsobí zníženie množstva daných skupín.

Záver

Infračervená spektroskopie sa využila na sledovanie vplyvu zloženia sólu na štruktúru anorganicko-organických xerogélov pripravených zo systému tetraetoxysilán – trietoxysilán – voda – kyselina dusičná – izopropanol. Zo separácie spektra v oblasti „odtlaku prsta“ sa získali charakteristiky štruktúry kremičitých materiálov. Už malý prídavok oktyltriethoxysilánu má vplyv na podiel štvor a šesťčlánkových štruktúrnych jednotiek a Si-OH a Si-O⁻ skupín v kremičitej sieti, ako aj LO a TO módy asymetrickej valenčnej Si-O-Si vibrácie. Vplyv obsahu vody v sóle sa na sledovaných charakteristikách prejavil najmä pri jej najnižšom a najvyššom množstve, čo súvisí s priebehom hydrolytických a následných reakcií v sóle.

Literatúra

- [1] KICKELBICK, G. (Ed.) *Hybrid Materials : Synthesis, Characterization and Applications*. Weinheim: Wiley, 2007. ISBN 978-3-527-31299-3.

- [2] CAPELETTI, L.B. et al. Infrared and Raman spectroscopic characterization of some organic substituted hybrid silicas. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133 (2014), 619–625.
- [3] SANCHEZ, C. et al. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005), 3559–3592.
- [4] KANG, D.J. et al. Fabrication and characterization of photocurable inorganic-organic hybrid materials using organically modified colloidal-silica nanoparticles and acryl resin. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355 (2009) 7, 397–402.
- [5] MORI, H. Design and Synthesis of Functional Silsesquioxane-Based Hybrids by Hydrolytic Condensation of Bulky Triethoxysilanes, *International Journal of Polymer Science*, Article ID 173624 (2012), 1–17, doi:10.1155[2012]173624.
- [6] PARALE, V.G. et al. OTES modified transparent dip coated silica coatings. *Ceramics International*, 39 (2013) 1, 835–840.
- [7] DE FERRI, L. et al. Hybrid sol-gel based coatings for the protection of historical window glass. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 66 (2013) 2, 253–263.
- [8] FIDALGO, A., ILHARCO, L.M. Thickness, morphology and structure of sol-gel hybrid films I. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26 (2003) 1-3, 363–367.
- [9] AL-OWEINI, R., EL-RASSY, H. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)₄ and R⁺Si(OR')₃precursors. *Journal of Molecular Structure*, 919 (2009) 1, 140–145.
- [10] DIAS, V.M. et al. Silica-Based Nanocoating Doped by Layered Double Hydroxides to Enhance the Paperboard Barrier Properties. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 5 (2015), 126–139.
- [11] NIZNANSKY, D., REHSRINGER, J.L. Infrared study of SiO₂ sol to gel evolution and gel aging. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 180 (1995) 2–3, 191–196.
- [12] FIDALGO, A., ILHARCO, L.M. The defect structure of sol-gel-derived silica/polytetrahydrofuran hybrid films by FTIR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 283 (2001) 1-3, 144–367.
- [13] PAGÁČOVÁ, J. a kol. Štúdium vplyvu podmienok prípravy na štruktúru porézneho SiO₂ FTIR spektroskopiou. *Chemické listy*, 101 (2007) 8, 673–679.

Fúze slepice s prasetem

Der Spiegel

10.09.2016

Oslovíte-li v těchto dnech šéfa koncernu Salzgitter Heinze Jörga Fuhrmanna s otázkou na plány a možnosti fúzí a převzetí v ocelářském průmyslu, vypráví tento vtíp: Potkají se prase a slepice. Slepice se ptá prasete: „Nezaložíme joint-venture?“ Prase se zeptá: „A jaká je přitom obchodní myšlenka?“ Slepice odpoví: „Hamandeggs“. Prase chvíli přemýšlí a říká: „Ale pak budu přece mrtvé“. Slepice odpovídá: „Ale tak to přece při takových slučováním chodí. Jeden vždycky zemře“. Sebevědomý a zkušený šéf koncernu Salzgitter nepůsobí v současných vírech odvětví jen uklidňujícím způsobem na vlastní mužstvo. Svým jasným stanoviskem, že nechce být prasetem z vyprávěného vtípu, může mít i vliv na celý evropský ocelářský trh. Přivádí tím do nesnázi i jednoho z největších velikánů odvětví, jímž je šéf Thyssenkrupp AG Heinrich Hiesinger. Ten přejímá ve vtípu roli slepice. Jenže fúze Thyssenkrupp a Salzgitter, jak se zdá, nepřichází v úvahu. Protože ale Thyssenkrupp musí nedobrou situaci své ocelářské divize rychle řešit, vyhlédl si jiného partnera, indický ocelářský koncern Tata Steel, jehož evropskou ocelářskou divizi by rád sloučil s vlastní a vytvořil tak optimální celek s moderními vysokými pecemi Tata Steel v Holandsku a ukázkovými provozů Thyssenkrupp v Duisburgu v Německu. Vytvořil by se podnik, který by mohl lépe soutěžit se svými konkurenty, jako VoestAlpine, Ilva a ArcelorMittal.

Povrchová modifikácia bentonitu (3-aminopropyl)triethoxysilánom a jeho vplyv na reologické vlastnosti v polymérnej matici

Surface Modification of Bentonite using (3-aminopropyl) triethoxysilane and its Influence on the Rheological Properties in the Polymer Matrix

Ing. Zuzana Mičicová, PhD.; Ing. Slavomíra Božeková, PhD.; prof. RNDr. Mariana Pajtášová, PhD.;
prof. Ing. Darina Ondrušová, PhD.

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

Článok sa zaoberá prípravou povrchovo modifikovaného bentonitu (3-aminopropyl)triethoxysilánom a jeho následnou aplikáciou do polymérnej matrice. Prírodný bentonit sa najskôr vysušil na konštantnú hmotnosť a následne sa modifikoval pomocou (3-aminopropyl)triethoxysilánu v dvoch rôznych roztokoch. Obidva roztoky mali rovnaké zloženie (etanol, voda a silán), len v jednom roztoku sa upravovalo pH. Pripravili sa dva modifikované bentonity, u ktorých boli charakterizované spektrálne vlastnosti. Pripravené modifikované bentonity boli následne aplikované do polymérnej matrice, kde sa hodnotili reologické vlastnosti a vulkanizačné charakteristiky (minimálny krútiaci moment, maximálny krútiaci moment, bezpečnosť zmesí, optimálna doba vulkanizácie) a taktiež vplyv silanizácie plniva v polymérnej matici. Pripravilo sa 5 gumárenských zmesí, z toho jedna gumárenská zmes bola bez obsahu plniva, druhá gumárenská zmes obsahovala štandardne používané plnivo, konkrétne sadze N339. V troch ďalších zmesiach boli sadze čiastočne nahradené plnivom na báze prírodného bentonitu a povrchovo modifikovaných bentonitov.

Kľúčové slová: bentonit; modifikácia; vulkanizačné charakteristiky; plnivá; silanizácia

Recently, surface modification of clay minerals became increasingly important for improving the practical applications of clays and clay minerals. This paper deals with preparation of a surface modification of bentonite using (3-aminopropyl) triethoxysilane. Natural bentonite was modified with (3-aminopropyl) triethoxysilane in two different solutions. These two solutions had the same composition (ethanol, water and (3-aminopropyl) tetraethoxysilane) but in one solution, there was a treatment of pH. These modified bentonites were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. The IR spectrum of bentonite modified with (3-aminopropyl) triethoxysilane showed the absorption bands at $3\,278 - 3\,284\text{ cm}^{-1}$ due to stretching vibrations of NH_2 group, and bands at $2\,928 - 2\,930\text{ cm}^{-1}$ due to asymmetric stretching vibrations of CH_2 group, as well as bands at $1\,137\text{ cm}^{-1}$ due to stretching vibrations of C-O group, indicating the presence of the organic component (silane). The study was based on a modification of bentonite, which was used as partial replacement of the high reinforcing filler – carbon black of the N339 type. The polymeric compounds with the modified bentonites were used as a partial carbon black replacement and they were investigated from the viewpoint of rheological properties and vulcanization characteristics (minimum torque M_L , maximum torque M_H , optimum time of vulcanization $t_{(90)}$, processing safety for compound t_s). The compounds containing fillers based on modified bentonite show the decrease of minimum and maximum torque. The decrease of these values indicates lower stiffness, as well as lower viscosity of the prepared compounds at the beginning and the end of vulcanization. Moreover, in the prepared polymer compounds containing fillers based on modified bentonites, the quality of the silanization reaction was investigated. The determination of the quality of the silanization reaction shows that there is the lowest value of the elastic modulus – G' (1 %) and thus there is the highest efficiency of the silanization reaction in relation to the compound containing the filler based on the modified bentonite (SA-pH) and it leads to the conclusion that the filler is well dispersed in the polymer matrix.

Key words: bentonite; modification; vulcanization characteristics; fillers; thiazoles; silanization

Povrchová modifikácia má vplyv na zlepšenie disperzných vlastností a zvýšenie povrchovej aktivity plniva. Väčšina častíc plniva je anorganických a ich povrch má zlú kompatibilitu s polymérmi. To môže viesť k problémom so spracovaním, ktoré môžu nastať napr. vplyvom

vysokiej viskozity, zlej dispergácie, zhoršených mechanických vlastností a pod. Modifikované plnivo zlepšuje schopnosť kompatibility s kaučukom a znižuje viskozitu zmesi. Tento fakt môže viesť k úsporám energie alebo k zvýšeniu výrobnnej kapacity [1].

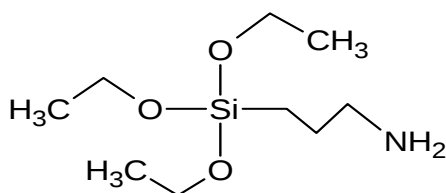
Pre dosiahnutie pozitívneho efektu povrchovej úpravy je potrebný výber vhodného modifikátora (väzobné činidlá, povrchovo aktívne látky atď.) použitého na úpravu, a to vzhľadom na dané plnivo a matricu. Medzi veľmi často používané povrchové modifikátory patria organosilány [2, 3].

Ílové biele plnivé, na rozdiel od sadzí, majú nižšiu kompatibilitu s kaučukovou matricou. Z tohto dôvodu sa používajú silán-väzbové činidlá pre lepšiu interakciu ílového plniva s reťazcami kaučuku [4, 5].

Experiment

Príprava modifikovaného bentonitu

Na prípravu modifikovaného bentonitu bol ako základ použitý bentonit P140 z ložiska Lieskovec pri Zvolenskej Slatine. Chemické zloženie bentonitu v hmotnostných percentách: SiO₂ 59 %, Al₂O₃ 20 %, Fe₂O₃ 2 %, FeO 0,3 %, TiO₂ 0,2 %, CaO 2,2 %, MgO 4 %, K₂O 0,7 %, Na₂O 0,4 %; pH 7; obsah montmorillonitu 80 %. Vzorka bentonitu P140 bola vysušená v sušiarňi pri teplote 80 °C na konštantnú hmotnosť. K modifikácii povrchu bentonitu P140 bol vybraný nasledujúci typ silánu: (3-aminopropyl)triethoxysilán (APTES).



Obr. 1 Štruktúra (3-aminopropyl)triethoxysilánu
Fig. 1 Structure of (3-aminopropyl) triethoxysilane

Modifikácia bola uskutočnená v dvoch rôznych roztokoch. Prvý roztok pozostával z etanolu, vody (v pomere 70:30) a silánu (100 hmotnostných dielov plniva k 3 hmotnostným dielom modifikačného činidla). Druhý roztok mal rovnaké zloženie, ale jeho pH bolo upravené roztokom kyseliny octovej. Pripravené roztoky boli najskôr miešané pomocou magnetického miešadla NAHITA NO 690/1. Následne bola do oboch roztokov pridaná vzorka bentonitu P140 a obidve zmesi boli za stáleho miešania pri otáčkach 450 min⁻¹ zahrievané pri teplote 60 °C po dobu 2 hodín. Vzniknuté suspenzie sa prefiltrovali za zníženého tlaku a pripravené vzorky sa vysušili v sušiarňi pri teplote 80 °C, následne sa podrútili v mažiari a presitovali cez sito s veľkosťou oka 25 µm.

Infračervená spektroskopia

Infračervené spektrá sa merali na prístroji FTIR TENSOR 27, v KBr tabletách, v strednej infračervenej oblasti 4 000 – 400 cm⁻¹.

Príprava gumárenských zmesí

Gumárenské zmesi boli pripravované dvojstupňovým miešaním laboratórnym mixérom BRABENDER PLASTOGRAF s objemom komory 80 cm³. Prvý stupeň prebiehal pri teplote 140 °C a frekvencii otáčok 50 min⁻¹, kedy sa pridávali prísady (kaučuky, aktivátory, plnivé, antioxidanty, antiozonanty a zmäkčovadlo), po dobu 12 min. Druhý stupeň prebiehal pri teplote 110 °C a frekvencii otáčok 50 min⁻¹ pridaním vulkanizačného systému (síra, urýchľovače) po dobu 6 min. Po prvom a druhom stupni sa výsledné zmesi homogenizovali na laboratórnom dvojvalci. Pripravilo sa päť gumárenských zmesí. Označenie pripravených gumárenských zmesí je uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Označenie a pomer použitých plnív v študovaných gumárenských zmesiach

Tab. 1 Specification and ratio of fillers in investigated rubber compounds

Označenie zmesi	Použitá plniva	Podiel plnív
R	-	-
S	sadze	1
SP	sadze + bentonit	3:1
SA	sadze + vzorka A	3:1
SA-pH	sadze + vzorka A-pH	3:1

Reologické vlastnosti a vulkanizačné charakteristiky

Reologické vlastnosti a vulkanizačné charakteristiky pripravených gumárenských zmesí sa merali na prístroji PRPA 2000 pri teplote 160 °C po dobu 30 min.

Kvalita silanizačnej reakcie

Kvalita silanizačnej reakcie bola meraná na prístroji PRPA 2000 pri konštantnej teplote, frekvencii a pri deformácii v rozsahu (1 – 450) %.

Výsledky a diskusia

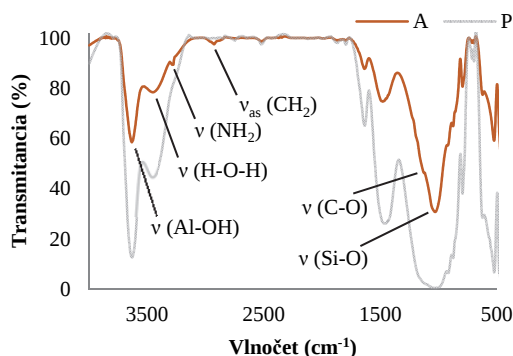
IČ spektroskopia modifikovaného bentonitu

Na charakterizáciu a identifikáciu zmien nachádzajúcich pri modifikácii bentonitu modifikačným činidlom (3-aminopropyl)triethoxysilánom sa použila infračervená spektroskopia. IČ spektroskopia bola meraná v strednej IČ oblasti v rozsahu vlnových 4 000 – 400 cm⁻¹. V tab. 2 sú zhrnuté vybrané vibrácie príslušných modifikovaných ílových materiálov (A a A-pH) a nemodifikovaného ílového materiálu P. Infračervené spektrá modifikovaných bentonitov a nemodifikovaného bentonitu sú uvedené na obr. 2 a 3.

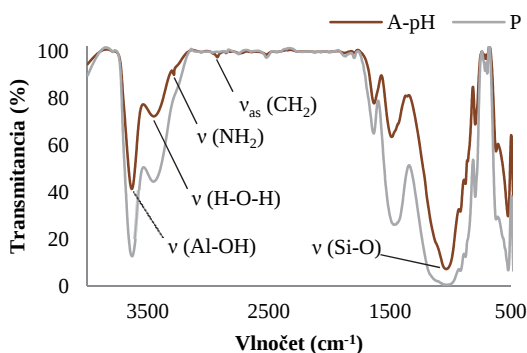
Tab. 2 Vybrané valenčné vibrácie (cm^{-1}) modifikovaného bentonitu
Tab. 2 Selected stretching vibrations (cm^{-1}) of the modified bentonite

Typ vibrácie	P	A	A-pH
ν (Al-OH)	3 627	3 629	3 631
ν (H-O-H)	3 454	3 455	3 452
ν (NH_2)	-	3 278	3 284
ν_{as} (CH_2)	-	2 928	2 930
ν (C-O)	-	1 137	-
ν (Si-O)	1 056	1 054	1 048

Pri identifikácii modifikovaných ílových materiálov (A, A-pH) sa preukázali absorpčné pásy v rozsahu vlnočtov 3 629 – 3 631 cm^{-1} prislúchajúce valenčným vibráciám Al-OH skupín, absorpčné pásy v rozsahu vlnočtov 3 452 – 3 455 cm^{-1} prislúchajúce valenčným vibráciám H-O-H skupín adsorbovanej H_2O a absorpčné pásy v rozsahu vlnočtov 1 054 – 1 048 cm^{-1} prislúchajúce valenčným vibráciám Si-O skupín. Tvar a intenzita pásov sa menila v porovnaní s nemodifikovaným ílovým materiálom P, tieto zmeny sú pravdepodobne spôsobené vplyvom štruktúrnych zmien vznikajúcich v dôsledku modifikácie ílových materiálov.



Obr. 2 IČ spektrá vzorky A a P
Fig. 2 IR spectra of the samples A and P



Obr. 3 IČ spektrá vzorky A-pH a P
Fig. 3 IR spectra of the samples A-pH and P

Na IČ spektrách pri modifikovaných ílových materiálov (A a A-pH) možno sledovať absorpčné pásy pri vlnočte 3 226 – 3 278 cm^{-1} prislúchajúce valenčným vibráciám

NH_2 skupín [6, 7]. Hisao a kol. vo svojej práci [8] uvádzajú, že absorpčný pás pri vlnočte 3 300 cm^{-1} prislúcha valenčným vibráciám NH_2 skupín. Prítomnosť absorpčného pásu v rozsahu vlnočtov 2 928 – 2 930 cm^{-1} prislúcha valenčným asymetrickým vibráciám CH_2 skupín, čo potvrdzuje Phothitontimongkol a kol. vo svojej štúdiu [9]. Kidsaneepoiboon a kol. charakterizovali valenčné vibrácie C-O skupiny nachádzajúce sa pri vlnočte 1 150 cm^{-1} , čo korešponduje s nameraným IČ spektrom modifikovaného ílového materiálu A, kde bol sledovaný absorpčný pás pri vlnočte 1 137 cm^{-1} prislúchajúci valenčným vibráciám C-O skupiny [10]. U modifikovaného ílového materiálu A-pH bol tento absorpčný pás ťažko identifikovateľný, nakoľko sa prekrýva s valenčnými vibráciami skupín typické pre smektity [11, 12].

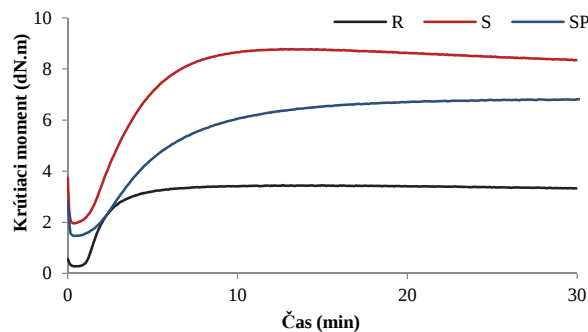
Reologické vlastnosti a vulkanizačné charakteristiky gumárenských zmesí

Na prístroji PRPA 200 pri teplote 160 $^{\circ}\text{C}$ a frekvencii 1,67 Hz, pri nízkej deformácii boli merané vybrané parametre vulkanizačných charakteristík. V tab. 3 sú uvedené výsledky vybraných parametrov vulkanizačných charakteristík (maximálny krútiaci moment M_H , minimálny krútiaci moment M_L , bezpečnosť zmesi t_s , optimálna doba vulkanizácie $t_{c(90)}$) pripravených gumárenských zmesí. Pribeh vulkanizačných kriviek pre pripravené gumárenské zmesi je graficky znázornený na obr. 4 a 5. Takmer všetky vulkanizačné krivky vykazovali *plató*, kedy sa krútiaci moment po dosiahnutí optima nemení.

Tab. 3 Reologické a vulkanizačné charakteristiky gumárenských zmesí

Tab. 3 Rheological and vulcanization characteristics of rubber compounds

Označenie zmesi	M_L	M_H	t_s	$t_{c(90)}$
	(dN·m)		(min)	
S	1,69	8,78	2,30	6,95
R	0,28	3,45	2,29	4,42
SP	1,47	6,88	3,55	12,43
SA	1,40	6,57	3,80	11,70
SA-pH	1,39	5,56	5,57	14,55

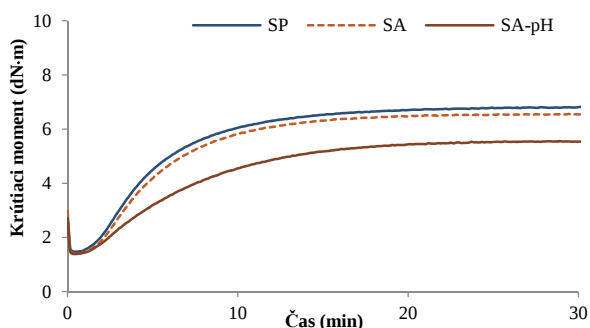


Obr. 4 Vulkanizačné záznamy zmesí R, S a SP
Fig. 4 Vulcanization records of R, S and SP compounds

Z vulkanizačného záznamu zmesí R, S a SP (obr. 4), vyplýva, že najvyššiu hodnotu minimálneho krútiaceho momentu M_L a maximálneho momentu M_H mala zmes S, čo svedčí o vyššej tuhosti vzorky na začiatku a na konci vulkanizácie. Opačný trend bol sledovaný u zmesi R, kde hodnota M_L bola najnižšia, čo svedčí o tom, že zmes neobsahovala plnivo.

Spracovateľská bezpečnosť t_s u gumárenských zmesí R a S je porovnateľná. Vyššiu hodnotu t_s vykazovala gumárenská zmes SP, z čoho možno predpokladať, že vplyv plniva má pozitívny vplyv na spracovateľské vlastnosti zmesí.

Z výsledkov optimálnej doby vulkanizácie $t_{c(90)}$ vyplýva, že zmes SP s obsahom nemodifikovaného materiálu P dosiahla najvyššiu hodnotu $t_{c(90)}$ v porovnaní so zmesou S a R.



Obr. 5 Vulkanizačné záznamy zmesí SP, SA a SA + pH
Fig. 5 Vulcanization records of SP, SA and SA + pH compounds

Výsledné hodnoty minimálneho a maximálneho krútiaceho momentu (obr. 5) vykazovali nižšie hodnoty u zmesi SA a SA-pH, čo môže súvisieť s nižšou tuhosťou a viskozitou na začiatku a na konci vulkanizácie.

Hodnoty spracovateľskej bezpečnosti t_s u gumárenských zmesí SA a SA-pH sú vyššie v porovnaní s hodnotou t_s zmesi SP, z čoho možno predpokladať, že obsah plnív v gumárenských zmesiach má pozitívny vplyv na spracovateľskú bezpečnosť a to môže vplývať na spracovateľské vlastnosti zmesí.

Z výsledkov optimálnej doby vulkanizácie $t_{c(90)}$ vyplýva, že zmes SA vykazovala zníženie $t_{c(90)}$ v porovnaní s gumárenskou zmesou SP, čo môže mať priaznivý vplyv na zníženie celkovej doby vulkanizácie. Opačný trend sledujeme v zmesi SA-pH, kde hodnota $t_{c(90)}$ bola vyššia v porovnaní s gumárenskou zmesou SP.

Kvalita silanizačnej reakcie

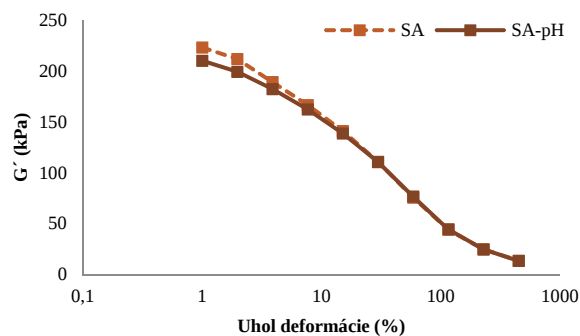
Na prístroji PRPA 2000 pri konštantnej teplote, frekvencii a pri deformácii v rozsahu (1 – 450) % bola meraná kvalita silanizačných reakcií. Pri tejto skúške sa zaznamenávala veľkosť elastického modulu a veľkosť krútiaceho modulu (súdržnosť polymérnej siete). Čím nižšia je interakcia plnivo-plnivo, tým je lepšia disperzia použitého plniva. Z toho vyplýva vyššia účinnosť silanizačnej reakcie. Hodnota krútiaceho momentu S' pri vysokých uhloch deformácie poukazuje na to, či vplyv

vom zvýšenej teploty pri silanizačných reakcií nedochádzalo k nežiaducemu navulkanizovaniu zmesi. Hodnota krútiaceho modulu by mala byť čo najnižšia. V opačnom prípade by dochádzalo k nárastu degradácie silánu [13]. Výsledky meraní kvality silanizačnej reakcie sú uvedené v tab. 4 a grafický znázornené na obr. 6.

Z nameraných výsledkov najnižšiu hodnotu elastického modulu G' (1 %), a tým aj najvyššiu účinnosť silanizačnej reakcie vykazovala zmes SA-pH, z čoho vyplýva, že plnivo je dobre rozptýlené v polymérnej matrici. Hodnoty krútiaceho momentu S' (450 %) boli porovnateľné u oboch zmesí.

Tab. 4 Hodnoty G' a S' pre stanovenie kvality silanizačnej reakcie
Tab. 4 Values of G' and S' for determination of the silanization reaction quality

Zmes	G' (1 %)	S' (450 %)
SA	223,33	11,12
SA-pH	210,26	11,02



Obr. 6 Závislosť G' od deformácii u zmesí SA a SA-pH
Fig. 6 The dependence of G' on deformation for SA and SA-pH compounds

Záver

Práca sa zaoberá prípravou povrchovo modifikovaného bentonitu (3-aminopropyl)triethoxysilánom a jeho následnou aplikáciou do polymérnej matrice. Z experimentálnych výsledkov vyplýva, že na IČ spektrách sa pri identifikácii modifikovaných ílových materiálov silánom (3-aminopropyl)triethoxysilán preukázali absorpčné pásy prislúchajúcich NH_2 skupín v rozsahu vlnových 3 226 – 3 278 cm^{-1} .

Zistené reologické a vulkanizačné charakteristiky ukazujú, že výsledné hodnoty minimálneho a maximálneho krútiaceho momentu vykazovali nižšie hodnoty u zmesi s obsahom plnív na báze modifikovaných bentonitov, čo môže súvisieť s nižšou viskozitou na začiatku a na konci vulkanizácie.

Zo stanovenia kvality silanizačnej reakcie vyplýva, že najnižšiu hodnotu elastického modulu G' (1 %), a tým aj najvyššiu účinnosť silanizačnej reakcie vykazovala zmes SA-pH, čo znamená, že plnivo je dobre rozptýlené v polymérnej matrici.

Pod'akovanie

Autori ďakujú Slovenskej grantovej agentúre za finančnú podporu projektov KEGA 006TnUAD-4/2014, VEGA 1/0385/14 a projektu „Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov“, ITMS kód 26210120046 Operačného programu Výskum a vývoj financovaný z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

- [1] DJOMGOUE, P., NJOPWOUO, D. FT-IR Spectroscopy Applied for Surface Clays Characterization. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 3 (2013) 4, 275–282.
- [2] MOTAWIE, A.M. et al. Physico-chemical characteristics of nano-organo bentonite prepared using different organo-modifiers. *Egyptian Journal of Petroleum*, 23 (2014) 3, 331–338.
- [3] KIM, D.S. et al. Study on the Effect of Silanization and Improvement in the Tensile Behavior of Graphene-Chitosan-Composite. *Polymers*, 7 (2015) 3, 527–551.
- [4] KHAJE, S., JAMSHIDI M. The Effect of Aging and Silanization on the Mechanical Properties of Fumed Silica-based Dental Composite. *Journal of Dental Biomaterials*, 2 (2015) 4, 124–132.
- [5] KHOSHNIYAT, A. et al. Effect of surface modification of bentonite nanoclay with polymers on its stability in an electrolyte solution. *Polymer Science Series B*, 54 (2012) 1, 61–72.
- [6] BERTUOLI, P.T. et al. Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. *Applied Clay Science*, 87 (2014), 46–51.
- [7] ROMANZINI, D. et al. Sodium montmorillonite modified with methacryloxy and vinylsilanes: Influence of silylation on the morphology of clay/unsaturated polyester nanocomposites. *Applied Clay Science*, 114 (2015), 550–557.
- [8] HIASO, V.K.S. et al. Aminopropyltriethoxysilane (APTES)-functionalized nanoporous polymeric gratings: fabrication and application in biosensing. *Journal of Chemistry*, 17 (2007) 46, 4896–4901.
- [9] PHOTHITONTIMONGKOL, T. et al. Preparation and characterization of novel organo-clay minerals for Hg(II) ions adsorption from aqueous solution. *Applied Clay Science*, 43 (2009) 3–4, 343–349.
- [10] KIDSANEEPOIBOON, P. et al. Organic-inorganic hybrid polysilsesquioxane nanospheres as UVA/UVB absorber and fragrance carrier. *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 22, 7922–7930.
- [11] SHEN, W. et al. Preparation and characterization of 3-aminopropyltriethoxysilane grafted montmorillonite and acid-activated montmorillonite. *Chinese Science Bulletin*, 54 (2009) 2, 265–271.
- [12] SU, L. et al. Silylation of montmorillonite surfaces: Dependence on solvent nature. *Journal of Colloid and Interface Science*, 391 (2013), 16–20.
- [13] WILCZYNSKI, O.: Vlivy odporu pneumatiky vs. Životní prostředí. *Plasty a kaučuk*, 46 (2009) 3–4, 68–73.

Radarová měření zvyšují hospodárnost

Stahl und Eisen

12.08. 2016

Jedinečné vyhodnocovací algoritmy, zvýšená spolehlivost naměřených hodnot – Salzgitter Flachstahl sází z dobrých důvodů na výhody radarové technologie. S novou generací volně vyzařujících radarových měřicích přístrojů od firmy Endress+Hauser k monitorování stavu naplnění dosahuje podnik při výrobě oceli vysoké míry jistoty a hospodárnosti. Salzgitter Flachstahl GmbH (SZFG) je největší ocel vyrábějící dceřinou společností v koncernu Salzgitter. 5700 zaměstnanců vyrobilo v roce 2014 zhruba 4,7 mil. tun surové oceli a dosáhlo obrátu 2,6 mld. €.

Sigmar Gabriel: Zachránce privilegií

VDI Nachrichten

19.08.2016

Ze tří největších problémů ocelářského průmyslu – importů z Číny, obchodu s certifikáty a poplatky na obnovitelné zdroje energií – se nyní staly jen dva. Poplatek na financování podpory využívání obnovitelných zdrojů nebudou podniky muset platit. Průmysl by za to měl poděkovat spolkovému ministru hospodářství Sigmaru Gabrielovi, kterému se podařilo v Bruselu vybojovat zrušení poplatků za vlastní výrobu proudu. Ministr prohlásil: „Jsem rád, že jsme toho po dvou letech tvrdých jednání mohli dosáhnout“. Němečtí oceláři mají dvojité důvody k radosti, jednak ušetří spoustu peněz a dále je to znamením, že toto tradiční odvětví se může v krizových letech spolehnout na mocné příznivce.

Vysoká pec bude modernizovaná v rekordním čase

www.saarbrueckenzeitung.de

24.08.2016

Investice za 150 mil. € jen 90 dnů na dokončení, 100 podílejících se firem, 700 dělníků na stavbě- rekonstrukce vysoké pece č. 4 v Dillinger Hütte je technologický výkon, který vyžaduje opravdu nadměrnou sílu. Do 30. 9. musí být vše hotové. Tato vysoká pec je podle převládajícího mínění to nejmodernější, co se dnes dá najít na trhu a měla by zajistit výrobu alespoň pro příštích 10 až 15 let. Rekordních hodnot dosahují i použité stavební materiály: 500 tun ocelových konstrukcí jen pro pomocné konstrukce při montáži, 120 km kabelů, jakož i konstrukční díly, dosahující hmotnosti 110 tun.

Príprava a charakterizácia organoílov na báze tiazolov

Preparation and Characterization of Organoclays Based on Thiazole

prof. RNDr. Mariana Pajtášová, PhD.; Ing. Zuzana Mičicová, PhD.; prof. Ing. Darina Ondrušová, PhD.;
Ing. Slavomíra Božeková, PhD.; Ing. Beáta Pecušová; Ing. Andrea Feriancová, 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 organoílov z monoiónových (Ca^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+}) foriem dioktaédrického smektitu (montmorillonitu) a vybraných organických molekúl urýchľovačov sírnej vulkanizácie na báze tiazolov, konkrétne kvapalný benz-1,3-tiazol a tuhý 2-merkaptobenz-1,3-tiazol. Benz-1,3-tiazol bol sorbovaný do medzivrstvia monoiónových foriem montmorillonitu z plynnej fázy a 2-merkaptobenz-1,3-tiazol bol najskôr rozpustený v etanole, mierne zahrievaný a do medzivrstvia montmorillonitu bol sorbovaný z kvapalnej fázy. Pripravili sa 3 monoiónové formy montmorillonitu a 6 organoílov s interkalovanými urýchľovačmi na báze tiazolov. Interkalácia prebehla na základe iónovymenných reakcií medzi kationmi alkalických kovov (Na^+), alkalických zemín (Ca^{2+}) a prechodných kovov (Cu^{2+} , Co^{2+}) vyskytujúcimi sa v medzivrství príslušného ílového materiálu a molekúl organickej látky prítomné v plynnej, resp. kvapalnej fáze. Pre charakterizáciu štruktúrnych a spektrálnych vlastností u pripravených organoílov bola použitá metóda RTG difrakčnej analýzy a infračervenej spektroskopie.

KLúčové slová: organoíl; tiazoly; FTIR; RTG difrakčná analýza; montmorillonit

Montmorillonite belongs to the most widely known clay minerals, and it is extensively investigated by various researchers around the world in adsorption applications because of its large surface area and relatively wide interlayer space, which is expandable in aqueous media. The most effective active sites in montmorillonite are placed between two silicate layers, where the naturally occurring cations can easily be replaced by heavy metals and organic groups. 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 state at room temperature. 2-mercaptobenzic-1,3-thiazole was initially dissolved in ethanol and slightly heated and then intercalation of 2-mercaptobenzic-1,3-thiazole into the interlayer of montmorillonite was performed using the liquid state. The prepared organoclays were characterized by help of X-ray diffraction analysis and Fourier transform infrared spectroscopy. The X-ray diffraction analysis was used for determination of the changes relating to the interlayer distance of d(001) basal spacing in the reference to the prepared monoionic forms of MMT clay mineral and organoclays. The changes of the interplanar distance confirm that there is the intercalation of the organic molecules into the interlayer of the MMT monoionic forms. The detailed characteristics of organoclays was obtained by spectral analysis. The infrared spectra of investigated organoclays were recorded by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in the middle region, which was $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. The middle infrared region is most important for spectroscopic studies of organoclays because of the study adsorption properties and structural changes caused by chemical modifications. Using the IR spectra, there were the changes representing the increase in the number of the absorption bands standing for the stretching vibrations which can be attributed to C-H groups, N=C-S groups and C=C groups.

Key words: organoclays; thiazoles; FTIR; X-ray diffraction analysis; montmorillonite

Benzotiazóliové zlúčeniny sú biologicky aktívne zlúčeniny, ktoré sa používajú na výrobu herbicídov a pesticídov. Pôsobia tiež ako stimulátory rastu rastlín. V týchto súvislostiach prichádzajú do kontaktu s pôdou a povrchovými vodami, ktoré môžu kontaminovať. Jednou z možností ich dekontaminácie je väzba na ílové minerály za vzniku stabilných organokomplexov, ktorých usporiadanie závisí od rozsahu interkalácie a prítomnosti zvyškovej vody v medzivrstvovom priestore. Významný je aj vplyv atómu síry z tiazolového kruhu benzotiazóliových zlúčenín, ktorý sa prejavuje odpudzujúcim účinkom k povrchovým

kyslíkom štruktúry montmorillonitu (MMT) [1, 2]. Montmorillonit patrí do skupiny ílových minerálov s expandujúcou vrstevnatou štruktúrou, známou pod názvom smektity. Základnou štruktúrnou jednotkou montmorillonitu je trojsieťová vrstva typu 2:1, ktorá je tvorená dvomi nepretržitými sieťami tetraédrov, medzi ktorými je uložená jedna oktaédrická sieť. Tetraédrické a oktaédrické siete sú navzájom viazané cez spoločné atómy kyslíka a vytvárajú základnú štruktúrnú jednotku – vrstvu. Vrstvy sú spolu spojené slabými väzbami (van der Waalsove sily, elektrostatické sily a vodíkové väzby). Jednotlivé vrstvy v montmorillonite sú oddelené medzi-

vrstvom priestorom, ktorého hlavnú časť tvoria molekuly H_2O a vymeniteľné hydratované jednomocné (napr. Na^+ , K^+) a dvojmocné kationy (napr. Ca^{2+} , Mg^{2+}), ktoré svojím kladným nábojom kompenzujú záporný náboj vrstvy vzniknutý nestechiometrickými substitúciami centrálnych atómov v tetraédroch a oktaédroch [3, 4].

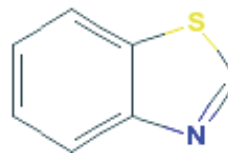
Interakcie medzi organickými látkami a ílovými minerálmi patria medzi najrozšírenejšie deje v prírode a venovala sa im už značná pozornosť od samých začiatkov výskumu ílov. Pri interakcii kationov organickej látky s ílovými minerálmi prebieha iónová výmena, pri ktorej dochádza k vytesneniu anorganických kationov z ílu. Pôvodné kationy v medzivrstvi smektitu čiastočne zostávajú. Organické molekuly môžu byť adsorbované z plynnej alebo z kvapalnej fázy, z vodných roztokov alebo z iných rozpúšťadiel. Najčastejšie sa adsorbujú z vodných roztokov organických báz alebo voľných báz s upravenou hodnotou pH. Interakciu organických kationov s povrchom ílových minerálov ovplyvňujú viaceré činitele, ako napr. van der Waalove sily, veľkosť ílových častíc, typ vymeniteľných kationov, ión-dipólové interakcie a celkový náboj vrstvy [5 – 8].

Experiment

Príprava organoílov na báze tiazolov

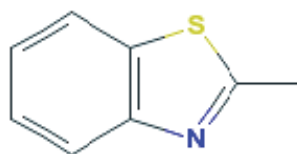
Na prípravu organoílov bol ako základ použitý komerčný montmorillonit z lokality Jelšovský potok. Chemické zloženie montmorillonitu v hmotnostných percentách: SiO_2 59 %, Al_2O_3 20 %, Fe_2O_3 2 %, FeO 0,3 %, TiO_2 0,2 %, CaO 2,2 %, MgO 4 %, K_2O 0,7 %, Na_2O 0,4 %; pH 7; obsah montmorillonitu 80 %. Montmorillonit bol drvením a presitovaním upravený na jemnú frakciu so zrnitosťou pod 0,07 mm, ktorá bola procesom saturácie roztokom $CaCl_2$ s koncentráciou $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ upravená na vápenatú formu montmorillonitu, pri stálom miešaní po dobu 24 hodín. Prebytočné množstvo vápenatej soli bolo viacnásobne premývané destilovanou vodou až dovtedy, kým reakcia s 2% roztokom $AgNO_3$ na chloridové ióny nebola negatívna. Výsledný produkt bol najskôr sušený pri laboratórnej teplote počas 48 hodín a potom dosušený v sušarni pri teplote 60°C . Pripravená vápenatá forma bola upravená drvením a následným sitovaním na frakciu s veľkosťou častíc 0,07 mm. Vápenatá forma montmorillonitu bola následne použitá na prípravu ďalších monoiónových foriem Cu^{2+} a Co^{2+} saturáciou roztokov príslušných chloridov prechodných kovov s koncentráciou $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pri stálom miešaní, po dobu 24 hodín. Taktiež boli upravené drvením a presitovaním na požadovanú veľkosť 0,07 mm. Pri takto pripravených monoiónových formách montmorillonitu sa použili dva urýchľovače sirnej vulkanizácie na báze tiazolov: kvapalný benz-1,3-tiazol (obr. 1) a tuhý 2-merkaptobenz-1,3-tiazol (obr. 2), pričom benz-1,3-tiazol bol sorbovaný do medzivrstvia monoiónových foriem MMT z plynnej fázy a 2-merkaptobenz-1,3-tiazol bol najskôr rozpustený

v etanole, mierne zahrievaný a do medzivrstvia smektitov bol sorbovaný z kvapalnej fázy.



Obr. 1 Štruktúra benz-1,3-tiazolu

Fig. 1 Structure of benz-1,3-thiazole



Obr. 2 Štruktúra 2-merkaptobenz-1,3-tiazolu

Fig. 2 Structure of 2-merkaptobenz-1,3-thiazole

RTG difrakčná analýza

Difrakčné záznamy boli merané na difraktometri Bruker D8 DISCOVER, so žiarením Cu K-alfa, príkonom 12 kW, v rozsahu merania $3-35^\circ 2\theta$, krokom $0,05$ stupňa a časom merania v jednej polohe 1 s.

Infračervená spektroskopia

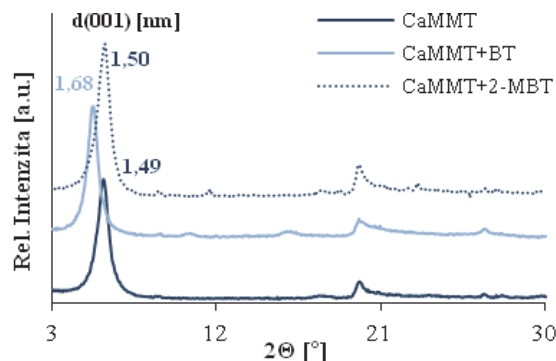
IČ spektrá boli merané na FTIR spektrometri Thermo Scientific iS50 Nicolet, v KBr tabletách, v strednej oblasti $4\,000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Výsledky a diskusia

RTG difrakčná analýza

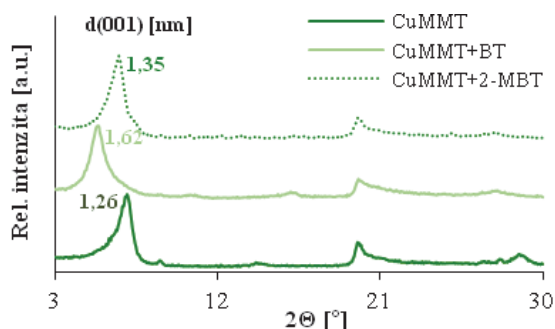
Difrakčné záznamy organomodifikovaných ílových produktov sú znázornené na obr. 3 – 5.

Prítomnosť organických molekúl, ktoré boli interkalované do medzivrstvia ílového minerálu z plynnej alebo kvapalnej fázy, spôsobuje zmeny medziurovinnej vzdialenosti v porovnaní s monoiónovými formami ílového minerálu.



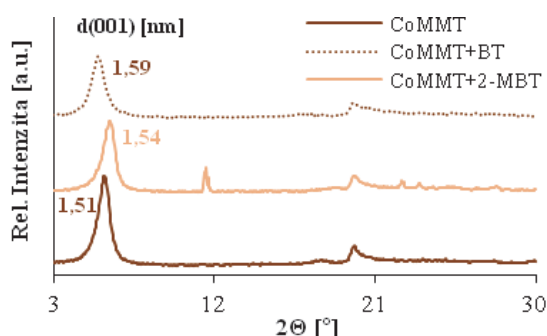
Obr. 3 RTG difrakčný záznam CaMMT, CaMMT+BT a CaMMT+2-MBT

Fig. 3 X-ray diffraction record of CaMMT, CaMMT+BT and CaMMT+2-MBT



Obr. 4 RTG difrakčný záznam CuMMT, CuMMT+BT a CuMMT+2-MBT

Fig. 4 X-ray diffraction record of CuMMT, CuMMT+BT and CuMMT+2-MBT



Obr. 5 RTG difrakčný záznam CoMMT, CoMMT+BT a CoMMT+2-MBT

Fig. 5 X-ray diffraction record of CoMMT, CoMMT+BT and CoMMT+2-MBT

Zaznamenaný nárast hodnôt medziurovinnej vzdialenosti $d(001)$ pri organoíloch potvrdzuje úspešnosť sorpcie organických molekúl urýchľovačov benz-1,3-tiazol (BT), 2-merkaptobenz-1,3-tiazol (2-MBT) do medzivrstvia monoiókových foriem montmorillonitu. S ohľadom na veľkosť a geometriu molekuly benzénu z molekuly BT alebo 2-MBT sa predpokladá, že organické adsorbáty v medzivrství sú orientované paralelne s bazálnym povrchom a usporiadané do bimolekulových vrstiev.

Infračervená spektroskopia

Na štúdium interkalačných procesov molekúl BT a 2-MBT do medzivrstvových priestorov monoiókových foriem ílového minerálu bola použitá infračervená spektroskopia, ktorá na meranie využíva strednú IČ oblasť v rozsahu vlnočtov 4 000 – 400 cm^{-1} . V infračervenej oblasti sa charakterizovali okrem absorpčných pásov valenčných a deformačných vibrácií monoiókových foriem ílového minerálu aj absorpčné pásy valenčných a deformačných vibrácií, ktoré sú typické pre tiazoly. Na IČ spektrách boli sledované zmeny, ktoré vznikli po interkalácii tiazolových urýchľovačov BT a 2-MBT do medzivrstvia monoiókových foriem ílového minerálu pribudnutím absorpčných pásov vibrácií, charakteristických pre dané typy urýchľovačov.

Z IČ spektier organomodifikovaných ílových produktov na báze tiazolov (BT, 2-MBT) sa študovali predovšetkým valenčné vibrácie funkčných skupín N=C-S, C=N C=C skupiny, ako aj valenčné C-H vibrácie aromatického systému. Tvar a intenzita absorpčných pásov sa menili podľa typu použitého tiazolového urýchľovača. V IČ spektrách organoíloch s obsahom BT a 2-MBT boli sledované najintenzívnejšie pásy pri vlnočtoch 1 582 – 492 cm^{-1} , ktoré prislúchajú valenčným vibráciám benzénového jadra C=C skupiny a pri vlnočtoch 1 428 – 1 415 cm^{-1} , ktoré prislúchajú valenčným vibráciám N=C-S skupiny [9, 10]. Ďalej bolo možné v IČ spektrách u študovaných organoílov pozorovať prítomnosť absorpčných pásov pri vlnočtoch 2 977 – 3 098 cm^{-1} , ktoré prislúchajú valenčným vibráciám C-H skupín aromatického kruhu [11].

V tab. 1 sú uvedené vybrané valenčné a deformačné vibrácie monoiókových foriem MMT a pripravených organoílov z nameraných IČ spektier.

Tab. 1 Vybrané valenčné a deformačné vibrácie organoílov

Tab. 1 Selected stretching and bending vibrations of organoclays

Vibrácia (cm^{-1})	CaMMT	CaMMT+BT	CaMMT+2MBT
ν (Al-OH)	3 621	3 626	3 631
ν (H-O-H)	3 393	3 444	3 426
ν (CH)	-	3 098	2 978
δ (C-H)	-	1 464	1 453
ν (Si-O)	1 040	1 035	1 046
ν (C=C)	-	1 561	1 492
ν (N=C-S)	-	1 419	1 423
Vibrácia (cm^{-1})	CuMMT	CuMMT+BT	CuMMT+2MBT
ν (Al-OH)	3 626	3 626	3 625
ν (H-O-H)	3 441	3 455	3 442
ν (CH)	-	3 089	2 977
δ (C-H)	-	1 457	1 463
ν (Si-O)	1 025	1 036	1 044
ν (C=C)	-	1 565	1 582
ν (N=C-S)	-	1 416	1 428
Vibrácia (cm^{-1})	CoMMT	CoMMT+BT	CoMMT+2MBT
ν (Al-OH)	3 625	3 626	3 626
ν (H-O-H)	3 432	3 444	3 429
ν (CH)	-	-	2 978
δ (C-H)	-	1 458	1 454
ν (Si-O)	1 023	1 035	1 036
ν (C=C)	-	1 565	1 494
ν (N=C-S)	-	1 415	1 426

Z výsledkov IČ spektier vyplýva, že po sorpcii urýchľovačov (BT, 2-MBT) nastali viditeľné zmeny v polohe absorpčných maxim charakteristických pre valenčné

vibrácie Si-O skupín v štruktúre mono-iónových foriem ílového minerálu. Možno predpokladať, že napr. O-H skupiny, štandardne prítomné v štruktúre východiskového ílového minerálu, vzájomne pôsobia s objemnými organickými molekulami BT a 2-MBT. Organickou úpravou východiskového ílového minerálu nadobúda povrch takto modifikovaného ílového minerálu hydrofóbny charakter. Hydrofobizácia povrchu organoílov vedie k zníženiu množstva molekúl vody, čo sa prejaví v znížení intenzity absorpčných pásov valenčných a deformačných vibrácií molekúl H₂O [12, 13].

Záver

Práca sa zaoberá prípravou a charakterizáciou organoílov na báze tiazolov. Z experimentálnych výsledkov vyplýva, že u organoílov sa potvrdila interkalácia a že prítomnosť organických molekúl použitých urýchľovačov sírnej vulkanizácie tiazolového typu spôsobila zmenu medziovinej vzdialenosti v porovnaní s mono-iónovými formami montmorillonitu. Možno predpokladať, že organické molekuly na báze benz-1,3-tiazolu a 2-merkaptobenz-1,3-tiazolu sú v medzivrstvovom priestore orientované paralelne s bazálnou plochou vrstvy a sú uložené do bi-molekulových vrstiev. Z výsledkov IČ spektroskopie vyplýva, že došlo k zmenám v polohe vibračných pásov O-H a Si-O skupín typických pre modifikované formy ílového minerálu. Ďalšie zmeny boli pozorované pri niektorých väzbových vibráciách adsorbovaných organických molekúl, napr. valenčné vibrácie C-H skupín aromatického kruhu, valenčné vibrácie C=C a N=C-S skupín.

Pod'akovanie

Autori ďakujú Slovenskej grantovej agentúre za finančnú podporu projektov KEGA 006TnUAD-4/2014, VEGA 1/0385/14 a projektu „Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov“, ITMS kód 26210120046 Operačného programu Výskum a vývoj financovaný z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

- [1] CHEN, G.F. et al. A simple and eco-friendly process catalyzed by montmorillonite K-10, with air as oxidant, for synthesis of 2-substituted benzothiazoles. *Research on Chemical Intermediates*, 41 (2015) 8, 5159–5166.
- [2] GILL, R.K. Recent Advances in the Chemistry and Biology of Benzothiazoles. *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.*, 348 (2015) 3, 155–178.
- [3] ŠUCHA, V. *Íly v geologických procesoch*. Bratislava: Univerzita Komenského, 2001, 159 s., ISBN 80-223-1547-8.
- [4] SCHÜTZ, T. et al. Characterization of Bentonite Modified by Manganese Oxide. *Universal Journal of Geoscience*, 1 (2013) 2, 114–119.
- [5] PALIESKOVA, J. et al. Thermal properties of fillers based on organoclays in the polymeric materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119 (2011) 2, 939–943.
- [6] PAJTÁŠOVÁ, M. et al. Sorption of Benzothiazole and 2-Methylbenzothiazole on Ca and Co-Monoionic Forms of Montmorillonite. *Hutnické listy*, 64 (2011) 7, 145–147. ISSN 0019-8069
- [7] PAJTÁŠOVÁ, M. et al. Spectral and thermal Characteristics of Copper(II) carboxylates with fatty Acid chains and their benzothiazole Adducts. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100 (2010) 3, 769–777.
- [8] LODUHOVÁ, M. et al. Thermal, spectral and diffraction properties of Hg(II)-exchanged montmorillonite with alkylamines. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119 (2015) 2, 879–884.
- [9] ELSHERBINY, A.S., FAYED, T.A. Adsorption study of dimethylaminostyryl benzazoles onto Na-montmorillonite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71 (2009) 7, 952–957.
- [10] ENNAJIH, H. et al. Intercalation of nickel and cobalt thiabendazole complexes into montmorillonite. *Applied Clay Science*, 65–66 (2012), 139–142.
- [11] RAMEZANZADEH, B. Synthesis and characterization of a new generation of inhibitive pigment based on zinc acetate/benzotriazole: Solution phase and coating phase studies. *Dyes and Pigments*, 122 (2015), 331–345.
- [12] JANÍK, R. et al. Thermal, spectral, and diffraction properties of Co-exchanged montmorillonite with 2-, 3-, and 4-hydroxyphenol. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 108 (2012) 3, 915–919.
- [13] JANÍK, R. et al. Interactions of 2,5- and 3,5-dimethylphenols with co-exchanged montmorillonite: Thermal, IR-spectral and X-ray studies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 112 (2012) 2, 1083–1087.

Německý trh s jemným plechem: výrobci oceli vystupují sebevědomě

Stahl Aktuell

12.09.2016

Kupředu, zpátky ni krok: výrobci oceli, především ArcelorMittal, uzavřeli letní sezonu s malým úderem do tumpánů. Největší světový ocelářský koncern chce pro čtvrté čtvrtletí zvýšit ceny ve střední dvouciferné oblasti. U ročních smluv by mělo platit dokonce zvýšení cen v rozsahu 100 € na tunu. Zdůvodněno je to stoupajícími předmateriálovými náklady, jakož i dobrou poptávkou. Mnozí z nákupčích říkají, že tyto cenové požadavky mají určitou sílu se prosadit. Evropskou unií vyhlášená antidumpingová opatření působí. Do země přichází méně importované oceli. Kromě toho došlo ke zvýšení cen i na čínském trhu a dovozy se tak zdražily. Zda se zvýšení cen v požadované výši dají skutečně prosadit, není z hlediska nákupčích ještě hotová věc. Mnoho závisí na tom, jak bude v příštích týdnech vypadat příchod nových zakázek. Skutečností ale je, že se poněkud prodloužily dodací lhůty. Pozorně je také sledován závazek zemí G20 o omezení množství vyráběné oceli. S rychlými výsledky ale nikdo nepočítá.

Zachovanie kvality vody modelového chladiaceho systému

Maintenance of Water Quality in the Model Cooling System

RNDr. Jana Júdová, PhD.; prof. RNDr. Mariana Pajtášová, PhD.; Bc. Marika Činčurová

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

*Práca sa zaoberá štúdiom vzoriek vody a povrchu materiálov z modelového chladiaceho systému určeného na chladenie výrobkov z polymérnych materiálov. Vo vzorkách vody z rôznych miest chladiaceho systému boli stanovené vybrané parametre, ako teplota, pH, fosforečnany, dusičnany, dusitany, tvrdosť a kyslík, a prostredníctvom kvalitatívnej analýzy MALDI-TOF boli identifikované niektoré mikroorganizmy, rody ako *Aeromonas*, *Acinetobacter*, *Bacillus* a iné. Z výsledných zistení vyplýva, že na zníženie množstva mikroorganizmov by bolo potrebné častejšie čistenie linky, kontrola vodného zdroja, či zmena chladiaceho systému na ponorný princíp. Pre zabezpečenie kvalitnej chladiacej vody, bez nežiadúcich mikroorganizmov, rias, je potrebné tiež zredukovanie podmienok na tvorbu biofilmov na komponentoch chladiaceho zariadenia, prípadne fluorescenčné merania.*

Kľúčové slová: mikroorganizmus; analýza vody; chladenie; gumárenstvo; biofilm

*The main aim of this work was to search conditions for the maintenance of water in the model cooling system. According to findings of chemism and microbiology of water samples from cooling device it is possible to suggest potential ways for maintaining the quality of cooling water without undesirable microorganism, algae, as well as for restriction of the conditions supporting formation of biofilms on the cooling components. Numbers of methods were used to achieve these objectives. Firstly, water analysis was performed by using the compact laboratory AQUAMERCK, commonly used for the determination of selected parameters, such as temperature, pH, phosphates, nitrates, nitrites, water hardness and oxygen. According to this analysis, it was found that pH, temperature, water hardness and oxygen are changing by topping up the cooling water, also by the presence of decomposing organic matter from the microorganism in water. High concentration of phosphates, nitrates, abrasive surfaces, planktonic bacteria present in the water resources, appropriate temperature, these are convenient conditions for the formation of biofilms. The qualitative analysis MALDI-TOF then showed occurrence of microorganisms of the genera, such as *Aeromonas*, *Acinetobacter*, *Bacillus*. On the basis of these findings, it is possible to assume several possible ways reducing the amount of microorganisms in the cooling system. It could be frequent cleaning of the line, control of the water resource or change the cooling system to the submersible one. However, reduction in planktonic bacteria does not necessarily indicate a reduction in bacteria at surfaces in a cooling system. In many species, the microbial population in a biofilm coordinates its behaviour by producing diffusible chemical signals, through which the behaviour of individuals in the population is synchronised. Also, the presence of cyanobacteria in water sources is an increasing problem faced by water supply managers. Consequently, nowadays it is also necessary to implement a reliable monitoring and treatment strategy, according to the applicability of in situ fluorescence measurements of organic biomass, such as cyanobacteria.*

Key words: microorganism; water analyses; cooling; rubber industry; biofilms

Chemický priemysel je jedným z najväčších spotrebiteľov vody, pričom až 70 % vody sa spotrebuje na chladenie. Chladiaca voda nesmie spôsobiť zvýšenú koróziu konštrukčných materiálov, vznik nánosov anorganických solí vylučovaných z vody a usadzovanie mechanických a biologických nečistôt, čím dochádza k zhoršeniu prestupu tepla a skráteniu životnosti zariadení. Tvorba a zloženie nánosov závisí od teploty a zloženia vody. Požiadavky na kvalitu chladiacej vody závisia od druhu cirkulačného okruhu. Medzi najmenej preskúmané patria spoločenstvá mikroorganizmov na tuhých povrchoch vo forme súvislých povlakov označovaných ako biofilm. Definujeme ho ako mikrobiálne

spoločenstvo imobilných buniek uchytených na tuhom povrchu, často vo vodnom prostredí. Biofilmy sa vyznačujú veľkou variabilitou v závislosti od prostredia. Hustota mikroorganizmov v biofilme sa pohybuje od málo osídlených spoločenstiev, napr. oligotrofných baktérií vo vodovodných rozvodoch v rozmeroch niekoľko kolónií tvoriacich jednotiek (KTJ), až po niekoľko centimetrov hrubé vrstvy v biologických čistiarňach odpadových vôd a na mokrych povrchoch chladiacich veží. S prítomnosťou biofilmu v potrubíach vodovodnej siete úzko súvisí problém kvality pitnej vody [1]. Medzi baktérie dobre prispôbené na pôdne a vodné prostredia patria napr. rody *Bacillus* a *Pseudo-*

monas (e.g., *P. aeruginosa*). Z ostatných skupín sú to najmä Enterobacteriaceae, *Flavobacterium*, *Acinetobacter*, *Moraxella*, *Aeromonas*, *Micrococcus*, *Staphylococcus*, *Streptococcus* and anaerobic bacteria (e.g., *Clostridium*) [2, 3]. A tieto sú aj často súčasťou biofilmov. Prakticky akýkoľvek povrch ponorený vo vodnom prostredí po určitej dobe pokryjú mikroorganizmy. Vodné prostredie poskytuje rad možností, kde sa môžu uchýtiť a vyvíjať. Hrajú dôležitú úlohu tiež v prevádzkach čističiek odpadových vôd rozvodoch pitnej vody alebo chladiacich okruhov elektrární. Na jednej strane tu spôsobujú mnohé problémy, lebo znečisťujú a prípadne korodujú povrchy, a môžu byť zdrojom niektorých infekcií, na druhej strane má metabolická aktivita biofilmov nezastupiteľné miesto v procese riečného samočistenia alebo pri úprave odpadových vôd v konvenčných a alternatívnych čistiarnach alebo v procesoch bioremediácie (využitie mikrobiálneho metabolizmu na odstraňovanie polutantov z vody alebo pôdy). V potrubí rozvinutý biofilm spôsobuje turbulenciu pretekajúcej kvapaliny a obmedzuje priesvit, v priemyselných výmenníkoch tepla tvorí tepelnú izolačnú vrstvu a znižuje ich účinnosť [4].

Redukcia planktónnych (voľne plávajúcich, nezachytených) baktérií nemusí automaticky indikovať redukciu baktérií na stenách chladiacich systémov. Preto je potrebné pravidelne týždenne kontrolovať chladiace systémy, sledovať atypické sfarbenie a konzistenciu na povrchoch a pod. [5].

Taktiež kontrola kvality pitnej vody v distribučných systémoch je nevyhnutná aj z hľadiska možnej prítomnosti širokej škály mikroorganizmov, ako baktérie, prvoky, huby. *Acinetobacter*, *Aeromonas*, *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Corynebacterium*, *Bacillus*, *Burkholderia*, *Citrobacter*, *Flavobacterium*, *Klebsiella*, *Moraxella*, *Pseudomonas*, *Serratia*, *Staphylococcus*, *Mycobacterium*, *Sphingomonas* boli detegované ako jedny z najdominantnejších [6, 7].

Mikrobiálna populácia v biofilmoch si koordinuje dynamiku tvorby biofilmu prostredníctvom difúzných chemických signálov, ktorých koncentrácia vplyva na jednotlivých členov populácií [8].

Monitoring prítomnosti cyanobaktérií, ktoré sú častým členom biofilmov, ako aj planktonických spoločenstiev vo vodných zdrojoch alebo chladiacich systémoch prináša komplexnejšiu informáciu o prítomnej biomase [9].

Metodika

Analýzou vzoriek vody s použitím kompaktného laboratória AQUAMERCK boli stanovené základné fyzikálno-chemické ukazovatele, ako teplota, pH, NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , tvrdosť a kyslík. Pre mikrobiologický rozbor vody bola použitá kultivácia na TSA (Trypton Soya Agar) agarových pôdach, 24 hodín pri laboratórnej teplote. Kvalitatívna analýza mikroorganizmov nachádzajúcich sa vo vzorkách bola uskutočnená prostredníctvom hmotnostnej spektrometrie MALDI-

TOF (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization, Time-of-Flight).

Použitím BIOLOG (BIOTECH, a.s.) platní bola zistená fyziologická úroveň spoločenstiev mikroorganizmov CLPP (CLPP–Community Level Physiological Profiles) [10]. Mikroskopicky (VEGA3 TESCAN) bola analyzovaná morfológia prítomných mikroorganizmov.

Výsledky

Vzorky vody boli odobrané z troch miest: z vlnášacieho dopravníka (A1), z trysiek (A2) a z nádrže, v ktorej bola koncová voda (A3). Referenčné vzorky Aref.1 a Aref.2 boli odobrané z dvoch rôznych zdrojov vody–privádzanej do chladiaceho systému. Teplota vody pri odbere sa pohybovala v rozmedzí 16,5 až 21 °C. Jej hodnoty záviseli od množstva vody, ktoré bolo zo systému odpustené a následne opäť napustené. Množstvo dusičnanov bolo vo všetkých vzorkách nemenné, a to $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Množstvo fosforečnanov bolo $0,25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (tab. 1 a 2).

Tab.1 Porovnanie jednotlivých parametrov referenčných vzoriek vôd z dvoch sezónnych odberov, jeseň-Aref.1, jar-Aref.2

Tab.1 Comparison of parameters of the references water samples from two season samplings, autumn-Aref.1, spring-Aref.2

	Aref.1	Aref.2
Teplota (°C)	18	12
pH	7,5	7
NO_3^- ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	10	10
NO_2^- ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	> 0,5	< 0,5
PO_4^{3-} ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	0,25	0,25
Tvrdosť ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	290	200
(°d)	16	11
Kyslík ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	8,4	9,7

Tab.2 Porovnanie jednotlivých parametrov referenčnej vody so vzorkami zo všetkých troch odberných miest

Tab. 2 Comparison of parameters of the references water sample with the samples from all three places of sampling

	Aref.1	Priemerné hodnoty vzoriek zo všetkých meraní		
		A1	A2	A3
Teplota (°C)	18	18,8	18,6	18,5
pH	7,5	6,6	6,8	6,8
NO_3^- ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	10	10	10	10
NO_2^- ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	> 0,5	> 0,5	> 0,5	> 0,5
PO_4^{3-} ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	0,25	0,25	0,25	0,25
Tvrdosť ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	290	280,7	296,8	320
Kyslík ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	8,4	6,3	7,1	6,9

Množstvo dusitanov nachádzajúcich sa vo vode presahovalo hodnotu $0,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Ďalším z hodnotených parametrov bolo pH. Vzorky vody boli vyhodnotené ako značne až veľmi tvrdé. Množstvo rozpusteného kyslíka bolo v rozmedzí 4,6 až $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Bežné množstvo

rozpušteného kyslíka vo vode sa pohybuje medzi 6 a 14 mg·l⁻¹ [11]. Fyzikálne faktory, určujúce a ovplyvňujúce rozpúšťanie kyslíka sú teplota, tlak a salinita. Kyslík sa do vody dostáva z ovzdušia fyto-autotrofných organizmov. Z vody je kyslík odčerpávaný živočíchmi a rastlinami pri dýchaní, baktériami pri rozklade (mineralizácii) organickej hmoty, zvýšením teploty a znížením tlaku.

MALDI-TOF analýza

Hmotnostná spektroskopia MADI-TOF priniesla identifikáciu niektorých bakteriálnych kmeňov, získaných kultiváciou 100 µl vodných vzoriek na TSA médiu pri laboratórnej teplote 24 hodín [11]. Boli identifikované kmene ako *Acinetobacter junii*, *Aeromonas hydrophila*, *Lysinibacillus fusiformis*, *Bacillus pumilus*, vyskytujúce sa zvyčajne vo vodných a pôdnych prostrediach a v prostrediach odpadových vôd. Je teda predpoklad, že sa do chladiaceho zariadenia dostali z vodného zdroja a sčasti aj z prostredia prevádzky pri zvýšenej teplote sa tak vytvorili podmienky pre ich množenie (tab. 3a, 3b). Väčšina izolovaných kmeňov patrí medzi spórotvorné, a teda odolné voči nepriaznivým podmienkam, často aj chemikáliám dezinfekčného procesu a pod. Preto je potrebné hľadať účinné spôsoby na zabránenie množenia planktónnych mikroorganizmov ako aj tvorby biofilmov

Tab. 3a Identifikácia kmeňov pomocou MALDI-TOF analýzy (Bruker Daltonik Biotyper Microflex LT, UMB, Banská Bystrica, ITMS 26210120024), jeseň

Tab. 3a Identification of strains with the use of MALDI-TOF analysis (Bruker Daltonik Biotyper Microflex LT, UMB, Banská Bystrica, ITMS 26210120024), autumn

Analyte ID	Organism (best match)	Score Value
A1-1	<i>Aeromonas hydrophila</i>	2.435
A2-1	<i>Comamonas testosteroni</i>	2.103
AK1-2	<i>Aeromonas veronii</i>	1.913
Aref.2	<i>Bacillus altitudinis</i>	1.969
A2-2	<i>Comamonas testosteroni</i>	2.046
A1-1'	<i>Aeromonas hydrophila</i>	2.164
A2-2'	<i>Sphingobacterium mizutaii</i>	2.101
AK1-3	<i>Aeromonas eucrenophila</i>	1.967
Aref.2'	<i>Bacillus pumilus</i>	1.753
A2-4	<i>Comamonas testosteroni</i>	2.214

Biolog analýza

Do jamiek BIOLOG platní bolo nanesené 100 µl vzoriek a inkubovali sa za aeróbných podmienok, a to v tme a pri laboratórnej teplote. Po vyhodnotení bola na fyziologickej úrovni spoločenstva (CLPP-Community Level Physiological Profiles) zistená rozdielna schopnosť mikroorganizmov metabolizovať dostupné substráty (rozdielna intenzita sfarbenia). Najvyššiu meta-

bolickú aktivitu vykazovali mikrobiálne spoločenstvá, zastúpené vo vzorkách z častí chladiaceho zariadenia s malým prúdením alebo so stenami, tvoriacimi kryt zariadenia.

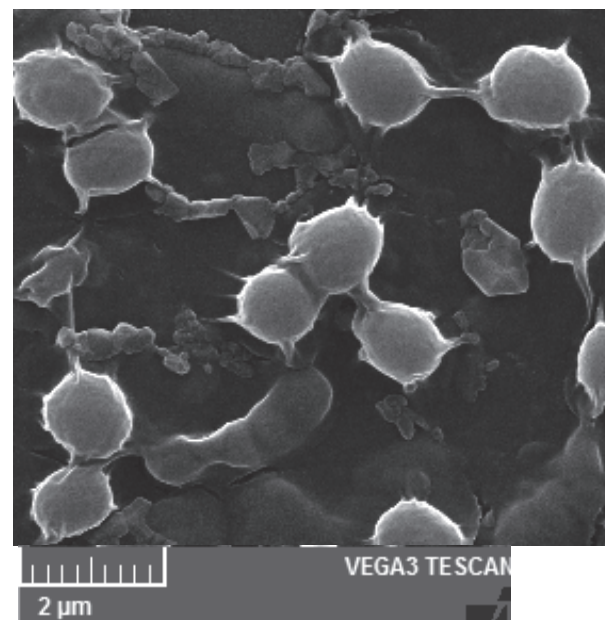
Tab. 3b Identifikácia kmeňov pomocou MALDI-TOF analýzy (Bruker Daltonik Biotyper Microflex LT, UMB, Banská Bystrica, ITMS 26210120024), jar

Tab. 3b Identification of strains with the use of MALDI-TOF analysis (Bruker Daltonik Biotyper Microflex LT, UMB, Banská Bystrica, ITMS 26210120024), springtime

Analyte ID	Organism (best match)	Score Value
A3-1	<i>Sphingobacterium multivorum</i>	1.721
A2-3	<i>Acinetobacter junii</i>	2.022
A2-22	<i>Aeromonas hydrophila</i>	2.253
A2-SP1	<i>Acinetobacter johnsonii</i>	1.915
A3-2	<i>Lysinibacillus fusiformis</i>	2.105
A4-SP1	<i>Lysinibacillus fusiformis</i>	2.207
A2-SG2	<i>Acinetobacter junii</i>	2.055
A4-KV2	<i>Lysinibacillus fusiformis</i>	1.864
A1-SV	<i>Comamonas testosteroni</i>	1.839

Mikroskopická analýza

Z mikroskopickej analýzy (SEM VEGA3 TESCAN) je zrejmé, že vo vzorkách sú zmesné kultúry mikroorganizmov, vytvárajúce predpoklady ku vzniku biofilmov (obr. 1).



Obr. 1 Mikroflóra vzorky A3-2 pod mikroskopom, SEM HV: 20,0 kV, Zorné pole 13,8 µm, SEM MAG: 10,0 kx

Fig. 1 Microflora of the sample A3-2, SEM HV: 20.0 kV, View field 13.8 µm, SEM MAG: 10.0 kx

Vznik, vývoj a stabilizácia biofilmu prebiehajú v niekoľkých následných krokoch: najprv sa na pevný povrch ponorený do vodného prostredia adsorbujú organické molekuly, nasleduje transport mikrobiálnych

buniek k pevnému povrchu, zachytenie mikroorganizmov (v prvej fáze predovšetkým baktérií) na povrchu, replikácia buniek a produkcia extracelulárnej matrice, vývoj biofilmu na pevnom povrchu, odtrhávajúce a disperzia buniek z biofilmu späť do kvapaliny. Po prichytení na vhodnom povrchu sa bunky začínajú deliť, zhluokovať a produkujú primárny biofilm, na ktorý sa môžu prichytávať ďalšie bunky tzv. sekundárneho biofilmu. Drsné povrchy, materiály s poréznu štruktúrou alebo prostredie bohaté na živiny obvykle pozitívne ovplyvňuje utváranie biofilmu. K tomu môže v zásade dochádzať na akomkoľvek rozhraní dvoch fáz, teda na rozhraní pevnej a plynnej, pevnej a kvapalnej (napr. potrubia, katétre a kĺbové implantáty) i kvapalnej a plynnej fázy (napr. povlaky na hladine znečistených stojatých vôd). Iničiálne fázy tvorby biofilmu trvajú pomerne krátko. Molekulárny film sa vytvorí v priebehu minút, a bakteriálne osídlenie v priebehu 24 hodín. Spomalenie rastu je dané obmedzením transportu substrátu do hlbších vrstiev biofilmu a zvýšením vplyvu odumierania a rozkladu buniek v starom biofilme [4]. Povrchy predmetov sú heterogénne a pri bakteriálnej kolonizácii nastáva priestorová kompetícia o priaznivé mikromiesta (mikrolokalita). Po bakteriálnej kolonizácii nastupuje adhérenca väčších organizmov, ako améb, flagelát, ciliát. Prichytávanie týchto organizmov trvá už dni [4]. Akumulácia mikroorganizmov na povrchu podkladu zvyšuje biodegradačný potenciál mikróbov voči stopovým množstvám organických kontaminantov. Vysvetľuje sa to zlepšením podmienok pre využitie živín na medzifázovom rozhraní kvapalina-tuhá fáza.

Ako teda vyplýva aj zo zistených chemických a mikrobiologických parametrov, na zníženie množstva mikroorganizmov je potrebné častejšie čistenie linky, kontrola vodného zdroja, či zmena chladiaceho systému na ponorný. Pre zabezpečenie kvalitnej chladiacej vody, bez nežiadúcich mikroorganizmov, rias, je potrebné tiež zredukovať podmienok na tvorbu biofilmov na komponentoch chladiaceho zariadenia, prípadne fluorescenčné merania organickej biomasy, ako napr. cyano-baktérií.

Pod'akovanie

Autori ďakujú Slovenskej grantovej agentúre za finančnú podporu projektu KEGA 006TnUAD-4/2014 a projektu „Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov“, ITMS kód 26210120046 Operačného programu Výskum a vývoj financovaný z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

- [1] BRATSKÁ Z., ŠTEVULOVÁ, N. *Biofilm ako faktor kvality pitnej vody a biodegradácie vodovodných a kanalizačných potrubí*. Košice: Stavebná fakulta TU v Košiciach, 2006.
- [2] TORANZO, A. E. et al. Association of *Aeromonas sobria* with mortalities of adult gizzard shad, *Dorosoma cepedianum* Lesueur. *J. Fish Dis.*, (1989) 12, 439–448.
- [3] SOUSA, J. A. Estudo epidemiológico em duas truticultura de norte de Portugal e caracterização dos agentes bacterianos e virais de maior impacto em aquacultura. (PhD Thesis) Porto: Universidade do Porto, Portugal, 1969.
- [4] JÚDOVÁ, J., RULÍK, M., HOLÁ, V. *Mikrobiálna ekológia*, Banská Bystrica: Belianum, 2013, ISBN 978-805-570-2728.
- [5] WIATR, CH.L., Buckman Laboratories, Detection and Eradication of a Non-Legionella Pathogen in a Cooling Water System. CWT (Certified Water Technologist).
- [6] BERRY, D., C. XI, AND L. RASKIN. Microbial ecology of drinking water distribution systems. *Curr. Opin. Biotechnol.* 2006, 17, 297–302.
- [7] BLOCK, J. C., et al. Biodiversity in drinking water distribution systems: a brief review, In SUTCLIFFE, D. (ed.), *The microbiological quality of water*. London: Royal Society for Public Health Hygiene, 1997, pp. 63–71.
- [8] STOODLEY, P. Flow disrupts communication. *News & views*, 2016.
- [9] ZAMYADI, A. Emerging toxic cyanobacterial issues in freshwater sources: Influence of climate change. In BOTANA, L.M. (Ed.) *Seafood and Freshwater Toxins: Pharmacology, Physiology, and Detection*, 3rd ed. Taylor & Francis, 2014, ch. 5.
- [10] FRAC, M., OSZUST, K., LIPIEC, J. Community Level Physiological Profiles (CLPP), Characterization and Microbial Activity of Soil Amended with Dairy Sewage Sludge. In *Sensors*. 2012. Sensors (Basel). 2012; 12 (3): 3253–68. doi: 10.3390/s120303253.
- [11] ČINČUROVÁ, M. *Štúdium kvality chladiacej vody na vybranej linke v gumárenskom priemysle*. (Bakalárska práca) Púchov: FPT TnUAD, 2016.

Německý ocelářský průmysl ušetří milionové náklady

www.saarbruckerzeitung.de

13.08.2016

Německý ocelářský průmysl dostává pomoc od politiků. Ministr průmyslu a současně předseda německé SPD Sigmar Gabriel se nyní prezentuje jako ochránce zaměstnanců oceláren. Snaží se prosadit, aby koncerny jako ThyssenKrupp nebo Salzgitter platily méně na ekologických daních a poplatcích, budou-li vyrábět z vysokopecního plynu elektrický proud. Jedná se ovšem o určité privilegium a mnohý z občanů, kteří trpí pod vysokými cenami elektřiny, by jistě také rád dostal slevu či rabat. Obsahově však opatření dává smysl. Krizí poškozené koncerny by totiž těžko zvládly nová finanční zatížení v milionové výši. Ve hře jsou desítky tisíc pracovních míst a nebezpečí, že ocelářský průmysl jednoho dne z Evropy zmizí, je velké. Větší ochrany klimatu by tím dosaženo nebylo.

Analýza tepelnoizolačných vlastností autopotáhov

Analysis of Thermal Insulation Properties of Car Seat Covers

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

K zvyšovaniu komfortu v automobilovom priemysle patrí vznik nových materiálov s novými vlastnosťami, tak aby poskytovali čo najvyšší komfort pre vodiča počas jazdy. Hrúbka, plošná hmotnosť, objemová hmotnosť a množstvo vzduchu v kompozite ovplyvňujú prenos tepla a hmoty, ktoré sú hlavnými ukazovateľmi komfortu spolu s tepelnou vodivosťou, tepelným odporom, výparným odporom a tepelným ohmatom. Na meranie fyziologických vlastností boli použité prístrojové zariadenia simulujúce ľudskú pokožku v kontakte s textíliou a okolitým prostredím. Na meranie vyššie uvedených vlastností boli použité dostupné prístrojové zariadenia. Cieľom práce bolo skúmať závislosti medzi meranými vlastnosťami: tepelnou vodivosťou materiálu, tepelným odporom, výparným odporom a tepelným ohmatom na základe rozdielnej hrúbky strednej vrstvy – PUR peny a objemovej hmotnosti kompozitu. Výsledkom meraní bolo zistiť, ktorá vzorka svojimi vlastnosťami najviac zodpovedá účelu použitia.

Kľúčové slová: vlákna; komfort; tepelnoizolačné vlastnosti; autopotáhy; prestup tepla

Increase of the comfort in the automobile industry, requires creation of new materials with their new properties in order to provide the maximum comfort for the driver during the driving. Thickness, area density, volume density and the amount of air in the composite have the influence on heat and mass transfer, which are major indicators of comfort together with thermal conductivity, thermal resistance, evaporative resistance and thermal absorbance. A special instrumentation simulating human skin in relation to the contact with a textile and the surrounding environment was used for the measurement of the physiological characteristics. The available instrumentation was used for measurement of the above properties. The purpose of the study was to research the dependence between the measured properties, such as thermal conductivity, thermal resistance, evaporative resistance and thermal absorbance on the basis of different thicknesses of middle layer represented by PUR foam, as well as volume density of the composite. The result of the measurements also includes the determination of application purpose from the aspect of individual samples and their properties. Comfort is the condition of the body, where the physiological functions of the body reach an optimum and where environment, including clothing, does not produce any unpleasant feelings perceived by our senses. From the subjective aspect, this feeling is understood as a feeling of comfort. Feelings of warm and cold are in the balance. Comfort became an important criterion of cars quality. Comfort in a car is a complex phenomenon and it includes various aspects. One of the most important factors affecting individual needs is the thermal comfort, therefore, automobile producers pay enormous attention to this aspect completed by an attractive design. The mentioned fact is the reason for permanent looking for new combinations of material composition for car seat covers and it is not connected only with design but also with functionality.

Key words: fibers; comfort; thermal insulation properties; seat covers; heat transfer

Komfort je stav organizmu, kde sú fyziologické funkcie organizmu v optime a kedy okolie vrátane odevu nevytvára žiadne nepríjemné vnemy vnímané našimi zmyslami. Subjektívne je tento pocit braný ako pocit pohody. Neprevládajú pocity tepla ani chladu [1]. Komfort sa stal majoritným kritériom kvality automobilov. Pohodlie v aute je zložitý jav a zahŕňa rôzne aspekty. Jedným z najdôležitejších faktorov ovplyvňujúcich osobné potreby je tepelná pohoda. Preto výrobcovia automobilov venujú veľkú pozornosť tomuto aspektu doplnenému o atraktívny dizajn [2]. I z tohto dôvodu sa neustále hľadajú nové kombinácie materiálového zloženia autopotáhov nielen z hľadiska dizajnu ale aj funkčnosti. Všeobecne kompozity patria medzi najdynamickejšie sa

rozvíjajúcu skupinu nových materiálov a majú rôznorodé využitie [3].

Zvolený kompozit pozostáva z troch vrstiev: polyesterovej tkaniny, PUR peny a polyesterovej pleteniny. Fyziologické vlastnosti materiálu vo veľkej miere ovplyvňuje makromorfologická štruktúra tkaniny [4], predstavovaná druhom použitej väzby, stavbou osnove a útku, plošnou a objemovou hmotnosťou. Spomínané parametre ovplyvňujú pórovitosť, zaplnenie, následne tepelné a vlhkostné vlastnosti. Významnú úlohu zohráva aj stredná vrstva tvorená PUR penou ako predstaviteľ ľahčených materiálov s dutinkami rôznych tvarov a veľkostí. Tieto vznikajú pridávaním rôznych prísad,

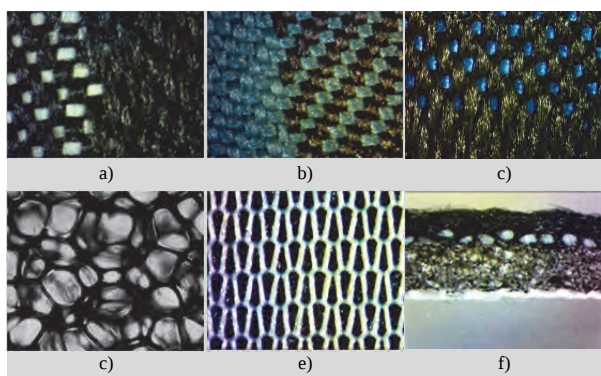
ako sú napr. nadúvadlá, ktoré uvoľňujú plyny, alebo pary a ich vplyvom majú výrobky bunkovú štruktúru. Poznáme ľahčené materiály s bunkami navzájom prepojenými alebo uzavretými [5], ktoré tiež do veľkej miery ovplyvňujú skúmané vlastnosti. Tepelná pohoda organizmu je považovaná za dôležitý faktor pri ergonomickom hodnotení sedadla vodiča, keď je tento v priamom styku s poťahovým materiálom sedadla. Termická analýza, prenos tepla a tepelná vodivosť sú veľmi dôležité vlastnosti materiálov. Preto mnohí autori študovali tepelnú analýzu rôznych materiálov [6 – 8].

Analýzy komfortu sú založené na niekoľkých metódach hodnotenia tepelného komfortu na základe simulácie prestupu tepla a hmoty medzi pokožku ľudského tela, textíliou a okolitým prostredím [9].

Experimentálna časť

Na hodnotenie tepelnoizolačných vlastností bolo použitých 13 druhov vzoriek trojvrstvového kompozitu v zložení:

- horná vrstva – tkanina zo 100% PES vlákien s rozdielnou tkáčskou väzbou
- stredná vrstva – PUR pena rozdielnej hrúbky
- spodná vrstva – záťažná pletenina zo 100% PES vlákien



Obr. 1 Mikroskopické snímky tkanín, PUR peny a pleteniny pri 140-násobnom zväčšení obrazu: a) tkanina s kombináciou keprovej a atlasovej väzby, b) tkanina s kerovou väzbou, c) tkanina s atlasovou väzbou, d) PUR pena, e) pletenina, f) priečný rez kompozitu

Fig. 1 Microscopic images of woven fabrics, polyurethane foam and knitted fabric at 140× magnification of image: a) fabric with combination of twill and satin weave, b) fabric with twill weave, c) fabric with satin weave, d) PUR foam, e) knitted fabric, f) cross-section of the composite

Pre experimentálne merania boli vybrané kompozity na základe rozdielnej väzby tkaniny, hrúbky PUR peny a pleteniny. Na vytvorenie prehľadu boli zosnímané reprezentatívne vzorky pomocou obrazovej analýzy Nis elements v prechádzajúcom svetle pomocou svetelných pištolí (obr. 1). Na obr. 1a–c sú zobrazené reprezentatívne druhy použitých väzieb tkanín. Strednú vrstvu pórovitej PUR peny zobrazuje obr. 1d. Na obr. 1e možno vidieť líčnu stranu záťažnej jednolícnej plete-

niny vyrobenej z hladkého multifilu zabezpečujúcu pevnosť kompozitu. Jednotlivé vrstvy boli spojené pomocou laminácie plameňom, pričom vznikol nerozoberateľný spoj znázornený v priečnom reze na obr. 1f. Každá vrstva je schopná vďaka svojej štruktúre obsahovať vzduch, ktorý má výrazný vplyv na tepelnoizolačné vlastnosti. Fyziologické vlastnosti dvojrozmerných textílií závisia od zloženia a konštrukcie materiálov.

Jednotlivé materiály boli podrobené rozboru a zisteniu východiskových charakteristík, ktoré sú vymenované v tab. 1.

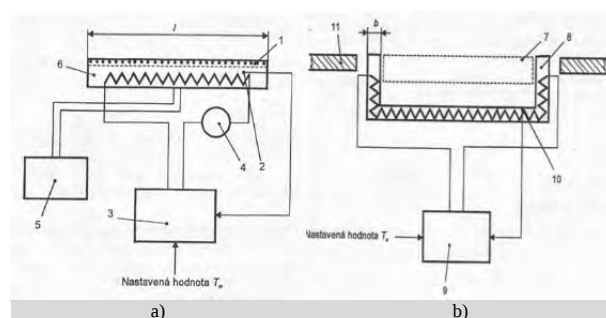
Tab. 1 Východiskové charakteristiky kompozitu: hrúbka H_r , plošná hmotnosť ρ_s , objemová hmotnosť ρ_v

Tab. 1 Initial characteristics of the composite: H_r thickness, area density ρ_s , volume density ρ_v

Vzorka	1	2	3	4	5	6	7
H_r (mm)	2,35	2,48	2,59	2,88	2,89	2,99	3,2
ρ_s (g.m ⁻²)	395	351	287	351	427	436	429
ρ_v (g.cm ⁻³)	0,17	0,14	0,11	0,12	0,15	0,15	0,13
Vzorka	8	9	10	11	12	13	
H_r (mm)	3,51	4,27	5,1	5,18	7,08	8,5	
ρ_s (g.m ⁻²)	489	508	502	522	578	306	
ρ_v (g.cm ⁻³)	0,14	0,12	0,1	0,10	0,08	0,04	

Prístroj PSM 2

Fyziologický komfort zahŕňa kombináciu prenosu tepla a hmoty, ktoré možno hodnotiť spolu, alebo osobitne. Tieto hodnoty sú závislé na čase. Na meranie tepelného odporu a výparného odporu za stálych podmienok bol použitý PSM – prístroj simulácie potenia vyhrievanou doštičkou (obr. 2).



Obr. 2 a, b) Schéma meracieho prístroja PSM 2: 1 – kovová doštička, 2 – teplotné čidlo, 3 – regulátor teploty, 4 – vyhrievanie meracieho zariadenia, 5 – dávkovač vody, 6 – kovový blok s výhrevným elementom, 7 – meracia jednotka, 8 – tepelný chránič, 9 – regulátor teploty, 10 – teplotné čidlo, 11 – merací stôl [10]

Fig. 2 a, b) Measuring device PSM 2: 1 – metal plate, 2 – temperature sensor, 3 – temperature control, 4 – heating measuring device, 5 – water dispenser, 6 – metal block with heating element, 7 – measuring unit, 8 – thermal protector, 9 – temperature regulator, 10 – temperature sensor, 11 – measuring table [10]

Merat' možno pri rôznych vonkajších podmienkach kombinácií teploty, relatívnej vlhkosti, rýchlosti prúdenia vzduchu a prenosu vody (v kvapalnej, alebo plynnej fáze). Vyhrievací príkon H merateľný elektrickým wattmetrom je použitý pre výpočet nasledujúcich charakteristík [10]:

- **Teplný odpor** R_{ct} – rozdiel teploty medzi dvomi povrchmi materiálu rozdelený výsledným tepelným tokom na jednotku plochy v smere gradientu:

$$R_{ct} = \frac{(T_m - T_a) A}{H - \Delta H_c} - R_{cto} \quad (1)$$

kde: R_{ct} – tepelný odpor v ($\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$), T_m – teplota meracej jednotky (35°C), T_a – teplota vzduchu (20°C), A – plocha meracej jednotky v (m^2), H – výhrevnosť dodávaná meracej jednotke (W), ΔH_c – korekcia pre výhrevnosť pri meraní R_{ct} , R_{cto} – konštanta prístroja v ($\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$).

- **Výparný odpor** R_{et} – vyjadruje rozdiel tlaku vodných pár medzi dvoma povrchmi materiálu, delený výsledným výparným tepelným tokom na jednotku plochu v smere gradientu. R_{et} je špecifická veličina pre textilné materiály alebo kompozity, definovaná ako latentný výparný tepelný tok prechádzajúci danou plochou odpovedajúci ustálenému zvolenému tlakovému gradientu pary:

$$R_{et} = \frac{(p_m - p_a) A}{H - \Delta H_c} - R_{eto} \quad (2)$$

kde: R_{et} – výparný odpor v ($\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{W}^{-1}$), p_a – parciálny tlak vodnej pary vo vzduchu v (Pa) pri teplote T_a , p_m – nasýtený parciálny tlak vodnej pary v (Pa) na povrchu meracej jednotky pri T_m , A – plocha meracej jednotky v (m^2), R_{eto} – konštanta prístroja v ($\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{W}^{-1}$) pre meranie tepelného odporu voči vodným parám R_{et} .

TCi prístroj na meranie tepelnej vodivosti a tepelného ohmatu materiálu

Meranie na TCI prístroji (obr. 3) patrí medzi jednoduché a rýchle metódy merania viacerých ukazovateľov, ako je tepelná vodivosť λ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) a tepelný ohmat textílií b ($\text{W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$). Výhodou prístroja je, že nie je potrebná kalibrácia. Meranie pomocou vedenia tepla trvá cca 5 – 8 s. Prístroj je zložený zo snímača, ktorý sa skladá z meracieho čidla, riadiacej elektroniky a špeciálneho softwaru.



Obr. 3 Zariadenie na meranie tepelnej vodivosti a tepelného ohmatu materiálu TCI

Fig. 3 Apparatus for measuring thermal conductivity and thermal absorbance of material TCI

Snímač je zložený z vyhrievacieho telesa, ktoré tvorí špirálové čidlo obklopené ochranným krytom. Presne definovaný prúd je aplikovaný na čidlo výhrevného telesa. Toto teleso potom produkuje malé množstvo tepla, ktoré prúdi behom snímania od senzoru do materiálu. Výsledky meraní sú zobrazené v reálnom čase na obrazovke počítača. TCI poskytuje podrobný prehľad o tepelných vlastnostiach vzorky. Prístroj pracuje pri laboratórnych podmienkach [11].

Výsledky a diskusia

Meranie tepelného odporu a výparného odporu na prístroji PSM 2

Merania tepelných vlastností boli robené za nasledujúcich podmienok [10]:

- T_m teplota meracej jednotky (35°C)
- T_a teplota vzduchu (20°C)
- tlakový spád vzduchu 50 Pa
- rozsah merania prietoku vzduchu v rozmedzí $0,1 - 400 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$
- relatívna vlhkosť vzduchu 65 %
- počet meraní $n = 3$

Tab. 2 Priemerné hodnoty meraní tepelného odporu R_{ct} a výparného odporu R_{et} na prístroji PSM 2

Tab. 2 The average values of measurements of thermal resistance R_{ct} and evaporation resistance R_{et} with the use of PSM 2

Vz.	R_{ct}	R_{et}	Vz.	R_{ct}	R_{et}
	($\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$)	($\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{W}^{-1}$)		($\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$)	($\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{W}^{-1}$)
1	0,061	6,71	8	0,085	7,339
2	0,057	6,95	9	0,099	9,324
3	0,054	5,89	10	0,124	11,11
4	0,074	6,18	11	0,127	10,9
5	0,073	8,64	12	0,189	14,14
6	0,072	7,55	13	0,183	9,243
7	0,072	5,28			

Z tab. 2 vidieť značné rozdiely medzi jednotlivými hodnotami u tepelného odporu i u výparného odporu. Najvyššia hodnota R_{ct} bola nameraná u vzorky 12 a najnižšia u vzorky 3. Rovnako možno zhodnotiť i R_{et} , kde vzorka 7 vykazuje najnižšiu hodnotu a vzorka 12 najvyššiu hodnotu výparného odporu.

Meranie tepelnej vodivosti materiálu na prístroji TCI

Merania tepelných vlastností boli robené za nasledujúcich podmienok [11]:

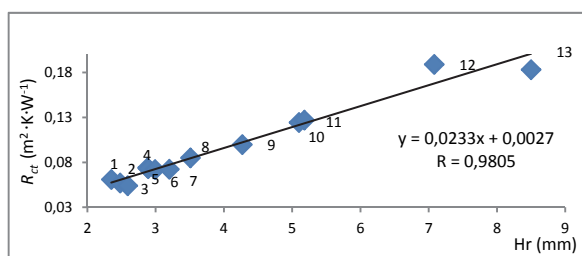
- čas merania 5 – 8 s
- hmotnosť závažia 500 g
- meraná plocha 71,5 mm
- počet meraní $n = 15$
- relatívna vlhkosť vzduchu 65 %

Merania tepelnej vodivosti vykazujú výrazný rozdiel medzi výsledkami (tab. 3). Vzorky 1 a 9 vykazujú najvyššie hodnoty, a teda budú najlepšie odvádzať teplo porovnaní so vzorkami 2, 10, 11, 3, 5, 12, 7, 8, 4, 13 s klesajúcou tendenciou.

Tab. 3 Priemerné hodnoty tepelnej vodivosti materiálu λ a tepelného ohmatu b pomocou z analyzátora TCi

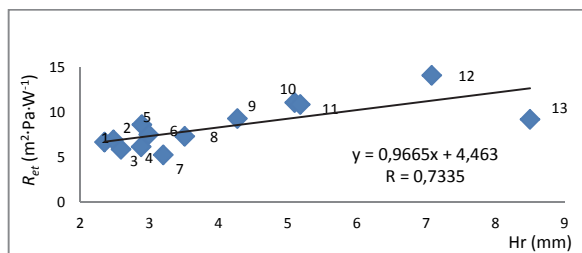
Tab. 3 Average values of thermal conductivity λ and heat absorbance b using the analyzer TCi

Vz.	λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	b ($\text{W}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$)
1	0,0635	130,498
2	0,05634	108,272
3	0,05303	97,72
4	0,0513	92,316
5	0,05301	97,661
6	0,05525	96,104
7	0,0529	97,415
8	0,0525	96,103
9	0,0579	113,346
10	0,05479	103,338
11	0,0533	89,838
12	0,05255	96,184
13	0,0508	90,483



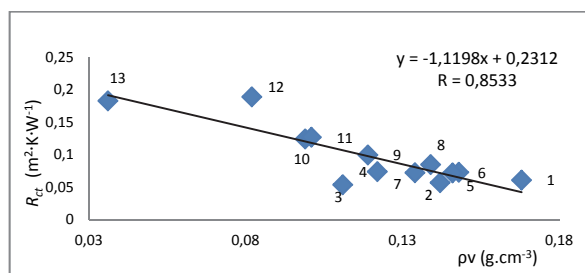
Obr. 4 Závislosť tepelného odporu na hrúbke

Fig. 4 The dependence of thermal resistance on the thickness



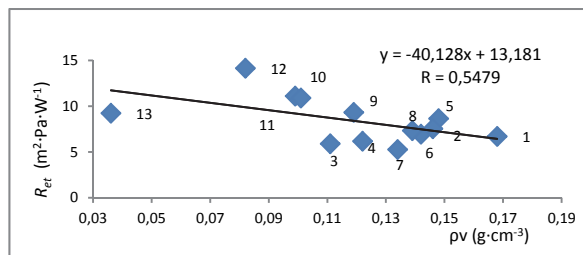
Obr. 5 Závislosť výparného odporu na hrúbke

Fig. 5 The dependence of the vapor resistance on the thickness



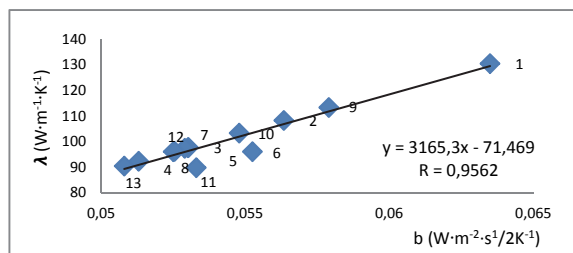
Obr. 6 Závislosť tepelného odporu na objemovej hmotnosti

Fig. 6 The dependence of thermal resistance on the volume density



Obr. 7 Závislosť výparného odporu na objemovej hmotnosti

Fig. 7 The dependence of the vapour resistance on the volume density



Obr. 8 Závislosť tepelnej vodivosti na tepelnom ohmate

Fig. 8 The dependence of the thermal conductivity on thermal absorbance

Záver

Cieľom práce bolo preštudovať fyziologické vlastnosti na vybraných vzorkách a určiť, ktorá z daných vzoriek autopoťahov ponúka cestujúcemu najvyšší komfort počas jazdy.

1. Jednotlivé materiály boli podrobené rozboru východiskových charakteristík (tab. 1).
2. Hodnoty prestupu tepla a hmoty medzi jednotlivými vzorkami vykazujú značné rozdiely (tab. 2). Najvyššia hodnota *tepelného odporu* bola nameraná u vzorky 12 a najnižšia u vzorky 3. Rovnako možno zhodnotiť i *výparný odpor*, kde vzorka 7 vykazuje najnižšiu hodnotu výparného odporu parám a vzorka 12 najvyššiu hodnotu. Z toho vyplýva, že vzorka 12 bráni prestupu vzduchu a zároveň bráni prestupu vodných pár od pokožky do prostredia. Túto vzorku možno považovať za dobrý tepelný izolant.
3. Ako najchladnejší materiál v styku s pokožkou sa budú javiť vzorky 1 a 9, kde boli namerané najvyššie hodnoty tepelnej vodivosti aj tepelného ohmatu (tab. 3).

Z experimentálnych meraní boli medzi skúmanými vlastnosťami vypočítané korelačné koeficienty R , ktoré potvrdili nasledovné grafické závislosti: obr. 4 potvrdzuje veľmi vysokú závislosť medzi tepelným odporom a hrúbkou vrstvy; v obr. 5 je potvrdená priama úmernosť s výraznou tesnosťou medzi výparným odporom a hrúbkou; obr. 6 zobrazuje nepriamu úmernosť medzi tepelným odporom a objemovou hmotnosťou; obr. 7 vykazuje výraznú tesnosť medzi tepelným odporom a objemovou hmotnosťou; v obr. 8 pre závislosť medzi tepelnou vodivosťou a tepelným ohmatom bola preukázaná veľmi vysoká tesnosť medzi skúmanými vlastnosťami.

Pod'akovanie

Táto práca bola spolufinancovaná z projektu KEGA 003 TnUAD- 4/2014.

Literatúra

- [1] LIZÁK, P., MURÁROVÁ, Z. *Komfort odevov*. Krakow : Towarzystwo Słowaków w Polsce, 2013. 129 s., ISBN 978-83-7490-694-4.
- [2] SHISHOO, R. *Textile advances in the automotive industry*. Cambridge (England) : Woodhead Publishing, 2008. ISBN 978-1-84569-331-2.
- [3] LIZÁK, P., MOJUMDAR, S.C. Thermal properties of textile fabrics. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 112 (2013) 2, 1095–1100.
- [4] LIZÁK, P., MURÁROVÁ, A., MOJUMDAR, S.C. Heat transfer through a textile layer composed of hollow fibres., *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 108 (2012) 3, 851–857.
- [5] SKOČOVSKÝ, P., PALČEK, P., KONEČNÁ, R., VÁRKOLY, L. *Konstruktivní materiály*. Žilina: Žilinská univerzita v Žiline, 2000. 338 s., ISBN 80-7100-608-4.
- [6] MURÁROVÁ, A. Physiology of clothing. men's thermal regulation. *Vlákna a textil*, 8 (2001) 1, 48–9.
- [7] QIAN, X., FAN, J. A quasi-physical model for predicting the thermal insulation and moisture vapour resistance of clothing. *Applied Ergonomics*, 40 (2009) 4, 577–590.
- [8] BARTELS, V.T. Thermal comfort of aeroplane seats: influence of different seat materials and the use of laboratory test methods. *Applied Ergonomics*, 34 (2003) 4, 393–399.
- [9] CENGİZ, T.G., BABALIK, F.C. The effects of ramie blended car seat covers on thermal comfort during road trials. *International Journal of Industrial Ergonomics*, 39 (2009) 2, 287–294.
- [10] ČSN EN 31092 *Textílie – Zjišťování fyziologických vlastností. Měření tepelné odolnosti a odolnosti vůči vodním parám za stálých podmínek (zkouška pocení vyhřívanou destičkou)*. 1996.
- [11] C-THERM TECHNOLOGIES. [online]. Canada, 2013. [cit. 2013-08-04]. Dostupné na: <<http://www.ctherm.com>>.

Ve čtvrtém čtvrtletí je nutno očekávat zvýšení

Stahl Aktuell

09.09.2016

Na setkání G20 v Číně vyzvali předsedové vlád hospodářsky nejrozvinutějších zemí světa Čínu, jako největšího výrobce oceli na světě, aby výrazně zredukovala svoje masivní přebytečné kapacity. Ve zdůvodnění poukázali představitelé především na to, že tyto přebytečné kapacity vznikly hlavně s pomocí státních subvencí a zvýhodněním exportu. Čína se zavázala k tomu, že ještě v roce 2016 odbourá přebytečné kapacity ve výši 45 mil. roční výroby oceli. Ve stejném období by mělo zmizet z trhu rovněž 250 mil. roční těžby uhlí. Číně se ale v prvním pololetí podařilo uskutečnit jen asi 30 % z tohoto úkolu. Protože G20 zvýšilo svůj tlak, mohla by Čína v příštích měsících své úsilí zvýraznit. Ceny oceli na evropském trhu by mohly navíc profitovat z rozhodnutí EK zavést antidumpingová cla na široký pás, válcovaný za tepla a kvartový plech z Číny. Tato cla by mohla mít na ceny oceli v eurozóně blahodárný vliv. Cena koksovatelného uhlí prémiové kvality se od začátku srpna vyšplhala o sýtých 56 % na 157 USD/t, což má za následek zvýšený cenový tlak u plochých ocelí. Výroba dlouhé oceli je tím postižena méně. Indicie pro eventuelní růst výroby se v srpnu jak v USA, tak v Evropě oslabily, což by mělo mít negativní vliv i na ocelářský průmysl. Situace zpracovatelského průmyslu v Číně se zdá být momentálně stabilizovaná. Na základě poptávky po oceli ze zpracovatelského průmyslu v Evropě, USA a v Číně, vyšších cen za výrobu ploché oceli a rozhodnutí EK o antidumpingových opatřeních vychází MBI Research z toho, že ceny jak pro plochou, tak i pro dlouhou ocel budou ve čtvrtém čtvrtletí stoupat. Ve zbývajících třech měsících do konce roku by zvýšení cen mohlo být v rozsahu zhruba 5 až 10 %.

Záblesk naděje pro vysoké pece

Frankfurter Allgemeine

10.08.2016

Do ocelářského průmyslu v Evropě přichází opatrně naděje, že nejhorší by už mohlo být za námi. Všeobecně to vypadá, že antidumpingová cla projevila své účinky a vytlačila čínské importy trochu ven. Ceny oceli, které klesly minulý rok na nejnižší hodnoty, sice ještě stále nedosáhly dostatečně vysoké úrovně, ale jak ukazuje příklad ArcelorMittal, dají se pomocí vysoké pece znovu vydělat peníze, v každém případě pak tehdy, když je správně nastaven výrobní mix. Rakouský koncern VoestAlpine se svým zaměřením na vysoce jakostní konstrukční díly dosud držel nejlépe, nyní ale již pociťuje poptávkovou slabost svých největších zákazníků z ropného a plynářského průmyslu také. Roční prognózu ale drží, na rozdíl od ThyssenKrupp, který svůj výhled na jaře musel zredukovat. Zveřejnění předběžných výsledků u Thyssenu ukáže, zda to bude vypadat u německého čísla 1 lépe. Jedno je ale už dnes jisté: bylo by příliš brzy ohlašovat konec krizového období. Než Číňané odbourají své přebytečné kapacity, uběhnou roky.

Zprávy z HŽ, a.s.

Hutní výroba v ČR a SR

Meziroční porovnání měsíčních a postupných hutních výrob roku 2016 a 2015

	Výroba *)			Výroba	Index	Výroba	Index	Výroba	Index
	červenec	srpen	leden-srpen	červenec		srpen		leden-srpen	
	2016	2016	2016	2015	2016/15	2015	2016/15	2015	2016/15
	tis. t			tis. t	%	tis. t	%	tis. t	%
KOKS									
CELKEM	273,17	277,43	2 084,49	302,96	90,17	282,40	98,24	2 320,79	89,82
z toho (HŽ) ČR	133,46	135,43	1 003,17	158,87	84,00	139,41	97,15	1 215,47	82,53
(HŽ) SR	139,71	141,99	1 081,32	144,09	96,96	142,99	99,30	1 105,32	97,83
AGLOMERÁT									
CELKEM	878,25	846,74	6 580,19	775,23	113,29	789,64	107,23	6 328,72	103,97
z toho ČR	549,85	515,84	4 099,29	465,33	118,16	480,37	107,38	3 796,55	107,97
SR	328,40	330,90	2 480,90	309,90	105,97	309,27	106,99	2 532,17	97,98
SUROVÉ ŽELEZO									
CELKEM	701,05	732,92	5 468,34	706,41	99,24	593,97	123,39	5 382,95	101,59
z toho ČR	346,88	363,88	2 811,66	357,73	96,97	345,67	105,27	2 799,25	100,44
SR	354,16	369,04	2 656,67	348,69	101,57	248,30	148,63	2 583,70	102,82
SUROVÁ OCEL									
CELKEM	847,07	898,33	6 787,16	873,53	96,97	754,48	119,07	6 825,34	99,44
z toho ČR	436,93	467,18	3 599,12	465,74	93,81	447,29	104,45	3 682,51	97,74
SR	410,14	431,15	3 188,03	407,79	100,57	307,19	140,35	3 142,83	101,44
KONTISLITKY									
CELKEM	820,99	868,39	6 509,10	838,04	97,97	719,40	120,71	6 501,44	100,12
z toho ČR	411,57	437,95	3 326,92	431,14	95,46	413,11	106,01	3 365,81	98,84
SR	409,42	430,44	3 182,18	406,89	100,62	306,29	140,53	3 135,63	101,48
BLOKOVNÝ									
CELKEM	46,52	41,49	404,08	51,75	89,90	54,43	76,23	392,12	103,05
z toho ČR	46,52	41,49	404,08	51,75	89,90	54,43	76,23	392,12	103,05
SR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
VÁLCOVANÝ MATERIÁL									
CELKEM	817,34	716,79	6 299,95	731,80	111,69	732,55	97,85	6 175,64	102,01
z toho ČR	445,99	361,07	3 488,16	432,53	103,11	391,67	92,19	3 356,94	103,91
SR	371,35	355,72	2 811,79	299,26	124,09	340,88	104,35	2 818,70	99,75
TRUBKY									
CELKEM	50,85	50,58	461,70	60,72	83,74	47,33	106,87	501,61	92,04
z toho ČR	31,87	31,46	310,10	41,41	76,97	28,73	109,51	350,31	88,52
SR	18,98	19,12	151,60	19,32	98,25	18,60	102,80	151,30	100,20
TAŽENÁ, LOUPANÁ, BROUŠENÁ OCEL									
CELKEM = (HŽ) ČR	20,59	17,26	159,89	17,38	118,50	15,63	110,49	139,76	114,40
STUDENÁ PÁSKA KLASICKÁ									
CELKEM = (HŽ) ČR	0,86	1,20	9,39	1,27	67,77	0,82	146,47	10,06	93,28

POZNÁMKA: *) Za poslední měsíc jsou údaje předběžné.

Zpracoval: Hutnictví železa, a.s. - Ing. Ludvík Vala

Meziroční porovnání měsíčních a postupných hutních výrob roku 2016 a 2015

	Výroba *)			Výroba	Index	Výroba	Index	Výroba	Index
	srpen	září	leden-září	srpen		září		leden-září	
	2016	2016	2016	2015	2016/15	2015	2016/15	2015	2016/15
	tis. t			tis. t	%	tis. t	%	tis. t	%
KOKS									
CELKEM	277,43	267,37	2 351,86	282,40	98,24	264,16	101,22	2 584,95	90,98
z toho (HŽ) ČR	135,43	131,52	1 134,68	139,41	97,15	130,56	100,73	1 346,04	84,30
(HŽ) SR	141,99	135,86	1 217,17	142,99	99,30	133,60	101,69	1 238,92	98,25
AGLOMERÁT									
CELKEM	846,74	797,74	7 377,92	789,64	107,23	725,73	109,92	7 054,45	104,59
z toho ČR	515,84	468,94	4 568,22	480,37	107,38	409,73	114,45	4 206,28	108,60
SR	330,90	328,80	2 809,70	309,27	106,99	316,00	104,05	2 848,17	98,65
SUROVÉ ŽELEZO									
CELKEM	732,92	674,40	6 142,74	593,97	123,39	604,06	111,64	5 987,02	102,60
z toho ČR	363,88	344,19	3 155,85	345,67	105,27	279,20	123,28	3 078,45	102,51
SR	369,04	330,22	2 986,89	248,30	148,63	324,86	101,65	2 908,56	102,69
SUROVÁ OCEL									
CELKEM	898,32	837,78	7 624,93	754,48	119,07	758,86	110,40	7 584,20	100,54
z toho ČR	467,18	438,27	4 037,39	447,29	104,45	363,22	120,66	4 045,72	99,79
SR	431,15	399,51	3 587,54	307,19	140,35	395,65	100,98	3 538,48	101,39
KONTISLITKY									
CELKEM	868,39	805,41	7 314,51	719,40	120,71	718,75	112,06	7 220,19	101,31
z toho ČR	437,95	406,61	3 733,53	413,11	106,01	324,00	125,50	3 689,81	101,18
SR	430,44	398,80	3 580,98	306,29	140,53	394,75	101,03	3 530,38	101,43
BLOKOVNY									
CELKEM	41,49	53,03	457,11	54,43	76,23	46,55	113,93	438,67	104,20
z toho ČR	41,49	53,03	457,11	54,43	76,23	46,55	113,93	438,67	104,20
SR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
VÁLCOVANÝ MATERIÁL									
CELKEM	716,79	814,81	7 114,75	732,55	97,85	752,71	108,25	6 928,35	102,69
z toho ČR	361,07	445,94	3 934,09	391,67	92,19	398,94	111,78	3 755,88	104,74
SR	355,72	368,87	3 180,66	340,88	104,35	353,77	104,27	3 172,47	100,26
TRUBKY									
CELKEM	50,58	53,45	515,15	47,33	106,87	57,49	92,97	559,10	92,14
z toho ČR	31,46	37,03	347,13	28,73	109,51	41,53	89,16	391,84	88,59
SR	19,12	16,42	168,02	18,60	102,80	15,96	102,89	167,26	100,46
TAŽENÁ, LOUPANÁ, BROUŠENÁ OCEL									
CELKEM = (HŽ) ČR	17,26	20,92	180,80	15,63	110,49	13,61	153,66	153,37	117,88
STUDENÁ PÁSKA KLASICKÁ									
CELKEM = (HŽ) ČR	1,20	1,08	10,47	0,82	146,47	1,28	85,02	11,34	92,35

POZNÁMKA: *) Za poslední měsíc jsou údaje předběžné.

Zpracoval: Hutnictví železa, a.s. - Ing. Ludvík Vala

Společenská kronika

Odišiel prof. Ing. Miroslav Štofko, CSc.,

významný vedec, učiteľ, vedúci katedry Hutníckej fakulty

Oznamujeme odbornej vedeckej, ale i laickej verejnosti, že navždy odišiel významný vedec, pedagóg a vedúci pracovník Hutníckej fakulty Technickej univerzity v Košiciach, prof. Ing. Miroslav Štofko, CSc.

Rodák z Prešova po maturite na strednej všeobecno vzdelávacej škole nastúpil na štúdium na Hutníckej fakulte Vysokej školy technickej v Košiciach, ktorú ukončil s vyznamenaním v roku 1965 v špecializácii Hutníctvo neželezných kovov. Od toho istého roku začal pracovať ako vysokoškolský pedagóg na Katedre kovohutníctva, ktorá sa postupne odborne profilovala a premenovala na Katedru neželezných kovov a spracovania odpadov. Na tejto katedre profesor Štofko aj ukončil svoju aktívnu kariéru odchodom do dôchodku v roku 2011. V roku 1972 úspešne obhájil svoju dizertačnú prácu a získal titul CSc., v roku 1990 bol menovaný za docenta a v roku 1994 sa habilitoval za túto vedecko-pedagogickú hodnosť v odbore hutníctvo. V roku 1999 mu prezident republiky udelil titul vysokoškolského profesora v odbore Hutníctvo. Svoje organizačné a riadiace schopnosti zúročil ako vedúci Katedry kovohutníctva v rokoch 1989 – 2000.

V rokoch 1966 – 1969 ako jeden z dôsledkov rozmachu výroby a spracovania neželezných kovov v Československu sa na Hutníckej fakulte vytvorila silná mladá generácia kovohutníkov sústredená na Katedre neželezných kovov, ktorá bola intelektuálnym pokračovaním pôsobenia profesora Jaroslava Malkovského – zakladateľa košického kovohutníctva. Profesor Štofko šťastne vykročil perspektívnu cestu rozvoja hutníctva, kedy v rokoch 1968 – 1970 absolvoval ako mladý odborný asistent dlhodobý študijný pobyt na nórskej vysokej škole v Trondheime, kde sa zaradil a neskôr úspešne pokračoval v škole komplexného riešenia procesu plynulej výroby medzi koncentrátov. Katedra kovohutníctva má v tejto problematike od tých časov svetovú prioritu.

Po návrate z Trondheimu obhájil profesor Štofko dizertačnú prácu a začali sa črtáť kontúry jeho budúcej habilitácie. Žiaľ, v tomto období bol nútený ukončiť prácu vysokoškolského učiteľa ako dôsledok kádrových normalizačných opatrení. Profesor Štofko utrpel ujmu na



* 19.3.1943, † 3.9.2016

svojich ľudských právach zákazom vykonávať povolanie, pre ktoré bol svojím talentom a odbornosťou predurčený. Nevzdal sa však a pokračoval v práci na pozícii vedeckého pracovníka. Postupne sa výskumne orientoval na hydrometalurgické procesy, výsledkom čoho sú významné výsledky spracovania hlbokomorských koncentrátov a neskôr biometalurgické procesy.

Po novembri 1989 sa beh života profesora Štofka významne urýchlil žiaducim smerom. V roku 1990 bol rehabilitovaný a menovaný za docenta. V rokoch 1990 – 2000 vykonával funkciu vedúceho Katedry

neželezných kovov a spracovania odpadov. V roku 1994 sa habilitoval na docenta a v roku 1999 bol vymenovaný za vysokoškolského profesora. Ako vedec naďalej študoval hydrometalurgické procesy s aplikačnou orientáciou do oblasti hutníctva zlata a jeho získavania z prvotných zdrojov. Prvenstvo majú jeho kritické analýzy kyanido-vého a tiomočovínového procesu. Od štúdia separačných hydrometalurgických operácií nie je ďaleko k novým kvalitatívne odlišným technológiám, ktorými sú procesy v oblasti biometalurgie. Profesor Štofko je zakladateľom školy biometalurgie na Hutníckej fakulte.

Celoživotné vedecké dielo profesora Štofka je trvalo charakterizované originálnymi výsledkami s mnohými prvenstvami.

Prof. Ing. Miroslav Štofko, CSc. sa do poslednej chvíle snažil podeliť o svoje vedomosti a skúsenosti s kolegami, pracovníkmi a študentmi Hutníckej fakulty. Bol známy nielen ako významný vedec, učiteľ, riadiaci pracovník Hutníckej fakulty, ale aj ako človek so zmyslom pre láskavý humor a ako príjemný spoločník. Jeho srdce sa navždy zastavilo vo veku dožitých 73 rokov. Jeho spomienky, rady, názory a odporúčania budú navždy chýbať všetkým, ktorí ho poznali.

Česť jeho pamiatke.

Zdar Boh!

Kolektív pracovníkov Hutníckej fakulty TU v Košiciach

Prof. Ing. Emilie Krausová, CSc. oslavila své životní jubileum

Je nám velkou ctí a milou povinností touto formou popřát k nádhernému životnímu jubileu paní prof. Ing. Emilii Krausové, CSc., které si nesmírně vážíme za dlouholetou podporu jak při utváření a budování dobrého jména Katedry ekonomiky a managementu v metalurgii a Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava, tak nás všech, kteří jsme na této katedře a fakultě pod jejím laskavým vedením vyrůstali nebo působili.



Jubilantka se narodila 27. října 1936. V roce 1959 úspěšně absolvovala Ekonomicko-inženýrskou fakultu Vysoké školy báňské v Ostravě, obor ekonomika a řízení hutnictví. Její činnost byla a je celoživotně spojena se současnou Katedrou ekonomiky a managementu v metalurgii a Fakultou metalurgie a materiálového inženýrství. Okamžitě po absolvování vysokoškolského studia nastoupila prof. Krausová jako asistentka na tehdejší Katedru ekonomiky a řízení hutnictví Hutnické fakulty Vysoké školy báňské v Ostravě. Vědecká hodnost CSc. v oboru Odvětvové a průřezové ekonomiky jí byla udělena v roce 1970. Bohužel, z politických důvodů byla v roce 1974 přeřazena do funkce samostatného odborného pracovníka, od roku 1984 výzkumného pracovníka.

Ve své vědecko-výzkumné činnosti se zaměřovala na problematiku optimalizace ekonomického rozhodování na bázi exaktních metod, oblast ekonomické informatiky a počítačové podpory řídicích procesů, zejména v projektování systému operativního řízení hutní výroby a jednotlivých fází hutního výrobního cyklu. V dané době nebyly exaktní metody a počítačová podpora v hutnictví dosud rozvinuty. Prof. Krausová se tak stala průkopníkem v prosazování nejnovějších přístupů a metod v řízení hutní výroby a významně se podílela na prohloubení jejich aplikace a rozšíření v podmínkách reálné praxe. Ve svém oboru je tak uznávanou kapacitou, spolupracující s odborníky u nás i v zahraničí. Svou prací si získala respekt mezi pracovníky vědecké fronty i podnikové praxe.

V nových společenských podmínkách po roce 1990 se mohla vrátit rovněž ke své oblíbené pedagogické činnosti. V roce 1990 byla plně rehabilitována a jmenována docentkou oboru Ekonomika a řízení v hutnictví. V totéž oboru se v roce 1992 habilitovala. V roce 1999 byla jmenována profesorkou oboru Ekonomiky a managementu v metalurgii. V tomto období se velkou měrou podílela na chodu a budování prestiže své alma mater. V letech 1991 až 2003 stála v čele Katedry

ekonomiky a managementu v metalurgii Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava jako vedoucí. V letech 1990 až 1993 zastávala funkci předsedkyně Akademického senátu uvedené fakulty a byla členkou Akademického senátu Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava. Od roku 1994 do roku 2002 působila jako proděkanka pro pedagogickou činnost a statutární zástupce děkana Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství.

Své úsilí vždy věnovala budování spolupráce s jinými vysokými školami, výzkumnými institucemi a podnikovou praxí u nás a v zahraničí. Z četných příkladů je možné zmínit založení konference Finanční a logistické řízení (2001), která dnes přerostla ve světově uznávanou mezinárodní odbornou akci Carpathian Logistics Congress, indexovanou v prestižních amerických a evropských databázích. Další aktivitou, u jejíhož zrodu stála prof. Krausová a je realizována dodnes, je obnovení kontaktů s National University of Science and Technology MISiS. V pravidelných dvouletých cyklech jsou realizovány studijní pobyty pedagogů a studentů Katedry ekonomiky a managementu v metalurgii v Moskvě a Ostravě. Prof. Krausová své bohaté znalosti a zkušenosti předávala nejen svým studentům a doktorandům, ale zcela nezištně všem mladším kolegům, kteří měli svůj profesní růst teprve před sebou. Dodnes je v pozici emeritního profesora Katedry ekonomiky a managementu v metalurgii vždy připravena velmi erudovaně pomoci všem z nás, kteří její pomoc potřebují. Kromě jejích výborných pedagogických a vědeckých výsledků je v neposlední řadě nutno ocenit její vynikající osobní vlastnosti, jako je nevšední pracovitost, obětavost, ochota pomáhat jiným i v soukromém životě, čestnost a srdečnost.

Vážená paní profesorko, jménem všech akademických pracovníků a spolupracovníků katedry a fakulty bychom Vám chtěli popřát k Vašemu krásnému jubileu mnoho síly a neutuchajícího elánu, kterým stále oplýváte.

prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.; děkanka Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava

prof. Ing. Radim Lenort, Ph.D.; vedoucí Katedry ekonomiky a managementu v metalurgii Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava

Ze spolkového života a odborných akcí

Unikátní pokusné štolý ve Štramberku

Turisté, kteří přijíždějí do Štramberku na prohlídku zříceniny hradu se známou věží Trúba nebo památkové rezervace s roubenými vlaškými domy, obvykle vůbec netuší, že jen pár metrů od hlavního štramberského parkoviště se nacházejí unikátní pokusné štolý. Vstup veřejnosti do tohoto areálu byl dlouhá léta z pochopitelných důvodů zcela zakázán, posledních několik let však společnost VVUÚ každoročně v září v rámci Dnů evropského dědictví otevírá pokusné štolý veřejnosti.

Pokusné štolý jsou celkem tři. Velká pokusná štola obloukového profilu o průřezu $9,2 \text{ m}^2$ je dlouhá 300 m. Stejnou délku má paralelní měřicí štola s lichoběžníkovým profilem a průřezem $4,7 \text{ m}^2$. Obě štolý jsou na konci propojené pro nucené odvětrání výbuchových zplodin. Třetí tzv. stará štola, vyražená v pravouhlém profilu průřezu $5,5 \text{ m}^2$, místně upraveným až na $20,6 \text{ m}^2$, je dlouhá 56 m. Štolý jsou vybaveny proti přenosu nežádoucích účinků výbuchů na okolí expanzní komorou a hrázovými protivýbuchovými objekty.

Standardní program zkušební laboratoře VVUÚ, a.s., v pokusných štolách představují akreditované zkoušky v rámci pracovních postupů pracoviště, tj. zkoušky výbuchovzdušných hrázových objektů, hrázových dveří a dveří pro průlez, hrázových luten a poklopů, průchodů pro dopravník a hrázových průvětrníků, odolných tlaku 0,5 nebo 1,0 MPa, včetně navazujících zkoušek zařízení proti přenosu výbuchového plamene a zkoušek uzavíracího mechanismu hrázových objektů, dále zkoušky tlakové odolnosti dveří, požárních dveří a krytých prostupů stavebních objektů, namáhaných definovaným výbuchovým tlakem do 450 kPa a zkoušky protivýbuchových uzávěr. Rozšíření pracovních možností představuje nadstandardní program v rámci speciálních zkoušek a zakázek dle objednávky zákazníka, tj. modelování rizikových situací nebezpečných zapálením výbušného prostředí, práce v oblasti výbuchu a požáru v uzavřených prostorách, ochrana proti výbuchu pro konkrétní nainstalované podmínky, hodnocení dynamiky výbuchových dějů prachovzdušných a plynovzdušných směsí vstupní podmínky, rozvoj, tlakové průběhy, rychlost šíření a jejich útlum.

VVUÚ je jediným pracovištěm určeným Českým báňským úřadem v Praze ke schvalování materiálů pro stavbu protivýbuchových uzavíracích a izolačních hrází, kotvicích prvků těchto hrází a hrázových dveří, luten, průvětrníků, poklopů a průchodů pro dopravníky. Zkoušky podle schválených metodik jsou vázány na pracoviště PŠ Štramberk. Toto pracoviště je rovněž jediným

pracovištěm pro zkoušky účinnosti protivýbuchových uzávěr vodních a prachových. Pro provádění výše uvedených zkoušek neexistuje adekvátní náhrada.

- hat -





EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



Podpora začínajících podnikatelů, získávání zahraničních zkušeností či vzdělávání – to vše a mnoho dalšího nabízí krajská inovační strategie a projekt Smart Akcelerátor

Moravskoslezský kraj patří v ČR ke krajům s nízkou mírou podnikatelské aktivity v sektoru malého a středního podnikání, což má kromě jiného nepříznivý vliv na transfer technologií jako jednoho z klíčových problémů vytyčených v regionální inovační strategii Moravskoslezského kraje (RIS3 MSK). Jedním z cílů RIS3 MSK je podpora zakládání nových spin-offs a inovativních start-ups včetně zavádění nových finančních nástrojů pro tuto cílovou skupinu firem.

Rozvoji firem napomáhá realizace soutěže StartUp Harvest, což je setkání pro začínající firmy, které představují svůj projekt investorům, a právě od nich pak získávají cenné informace, kam dále své podnikání nasměrovat, či dokonce finanční investici. Soutěž organizuje Moravskoslezský kraj prostřednictvím Agentury pro regionální rozvoj a letos se konal již 3. ročník. Celkem se do tří ročníků soutěže StartUp Harvest přihlásilo 64 podnikatelů se svými projekty. Šanci představit se před investorskou porotou dostalo 34 startupů.

Pomoci podnikatelům v začátcích podnikání mohou i podnikatelské inkubátory, huby či coworkingová centra. Jaké aktivity a projekty pro podnikatele tyto organizace realizují, shrne studie mapující infrastrukturu na podporu podnikání. Studie se realizuje z prostředků projektu Smart Akcelerátor, jenž se zabývá budováním inovačního prostředí v Moravskoslezském kraji. Projekt se zaměřuje také na mapování inovační výkonnosti firem na území kraje či přenos nejlepších praktik ze zahraničí, například ze Švýcarska či Japonska.

Pro zájemce z firem jsou na podzim připraveny zdarma semináře v oblasti inovací.

- ✓ 23. 11. 2016 - Ochrana duševního vlastnictví ve vědě a výzkumu
- ✓ 7. 12. 2016 - Multikulturní komunikace
- ✓ 14. 12. 2016 - Veřejná podpora ve vědě a výzkumu

Na všechny semináře je možno se přihlásit v kalendáři akcí na www.arr.cz

Vítězové soutěže pro začínající podnikatele StartUp Harvest



*Petr Uličný – Mouthmouse
(vítěz 2014)*



*Silvie Stachová – Mamma Tea - Bylinné čaje z Beskyd
(vítězka 2015)*



*Jan Nezval – Robotické rameno N-rote
(vítěz 2016)*

Vážení čtenáři a odběratelé Hutnických listů,

v tomto a v následujících číslech časopisu na obvyklém místě poslední textové stany a vnitřní strany zadní obálky připravuje redakce nový historický seriál o kovech. Kovy představovaly nový, sofistikovaný materiál, z něhož si lidé zhotovovali užité, ozdobné i rituální předměty nebo pracovní nástroje, a to od doby, kdy vyčerpali možnosti extenzivního využívání materiálu (po jeho jednoduché úpravě), který nacházeli ve svém okolí (kámen, dřevo, zvířecí kosti atd.). Využívání kovů tedy vyžadovalo znalosti materiálových vlastností a technologií výroby, a představovalo tedy obrovský pokrok lidstva v exploataci přírodních zdrojů pro jeho vlastní potřebu. Není proto divu, že jsou kovy připomínány v ostatních lidských aktivitách, kam patří i literární činnost.

Při zkoumání historie výroby kovů využívají historici různé prameny a zabývají se různými souvislostmi vývoje této oblasti techniky. V předložené sérii článků si povšimneme, jakým způsobem se tento vývoj odráží v Bibli. Jejím předmětem je samozřejmě teologická výpověď, postavená často na pozadí dějin Izraele a částečně i dějin národů v sousedních územích. Takto je v Bibli zachyceno asi 2 000 let vývoje. V této době došlo i k významnému posunu ve výrobě a zpracování kovů, což je v Bibli mimoděk zmíněno. Tyto informace implicitně zahrnuté do teologických textů jsou cenným zdrojem pro výzkum vývoje ve výrobě kovů.

red. JP.

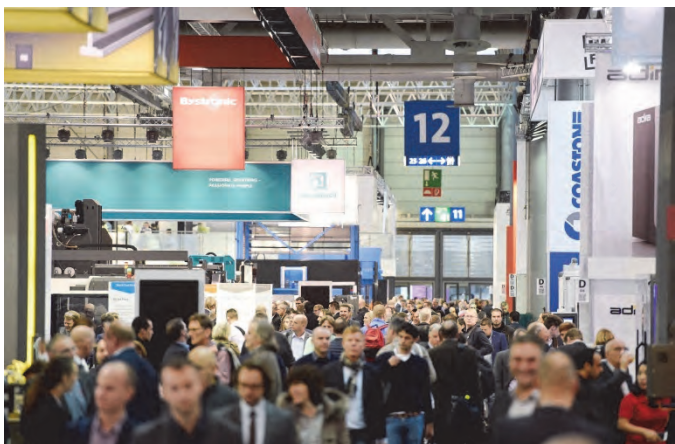


Výstava EuroBLECH 2016 v Hannoveru

Digitalizační trend podporuje ekonomický výhled průmyslu zpracování plechu

Hannover, 29. října 2016 – Po pěti úspěšných výstavních dnech skončila 24. října 2016 mezinárodní výstava technologií zpracování plechu EuroBLECH 2016. Do Hannoveru přijelo získat přehled o nejnovějších technických vývoích v oblasti zpracování plechu celkem 60 636 návštěvníků ze 100 různých zemí, k hlavním návštěvníckým zemím kromě Německa patřily Nizozemsko, Itálie, Švédsko, Francie, Španělsko, Švýcarsko, Rakousko, Polsko.

Již podruhé se výstava EuroBLECH zaměřila na novátorské technologie a odborné publikum. Tématem cen byla „Nová generace zpracování plechu“ a vítězové byli vybráni on-line prostřednictvím společenství zpracování plechu. Během výstavy bylo uděleno pět cen. V kategorii „Továrna budoucnosti“ byla udělena cena společnosti TRUMPF Werkzeugmaschinen GmbH + Co. KG za TruConnect (svět řešení pro chytrou továrnu). V kategorii „Originální design“ získala cenu společnost Schuler za vývoj nástrojů k výrobě 5eurové mince „Planeta Země“, která obsahuje modrý kroužek z polymeru. Start-upová společnost WSoptics obdržela cenu v kategorii „Mladá generace“ za WSweld (laserová řezačka, kterou lze okamžitě změnit na laserovou svářečku a naopak). V kategorii „Čistá technologie“ byla udělena cena společnosti KEMPER za AirWatch (řešení pro měření velmi jemných prachových částic v jakémkoli výrobním prostředí pomocí aplikace v chytrém telefonu či tabletu). Společnost Fraunhofer IPA byla oceněna v kategorii „Akademická excelence“ za třídící systém s elektronickou asistencí.



Ilustrační foto z výstavy EuroBLECH 2016

Příští rok společnost Mack Brooks Exhibitions pořádá výstavu BLECH India od 27. do 29. dubna 2017 v Bombaji. Na jaře 2018 organizátoři výstavy EuroBLECH pořádají výstavu Indo Sheet Metal od 7. do 9. března 2018 v Jakartě a výstavu AsiaBLECH od 8. do 10. května 2018 v Šanghaji.

- sei -

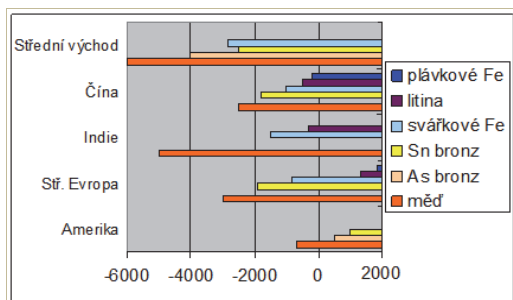
Historický seriál

Historie výroby kovů a její obraz v bibli

1. část: Počátky výroby kovů

Výroba a užívání kovů začalo již v prehistorické době, zkoumání tohoto období se proto převážně opírá o archeologické nálezy. Prvé kovy, které začali lidé používat, byla měď, stříbro a zlato. Tyto kovy se objevují v přírodě i v ryzí formě. Zcela výjimečně se objevuje i železo, které zpravidla bývá meteoritického původu. Prvé šperky a nástroje vyrobené z ryzích kovů nalezených v přírodě se datují do doby 8 000 let př. Kr. Ze zlata a stříbra se vyráběly šperky, z mědi se kromě šperků zhotovovaly i nástroje. Nejznámější naleziště ryzí mědi jsou v Jakutsku, na poloostrově Kola nebo na německé straně Krušných Hor. Několikátunové balvany ryzí mědi byly nalezeny v oblasti Velkých jezer na hranicích USA a Kanady. Z biblických míst bylo možné nalézt měď nejbližší na Kavkaze nebo na Kypru. V menším množství lze nalézt v přírodě ryzí stříbro a ještě vzácnější jsou nálezy ryzího zlata, i když takovéto nálezy vždy způsobovaly největší rozruch. Zlato se nejčastěji nachází ve formě zrníček v naplaveninách kolem potoků a řek, méně ve formě větších kousků zvaných valouny neboli nugety. Valná většina ostatních kovů je však uložena v rudách ve formě oxidů, siřníků, uhličitů a dalších sloučenin.

K vynálezu redukce kovů z rud došlo podle dnešních poznatků v 6. až 5. tisíciletí př. Kr. v zemědělských a pastýřských sídlištích v údolí řek Kura a Araxes ve východní části dnešní Arménie. Prvým kovem, který se podařilo vyredukovat, byla měď. Čistá měď je poměrně měkká. Lze ji zpevnit tvářením za studena, což tehdejší hutníci využívali např. při výrobě hřebíků. Asi 4 tis. let př. Kr. se objevila, opět v oblasti dnešní Arménie, prvá slitina – arzenový bronz, což je slitina Cu a As, která je pevnější než měď. Teprve ve 3. až 2. tisíciletí př. Kr. se objevil bronz jakožto slitina mědi a cínu. Čistá měď je načervenalá, arzenový bronz je stříbřitý, cínový bronz je zlatavý. Bronzy jsou tvrdší než čistá měď a jsou vhodnější jak pro výrobu nástrojů, tak pro odlévání uměleckých předmětů. Grafické znázornění jednotlivých časových etap výroby kovů znázorňuje obr. 1.



Obr. 1 Vývojové etapy výroby a zpracování kovů

V době bronzové byla zvládnuta i výroba zinku, olova a stříbra z rud. V úrodných oblastech kolem velkých řek, kde tehdejší lidé sídlili, se nevyskytují na povrchu země rudy neželezných kovů. Pokud v těchto oblastech takovéto rudy jsou, pak jsou překryty mnohametrovými vrstvami naplavenin. Rudy se proto musely dovážet někdy z dosti vzdálených hor. Obzvlášť rudy cínu se musely dopravovat na velké vzdálenosti. Od nejstarších nalezišť bronzových předmětů v dnešní Arménii je nejbližší známé ložisko měděné rudy vzdáleno 70 km a ložisko cínu dokonce více než 200 km.

Naproti tomu jsou rudy obsahující železo nepoměrně častější a vyskytují se i v nížinách jako bahenní ruda, jezerní ruda či říční ruda. Jejich vznik se vysvětluje tím, že voda splachuje v krajině různé materiály a ukládá je podle jejich měrné hmotnosti selektivně: zvlášť šterk, zvlášť písek, zvlášť jíl a zvlášť železnou rudu. Tato skutečnost je dokonce zachycena i v knize Job: „*Stříbro má své naleziště a zlato místo, kde se čistí, železo se získává z prachu, z rudy se taví měď.*“ (Job 28,1) Nejstarší stopy výroby železa jsou právě v místech, kde se vyskytuje bahenní ruda. Když ovšem později začali lidé osídlovat hornaté oblasti, začali používat k výrobě železa rudu, která se tam nacházela a zpravidla byla kvalitnější než bahenní ruda, což se odráží ve verši: „...*do země, jejíž kamení je železo a z jejíchž hor budeš těžit měď.*“ (Dt 8,9) Z důvodu absence dokonalých a efektivních metod dobývání se běžně zpracovávaly rudy s obsahem železa i pod 30 %. V exploataci přírodních zdrojů se dnešní civilizace chová daleko efektivněji, z ekologického hlediska však nikoliv racionálněji – dnes si takovéto rudy nevšímáme a raději dovážíme třeba z Brazílie rudu obsahující více než 60 % železa.

Výroba kovů se rozšiřovala jen velmi zvolna. Doba bronzová začala na Středním východě asi v období 3500 – 4000 př. Kr. a velmi zvolna se šířila dále, nejdříve do oblasti Středozemního moře. Do střední Evropy dorazila až 1900 let př. Kr. Výroba předmětů z bronzu brzy dosáhla značného rozmachu. Jako příklad lze uvést nález seznamu 270 zpracovatelů bronzu ve městě Pylos na poloostrově Peloponés, datovaného do 13. stol. př. Kr., tedy do období mykénské kultury, která předcházela řecké kultuře.

Po dlouhou dobu historici uváděli, že výroba železa byla objevena asi 1500 let př. Kr. v dnešním Turecku. V té době tam ovšem byla říše Chetitů. Vycházelo se ze zprávy řeckého historika Hérodota, který píše, že se železo začalo vyrábět v Paphlagonii. Jeho zpráva je pravdivá pouze potud, že v této oblasti skutečně byla v uvedené době soustředěna výroba železa. Prvé doklady o výrobě železa jsou však daleko starší. Již asi o tisíc let dříve se železo vyrábělo v dnešní Arménii. V Uru v Mezopotámii byla v jedné hrobce nalezena železná dýka pocházející z doby 2750 let př. Kr. Nejnověji byly ohlášeny nálezy svědčící o výrobě železa v dnešním Thajsku 3300 př. Kr. U takovýchto zpráv je však třeba počkat, zda je potvrdí další zkoumání. Pokud je tvrzení založeno na nálezů strusky s vysokým obsahem oxidů železa, nemusí jít nutně o důkaz výroby železa. Podobný materiál může vzniknout při hrnčířské výrobě nebo i při požáru dřevěné chatrče omazané vhodným blátem.



Obr. 2 Bronzový stojan na nádoby. Prolamovaný vzor vyrobený odléváním, Egypt, Nová říše (Zdroj: Vilímková, M.: *Starověký Egypt, Mladá fronta*, 1977, archiv red.)

př. Kr. Egyptský bronz obsahoval obvykle 85 % Cu a 12 – 14 % Sn. Bronz, z něhož se vyráběly předměty denní potřeby, se zpracovával litím i tepáním, mnohdy kombinovaně (obr. 2). Zpracování zlata bylo v Egyptě na vysoké úrovni. Vyráběly se z něj rituální i ozdobné předměty (obr. 3, 4). S kovářím železa se zde začalo v období Nové říše (1527 – 1080 př. Kr.). V pyramidě Tutanchamona byla mezi ostatními cennými artefakty nalezena ocelová dýka (obr. 5). Železo se zde ovšem nevyrábělo, dováželo se ve formě polotovarů z Chetitské říše.

V Číně začala výroba kovů později, rozvíjela se však rychleji. Podobně tomu bylo i v Indii. Není shoda v tom, zda se sem znalost zpracování kovů dostala ze Středního východu, nebo zda výroba kovů byla zde objevena nezávisle na praxi v místě prvních aplikací. Pouze víme, že Árijci, kteří přišli do Indie okolo r. 1500 př. Kr., mluvili indoevropským jazykem a znali výrobu železa. Zajímavé je, že Chetitě přišli do Anatolie rovněž okolo r. 1500 př. Kr., mluvili indoevropským jazykem a znali výrobu železa. K některým objevům došlo skoro současně na Středním východě i v Indii. Například první vozy se vyskytly v obou oblastech téměř ve stejnou dobu. To navozuje domněnku, že např. obchodníci přenášeli mezi těmito oblastmi kromě zboží i technické znalosti. Naproti tomu se některé vynálezy nepřenesly: na Středním východě bylo známo vodní kolo dávno ve starověku, v Indii ho však zavedli až Portugalci v 16. stol. po Kr.

V Americe se začalo s výrobou mědi asi 500 let př. Kr. K největšímu rozvoji výroby kovů došlo v říši Aztéků a Inků. Stejně jako v Arménii a na Blízkém východě, se i zde jako první slitina objevil arzenový bronz a po něm cínový bronz. Z bronzu tamní obyvatelé odlévali například malé zvonky tak, že z vosku zhotovili model, který zaformovali do písku. Stejnou technologii vytavitelného modelu i podobný tvar zvonků znali asi o 2000 let dříve na Blízkém východě a Středním východě. Lze to brát jako důkaz, že stejné technologie mohou být vynalezeny nezávisle na různých místech. V Austrálii a Oceánii panovala do příchodu Evropanů ještě doba kamenná.

Jsou však doklady o tom, že první železné předměty byly dražší než zlaté. Příčina je v obtížné výrobě železa a velké spotřebě dřevěného uhlí, které bylo v oblasti Středního východu nedostatkem následkem vymýcení lesů v předchozím období. Nálezy železných předmětů z období před rokem 1500 př. Kr. jsou proto velmi sporadické. Za začátek doby železné se považuje období let 1250 – 1000 př. Kr., kdy se na Blízkém východě začínaly běžněji používat železné nástroje, přesněji řečeno, kdy od Chetitů převzaly výrobu železa sousední národy. V té době se stalo železo levnější než zlato, avšak dražší než bronz. Do Řecka se dostala výroba železa okolo r. 1000 př. Kr.

Ve starém Egyptě se tavení mědi rozvíjelo v období 3. a 4. dynastie (2665 – 2480

př. Kr.). Ložiska měděné rudy se nacházejí na Sinajském poloostrově. Výroba a zpracování bronzu se zde staly významné až okolo r. 1500



Obr. 3 Maska ze sarkofágu faraona Tutanchamóna, okolo r. 1350 př. Kr. (Zdroj: Cearm, C.W.: *Oživená minulost. Praha: Orbis*, 1971, archiv red.)



Obr. 4 Zlatý náramek faraona Tutanchamóna kombinovaný s lapisem lazuli (lazurit) v podobě skarabea, okolo r. 1350 př. Kr. (Zdroj: Vilímková, M.: *Starověký Egypt, Mladá fronta*, 1977, archiv red.)



Obr. 5 Dýka s železnou čepelí z hrobky faraona Tutanchamóna, okolo r. 1350 př. Kr.



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.

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>