

Interakcie tavenín s progresívnymi anorganickými materiálmi

5. odborný seminár

20. – 21. október 2014
Borinka, Slovensko

Zborník príspevkov

Usporiadatelia



Ústav anorganickej chémie
Slovenská akadémia vied



Slovenská silikátová vedecko-technická spoločnosť

Odborní garanti

prof. Pavol Šajgalík, RNDr., DrSc.
prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
prof. Ing. Ján Híveš, PhD.
prof. Ing. Karel Tomášek, CSc.

Organizačný výbor

doc. Miroslav Boča, PhD.
doc. Miroslav Hnatko, PhD.
Anna Jurová - SSiVTS

Termín konania: 20. – 21. október 2014

Miesto konania: Borinka pri Bratislave
areál Bašta Pajštún (www.bastapajstun.sk)

Edited by: Jana Valúchová

ISBN 978-80-971648-2-9

PREDSLOV

Vážení účastníci odborného semináru!

Cyklos odborných seminárov **INTERAKCIE TAVENÍN S PROGRESÍVNÝMI ANORGANICKÝMI MATERIÁLMI** dospel do svojho piateho ročníka ako spoločná akcia FCHPT STU v Bratislave, FMMI VŠB TU v Ostrave, HF TU v Košiciach a Ústavu anorganickej chémie SAV v Bratislave. Motívom tohto každoročného stretnutia je vytvárať a udržiavať odborné a priateľské vzťahy medzi našimi pracoviskami, ktoré spájajú obdobné výskumné aktivity a zameranie. Podstatným rysom našich stretnutí je výchova doktorandov a mladých vedeckých pracovníkov formou aktívnych vystúpení, kedy na jednej strane majú možnosť prezentovať svoje výsledky, na strane druhej majú možnosť získať odborný, niekedy možno aj kritický pohľad na odborné problémy vlastného výskumu.

Odborné zameranie seminárov vychádza z jeho názvu. V podstate ide o anorganické systémy pri vysokých teplotách. Zaujímajú nás materiály akými sú špeciálne druhy keramiky, rôzne zliatiny alebo binárne prípadne ternárne anorganické zlúčeniny a zmesi, pričom niektoré z nich môžu vystupovať vo funkcii pevného materiálu alebo aj kvapalného média. Zaujímajú nás chemické procesy, ktoré prebiehajú pri ich vzniku, ale aj procesy, ktoré prebiehajú pri interakcii kvapalného média s tuhú látkou. Záber odbornej problematiky je pomerne široký, od mechanických vlastností pripravených materiálov, cez korózne procesy až po praktické aplikácie.

Rok 2014 je zaujímavý tým, že sa začína druhé kolo cyklu odborných prednášok. Prvé stretnutie sa uskutočnilo v roku 2010 v Smoleniciach, nasledovali stretnutia v Ostrave (2011), Herľanoch (2012) a Kočovciach (2013). Verím, že aj tento rok, prinesie nové výsledky, nové vedomosti a nové postrehy. Verím, že aj tento rok sa nám podarí vytvoriť príjemnú, priateľskú a inšpirujúcu atmosféru, tak ako tomu bolo po minulé roky.

doc. Ing. Miroslav Boča, PhD.

OBSAH

PREDSLOV	2
OBSAH	3
P. Fellner, M. Ambrová, V. Danielik	5
BORIDOVANIE V TAVENINÁCH	
BORIDING IN THE MELTS	
Ján Híveš, Kamil Kerekeš, Emília Kubiňáková, Miroslav Gál	11
PRÍPRAVA ŽELEZANOV ELEKTROCHEMICKOU OXIDÁCIU Fe ELEKTROD V TAVENINE	
NaOH-KOH-H ₂ O	
FERRATE PREPARATION BY ANODIC DISSOLUTION OF Fe-BASED ELECTRODES IN MOLTEN	
NaOH-KOH-H ₂ O ENVIRONMENT	
V. Danielik, M. Ambrová, O. Hrubša	17
KORÓZNA ODOLNOSŤ ZÁKLADNÝCH KOMPONENTOV NIKLOVÝCH ZLIATIN VO FLUORIDOVÝCH	
TAVENINÁCH	
CORROSION RESISTANCE OF NICKEL ALLOYS BASIC COMPONENTS IN FLUORIDE MELTS	
Simona Zlá, Jana Dobrovská, Bedřich Smetana, Monika Žaludová, Aleš Kalup	22
STUDIUM TERMOFYZIKÁLNÝCH VLASTNOSTÍ NIKLOVÉ SUPERSLITINY 718PLUS	
THERMOPHYSICAL STUDY OF 718PLUS NICKEL SUPER-ALLOY	
V. Pavlík, P. Barborík, M. Boča	29
KORÓZNE SPRÁVANIE ZIRKÓNIA V TAVENINE (LiF-NaF-KF) _{eut.} S RÔZNYMI PRÍDAVKAMI K ₂ ZrF ₆	
a Na ₇ ZrF ₃₁	
THE CORROSION BEHAVIOUR OF PURE ZIRCONIUM IN MOLTEN SALT (LiF-NaF-KF) _{eut.} WITH	
VARIOUS ADDITIONS OF K ₂ ZrF ₆ a Na ₇ ZrF ₃₁	
Jana Jurišová, Vladimír Danielik, Pavel Fellner, Marek Lencsés, Milan Králík	34
FÁZOVÝ DIAGRAM SÚSTAVY CaSO ₄ – K ₂ SO ₄ – KNO ₃ – Ca(NO ₃) ₂ – H ₂ O	
PHASE DIAGRAM OF THE SYSTEM CaSO ₄ – K ₂ SO ₄ – KNO ₃ – Ca(NO ₃) ₂ – H ₂ O	
Miroslav Gál, Kamil Kerekeš, Ján Híveš, Emília Kubiňáková	38
PRODUKCIA ŽELEZANU-„ZELENÉHO“ OXIDOVADELA V TAVENINE KOH-H ₂ O	
PRODUCTION OF FERRATE-„GREEN“ OXIDIZER IN MOLTEN KOH-H ₂ O SYSTEM	
R. Dudek, S. Rosypalová, L. Řeháčková, Ľ. Dobrovský, J. Kukutschová	43
MOŽNOSTI PREDIKACE VYBRANÝCH FYZIKÁLNĚ CHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ OXIDICKÝCH	
TAVENIN NA ZÁKLADĚ EXPERIMENTÁLNÍHO STUDIA JEJICH MIKROSTRUKTURY	
POSSIBILITIES OF PREDICATION OF SELECTED PHYSICO – CHEMICAL PROPERTIES OF OXIDE	
MELTS BASED ON EXPERIMENTAL STUDY OF MICROSTRUCTURE	
Bedřich Smetana, Simona Zlá, Monika Žaludová, Aleš Kalup, Petr Dostál, Jana Dobrovská	51
CHARACTERISTICS OF SELECTED METHODS OF THERMAL ANALYSIS RELATED TO PHASE	
TRANSFORMATIONS TEMPERATURES OF STEELS	
R. Bystrický, M. Hnatko, Z. Lenčes, P. Šajgalík	57
ŠTÚDIUM PROCESU ZHUTŇOVANIA SYSTÉMU Si ₃ N ₄ -Y ₂ O ₃ -SiO ₂ -C	
THE STUDY OF DENSIFICATION PROCESS OF THE Si ₃ N ₄ -Y ₂ O ₃ -SiO ₂ -C SYSTEM	

M. Janek, A. Vincze, M. Matejdes, T. Zacher, J. Darmo, Š. Kavecký, A. Šatka, D. Haško, V. Danielik, F. Uherek, J. Matuška	68
VHODNOST' pBN NA ŠTÚDIUM TAVENINOVÝCH SÚSTAV V INFRAČERVENEJ A ĎALEKEJ INFRAČERVENEJ OBLASTI POMOCO U THz-TDS	
APPLICATION OF pBN FOR MOLTEN SALTS SYSTEMS STUDY IN THE INFARED AND Far- INFRARED REGION USING THz-TDS	
Matilda Zemanová, Patricia Krivdová, Jana Madejová	75
KORÓZNA ODOLNOST' SELEKTÍVNYCH VRSTIEV HODNOTENÁ IČ SPEKTROSKOPIOU	
CORROSION RESISTANCE OF SELECTIVE LAYERS EVALUATED BY IR SPECTROSCOPY	
Dávid Medveď, Pavol Vadász, Beatrice Plešingerová, Eva Grambálová	81
VYLÚHOVATEĽNOST' IÓNOV $Cr^{3+}/^{6+}$ DO VODY ZO SKORODOVANÉHO MAGNEZIO-CHROMITÉHO STAVIVA	
LEACHABILITY OF $Cr^{3+}/^{6+}$ IONS FROM CORRODED MAGNESIA-CHROMITE BRICKS	
Eva Grambálová, Gabriel Sučík, Adriana Szabóová	89
VPLYV PRÍDAVKU H_3PO_4 NA FYZIKÁLNE VLASTNOSTI PÓROVITÉHO MgO	
THE EFFECT OF ADDITION OF H_3PO_4 ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF POROUS MgO	
Michal Šimurda, Michal Korenko, Miroslav Boča	99
ANALÝZA SÚSTAVY $(LiF-CaF_2)_{eut} + LaF_3$ PRIPRAVENEJ POMOCOU METÓDY RÝCHLEHO CHLADENIA	
ANALYSIS OF THE SYSTEM $(LiF-CaF_2)_{eut} + LaF_3$ PREPARED BY RAPID SOLIDIFICATION PROCESSING	
Martin Kontrík, František Šimko, Dagmar Galusková, Dušan Galusek	108
KORÓZNA ODOLNOST' KERAMICKÝCH MATERIÁLOV POTENCIÁLNE VYUŽITEĽNÝCH PRE NÍZKOTEPLTNÚ VÝROBU HLINÍKA	
CORROSION RESISTANCE OF CERAMIC MATERIALS POTENTIALY USEFULL FOR LOW- TEMPERATURE ALUMINIUM PRODUCTION	
Kamil Kerekeš, Miloš Komačka, Ján Híveš	115
SPRACOVANIE DRAHÝCH KOVOV Z AUTOMOBILOVÝCH KATALYZÁTOROV	
RECOVERY OF PRECIOUS METALS FROM AUTOMOBILE CATALYTIC CONVERTERS	
Emília Kubiňáková, Kamil Kerekeš, Miroslav Gál, Ján Híveš	120
ELEKTROCHEMICKÁ PRÍPRAVA ŽELEZANOV Z TAVENINOVÉHO SYSTÉMU NaOH- H_2O	
ELECTROCHEMICAL PREPARATION OF FERRATE FROM MOLTEN NaOH- H_2O SYSTEM	
Vladana Šamajová, Zoltán Lenčేశ, Zdeněk Jonšta	127
PŘÍPRAVA A MECHANICKÉ VLASTNOSTI KOMPOZITŮ $Si_3N_4+MgSiN_2$	
PREPARATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF $Si_3N_4+MgSiN_2$ COMPOSITES	
INDEX AUTOROV	133

BORIDOVANIE V TAVENINÁCH

BORIDING IN THE MELTS

P. Fellner, M. Ambrová, V. Danielik

Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9,
812 37 Bratislava

ABSTRACT

Aim of the work was to prepare thermochemically boride layers deposited on the steel base, measurement of their microhardness, thickness and observation of mechanical properties and chemical resistance depending on the time of boriding and temperature. It was found that the boride layer serratedly ingrows into the steel base and it consist of the low-boride Fe₂B phase. Measurement of the thickness of boride layer showed that it is a linear function of the square root of the time of deposition. It depends also on temperature. Microhardness measurements confirmed the presence of boride layers. Hardness was up to 17 times higher compared to the steel base. Prepared boride layers were well resistant to the acid solution attack.

Keywords: *boriding, molten salts, boride coatings*

ÚVOD

Medzi najúčinnnejšie metódy používané na zvýšenie povrchovej tvrdosti oceľových základov patrí boridovanie. Boridovaním sa tiež zvyšuje oteruvzdornosť, korózna odolnosť a odolnosť voči oxidácii za zvýšených teplôt. Tejto problematike je venovaná rozsiahla literatúra [1-8]. V minulosti sme sa tejto problematike intenzívne venovali vzhľadom na to, že sa táto technológia v priemyselnom meradle používala aj na Slovensku. Výsledkom bola príprava pracovných nástrojov s vynikajúcimi technickými vlastnosťami. Nevýhodou tejto technológie je pomerne vysoká cena a tiež to, že boridované súčiastky zväčšujú počas boridovania svoj rozmer a obťažne sa opracovávajú.

V tejto práci uvedieme výsledky termochemicky vylúčených boridových povlakov na nízkolegovaných oceľových základoch. Táto metóda je ľahko realizovateľná, nakoľko sa pri jej aplikácii využívajú len vysokoteplotné chemické reakcie a bór nie je vylučovaný elektrolyticky.

TERMOCHEMICKÉ BORIDOVANIE

Pri elektrochemickom boridovaní sa bór vylučuje na boridovanej súčiastke elektrickým prúdom. Ide v podstate o klasický galvanický proces. Keďže teplota elektrolytu, napríklad taveniny NaCl – Na₂B₄O₇, je vysoká, typicky (1000 ± 200) °C, bór difunduje do povrchu oceli a vytvára vrstvu boridov, ktoré boridovanej súčiastke dávajú vysokú tvrdosť. Hlavné problémy tejto metódy sú dve: vysoká teplota potrebná pre rozumnú rýchlosť difúzných reakcií často zničí pružnosť a iné žiaduce mechanické vlastnosti boridovaných ocelí. Následné tepelné spracovanie zasa vyžaduje vysoké teploty, ktoré poškodzujú boridovú vrstvu. Okrem toho, dosiahnutie vysokej teploty je pomerne nákladné. To obmedzuje aplikáciu boridovania.

Pri termochemickom boridovaní v prostredí roztavených solí sa najčastejšie využíva tetraboritan disodný (Na₂B₄O₇), prípadne iné zlúčeniny bóru (napr. B₂O₃, KBF₄, K₂B₄O₇), z ktorých sa chemicky vyredukuje elementárny bór [3, 9, 10]. Ako redukujúce činidlo sa najčastejšie používa karbid tetrabóru (B₄C), karbid kremičitý (SiC), prípadne kovy a ich zliatiny. Na zlepšenie fyzikálochemických vlastností boridovacích zmesí (teplota primárnej kryštalizácie, viskozita) sa k

základnej boridovacej zmesi pridávajú chloridy a uhličitany alkalických kovov. Boridovanie sa realizuje pri teplotách 800 °C – 1000 °C.

Pri termochemickom boridovaní je teda hnacou silou vytvárania boridových vrstiev rozdiel chemických potenciálov bóru v boridačnej zmesi a v boridovanej súčiastke, zatiaľ čo pri elektrolytickom boridovaní sa vylučuje aktívny bór elektrochemickou redukciou priamo na povrchu boridovanej časti, čím sa hnacia sila zvyšuje [3].

Štúdiu mechanizmu boridovacieho procesu na báze $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, ako zdrojom bóru a redukujúcimi látkami B_4C alebo SiC , sa venovalo viacero autorov [4, 11]. Zistilo sa, že pri pridaní redukčného činidla do taveniny $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ sa tvorí elementárny bór, ktorý sa rozpúšťa v tavenine. Aktivita bóru v sústave $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{B}_4\text{C}$ je vyššia ako v sústave $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{SiC}$, čo je možné využiť na prípravu boridových vrstiev rozdielného fázového zloženia [11].

Vplyv podmienok boridovania na rýchlosť rastu boridových vrstiev je uvedený v prácach [3, 6]. Závislosť hrúbky boridovej vrstvy od druhej odmocniny času boridovania má podobne ako pri elektrolytickom boridovaní lineárny priebeh.

Boridová vrstva pripravená elektrolyticky (na povrchu sa vylučuje elementárny bór) pozostáva z dvoch fáz: veľmi tvrdej povrchovej vrstvy tvorenej fázou FeB , a menej tvrdej medzivrstvy Fe_2B [2, 3, 11]. Na rozdiel od elektrolytického boridovania má zloženie taveniny pri termochemickom boridovaní výrazný vplyv na fázové zloženie boridovej vrstvy. Boridové vrstvy pripravené termochemicky v tavenine $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ s prídavkom redukovača B_4C pozostávajú z dvoch fáz FeB a Fe_2B . Pri boridovaní z taveniny $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ s redukovačom SiC na povrchu oceleového základu nevzniká fáza FeB , ale tvorí sa len menej tvrdá, ale zároveň aj menej krehká fáza Fe_2B , medzi ktorou je fáza Fe_3B [11]. Cieľom práce bolo preštudovať rýchlosť rastu boridových fáz na zvolenom ocelevom základe a stanoviť tvrdosť pripravenej vrstvy.

EXPERIMENT

Pri príprave boridových vrstiev na oceli TR11 sa použil dekahydrát tetraboritanu disodného $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ - p.a., Lachema, Brno, žíhaný 240 min pri teplote 400 °C a karbid kremičitý SiC - p.a., Merck, žíhaný 120 min pri teplote 400 °C. Na zisťovanie odolnosti boridovej vrstvy sa použila kyselina pikrová a chlór vodíková - p.a., Lachema, Brno. Povrch vzoriek bol odmastený etanolom, Slovliko, Leopoldov. Pri príprave priečných rezov sa použil Dentakryl - prášková forma a kvapalina - Dental a.s., Praha. Na vytvorenie inertnej atmosféry v peci bol použitý argón čistoty 99,996 % (Linde).

Korundový téglik s vopred naváženou a dobre premiešanou zmesou 60 hmotn. % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 40 hmotn. % SiC sa vložil do pece vyhrievanej odporovým vinutím. Priemer keramickej rúry pece bol 80 mm, výška 800 mm. Pec bola zatvorená kovovými, vodou chladenými prírubami. Zabezpečil sa prívod chladiacej vody a inertného plynu (Ar) a vyhriatie pece na požadovanú teplotu 950 °C, resp. 1000 °C. Po roztavení zmesi a ustálení požadovanej teploty sa kolmo cez prírubu do téglika umiestnila vopred obrúsená a etanolom dokonale odmastená oceľová tyč kruhového prierezu. Na zabezpečenie konštantnej teploty taveniny sa termočlánok umiestnil tesne v blízkosti oceľovej tyče. Po uplynutí predpísaného času boridovania (1, 2, 3, resp. 4 hodiny) sa oceľová tyč opatrne vytiahla z pece a nechala samovoľne ochladiť na vzduchu. Po ochladnutí sa odrezala pílkou tesne nad miestom vylúčenej vrstvy. Zo vzorky sa potom krátkym povarením v destilovanej vode dôkladne odstránili zvyšky taveniny. Takto pripravená vzorka sa vysušila a uchovala v exsikátore pre analýzy. Hrúbka boridovej vrstvy sa stanovovala na nábruse priečného rezu pomocou mikrosondy JOEL JXA-840 (Electron probe mikroanalyzér, Japonsko). Vzorka sa zaliala do polyesterovej živice (Dentakryl), ktorá sa nechala vytvrdnúť 24 hodín. Po priečnom rozrezaní sa dôkladne vybrúsil jej povrch. Na leštenie povrchu sa použili diamantové pasty s rôznou veľkosťou mikročastíc. Namerané hrúbky boridových vrstiev sa overili metalografickým mikroskopom EPITYP 2 (Carl Zeiss Jena, Nemecko). Vzorky pre

meranie na metalografickom mikroskope sa leptali 3 minúty roztokom 1,5 g kyseliny pikrovej v 50 ml etanolu. Mikrotvrdosť boridových vrstiev sa merala mikrotvrdomerom typu D-32 (Carl Zeiss Jena, Nemecko), pracujúcim na princípe Vickersovej metódy, v spojení s metalografickým mikroskopom EPYTIP 2. Princíp merania spočíval v zatlačaní diamantového hrotu do meraného materiálu silou 5, 20, 30, 40, 65, 80 a 100 pondov (1 kilopond = 9,80665 N). Hodnoty mikrotvrdości sa vypočítali z použitej sily a dĺžky diagonály štvorca vytvoreného diamantovým hrotom podľa nasledujúcej rovnice [13]

$$HV = \frac{1,854 \cdot P}{d_u^2} \quad (1)$$

kde HV je mikrotvrdosť materiálu [$\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$], P je sila tlačiaci na hrot [N], d_u je dĺžka diagonály štvorca vytvoreného diamantovým hrotom [mm].

VÝSLEDKY A DISKUSIA

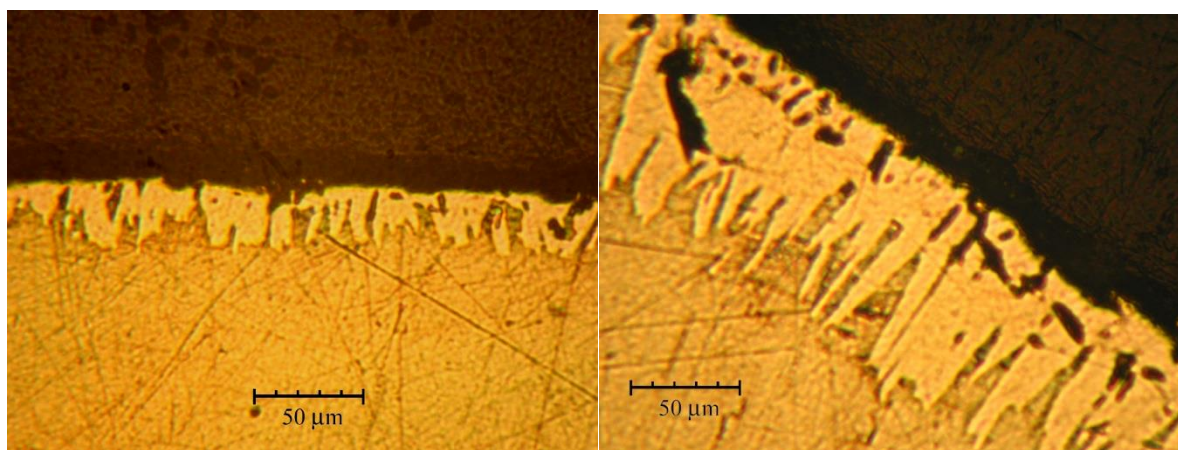
U termochemicky pripravených boridových vrstiev sa sledovali mechanické vlastnosti, chemická odolnosť a stanovovala sa hrúbka a mikrotvrdosť.

Z ukážky snímok nábrusu priečného rezu boridových vrstiev získaných pomocou metalografického mikroskopu vidieť zubovitý vrst vrstiev do oceľového základu (obr. 1). Tento charakter spojenia vrstvy so základom je dôsledkom anizotropnej difúzie bóru. Zároveň z líniového profilu tohto nábrusu uvedeného na obr. 2 a obsahu železa v tejto vrstve je zrejmé, že boridová vrstva je zložená z Fe_2B fázy. Toto zistenie je v súlade s prácou [3], podľa ktorej sa pri použití taveniny zloženej z tetraboritanu disodného $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ a karbidu kremičitého SiC tvorí len vrstva nízkoboridovej fázy Fe_2B .

HRÚBK A BORIDOVÝCH VRSTIEV

Namerané hodnoty hrúbky termochemicky pripravených boridových vrstiev v závislosti od času boridovania sú uvedené v tabuľke 1.

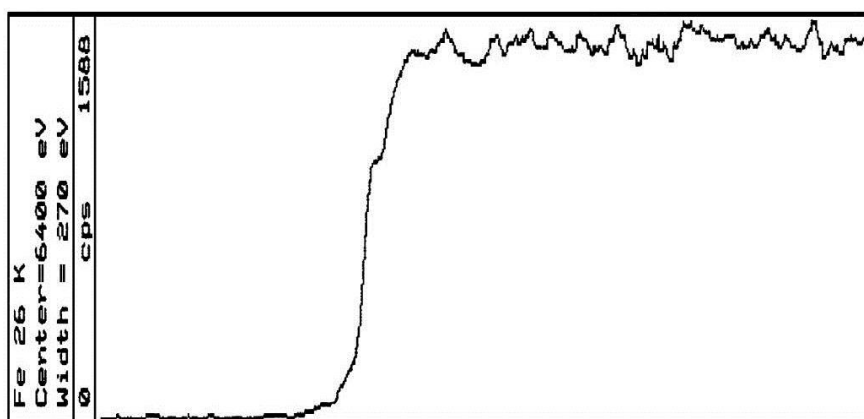
Stanovené závislosti hrúbky boridových vrstiev vylúčených na oceľovom základe od druhej odmocniny času vylučovania vrstiev pri teplotách 950°C a 1000°C sú znázornené na obr. 3.



vzorka 3 ($\tau = 7200 \text{ s}$, $t = 950^\circ\text{C}$)

vzorka 7 ($\tau = 7200 \text{ s}$, $t = 1000^\circ\text{C}$)

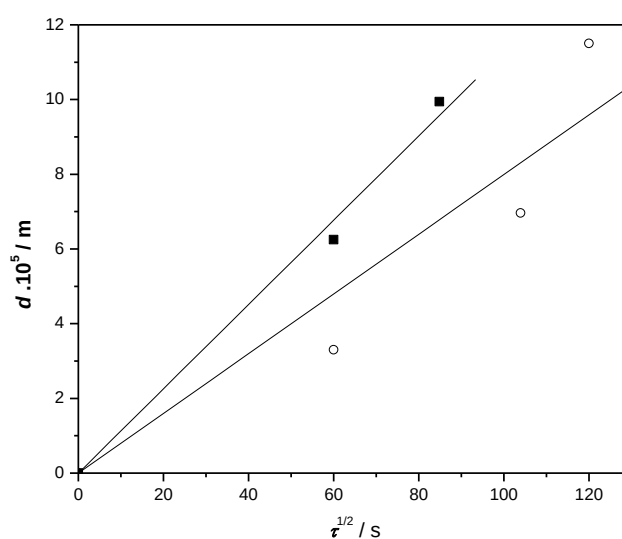
Obr. 1 Priečny rez vzoriek.

Obr. 2 Líniový profil železa vo vzorke 7 ($\tau = 7200$ s, $t = 1000$ °C).

Tabuľka 1 Hodnoty hrúbky a mikrotvrdosti termochemicky pripravených boridových vrstiev.

Vzorka	Teplota t / °C	Čas boridovania τ / s	Zloženie taveniny / hm. %		Priemerná hrúbka vrstvy $d \cdot 10^5$ / m	Mikrotvrdosť HV / N.mm ⁻²
			Na ₂ B ₄ O ₇	SiC		
1	-	-	-	-	-	1137
2	950	3600	60	40	3,3	5593
3	950	7200	60	40	3,2	11 936
4	950	10800	60	40	7,0	17 868
5	950	14400	60	40	11,5	19 345
6	1000	3600	60	40	6,3	11 967
7	1000	7200	60	40	9,9	11 961

* Za základ priemernej hrúbky boridovej vrstvy sa zobrala priemerná dĺžka najväčších zubov.



Obr. 3 Závislosť hrúbky boridovej vrstvy od druhej odmocniny času pri teplote 950 °C (○) a 1000 °C (■).

Z daných závislostí vyplýva, že rast hrúbky boridovej vrstvy d je lineárnou funkciou druhej odmocniny času vylučovania τ , čo je v súlade s parabolickým zákonom [11]. Toto zistenie je v súlade s prácou [3].

Z porovnania údajov hrúbky vrstiev vzoriek pripravených pri rôznych teplotách vyplýva, že rýchlosť rastu boridovej vrstvy pri konštantnom čase vylučovania je funkciou teploty, čo je tiež v zhode s prácou [3].

TVRDOŠŤ BORIDOVÝCH VRSTIEV

Hodnoty mikrotvrdošti termochemicky pripravených boridových vrstiev, vypočítané podľa vzťahu (1), sú uvedené v tabuľke 1.

Ako vyplýva z tabuľky, mikrotvrdošť boridovej vrstvy HV rastie s časom boridovania. K najnižšiemu relatívnemu zvýšeniu tvrdosti došlo pri vzorke 2, kde vrstva Fe_2B je približne 5 krát tvrdšia (cca 5000 N.mm^{-2}) ako oceľový základ, a k najvyššiemu pri vzorke 5, kde sa tvrdosť Fe_2B fázy zvýšila až 17-krát. Tento rast tvrdosti je u vzoriek pripravených pri kratších časoch pravdepodobne spôsobený preniknutím diamantového hrotu boridovou vrstvou do základného materiálu, čo sa zrejme stalo v prípade vzorky 2.

Z porovnania údajov mikrotvrdošti vzoriek pripravených pri rôznych teplotách vyplýva, že teplota taveniny pri konštantnom čase vylučovania nemá vplyv na zvýšenie tvrdosti boridových vrstiev.

Súčasťou práce bolo tiež zisťovanie odolnosti boridovej vrstvy voči pôsobeniu niektorých kyselín. Pôsobením zriedených roztokov kyseliny chlorovodíkovej a pikrovej na nábrus priečneho rezu vzoriek sa naleptal iba oceľový základ, pričom boridová vrstva ostala neporušená.

ZÁVER

Cieľom práce bolo termochemicky pripraviť boridové vrstvy vylúčené na oceľovom základe, meranie ich mikrotvrdošti, hrúbky a sledovanie mechanických vlastností a chemickej odolnosti.

Zistilo sa, že rast hrúbky boridovej vrstvy je lineárnou funkciou druhej odmocniny času boridovania, čo je v súlade s parabolickým zákonom, ako aj s údajmi publikovanými v literatúre. Taktiež sa porovnaním údajov hrúbky boridových vrstiev vylúčených pri rôznych teplotách a konštantnom čase vylučovania potvrdil fakt, že rýchlosť rastu boridovej vrstvy je funkciou teploty, čo je tiež v zhode s literatúrou.

Meraním mikrotvrdošti sa potvrdila prítomnosť boridových vrstiev, ktorých tvrdosť bola až 17 krát vyššia v porovnaní s oceľovým základom.

Metalografické merania a mikrosonda preukázali, že boridová vrstva zubovito vrastá do oceľového základu a je zložená z nízkoboridovej Fe_2B fázy, čo je v súlade s doteraz publikovanými údajmi.

Pôsobením zriedených roztokov kyselín na nábrus priečneho rezu vzoriek sa naleptal iba oceľový základ, pričom boridová vrstva ostala neporušená, čo poukazuje na dobrú chemickú odolnosť pripravených vrstiev.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola realizovaná vďaka finančnej podpore grantu VEGA 1/0101/14.

LITERATÚRA

- [1] Fellner, P., Matiašovský, K.: Electrolytic silicide coating in fused salts, *Electrodeposition and Surface Treatment* 3, 235-244 (1975).

- [2] Chrenková, M., Fellner, P., Matiašovský, K., Krištín, J.: Chemical and phase compositions of boride layers grown on steel bases in molten salts, *Chem. Papers* 40(2), 153-166 (1986).
- [3] Chrenková, M., Fellner, P., Makyta, M., Matiašovský, K.: Boridovanie legovaných ocelí v prostredí roztavených solí, *Hutnícke listy* 41, 633-638 (1986).
- [4] Makyta, M., Chrenková, M., Fellner, P., Matiašovský, K.: Mechanism of the thermochemical boriding process and electrochemical studies in the molten systems based on Na₂B₄O₇, *Z. anorg. allg. Chem.* 540/541, 169-176 (1986).
- [5] Matiašovský, K., Chrenková, M., Fellner, P., Makyta, M.: Electrochemical and thermochemical boriding in molten salts, *Surface and Coatings Technology* 35, 133-149 (1988).
- [6] Fellner, P., Chrenková, M.: Rate of growth of boride layers on highly alloyed steels., *Chem. Papers* 46(4), 226-231 (1992).
- [7] Chovancová, M., Phuong Ky Cong, Fellner, P.: Kompozitné povlaky s elektrolyticky vylúčenou matricou. *Príprava a vlastnosti, Koroze a ochrana materiálu* 38(4), 61-66 (1994).
- [8] Phuong Ky Cong, Fellner, P.: Influence of the pretreatment of silicon powder by electroless nickel coating on its codeposition with nickel, *Chem. Papers* 48(5), 326-329 (1994).
- [9] Vorošin, L.G., Ľachovič, L.S.: *Boridovanie stali*, Metallurgja, Moskva, 1978.
- [10] Graf von Matuschka, A.: *Borieren*, Carl Hansen Verlag, München, 1977.
- [11] Chrenková, M.: *Habilitačná práca*, STU CHTF, Bratislava, 1992.
- [12] Čech, J., a kol.: *Náuka o kovochoch*, HF VŠT, ALFA, Bratislava, 1981.

PRÍPRAVA ŽELEZANOV ELEKTROCHEMICKOU OXIDÁCIOU Fe ELEKTRÓD V TAVENINE NaOH-KOH-H₂O

FERRATE PREPARATION BY ANODIC DISSOLUTION OF Fe-BASED ELECTRODES IN MOLTEN NaOH-KOH-H₂O ENVIRONMENT

Ján Híveš, Kamil Kerekeš, Emília Kubiňáková, Miroslav Gál

Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, Oddelenie anorganickej technológie,
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

ABSTRACT

The aim of this work is to identify basic parameters of the process of electrochemical synthesis of ferrates(VI) in the molten hydroxides mixtures. Ferrates(VI) were prepared by the electrochemical oxidation of the pure iron anode. The addition of potassium hydroxide into sodium hydroxide melt can stabilize ferrate(VI) as an insoluble product at the anode surface (potassium ferrate). The influence of working temperature, current density, and electrolysis time was studied and evaluated with the respect to the current efficiency of the process. Based on the results it is clear that the impact of the lowest possible temperature, highest current density, and increasing concentration of KOH in the mixed medium are documented.

Keywords: *ferrate, molten electrolysis, electrochemical oxidation*

ÚVOD

Zlúčeniny železa v oxidačnom stupni +6 (železany) sa vyskytujú za normálnych podmienok vo forme solí obsahujúcich železanový anión $[\text{FeO}_4]^{2-}$ [1,2]. Vďaka svojim vlastnostiam, hlavne vysokej oxidačnej sile je ich možné používať napríklad pri úprave odpadových vôd, na syntézu organických látok či v koróznom inžinierstve. Nedostatkom týchto zlúčenín je ich pomerne vysoká cena v porovnaní s inými dostupnými oxidačnými činidlami. Tá je spôsobená náročnosťou výroby železanov dostatočnej čistoty a ich stabilizáciou.

Syntézu železanov je možné uskutočniť len v silne alkalických prostrediach s čo najnižším vplyvom nečistôt. V súčasnosti sú železany pripravované buď chemickými alebo elektrochemickými metódami. Chemické možno rozdeliť na suchú alebo mokrá oxidáciu, elektrochemické podľa typu elektrolytu na syntézu vo vodných roztokoch alebo v taveninách. Chemické metódy sa líšia hlavne prítomnosťou vody a použitým oxidačným činidlom. Suchá oxidácia je pomerne náročnou a nebezpečnou metódou, kde po prekročení pracovných teplôt môže dôjsť k výbuchu [3,4]. Mokrá oxidácia je v súčasnosti najpoužívanejšou metódou pri syntéze železanov, no samotná príprava je technologicky náročná s veľkým počtom krokov. Pracuje sa s toxickým chlórrom, výťažnosť je len okolo 10-15 %, vzniká veľké množstvo odpadov a je nutné dočisťovať vzniknutý produkt. Elektrochemické metódy môžu prebiehať buď vo vodnom roztoku [5-7] alebo v tavenine. Základným rozdielom je použitá pracovná teplota, ktorá sa pri vodných roztokoch pohybuje v rozsahu (20-70) °C a (70-170) °C pri taveninách, pričom koncentrácia hydroxidu v taveninách musí byť minimálne 70 % (všetky uvádzané % v tomto texte sú hmotnostné). Výhody elektrochemických metód spočívajú v tom, že samotná syntéza je v podstate len dvoj krokový proces, reaktantmi sú elektróny prechádzajúce obvodom a vzniká čistý produkt. Hlavnou nevýhodou je vyššia energetická náročnosť. Aj napriek značným výhodám boli elektrochemické metódy, hlavne z tavenín, preštudované len v

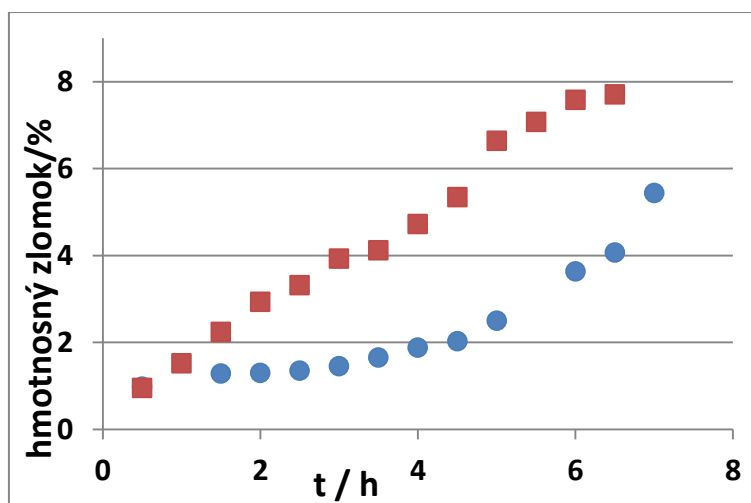
menšej miere [8-12]. V našej práci sme sa preto zamerali na optimalizáciu podmienok elektrochemickej prípravy železanov zo zmesných tavenín obsahujúcich hydroxid sodný aj draselný.

EXPERIMENT

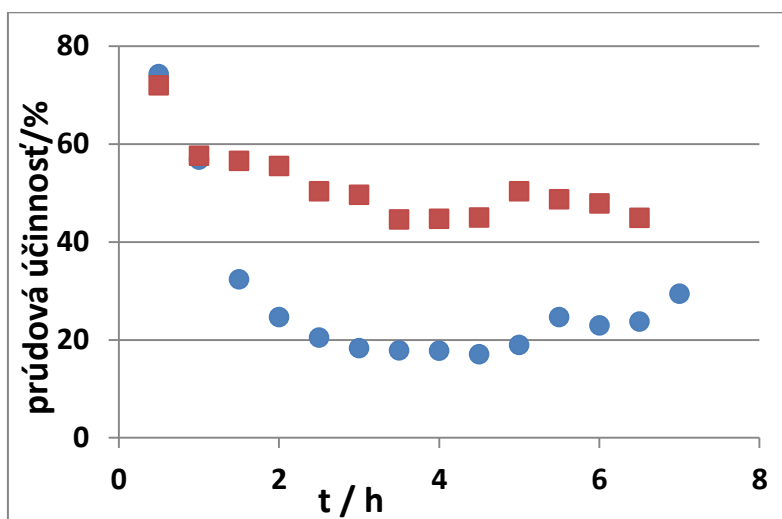
Elektrolyt bol pripravený z hydroxidu sodného (98 %), p.a., Centralchem Bratislava), hydroxidu draselného (85 %), p.a., Mikrochem Pezinok) a z destilovanej vody. Pracovalo sa so železnou elektródou vysokej čistoty 99,45 % Fe a 0,54 % Si). Základnou časťou experimentálnej aparatury bol olejový termostat, v ktorom sa nachádzal pracovný PTFE téglík. Ten bol tkaninovou PP diafragmou rozdelený na anódovú a katódovú časť. Pracovná teplota sa snímala kalibrovaným termočlánkom PtRh10 Pt, ktorého referenčný spoj sa nachádzal v Dewarovej nádobe obsahujúcej zmes ľad- voda a merací člen bol umiestnený do anolytu. Po dosiahnutí požadovanej teploty v tavenine sa do zmesi ponorili aktivované elektródy, napojili sa na zdroj jednosmerného prúdu a elektrolýza sa nechala prebiehať približne 5,5- 6 hodín. Každú pol hodinu odoberané vzorky sa na konci merania spektrofotometricky stanovili.

Študovanie optimálnych podmienok výroby železanov bolo zamerané na vplyv teploty procesu, prúdovej hustoty a skúmanie vzájomného pomeru hmotnostných zlomkov hydroxidov v tavenine. Štartovacia pracovná teplota bola 80 °C a prúdová hustota 21,5 mA.cm⁻². Koncentrácia hydroxidu sodného sa nemenila, ostala na konštantnej hodnote 70 %. Zmyslom prídavku hydroxidu draselného bolo vylučovanie málo rozpustného železanu draselného v tuhej forme, čím sa zamedzí spätnému rozkladu produktu. Všetky merania boli uskutočňované s anódou z čistého železa.

Vplyv pracovnej teploty v zmesnom systéme NaOH-KOH bol porovnávaný pre teploty 80 °C a 90 °C. Meranie pri vyššej teplote, ako bola porovnávací pracovná teplota 90 °C, by nemalo zmysel, z dôvodu intenzívneho termického rozkladu vznikajúceho produktu. Všetky merania sa vykonávali pre rovnakú hodnotu prúdovej hustoty, ktorej veľkosť bola 21,5 mA.cm⁻². Pomer hmotnostných zlomkov hydroxidov v tavenine bol konštantný pre všetky merania, pracovalo sa s elektrolytom obsahujúcim 70 % NaOH a 5 % KOH. Výsledky analýz odoberaných vzoriek z vykonaných meraní sú graficky vyhodnotené na obr. 1. Z danej závislosti je zrejmé, že so zvyšujúcou sa teplotou klesá koncentrácia vznikajúceho železanu. Vhodnejšie je použitie nižšej teploty aj z hľadiska prúdovej účinnosti. Jej výrazný pokles pre 90 °C je zrejmy už po prvej hodine priebehu experimentu (obr. 2). Maximálna koncentrácia vznikajúceho železanu pri 90 °C bola 5,44 % a dosiahla sa po siedmych hodinách. Pri teplote 80 °C predstavovalo maximálne množstvo železanu 7,71 % po šesť a pol hodine trvania experimentu.

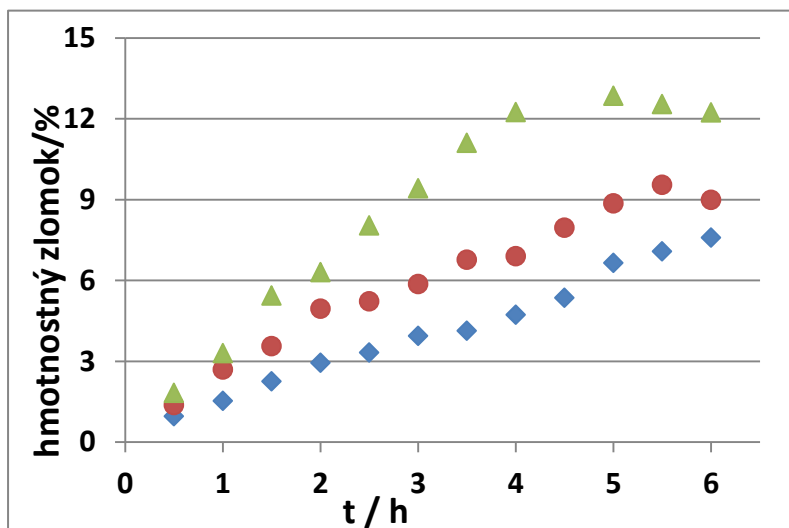


Obr. 1 Závislosť hmotnostného zlomku vznikajúceho železanu od času pre rôzne teploty (■ 80 °C, ● 90 °C). v systéme s koncentráciou 70 % (NaOH) a 5 % (KOH), a prúdovou hustotou 21,5 mA.cm⁻².

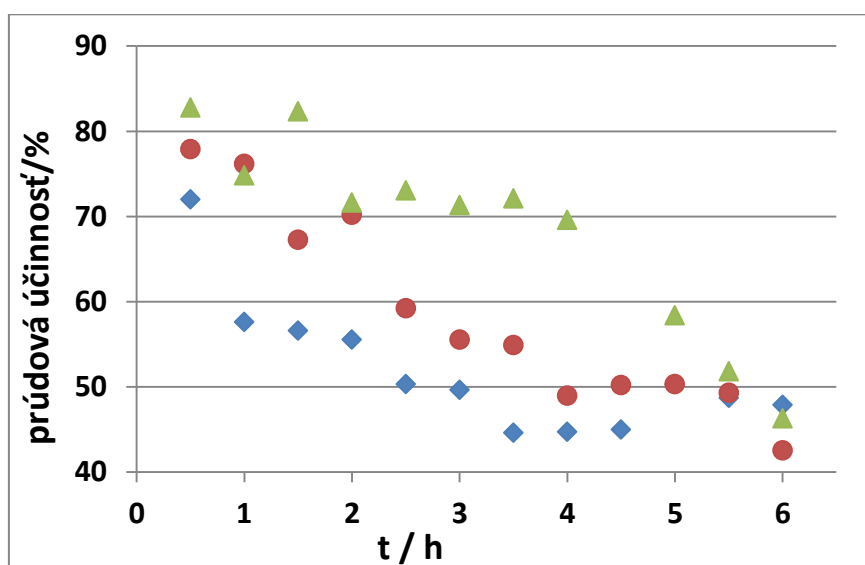


Obr. 2 Závislosť prúdovej účinnosti od času pre rôzne teploty (■ 80 °C, ● 90 °C). v systéme s koncentráciou 70 % (NaOH) : 5 % (KOH), a prúdovou hustotou $21,5 \text{ mA.cm}^{-2}$.

Vplyv zmeny prúdovej hustoty bol zisťovaný pre vyššie hodnoty ako bola počiatočne volená $21,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ teda pre $28,6 \text{ mA.cm}^{-2}$ a $35,7 \text{ mA.cm}^{-2}$. Pracovná teplota pri všetkých experimentoch bola 80 °C a pomer hmotnostných zlomkov NaOH:KOH bol 70:5. Pomerne veľký problém pri práci s vyššími hodnotami prúdovej hustoty predstavovalo intenzívne penenie. Tento nežiaduci jav súvisiaci s vývojom kyslíka na anóde spôsoboval prevádzkové problémy procesov hlavne so zvyšujúcim sa časom trvania experimentu. Taktiež vzrastala teplota elektrolytu a jej hodnota sa musela regulovať zapojením chladiaceho hada v termostate. Celkovo bol experiment s najvyššou nastavenou prúdovou hustotou veľmi náročný z hľadiska prevádzkovateľnosti počas celého svojho priebehu. Závislosti vzniku produktov v čase popisuje obr. 3. Na závislosti koncentrácie vznikajúceho železanu od času je jednoznačný trend nárastu množstva železanu so zvyšujúcou sa prúdovou hustotou. Pri čase okolo päť hodín prestáva výrazným spôsobom narastať hmotnostný zlomok pri vyšších prúdových hustotách. Výhodou tohto faktu je dosiahnutie vzniku pomerne vysokého množstva železanu v elektrolyte za relatívne krátky čas. Maximálna nameraná koncentrácia stanovená pre prúdovú hustotu $21,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ bola 7,71 % po šesť a pol hodinách, pre prúdovú hustotu $28,6 \text{ mA.cm}^{-2}$ sa jej hodnota zvýšila na 9,54 % po päť a pol hodinách a pri najvyššej prúdovej hustote $35,8 \text{ mA.cm}^{-2}$ dosiahla hodnotu 12,84 % už po piatich hodinách. Aj z hľadiska prúdovej účinnosti (obr. 4) sa pri zmesných elektrolytoch javí ako najvhodnejší práve systém s najväčším prúdovým zaťažením. Pri všetkých experimentoch sa sleduje pokles prúdovej účinnosti v závislosti od dĺžky trvania elektrolýzy. Pre najnižšiu prúdovú hustotu sa sleduje ku koncu experimentu mierne vychýlenie z klesajúceho trendu.

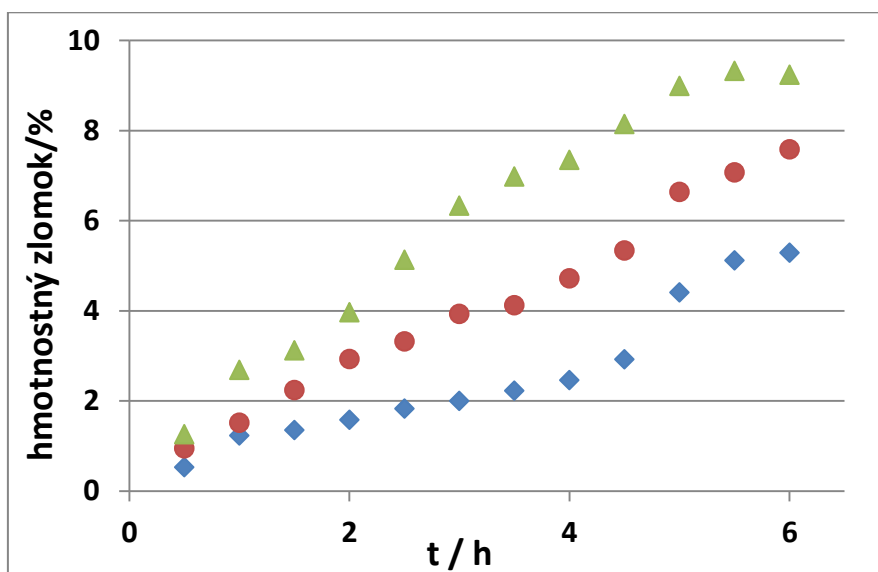


Obr. 3 Závislosť hmotnostného zlomku vznikajúceho železanu od času elektrolýzy pri sledovaní vplyvu zmeny prúdovej hustoty (♦ $21,5 \text{ mA.cm}^{-2}$, ● $28,6 \text{ mA.cm}^{-2}$, ▲ $35,7 \text{ mA.cm}^{-2}$) v zmesnom systéme $c = 70 \% (\text{NaOH}) : 5 \% (\text{KOH})$, $t = 80^\circ \text{C}$

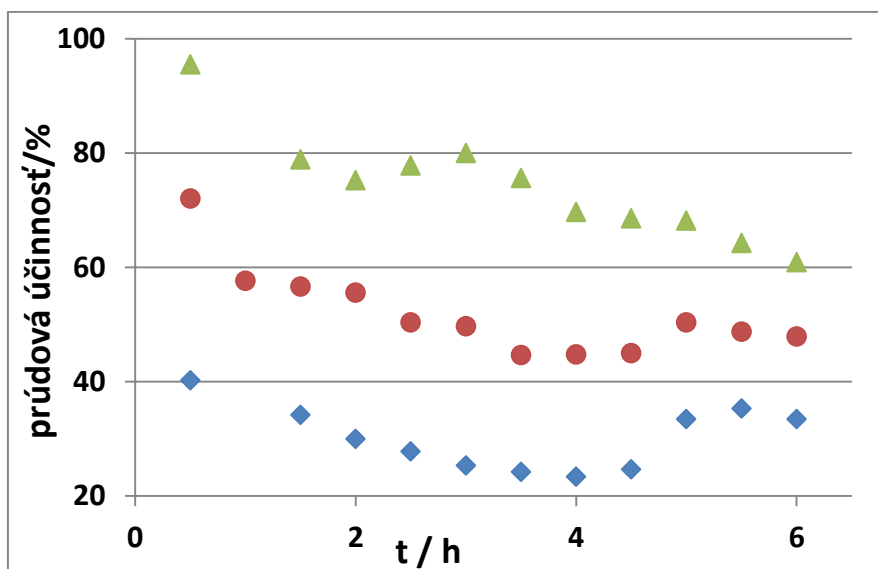


Obr. 4 Závislosť prúdovej účinnosti od času elektrolýzy pri sledovaní vplyvu zmeny prúdovej hustoty (♦ 21,5 mA.cm⁻², ● 28,6 mA.cm⁻², ▲ 35,7 mA.cm⁻²) v zmesnom systéme s koncentráciou hydroxidov 70 % (NaOH) : 5 % (KOH) a teplotou 80 °C

Posledným študovaným parametrom bol vplyv množstva hydroxidu draselného v tavenine. Koncentrácia hydroxidu draselného sa menila na nižšiu i na vyššiu hodnotu ako pôvodne zvolených 5 %. Pracovalo sa pri teplote 80 °C a prúdovej hustote 21,5 mA.cm⁻². Dôvodom skúmania priebehu vzniku železanu v systéme so zníženou koncentráciou hydroxidu draselného na hodnotu 3 % bola snaha o vytvorenie homogénnejšieho elektrolytu, v ktorom by sa minimalizoval vznik kryštalickej fázy. Pri zvýšení hmotnostného zlomku na 7 % už bola heterogenita taveniny evidentná v priebehu celého merania. V systémoch s najnižším obsahom hydroxidu draselného vznikalo najmenej železanu a prúdová účinnosť tohto procesu bola najnižšia počas celého merania (obr. 5 a 6). Spôsobené to mohlo byť spotrebovaním celého množstva hydroxidu draselného v priebehu elektrolýzy, čím dochádzalo následne už k akumulácii železanu sodného v tavenine. Maximálna koncentrácia pre tento pomer 5,29 % sa dosiahla po šiestich hodinách. V čase šesť a pol hodiny bol najvyšší hmotnostný pomer železanu nameraný pre 5 % obsah KOH a predstavoval 7,71 %. Systém so zvýšeným obsahom hydroxidu draselného na 7 % dosahoval najvyššie hodnoty koncentrácií vylúčeného produktu. Najlepšie boli aj výsledky z hľadiska dosahovaných prúdových účinností. Problémom bola heterogenita systému a vznik tuhej kryštalickej fázy na dne pracovného teglika. V tomto experimente sa namerala najvyššia koncentrácia 9,32 % po päť a pol hodinách.



Obr. 5 Závislosť hmotnostného zlomku vznikajúceho železanu od času elektrolýzy pri sledovaní vplyvu zmeny pomeru NaOH:KOH (♦ 70:3, ● 70:5, ▲ 70:7) v zmesnom systéme a pri pracovných parametroch $j = 21,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ a $t = 80^\circ \text{C}$



Obr. 6 Závislosť hmotnostného zlomku vznikajúceho železanu od času elektrolýzy pri sledovaní vplyvu zmeny pomeru NaOH:KOH (♦ 70:3, ● 70:5, ▲ 70:7) pri pracovných parametroch $j = 21,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ a $t = 80^\circ \text{C}$

ZÁVER

Elektrochemická syntéza železanov z taveninových systémov je napriek mnohým výhodám v súčasnosti veľmi málo preskúmanou oblasťou výroby týchto zlúčenín. Táto práca bola zameraná na optimalizáciu parametrov významným spôsobom ovplyvňujúcich prípravu železanov. Merania prebiehali v taveninovej zmesi hydroxidu sodného a hydroxidu draselného. Hydroxid draselný sa do elektrolytu pridával z dôvodu vylučovania málo rozpustného železanu draselného v tuhej stabilnej forme, čo významným spôsobom pozitívne ovplyvnilo spätný rozklad produktu.

Na základe výsledkov je možné povedať, že zvyšovanie pracovnej teploty malo negatívny vplyv vo všetkých vykonávaných experimentoch na množstvo vznikajúceho železanu aj na prúdovú účinnosť procesu. Naopak ale pri zvyšujúcej sa prúdovej hustote narastalo množstvo vylučovaného produktu v elektrolyte, no na druhej strane je badať pokles prúdovej účinnosti a komplikácie s prevádzkovateľnosťou procesu. Taktiež pozitívny vplyv mal aj prídavok väčšieho množstva hydroxidu sodného v tavenine a to aj na hmotnostný zlomok vznikajúceho železanu s časom aj na prúdovú účinnosť procesu. Nevýhodou bola pri najväčšom podiele KOH nehomogenita systému a vznik tuhej fázy hydroxidu na dne pracovného téglika.

Celkovo možno pre zmesné hydroxidové systémy zhrnúť, že ich veľkou výhodou je vznik železanov v pomerne vysokých koncentráciách za relatívne krátky čas. Hlavný problém spôsobený vývojom kyslíka by sa mohol vyriešiť napríklad optimalizáciou konštrukcie elektrolyzéra.

POĎAKOVANIE

Tento článok vznikol vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci OP Výskum a vývoj pre projekt: Univerzitný vedecký park STU Bratislava (UVP STU Bratislava), ITMS 26240220084, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

LITERATÚRA

- [1] Li, C., Li, X. Z., Graham, N.: A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate, *Chemosphere*, 61, 537-543 (2005).
- [2] Ni, X. M., et al.: Preparation and structure characterisation of nano crystalline BaFeO₄, *J. Cryst. Growth*, 261, 82-86 (2004).
- [3] Kiselev, Y. M. et al.: Novel oxidizing reagent based on potassium ferrate(VI), *Russ. J. Inorg. Chem.*, 34, 1250-1253 (1989).
- [4] Cici, M., Cuci, Y.: Production of some coagulant materials from galvanizing workshop waste, *Waste Management*, 17, 407-410 (1998).
- [5] Hrnčiariková, L., Híveš, J., Kerekeš, K., Kamenár, J., Gál, M.: Electrochemical behaviour of Fe and Fe-Si electrodes in molten hydroxides mixture, *Acta Chimica Slovaca*, 3, 74 (2010).
- [6] Mácová, Z., Bouzek, K., Sharma, V. K.: The influence of electrolyte composition on electrochemical ferrate(VI) synthesis. Part I: anodic dissolution kinetics of pure iron, *Journal of Applied Electrochemistry*, 40, 1019 (2010).
- [7] Mácová, Z., Bouzek, K.: The influence of electrolyte composition on electrochemical ferrate(VI) synthesis. Part II: anodic dissolution kinetics of a steel anode rich in silicon, *Journal of Applied Electrochemistry*, 41, 1125 (2011).
- [8] Híveš, J., Benová, M., Bouzek, K., Sharma, V. K.: Electrochemical formation of ferrate(VI) in molten NaOH- KOH system, *Electrochemistry Communications*, 8, 1737-1740 (2006).
- [9] Híveš, J., Benová, M., Bouzek, K., Sitek, J., Sharma, V. K.: The cyclic voltammetric study of ferrate(VI) formation in molten Na/K hydroxide mixture, *Electrochimica Acta*, 54, 203-208 (2008).
- [10] Benová, M., Híveš, J., Bouzek, K., Sharma, V. K.: Electrochemical Ferrate(VI) Synthesis: A Molten Salt Approach, chapter 3, *ACS Symposium series 985* (2008).
- [11] Hrnčiariková, L., Kerekeš, K., Híveš, J., Gál, M.: The Influence of Anode Composition on the Electrochemical Ferrate(VI) Production in Molten KOH, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 7768 (2013).
- [12] Hrnčiariková, L., Gál, M., Kerekeš, K., Híveš, J.: Voltammetric and impedance study of the influence of the anode composition on the electrochemical ferrate(VI) production in molten NaOH, *Electrochimica Acta*, 110, 581 (2013).

KORÓZNA ODOLNOSŤ ZÁKLADNÝCH KOMPONENTOV NIKLOVÝCH ZLIATIN VO FLUORIDOVÝCH TAVENINÁCH

CORROSION RESISTANCE OF NICKEL ALLOYS BASIC COMPONENTS IN FLUORIDE MELTS

V. Danielik, M. Ambrová, O. Hrubša

Institute of Inorganic Chemistry, Technology and Materials, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Bratislava, e-mail: vladimir.danielik@stuba.sk

ABSTRACT

Corrosion resistance of nickel alloys and their basic components were investigated by electrochemical methods in the molten eutectic mixture LiF-NaF-KF and in the mixture LiF-NaF-ZrF₄ at the temperatures 580 °C and 680 °C under inert argon atmosphere. Corrosion rate was evaluated by two methods: measurement of the polarization resistance and the determination of concentration of corrosion products by chronopotentiometry, where time dependence of the concentration of corrosion products was determined. Both methods were compared by digital simulation of the corrosion process that showed good agreement between both methods.

Keywords: *Ni-Mo alloys, Ni-W alloys, corrosion, molten fluorides*

INTRODUCTION

Molten salts can be used in a variety of applications. The most important is probably the aluminum and magnesium production; titanium, alkali metals and alkaline earth metals are partially produced from molten salts. The melts are also used at the deposition of layers of refractory metals (Zr, Hf), but also, for example, tantalum. Their use in the preparation of layers of hard borides, silicides, etc. is also important. However, they can be used as the heat transfer medium in nuclear energy, which can also serve as a solvent for nuclear fuel and the products of nuclear reactions. Such a reactor was operational in the fifties and sixties at the Oak Ridge National Laboratory (ORNL) in the USA. Melt may play an important role in energy facilities (high-temperature turbine blades, heat exchangers in power plants).

In this work, the corrosion resistance of nickel alloys and their components (Mo, W) in molten mixtures LiF-NaF (61 mole% LiF, 39 mole % NaF); LiF-NaF-KF (46.5 mole % LiF, 11.5 mole % NaF and 42.0 mole % KF) and LiF-NaF-ZrF₄ (42 mol.% LiF; 29 mol.% NaF; 29 mol.% ZrF₄) in the temperature range (550 - 680) °C was investigated. The used molten mixtures are candidates for their usage in the secondary (heat transfer) circuit of nuclear reactors operating on the base of molten salts. Selected metals are considered as major components of highly corrosion resistant materials.

EXPERIMENTAL

Analytical grade chemicals LiF (Suprapur, Merck, Germany), NaF (Merck, Germany), KF (Lachema, Czech Republic), ZrF₄ and NiF₂ (Aldrich, USA) were used. They were dried in a closed furnace heated up to 600 °C for 4 hours. Since KF is hygroscopic, it was dried by P₂O₅ in a vacuum dryer for 7 days, instead. Tungsten and nickel wires thickness of 1 mm and purity of 99.99 % were supplied by Aldrich, USA. Alloys MoNiCr (Ni + 5% Mo; 28% Cr, 1% Fe) and Inconel C276 (Ni + 17% Mo; 14% Cr; 5% W; 4% Fe) were used (plates of dimensions 5x2x15 mm), as well.

Polarization resistance and chronopotentiometric studies were performed with the use of an Autolab PGSTAT20 potentiostat/galvanostat (ECO Chemie, The Netherlands) controlled by a computer. The cell consisted of a graphite crucible which, at the same time, served as the counter electrode. Metal sample was used as working electrode and Ni/Ni²⁺ electrode as reference electrode (Fig. 1). The contact area between metal sample and melt was determined after each experiment by measuring the immersion depth in the bath.

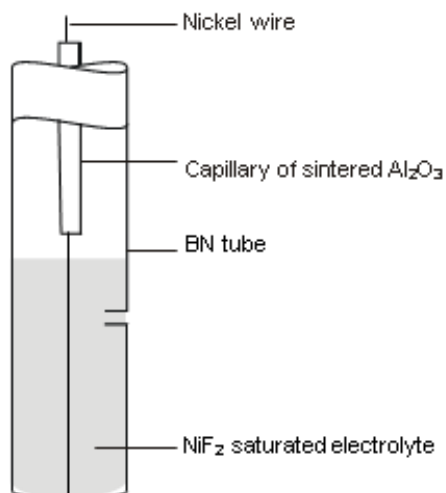


Fig. 1. The nickel reference electrode

A graphite crucible containing 130 g of dried mixture was placed in a closed laboratory furnace under inert argon atmosphere. Prior to furnace inlet, argon (99.99 %, Messer Tatragas) was dried by bubbling through sulphuric acid, and traces of oxygen were removed on copper cuttings heated to 350 °C. After melting, the molten mixture was kept at constant temperature, controlled by a Pt–Pt10Rh thermocouple. After an immersion of metal sample, the measurements were performed at approximately equal intervals. The dependence $I = f(E)$ was measured in the potential range ± 100 mV from the corrosion potential E_{cor} with polarization rate 0.001 V·s⁻¹. The corrosion experiment lasted up to 1000 hours.

Surface of samples after corrosion was analyzed by scanning electron microscope (Zeiss EVO 40, REM TESLA-BS 300, Slovakia) and X-ray microanalysis (EDX, probe EPMA JEOL JXA-840 A, Japan) that was, together with X-ray diffraction analysis (STOE stadi P, Bruker D8 Advance Super Speed, Germany), used for the identification of corrosion products.

RESULTS AND DISCUSSION

Suitability of the use of polarization resistance method was tested on the nickel corrosion in the LiF–NaF–KF melt at 680 °C. In Fig. 2, comparison of the surface concentration of corrosion products obtained by chronopotentiometry and by digital simulation based on polarization resistance measurement is shown. By using the Faraday laws the corrosion current density was recalculated to the amount of corrosion products. Diffusion of corrosion products from the metal surface to the bulk was simulated. Digital simulation was based on the approach presented in [1], whereby a concentration of the corrosion products on sample surface was calculated (in simulation, diffusion coefficient $D = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ was considered that is usual value for the molten fluorides [2,3]) and compared with the concentration obtained by chronopotentiometry. As can be seen from Fig. 2, the results of both methods are in a good agreement and polarization resistance method is suitable for the determination of corrosion rate in these systems.

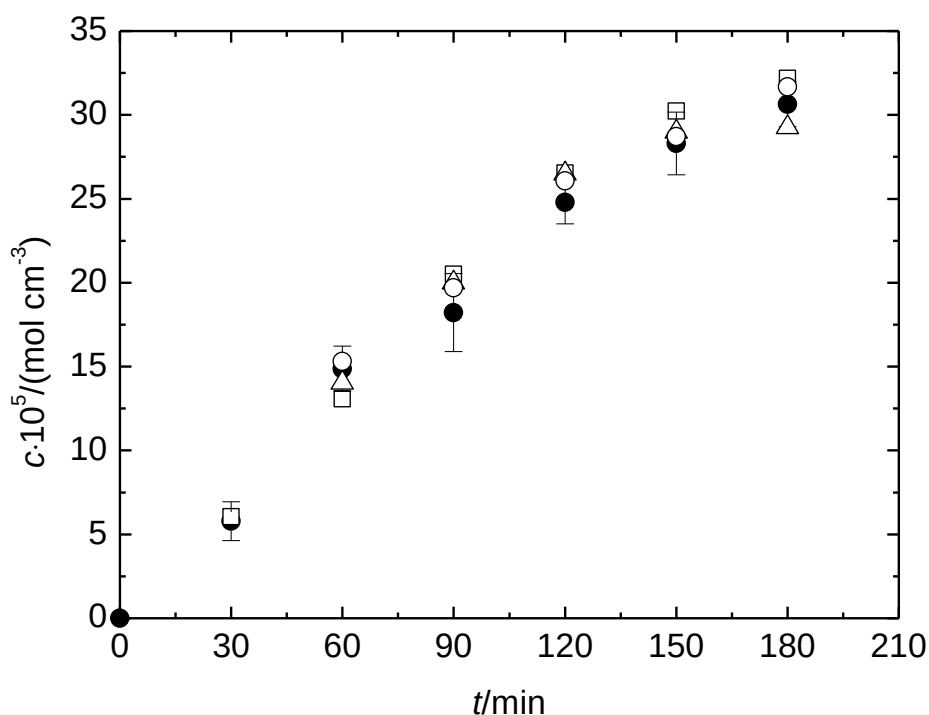


Fig. 2. Comparison of the surface concentration of corrosion products of nickel obtained by chronopotentiometry (● with error bars) and by digital simulation based on polarization resistance measurement (○, Δ, □)

In Fig. 3, corrosion rate of nickel in LiF-NaF-ZrF₄ is shown. The metal was in contact with the melt up to 1000 hours at the temperature of 680 °C. From Fig. 3, it can be seen that when the sample is exposed to the melt, the corrosion rate increases approximately during first 20 h. After this initial period it is almost constant for almost 200 h. Then the corrosion slowly increases and decreases with time. It can be seen that the corrosion rate oscillates around the value achieved after 100 h of exposition. However, after 700 h of exposition, the corrosion rate decreases by 2 orders (see Fig. 3). Explanation of this phenomenon can be revealed on the basis of chemical analysis of corrosion products.

After the corrosion experiment, the layer of solidified electrolyte adjacent to the metal was analyzed by X-ray powder diffraction. In all experiments the layer consisted of LiF, NaF, Na₃ZrF₇, Li₃ZrF₇, and Li₂ZrF₆. No free ZrF₄ was detected. In the case of 1000 h experiment, the layer contained also phases Zr₂Ni and NiF₂. Surface of metal contained Zr₂Ni phase. Surface of the corroded metal was investigated also by AFM microscopy. It follows from the AFM microscopy that the corrosion is not homogeneous. In some places, melt penetrates deeper into the sample and the corrosion surface increases. AFM microscopy revealed the existence of fine crystals on the surface of the metal exposed to the melt for 1000 h. Appearance of these crystals suggests that the melt is saturated with corrosion products which cover part of the surface. This may explain why the corrosion rate decreased after 700 h. It should be mentioned that the melt during corrosion test was not stirred.

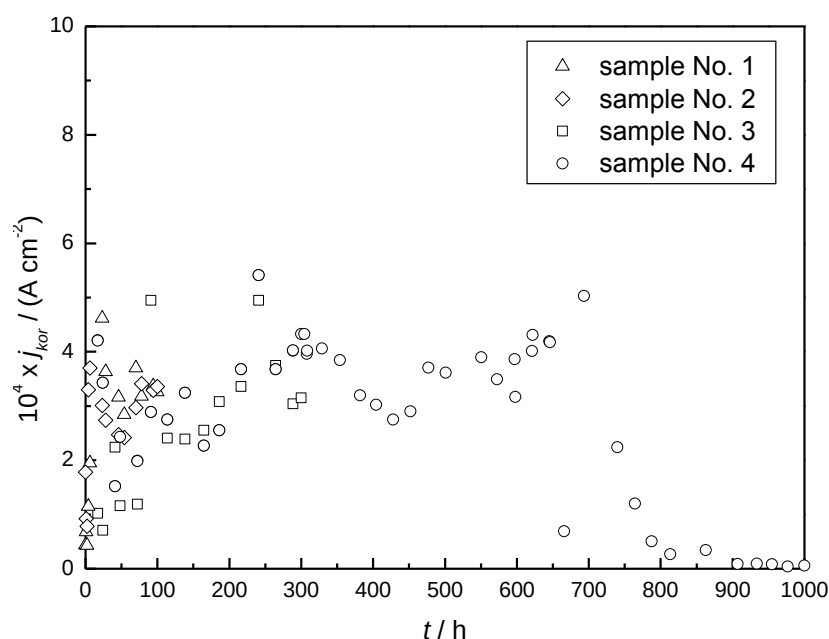


Fig. 3. The time dependence of the corrosion current density recorded for 1000 h.

The results for all tested metal materials and melts are summarized in Table 1. The data presented in Table are calculated under the approximation of uniform corrosion. It can be concluded that LiF-NaF melt represents the most aggressive corrosion environment. On the other hand, corrosion rates in the eutectic melt LiF-NaF-KF are the lowest for all metal materials. Decrease in temperature by 100 °C decreased the corrosion rates approximately by 20 %. The main component of the tested alloys was nickel. Therefore the main attention was paid to its corrosion mechanism. A secondary corrosion product of anodic oxidation of nickel is nickel(II) fluoride that forms different complexes in the studied melts (e.g. Li_2NiF_4). Zirconium is formed by cathodic reduction in the case of LiF-NaF-ZrF₄ melt forming an intermetallic compound NiZr₂. Zirconium gradually diffuses into the metal matrix forming NiZr and probably Ni₁₀Zr₇. In the case of melts without the presence of ZrF₄, potassium is cathodically reduced (based on the theoretical calculations and SEM, not proven experimentally).

When corrosion of alloys was measured it was concluded that chromium was the critical element of the alloys. Chromium was predominantly oxidized at the surface of the alloy with the corrosion rate ca ten times higher at the beginning of the corrosion test. Chromium fluorides are well soluble in the fluoride melts [4]. After that the corrosion rates decreased and stayed approximately constant. Surface of alloys did not contain any chromium after the corrosion tests.

Table 1. Corrosion rates of the studied metallic materials in the molten fluoride systems

Metal	Corrosion rate [mm / year]		
	LiF-NaF	LiF-NaF-KF	LiF-NaF-ZrF ₄
tungsten	2.9	0.6	0.3
nickel	13.9	1.4	0.4
MoNiCr	–	5×10^{-4}	0.3
Inconel C276	–	3×10^{-4}	0.3

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by courtesy of the Slovak Grant Agency (VEGA 1/0101/14).

REFERENCES

- [1] Feldberg S. W.: *Electroanalytical Chemistry* 3, 199 (1969).
- [2] Laitinen H. A., Ferguson W.S.: *Anal. Chem.* 29, 4 (1957).
- [3] Delimarskij Ju. K., Pavlenko N. A.: *Ukr. Chim. J.* 35, 12 (1969).
- [4] Danielik V., Fellner P., Šuleková D. and Thonstad J.: *J. Electrochem. Soc.* 159(2), C86 (2012).

STUDIUM TERMOFYZIKÁLNÍCH VLASTNOSTÍ NIKLOVÉ SUPERSLITINY 718PLUS

THERMOPHYSICAL STUDY OF 718PLUS NICKEL SUPER-ALLOY

Simona Zlá, Jana Dobrovská, Bedřich Smetana, Monika Žaludová, Aleš Kalup

VŠB – Technical University of Ostrava, Faculty of Metallurgy and Materials Engineering,
Department of Physical Chemistry and Theory of Technological Processes,
tř. 17. Listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava - Poruba, Czech Republic, EU
simona.zla@vsb.cz

ABSTRACT

Alloy 718Plus is one of newly developed nickel super-alloys following the world most widely used nickel super-alloy IN718. Alloy 718Plus was developed by the Allvac Company in USA. Principal requirements for the alloy design were increasing the temperature capability by 55 °C higher than that of alloy 718, up to 700 °C, and conservation of comparable processing characteristics (workability and weld ability) and economical characteristics (low cost of raw materials and production process) as the alloy 718. Alloy 718Plus is mostly used in wrought state, but using of other production processes is also possible. This paper deals with the investment casting of the alloy 718Plus. In this work the technique of Differential Thermal Analysis (DTA) was selected for the study of 718Plus. Particular attention was paid to determination of the phase transformation temperatures (liquidus, MC carbide formation temperature, γ' and γ'' precipitation temperature, etc.) and to the effect of varying heating/cooling rate on these temperatures. Samples taken from as-received state of super-alloy were heated with controlled ramp rates (1, 5, 7, 10 and 20 K.min⁻¹) and immediately after melting they were cooled with the same controlled ramp rate with the help of the laboratory experimental system SETARAM Setsys 18_{TM}.

Keywords: *nickel super-alloy 718Plus; Differential Thermal Analysis (DTA); temperatures of phase transformations*

INTRODUCTION

The name super-alloy became common for the group of complex alloyed materials based on Ni, Co and Fe, which are widely used for high power equipment from power engineering to aircraft industry. These materials are indispensable for high-temperature applications, because they preserve their high strength, dimensional stability and resistance to corrosion at temperatures higher than 650 °C. For these reasons it is necessary to pay attention to acquisition of reliable data, which are needed for modelling of processes, for control of solidification processes, but also for improvement of process procedures and for enhancement of their efficiency [1, 2].

Although material data (e.g. temperatures of phase transformations, latent heats) were measured also for some super-alloys, so far no accessible database of thermo-physical data of these systems exists. Typical necessary data are temperatures of phase transformations [3, 4], latent heats of phase transformations [5], surface tensions [6, 7] and other important data (thermal conductance, etc.). The obtained data should be used as input data for many simulation programs (simulation of the temperature and concentration fields in castings), numerical [8], physical [9, 10] models and requirements of practice (casting conditions), and they should contribute to explanation of mechanism of phase transformations of nickel super-alloys, which appear to be much more complex than it has been referred so far.

EXPERIMENT

DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS (DTA)

Method of Differential thermal analysis (DTA) [11] was used for the purposes of measurement of temperatures of phase transformations of the alloy 718Plus. DTA method is dynamic thermal-analytical (comparing) method, which monitors thermal effects of investigated sample, connected with its physical and chemical changes at its continuous, linear heating or cooling. DTA consists in continuous registration of the difference of temperature of investigated system and thermal reference system in dependence on linearly increasing or decreasing furnace temperature. With use of this method it is possible to obtain temperatures and latent heats of phase transformations.

EXPERIMENTAL CONDITIONS

The alloy 718Plus was chosen as experimental material, which is one newly developed nickel super-alloys and which is related to the widely most frequently used nickel super-alloy IN 718. The alloy 718Plus was developed by the company Allvac. Main requirements at its development was enhancement of its temperature usability in comparison to the alloy IN 718 with preservation or at least no impairment of their excellent technological (machinability and weldability) and economic properties (comparatively low costs for raw materials and production process). The alloy 718Plus surpasses at working temperature the alloy IN 718 by more than 50 °C. The alloy 718Plus is hardened by precipitation of the phase γ' and achieves excellent strength and creep resistance up to temperatures of 700 °C. Expenses on input materials at its fabrication are comparatively low. Moreover, improved formability and weldability enable better use of material and more simple technology, for example smaller number of interstage annealing [12-14].

Material, alloy 718Plus, was cast by the company PBS Velká Bíteš, a.s. For the purposes of measurement of thermo-physical data of the alloy 718Plus the samples were not heat treated, they were used in as-received state. Chemical composition (wt. %) of the cast nickel super-alloy 718Plus is given in Table 1. A stick with diameter of approx. 3 mm was mechanically cut from the casting of the alloy 718Plus and 5 samples with the height of approx. 3 mm and mass max. 200 mg were cut from it.

Data, i.e. temperatures of phase transformations of the alloy 718Plus were acquired with use of experimental laboratory equipment for thermal analysis Setsys 18_{TM} made by SETARAM and measuring rods TG/DTA of the type „S“ (S - type rod Pt/PtRh 10 %), which enable measurement within the temperature range from +20 °C up to +1600 °C. Samples of the alloy 718Plus were analysed in corundum (Al₂O₃) crucibles with volume of 100 μ l. An empty corundum crucible served as reference sample. During heating/cooling a permanent dynamic atmosphere was maintained. Flow of Ar (> 99.9999 %) was 2 l.h⁻¹.

The samples of the alloy 718Plus were during experiment control heated at the rates of 1, 5, 7, 10 and 20 K.min⁻¹ within the temperature range from 20 to 1400 °C, the samples were after reaching of the temperature of 1400 °C (after melting) control cooled by the above mentioned rates down to 20 °C.

Table 1 Chemical composition of nickel super-alloy 718Plus (wt. %)

Concentration of elements							
Cr	Fe	Co	Nb	Mo	Al	W	base
19.96	9.40	8.50	5.5	2.77	1.35	1.14	
Ti	C	Si	Mn	B	P	S	
0.77	0.039	< 0.035	< 0.01	0.004	0.002	0.002	

RESULTS AND DISCUSSION OF EXPERIMENTAL MEASUREMENTS

It is possible to obtain the investigated temperatures of phase transformations from the so called DTA–curves, which demonstrate heat phenomena during linear heating and cooling of samples. For clearness and for better assessment of the effect of varying heating/cooling rate on shifting of transformations temperatures all the obtained DTA–curves of the alloy 718Plus were brought for each thermal mode into one common image (Fig. 1 – heating; Fig. 2 – cooling).

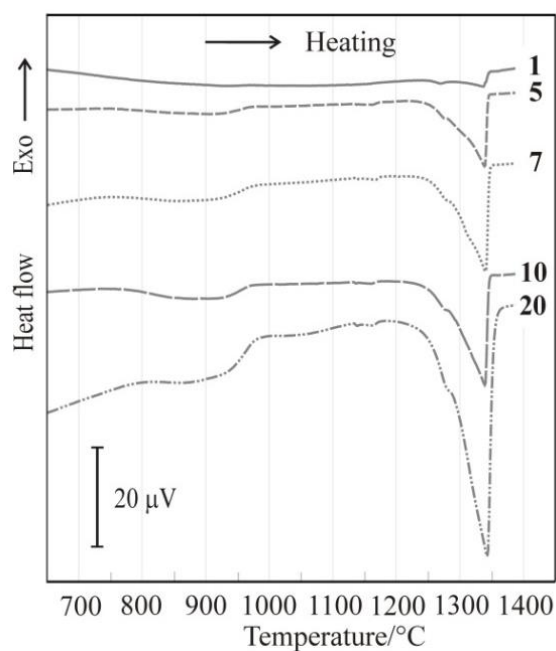


Fig. 1 Evaluated DTA – curves of the alloy 718Plus (heating rates 1, 5, 7, 10, 20 K.min⁻¹)

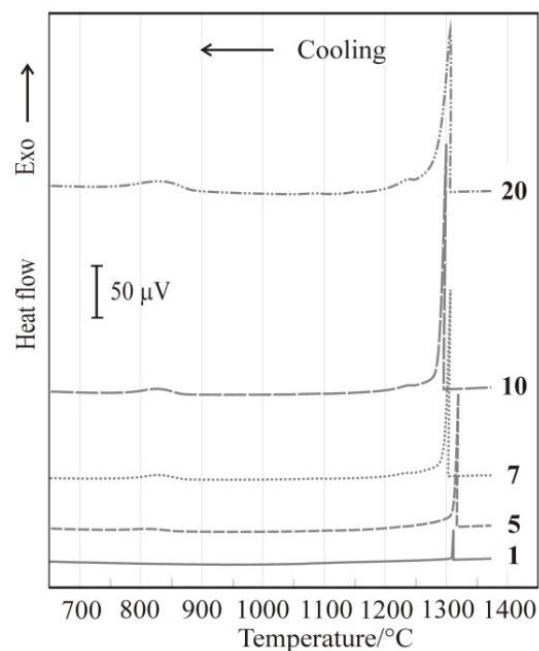


Fig. 2 Evaluated DTA – curves of the alloy 718Plus (cooling rates 1, 5, 7, 10, 20 K.min⁻¹)

Temperatures of phase transformations both at heating and cooling modes were taken from the obtained DTA–curves and they were adjusted to the temperature of melting of pure Au (5N) and Ni (5N); they are given in the Tables 2 and 3.

Table 2 Transformation temperatures of the alloy 718Plus for various heating rates

rate	$T_{\gamma',S}$	$T_{\gamma',E}$	$T_{\delta,S}$	$T_{\delta,E} (T_{Laves,S})$	$T_{Laves,E}$	T_S	T_{MC}	T_L
[K.min ⁻¹]	[°C]							
20	830	984	1136	1148	1181	1198	1286	1346
10	743	990	1136	1145	1179	1216	1283	1343
7	772	987	1137	1144	1179	1224	1282	1341
5	758	987	1137	1143	1179	1217	1282	1341
1	733	974	1127	1140	1175	1220	1274	1340

It must be noted that for the heating mode it is very difficult to determine unequivocally the temperature of start of some peaks (e.g. temperature of dissolution/precipitation of the phase γ' – $T_{\gamma'}$, temperature of dissolution/formation of the phase δ – T_{δ}), for this reason temperatures of phase transformations of nickel super-alloy alloys are generally given in temperature interval.

Due to the fact that final temperatures of phase transformations are also initial temperatures of the following phase transformation, these temperatures are in the Table 2 given in one column, for example $T_{\delta,E} (T_{Laves,S})$. Interval of temperatures corresponding to dissolution/precipitation of the phase γ' – $T_{\gamma'}$ comprises probably also the interval of temperatures corresponding to dissolution/precipitation of the strengthening phase γ'' .

Due to the fact that this phase is in minority quantity, it is probable that in this temperature interval smaller thermal effect is overlapped by greater one. It was impossible to separate from DTA–curves these two effects and to determine thus unequivocally initial and final temperature of dissolution/precipitation of the phases γ' and γ'' . Separation-deconvolution of peaks by suitable programs would be suitable solution. Program SETSOFT, used for evaluation of DTA–curves at the working site of VŠB–TU Ostrava, unfortunately does not enable such deconvolution of peaks.

During the controlled heating the following temperatures of phase transformations were determined (Fig. 3, Table 2): $T_{\gamma',S}$ – initial temperature of dissolution of the phase γ' ; $T_{\gamma',E}$ – final temperature of dissolution of the phase γ' ; $T_{\delta,S}$ – initial temperature of dissolution of the phase δ ; $T_{\delta,E} (T_{Laves,S})$ – final temperature of dissolution of the phase δ (initial temperature of dissolution of the Laves phase); $T_{Laves,E}$ – final temperature of dissolution of the Laves phase; T_S – solidus temperature; T_{MC} – temperature of dissolution of MC type carbides; T_L – liquidus temperature.

During the controlled cooling the following temperatures of phase transformations were determined (Fig. 4, Table 3): T_L – liquidus temperature; T_{MC} – temperature of formation of MC type carbides; $T_S (T_{Laves,S})$ – solidus temperature (initial temperature of formation of the Laves phase); $T_{Laves,S}$ – final temperature of formation of the Laves phase; $T_{\delta,S}$ – initial temperature of formation of the phase δ ; $T_{\delta,E}$ – final temperature of formation of the phase δ ; $T_{\gamma',S}$ – initial temperature of precipitation of the phase γ' ; $T_{\gamma',E}$ – final temperature of precipitation of the phase γ' .

Table 3 Transformation temperatures of the alloy 718Plus for various cooling rates

rate	$T_{\gamma',E}$	$T_{\gamma',S}$	$T_{\delta,E}$	$T_{\delta,S}$	$T_{Laves,E}$	$T_S (T_{Laves,S})$	T_{MC}	T_L
[K.min ⁻¹]	[°C]							
20	744	902	1060	1108	1135	1161	1241	1308
10	769	876	1060	1100	1143	1156	1241	1297
7	760	897	1065	1103	1143	1134	1241	1307
5	744	872	1086	1124	1148	1135	1232	1320
1	707	866	1076	1126	1126	1180	1234	1314

All temperatures of phase transformations are for transparency plotted next to DTA-curve of the alloy 718Plus obtained at heating/cooling at the rate of 10 K.min⁻¹ (Figs. 3 and 4) and they are given in Tables 2 and 3.

From DTA-curves obtained during controlled cooling by the above mentioned rates an influence of undercooling on samples of the alloy 718Plus was observed, which probably leads to a shift of temperatures of phase transformations obtained at the cooling mode towards lower values than the values of temperatures obtained at the cooling mode towards lower values than the values of temperatures obtained at heating, Table 2.

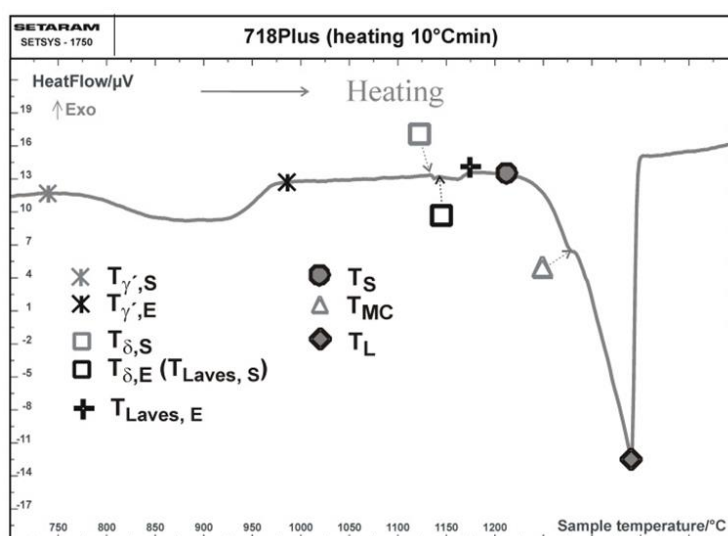


Fig. 3 DTA – curve of the alloy 718Plus (heating rate 10 K.min⁻¹) with marking of characteristic temperatures of phase transformations

Almost at all temperatures of phase transformations of samples of the alloy 718Plus an undercooling was observed. Difference between temperatures obtained at heating and cooling modes at liquidus temperatures is not so distinct (max. 46 °C, 10 K.min⁻¹) as at solidus temperatures, where undercooling may achieve even 90 °C (7 K.min⁻¹).

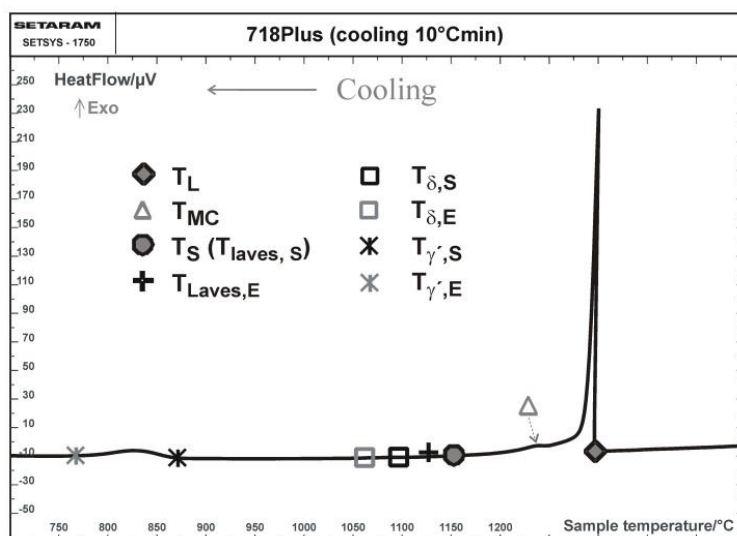


Fig. 4 DTA – curve of the alloy 718Plus (cooling rate $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) with marking of characteristic temperatures of phase transformations

Apart from influence of the heating/cooling mode on shifting of temperatures of phase transformations, an influence of rate of heating/cooling on shifting of these temperatures was observed, see Tables 2 and 3.

Shifting of almost all temperatures of phase transformations was observed in the heating mode towards higher values with an increasing rate of heating. It is evident from Table 3 that rate of cooling has also influence on shifting of some transformation temperatures, namely that temperature of the given transformation is lower with increasing cooling rate.

CONCLUSIONS

Paper investigates the temperatures of phase transformations at the precisely defined heating and cooling rates that were experimentally investigated in real samples of nickel super-alloy 718Plus. On the basis of the obtained values the effect of the heating/cooling rate on these temperatures was assessed. It was determined that influence of the heating/cooling rate is considerable, namely at cooling. Contribution of this work consists particularly in an expansion of the database of thermophysical and thermodynamic properties of the nickel super-alloys, on the basis of systematic study with reproducible results.

The obtained results should contribute to enhancement of precision and explanation of mechanisms of phase transformations of real nickel super-alloys at controlled heating and cooling. Data obtained in the prepared database may be further used as reliable critical input parameters for mathematical models in the area of solidification and casting of these materials. The values of temperatures of phase transformations enable also setting of optimum conditions of casting.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was carried out within the scope of the project No. LO1203 "Regional Materials Science and Technology Centre (RMSTC) - Feasibility Program" funded by Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic.

LITERATURE

- [1] POSPÍŠILOVÁ, S., et al. Key Engineering Materials, 2011, vol. 465, p. 282-285.

- [2] JULIŠ, M., et al. *Procedia Engineering*, 2010, vol. 2, p. 1983-1989.
- [3] SMETANA, B., et al. *International Journal of Materials Research*, 2010, vol. 101, no. 3, p. 398-408.
- [4] SMETANA, B., et al. *From Conference Proceedings METAL 2010: Proceedings of 19th International Metallurgical and Materials Conference*. Ostrava: TANGER, 2010, p. 357-362.
- [5] ŽALUDOVÁ, M., et al. *From Conference Proceedings METAL 2010: Proceedings of 19th International Metallurgical and Materials Conference*. Ostrava: TANGER, 2010, p. 350-356.
- [6] VITÁSKOVÁ, S., et al. *From Conference Proceedings METAL 2010: Proceedings of 19th International Metallurgical and Materials Conference*. Ostrava: TANGER, 2010, p. 357-362.
- [7] DUDEK, R., et al. *International Journal of Materials Research*, 2008, vol. 99, no. 12, p. 1369-1374.
- [8] TKADLEČKOVÁ, M., et al. *From Conference Proceedings METAL 2010: Proceedings of 19th International Metallurgical and Materials Conference*. Ostrava: TANGER, 2010, p. 47-52.
- [9] GRYC, K., et al. *From Conference Proceedings METAL 2010: Proceedings of 19th International Metallurgical and Materials Conference*. Ostrava: TANGER, 2010, p. 42-46.
- [10] MICHALEK, K., et al. *Metalurgija*, 2009, vol. 48, no. 4, p. 215-218.
- [11] GALLAGHER, P.K. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Principles and Practice*. Volume 1. First edition 1998. Second impression 2003. 691 p.
- [12] URL: <<https://www.atimetals.com/products/718plus-alloy/Pages/default.aspx>> [cit. 2014-07-23]
- [13] MURATA, Y., et al. *Super-alloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, 1994, p. 81-88.
- [14] ANTONSSON, T., FREDRIKSSON, H. *Metallurgical and Materials Transactions B*. February 2005, vol. 36B, p. 85-96.

KORÓZNE SPRÁVANIE ZIRKÓNIA V TAVENINE (LiF-NaF-KF)_{eut.} S RÔZNYMI PRÍDAVKAMI K₂ZrF₆ a Na₇Zr₆F₃₁

THE CORROSION BEHAVIOUR OF PURE ZIRCONIUM IN MOLTEN SALT (LiF-NaF-KF)_{eut.} WITH VARIOUS ADDITIONS OF K₂ZrF₆ a Na₇Zr₆F₃₁

V. Pavlík, P. Barborík, M. Boča

Slovenská akadémia vied, Ústav anorganickej chémie, Oddelenie taveninových sústav,
Dúbravská cesta, 84536 Bratislava

ABSTRACT

The corrosion of construction materials plays an important role in the prediction of failure in manufactured systems. The impact of artificial impurities to molten eutectic mixture LiF-NaF-KF (46,5-11,5-42) mol % on corrosion behavior of pure zirconium was studied. The additives K₂ZrF₆, Na₇Zr₆F₃₁ were chosen as final contaminant ingredients for simulation of corrosion. The first-look study of weight loss of material in environmental medium on various temperatures is presented.

Keywords: zirconium, molten salts, corrosion, weight loss

ÚVOD

Využitím najmodernejších poznatkov teórie a praxe vieme určiť životnosť konštrukčných systémov. Napriek tomu sa korózne odolnosti materiálov stále venuje zvýšená pozornosť. Je potrebné neustále hľadať riešenia, ktoré znižujú celkové náklady na opravy, výmenu a odstávky rôznych zariadení a priamo sa podieľajú na ovplyvňovaní environmentálneho prostredia [1, 2].

Použitie fluoridových tavenín sa uvažuje do štvrtej generácie jadrových reaktorov ako teplotonosná zmes s potenciálnou možnosťou regulácie rozpusteného jadrového paliva. Pri výrobe vodíka je potrebné dosahovať vysoké teploty a tiež všade tam, kde je hlavným cieľom rýchly transport tepla. Soli fluoridov majú pre budúce odvetvia nasledovné výhodné vlastnosti: vysokú tepelnú vodivosť, sú stabilné pri vysokých pracovných teplotách, majú vysoký bod varu a nízku viskozitu. Je všeobecne známe, že fluoridový ión je veľmi reaktívny a reaguje s okolím veľmi agresívne, hlavne pri vyšších teplotách. Pri koróznom napadnutí dochádza ku zdeformovaniu povrchu a konečnej deštrukcii časti zariadenia. Je vhodné bližšie preskúmať modelovú zliatinu za predpokladu, že v tavenine je už umelo pridaný prvok z veľkej časti obsiahnutý v zliatine. Existuje predpoklad, že pri istých koncentráciách tohto prvku môže dochádzať k potlačeniu jeho vylučovania zo zliatiny. Táto informácia by mohla byť jedným z ďalších doplňujúcich faktorov pri procese korózneho napádania konštrukčných materiálov.

EXPERIMENT

Pre zvýraznenie korózneho správania boli vybrané fluorozirkoničitany K₂ZrF₆, Na₇Zr₆F₃₁. Tieto látky sa volili vzhľadom na ich relatívnu dostupnosť, ľahkú prípravu a stálosť na vzduchu. Koróznym médiom bola zvolená všeobecne používaná eutektická zmes fluoridov LiF, NaF, KF (vlastnosti sú uvedené v tab. 2).

Chemikálie: LiF (Ubichem, UK, čistota 99 %), NaF (Merck, Germany, čistota 99 %), KF (Fluka Chemicals, UK, čistota 99,5 %) pre taveninu s komerčným názvom FLINAK, boli vysušené vo vákuovej sušičke (JAVOZ, CZ) pri 130 °C. Vybrané fluorozirkoničitany: K₂ZrF₆ (Fluka chemicals, UK, čistota 99,9 %, T_t = 585 °C) a Na₇Zr₆F₃₁ (čistota 95 %, T_t = 676 °C, [3]) boli použité bez predchádzajúcej

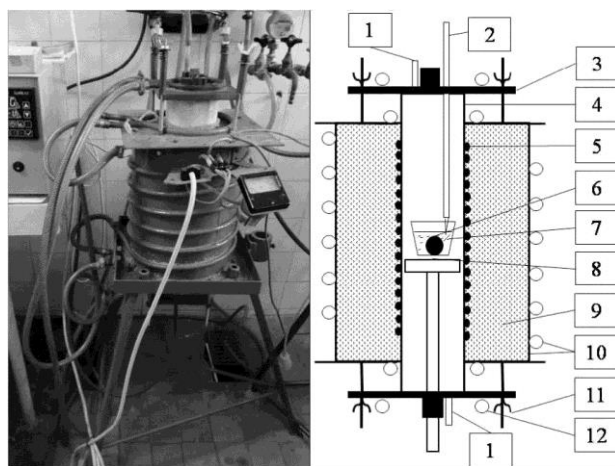
úpravy. Vzorky zirkónia (Bibus Alloys AG, CZ) boli rozrezané na 16 mm tenké kusy za použitia CBN kotúča na presnej pile Isomet® 5000 (Buehler, USA). Analýza zloženia zirkónia a fluorozirkoničitanu sodného bola vykonaná na SEM-EDX (EVO® 40HV, Zeiss).

Fluoridová zmes $\text{FLiNaK}_{(\text{eut})}$ bola pripravená zmiešaním fluoridov suchom boxe (JACOMEX, Slovakia) v argónovej atmosfére (Messer, Slovakia, čistota 99,999 %).

Tab. 1: Vlastnosti eutektickej zmesi $\text{FLiNaK}_{(\text{eut})}$.

	46,5 LiF
zloženie [mol %]	11,5 NaF
	42 KF
Bod topenia [°C]	454
Bod varu [°C]	1570
Tepelná kapacita [J/g °C]	1,88
Tepelná vodivosť [W/m K]	0,92
Hustota [g/cm ³]	2,02
Viskozita [cP]	2,9

Kelímky (spekaný Al_2O_3 , 99 %) boli pred naplnením vysušené pri 105 °C a umiestnené v suchom boxe. Pre každý experiment sa použilo 10 g z pripravenej zmesi $\text{FLiNaK}_{(\text{eut})}$. Na simuláciu korózie sa použili fluorozirkoničitany o množstvách od 0,93 mol % do 100 mol % (Tab. 2). V odporovej peci vlastnej výroby bol použitý argón (Messer, Slovakia, čistota 99.996 %), ktorý najprv prechádzal cez horúce medené piliny, kvôli odstráneniu zvyškového kyslíka. Schéma je znázornená na obr. 1. Experimentálne teploty boli 600 °C a 680 °C s časom výdrže 8 hodín na maximálnych teplotách. Každý prídavok sa testoval tromi nezávislými experimentami.



Obr. 1: Odporová pec a jej schématické znázornenie

Korózne testy sa uskutočnili v danej odporovej peci (regulátor teploty Clasic Clare 4.0, výrobca CLASIC CZ s.r.o., PtRh10-Pt termočlánok, kontrolná jednotka prietoku inertného plynu - FMA 5400/5500, firmy OMEGA), ktorej pracovný priestor pozostával z keramickej trubice (4) s vinutím z kantal typu A1, s priemerom 1,5 mm (5). Uprostred pracovného priestoru prece sa nachádzal keramický podstavec (8), na ktorý sa položil téglik (7) so vzorkou (6). Mosadzné príruby (3) boli vybavené otvormi pre prívod a odvod inertného plynu (1) a otvormi pre termočlanky (2). Utesnenie

pece bolo zabezpečené tesniacimi krúžkami a prítlačnými pružinami (11). Izolácia pláštá (9) pece bola vyrobená z ohňovzdorného cementového materiálu Silikan. Oceľový plášť (10) a príruby pece boli chladené vodou (12) kvôli dosiahnutiu rovnomerného prestupu tepla.

Pred testovaním sa pomocou mikrometra (presnosť 0,01 mm) zaznamenali presné rozmery a váha každej vzorky (s presnosťou 0,00005 g). Po experimente sa horúce vzorky vložili do kúpeľa LiCl-KCl (s mólovým pomerom 1:1, $\approx 600^\circ\text{C}$, ≈ 5 minút). Zvyšné chloridy sa odstránili teplou tečúcou vodou, ultrazvukom (voda/zmäčadlo) a opláchli acetónom. Vzorky s prímiesou 5, 10, 15 mol % K_2ZrF_6 vo FLINaku, ktoré boli korodované pri 680°C sa po experimente nechali v kelímkoch zatuhnúť a vymývali sa pomocou horúcej vody v ultrazvuku. Všetky vzorky sa následne odvážili a výsledky vážení boli použité na výpočet úbytku hmotností vzoriek prepočítaných na štvorcový centimeter pomocou vzorca (1):

$$m^{\text{II}} = \frac{m_1 - m_2}{2\pi r^2 + 2\pi rh} \quad (1)$$

kde m^{II} je hmotnostný úbytok na jednotkovú plochu [$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$], m_1 je hmotnosť vzorky pred experimentom v [mg], m_2 je hmotnosť vzorky po experimente v [mg], r je polomer vzorky v [cm] a h je hrúbka vzorky v [cm].

VÝSLEDKY, DISKUSIA A ZÁVER

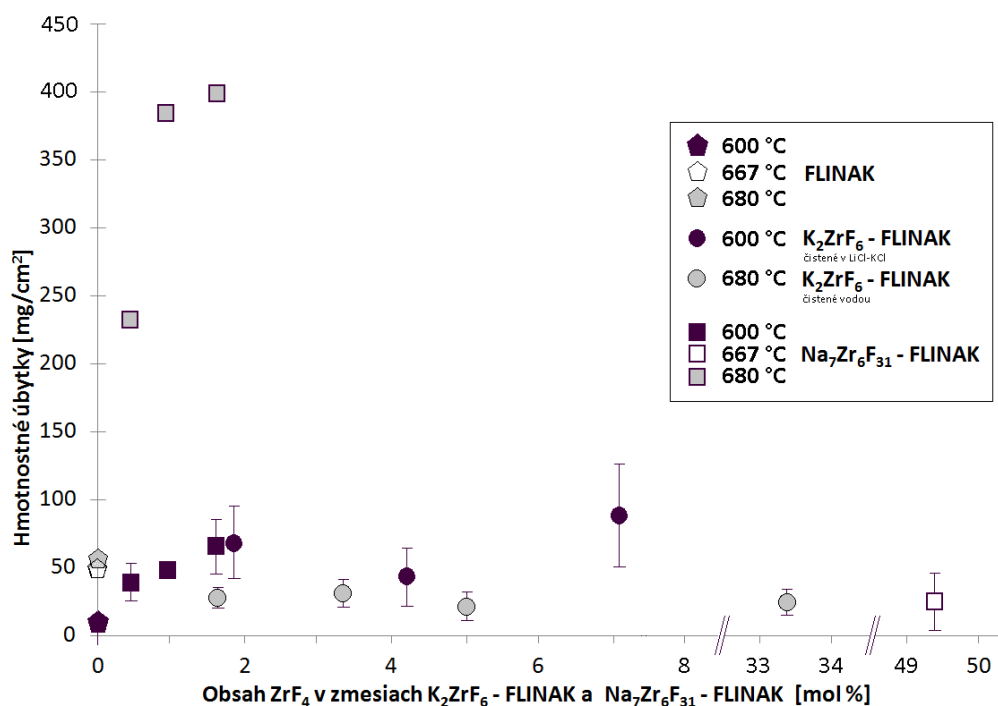
Testovanie vplyvu prídavkov vybraných fluorozirkoničitanov na korózný proces je možné chápať ako simulovanie vylučovania zirkónia do fluoridového prostredia. Hodnotia sa predbežné výsledky práce korózneho chovania sa čistého zirkónia vo fluoridovom prostredí s prídavkami vybraných fluorozirkoničitanov ako umelých polutantov.

Váhové úbytky korodovaných vzoriek zirkónia sú zosumarizované v obr. 3. Prepočet mólového množstva ZrF_4 z jednotlivých fluorozirkoničitanov na jeho obsah v kvázi-štvorzložkovej zmesi ZrF_4 - $\text{FLiNaK}_{(\text{eut})}$ udáva tabuľka 2. Jednotlivé body v grafe reprezentujú priemerné hodnoty dvoch a viac nezávislých experimentov s odchýlkami. V nulovej hodnote osi-x sú zobrazené úbytky zirkónia v čistom FLINAKU bez prídavkov; pri 600°C (odpovedajúci úbytkom cca $25 \text{ mg}/\text{cm}^2$), pri 667°C (okolo $50 \text{ mg}/\text{cm}^2$) a pri 680°C (okolo $52 \text{ mg}/\text{cm}^2$). Pri ostatných prípadoch s prídavkami fluorozirkoničitanov možno pozorovať nárast úbytku materiálu. Prídavok $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ mierne zvyšoval koróziu vzoriek pri 600°C (pri konc. 0,93 až 3,57 mol % $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$). Pri 667°C v čistom $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ bola korózia na úrovni čistého FLINAKU a je potrebné podotknúť, že v kelímku ostali spečené nepretavené kusy $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$. Jedine nad teplotou 680°C s prídavkom 0,93 mol % $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ je viditeľný nárast korózie materiálu až na $233 \text{ mg}/\text{cm}^2$. Pri prídavkoch 2,08 a 3,57 mol % $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ a teplote 680°C vzorky podliehali deštrukcii, napriek tomu sú body pre predstavu uvedené v grafe. Prídavky K_2ZrF_6 majú rozdielny charakter. Pri prídavku 5, 10, 15 a 100 mol % K_2ZrF_6 a teplote 680°C vzorky vykazovali znížené úbytky oproti úbytkom v čistom FLINAKU pri rovnakej teplote. Pri prídavkoch 5,5; 12,5 a 21,43 mol % K_2ZrF_6 a teplotách 600°C sa získali rozptýlené výsledky s väčšími odchýlkami. To mohlo byť spôsobené spôsobom čistenia v roztopenej zmesi LiCl-KCl oproti vzorkám korodovaných pri 680°C a čistených horúcou vodou. Zo získaných výsledkov vyplýva, že ak by aj dochádzalo ku zníženiu alebo zvýšeniu korózie oproti čistému FLINAKU, nedá sa to, v prípadoch použitia K_2ZrF_6 , dosiahnutými meraniami jednoznačne potvrdiť.

Je možné predpokladať, že médium pri zvyšujúcej sa teplote obsahuje neustále meniace sa množstvo rôznych chemických jedincov, či už v podobe iónov alebo komplexnejších útvarov. Tieto samostatné jedince tiež prispievajú k samotnému koróznemu mechanizmu a ďalej budú zvyšovať korózne napadnutie materiálu.

Tab. 2: Prepočet mólových množstiev fluorozirkoničtanov na obsah ZrF_4 vo $FLiNaK_{(eut)}$.

Zložky- >	zmesi s $Na_7Zr_6F_{31}$	zmesi s K_2ZrF_6
[%]	aka [%] ZrF_4	aka [%] ZrF_4
0,93	0,42	
2,08	0,96	
3,57	1,65	
5		1,67
5,5		1,85
10		3,33
12,5		4,20
15		5,00
21,43		7,14
100	46,2	33,33

Obr. 3: Závislosť hmotnostných úbytkov zirkónia prepočítaných na obsah ZrF_4 v zmesi.

POĎAKOVANIE

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

Agentúrou na podporu výskumu a vývoja (na základe zmluvy APVV-0460-10 a SK-CN-0029-12) a Slovenskou Grantovou Agentúrou (VEGA 2/0116/14 a VEGA 2/0095/12).

LITERATÚRA

- [1] Baek J. H., Jeong Y. H., Breakaway phenomenon of Zr-based alloys during a high-temperature oxidation, *Journal of Nuclear Materials* 372 (2008) 152–159.
- [2] Beneš O., et.al., Kinetic studies of the α – β phase transition in the Zr1%Nb cladding for nuclear reactors, *Journal of Nuclear Materials* 414 (2011) 88–91.
- [3] Burns J. H., Ellison R. D., Levy H. A., The Crystal Structure of Na₇Zr₆F₃₁, *Acta Cryst.* (1968). B24, 230.

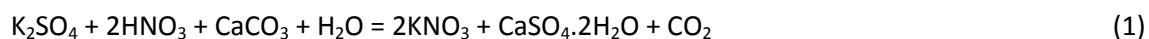
FÁZOVÝ DIAGRAM SÚSTAVY $\text{CaSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ **PHASE DIAGRAM OF THE SYSTEM $\text{CaSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$** ^aJana Jurišová, ^aVladimír Danielik, ^aPavel Fellner, ^bMarek Lencsés, ^bMilan Králik^aInstitute of Inorganic Chemistry, Technology and Materials, FCHPT STU, Radlinského 9,
812 37 Bratislava 1 (e-mail: jana.jurisova@stuba.sk)^bVUCHT, a.s., Nobelova 34, 836 03 Bratislava**ABSTRACT**

Potassium nitrate as a fertilizer suitable for greenhouse and hydroponic applications can be prepared by the reaction of potassium sulphate with calcium nitrate. However, it may happen that simultaneously with the precipitation of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) also two other binary salts, viz. syngenite ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and görgeyite ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) can crystallize. This would lower the yield of KNO_3 . For minimization of potassium loss we have to determine the conditions under which syngenite and görgeyite crystallize. As a useful tool for the quantitative determination of specific hydrates, simultaneous DTA/TG technique appeared. Each hydrate decomposes at a certain temperature. The loss of water at dehydration can be used for a quantitative determination of the amount of the hydrate in the precipitating solid phase.

Based on the experimental data several conclusions can be drawn: (i) excess of calcium cations lowers the concentration of sulphate ions in the liquid phase together with lowering of contents of syngenite and görgeyite in the solid phase; (ii) higher content of water results in a higher solubility of sulphate ions; (iii) joint crystallization of syngenite and gypsum occurs in the composition area interesting from the point of KNO_3 production; (iv) area of the primary crystallization of görgeyite does not exist in the phase diagram at 80 °C. However, görgeyite crystallizes at the molar ratio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2:\text{K}_2\text{SO}_4 = 1:1$ by ternary crystallization; (v) area of crystallization of pure gypsum is shifted to lower ratio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2:\text{K}_2\text{SO}_4$ by the addition of water to the system.

Keywords: görgeyite, phase diagram, potassium nitrate, syngenite**INTRODUCTION**

Potassium nitrate is fertilizer suitable for greenhouse and hydroponic applications. It is important that, for this application, KNO_3 has to be of purity higher than is usual for common fertilizers. Content of chlorides has to be lower than 0.6 %, content of calcium lower than 0.15% (in the form of CaO). One of the ways how potassium chloride of this purity can be prepared is the reaction:



This reaction seems simple. However, it may happen that simultaneously with the precipitation of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) also two other binary salts, viz. syngenite ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and görgeyite ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) can crystallize. This would lower yield of KNO_3 . To avoid the crystallization of these undesirable substances, detailed knowledge of the phase diagram of the system $\text{CaSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ is needed. Study of this phase diagram is the topic of presented contribution.

Phase diagram of the system $\text{CaSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ was investigated by several researchers [1-6]. Comprehensive review of this topic has been discussed recently (2003) by Freyer and Voigt [7]. The authors concluded that the data on equilibria in this system are not reliable. The cited paper

discusses also the influence of different electrolytes on the phase diagram in question. Unfortunately, the influence of nitrate, which is important for preparation of KNO_3 , is not discussed.

Based on the published papers [1-7] following conclusions can be drawn:

1. Region of crystallization of syngenite $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ diminishes with rising temperature and it disappears when the temperature reaches (180 – 190) °C.
2. Region of crystallization of görgeyite (called also pentasalt) $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ broadens with increasing temperature. At the temperature lower than 40 °C, görgeyite does not crystallize at all.

It can be assumed that the presence of nitrate in solution will influence stability regions of above mentioned substances. However, general trends will remain unchanged.

As mentioned above for minimization of loss of potassium we have to determine conditions under which syngenite and görgeyite crystallize. This is complicated by the fact that these phases are hydrates and they take also water from the solution. Thus the solid-liquid equilibrium composition (which includes at crystallization of these phases) moves not along a line, but along a plane. At constant temperature we can meet not only secondary, but also tertiary crystallization.

Our aim was to describe regions of primary crystallization of gypsum, syngenite and görgeyite. As a useful tool for the quantitative determination of specific hydrates proved to be DTA/TA. Each hydrate decomposes at a certain temperature. The loss of water at dehydration can be used for a quantitative determination of the amount of the hydrate in precipitating solid phase.

EXPERIMENTAL

Chemicals used: K_2SO_4 , p.a., Lachema Brno; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, analytical reagent grade, Fisher; gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, precipitated for analysis, Merck; CaCl_2 was prepared from chemicals of p.a. purity.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was weighed in 100 ml flask. Water necessary for its dissolution was added. Concentration of this solution was 63.8 wt. %. After reaching required temperature, hot K_2SO_4 solution (15 wt. %) was added. The flask was closed and the mixture was stirred for 1 h. Two temperatures were used: 80 °C and 100 °C, respectively. Solid product originating from reaction (1) was filtered off and dried 24 h at 55 °C in a dryer. (Filter cake was not washed.) Filter cake was weighed immediately after filtration and also after drying. Also the amount of liquid solution was weighed. The product was analysed by TG/DTA 6300, Perkin Elmer and by X-ray powder diffraction (STADI P, STOE).

THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

For using this method, it is important that the temperatures, at which the hydrates are losing water, are sufficiently different. In Fig.2, typical thermogravimetric curve is shown. It is seen that gypsum loses water at (100 – 180) °C, while syngenite loses water at (200-300) °C and görgeyite at (400-500) °C. Losses of water of pure hydrates expressed in wt. % are summarized in Table 1. Loss of water from pure hydrates was determined from stoichiometry.

Table 1. Change in weight of pure hydrates at losing water

	Weight loss [wt. %]	Temperature range [°C]
Gypsum	20.93	100 – 180 (200)
Syngenite	5.49	200 – 300
Göргеуіte	2.06	400 – 500

The analysis of TG record makes it possible to determine quantitatively the presence of hydrates in the sample. Sum of weight of all present phases was in the interval (98.7 – 101.9) %, which characterizes precision of the method. Composition was then recalculated to 100 %. Error in the determination of hydrates is ± 0.6 %. Reproducibility of repeated measurements was ± 0.1 %.

RESULTS AND DISCUSSION

The influence of nitrate on the crystallization of solid phases was studied in detail at 80 °C. At this temperature, evaporation of water is lower than at 100 °C, and thus the precision in determination of composition is higher. Ratio $n(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) : n(\text{K}_2\text{SO}_4)$ was in the range (1:1 – 3:1). The solution was either saturated with potassium nitrate or the saturated solution was diluted with 10 % or 20 % of water. The results are shown in Figs 1-2.

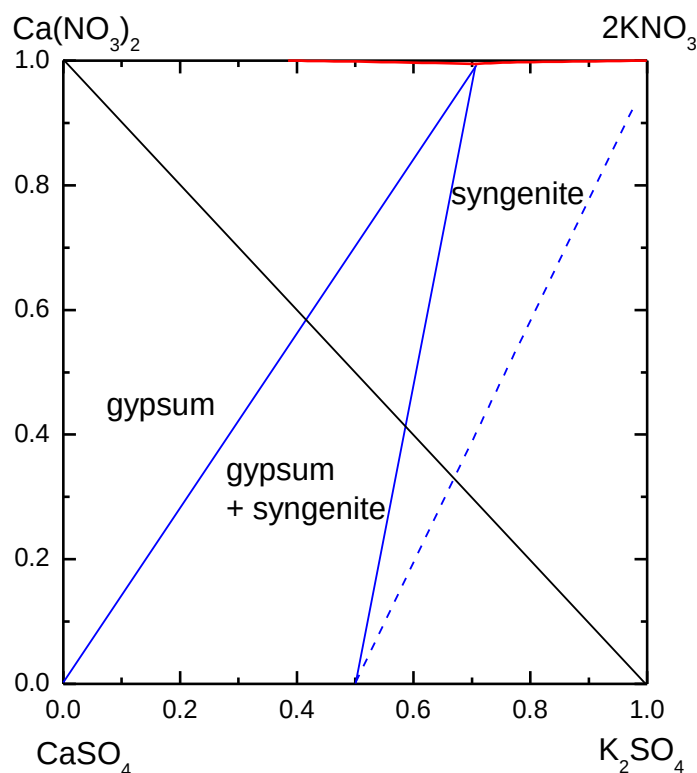


Fig. 1. Phase diagram of the system $\text{CaSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - 2\text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 (-\text{H}_2\text{O})$ in mass fractions. The liquid phase was saturated by KNO_3 .

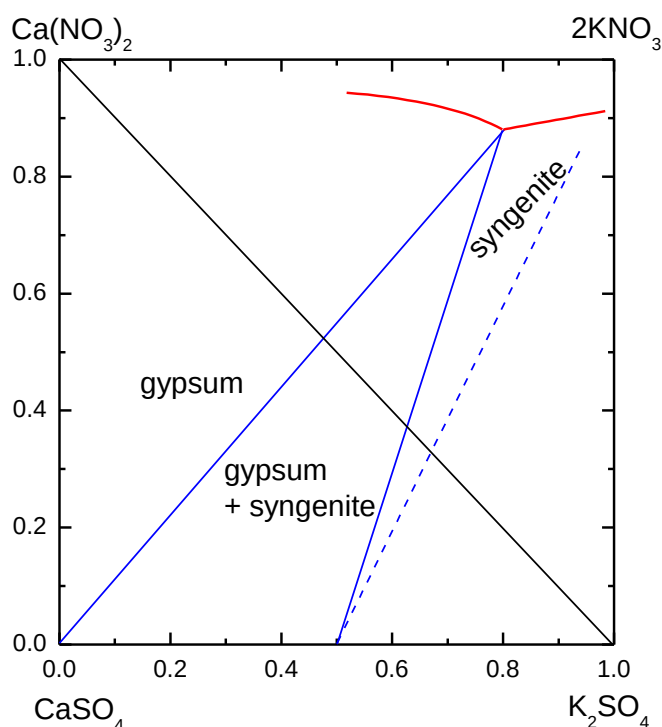


Fig. 2. Phase diagram of the system $\text{CaSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - 2\text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 (-\text{H}_2\text{O})$ in mass fractions. The liquid phase contained 20 wt. % of water excess with respect to KNO_3 saturation.

CONCLUSIONS

Based on the experimental data several conclusions can be drawn: (i) excess of calcium cations lowers the concentration of sulphate ions in liquid phase together with lowering of contents of syngenite and görgeyite in solid phase; (ii) higher content of water results in higher solubility of sulphate ions; (iii) joint crystallization of syngenite and gypsum occurs in the composition area interesting from the point of KNO_3 production; (iv) area of primary crystallization of görgeyite does not exist in phase diagram at 80 °C. However, görgeyite crystallizes at the molar ratio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2:\text{K}_2\text{SO}_4 = 1:1$ by ternary crystallization; (v) area of crystallization of pure gypsum is shifted to lower ratio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2:\text{K}_2\text{SO}_4$ by addition of water to the system.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contract No. APVV-0387-10 and the Slovak Grant Agency (VEGA 1/0101/14).

REFERENCES

- [1] Hill A.E.: J. Am. Chem. Soc., 56(5), 1071 (1934).
- [2] Clarke L. and Partridge E.P.: Ind. And Eng. Chem., 26(8), 897 (1934).
- [3] YU Z. and Mamoun M.: J. Chem. Eng. Data, 34, 121 (1989).
- [4] Cameron F.K. and Brown B.E.: J. Phys. Chem., 9(3), 210 (1905).
- [5] Cameron F. K. and Breazeale J.F.: J. Phys. Chem., 8(5), 335 (1904).
- [6] Voigt W.: Pure Appl. Chem., 73(5), 831 (2001).
- [7] Freyer D. and Voigt W.: Monatshefte für Chemie 134, 693–719 (2003).

PRODUKCIA ŽELEZANU-„ZELENÉHO“ OXIDOVADLA V TAVENINE KOH-H₂O

PRODUCTION OF FERRATE-„GREEN“ OXIDIZER IN MOLTEN KOH-H₂O SYSTEM

Miroslav Gál, Kamil Kerekeš, Ján Híveš, Emília Kubiňáková

Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, Oddelenie anorganickej technológie,
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

ABSTRACT

Ferrate(VI) with a high oxidation potential can be used as a strong, non-toxic oxidant without harmful by-products especially in the waste water treatment technology. Increasing interest for these compounds requires streamlining of the production conditions. In this work basic parameters of the electrochemical preparation of ferrate(VI) in KOH-H₂O system were determined. The main advantage of KOH electrolyte is in the formation of less soluble potassium ferrate. Based on the results, the electrolytic cell construction was changed and, after appropriate product treatment process, the stable form of ferrate(VI) with high purity was obtained.

Keywords: *ferrate, ecological oxidant, electrochemical oxidation*

ÚVOD

Železo bežne existuje v oxidačnom stave +2 a +3, avšak v silne oxidačnom prostredí možno získať železo vo vyššom oxidačnom stave +4 až +6 [1]. Zlúčeniny železa v oxidačnom stupni +6 (železany) sú po elementárnom flóre najsilnejšie oxidačné činidlá. To ich predurčuje na použitie v širokej priemyselnej oblasti, napríklad ako dezinfekčné či koagulačné činidlá, vysoko energetické katódy v batériách, katalyzátory organických syntéz a pod. Najväčší potenciál, ale majú v dočisťovaní a remediácii odpadových vôd.

V súčasnosti je najbežnejšou a finančne prijateľnejšou metódou na čistenie vôd používaná chlorácia, ktorá je však spojená so vznikom zdraviu škodlivých vedľajších produktov. Vysoká oxidačná sila železanu robí železan potenciálne najúčinnnejším oxidačným činidlom a zároveň aj alternatívnym riešením za chlór, keďže sa nenašiel žiaden zvyškový K₂FeO₄ v upravenej vode na rozdiel od chlóru, ktorých zvyšky sa v upravenej vode nachádzajú. Predchádzajúce štúdie preukázali účinnú oxidáciu rôznych typov organických a anorganických kontaminantov. S oxidáciou organického znečistenia a mikroorganizmov sú spojené dezinfekčné účinky železanov. Počas redox reakcií sa redukujú železany na železité ióny alebo oxohydroxy zlúčeniny, vďaka čomu dochádza počas procesu oxidácie k simultánnej koagulácii. Následne vzniknuté vločky sa odstránia filtráciou alebo usadzovaním. Pomocou železanov možno takto z vody odstrániť pesticídy, liečivá, drogy, ťažké kovy, baktérie, vírusy, endokrínne disruptory a pod. [2,3]. Vďaka tejto mnohostrannej efektívnosti sa ponúka využitie železanov pre dočisťovanie komunálnych odpadných vôd so zameraním na odstránenie mikropolutantov, hygienizáciu a dezinfekciu odtoku, likvidáciu zvyškových drog a/alebo ich metabolitov, liečiv, hormónov.

Vysoká oxidačná sila železanov, ale na druhej strane výrazným spôsobom komplikuje ich prípravu a stabilizáciu, čo má za následok vysokú cenu v porovnaní s inými, bežne dostupnými oxidačnými činidlami. Železany môžu byť pripravené termicky, chemicky alebo elektrochemicky. Elektrochemický spôsob prípravy môže dávať vysoko čistý produkt bez dodatočných chemikálií. Tento spôsob výroby sa teda z hľadiska priemyselnej výroby železanov v budúcnosti javí ako

najperspektívnejší a je preto potrebné optimalizovať základné parametre výroby či už z vodných roztokov alebo z taveninových systémov [1, 4-9].

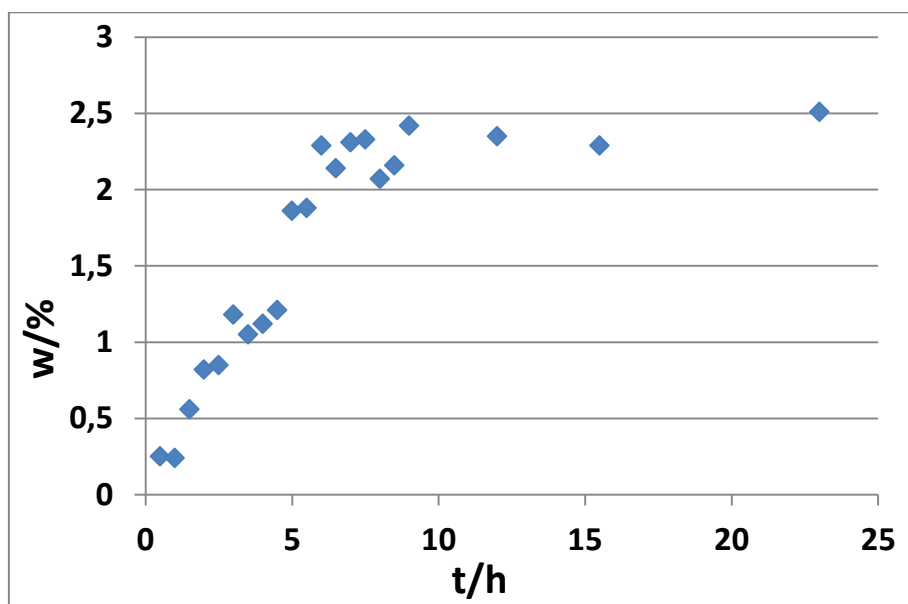
EXPERIMENT

Merania sa vykonávali v aparátúre pozostávajúcej z olejového termostatu JULABO, počítača, zdroju elektrického prúdu a Dewarovej nádoby. Pracovný PTFE téglík, bol umiestnený v ochranného nerezovom téglíku ponorenom v oleji. Snímanie teploty bolo realizované kalibrovaným termočlánkom PtRh10 Pt. Merací spoj termočlánku bol umiestnený v anódovej časti elektrolytu a referenčný spoj sa nachádzal v Dewarovej nádobe naplnenej zmesou ľad - voda. Pracovný priestor teflónového téglíka, v ktorom sa nachádzala zmes hydroxidu draselného, bol oddelený PP tkaninovú diafragmou na anódovú a katódovú časť. Na prípravu elektrolytu sa použil hydroxid draselný (85 % , p.a., Mikrochem Pezinok) a meralo sa so železnými elektródami so zložením: (98,68 % Fe a 1,32 % Si) a (99,45 % Fe a 0,54 % Si), všetky uvádzané percentá v texte sú hmotnostné). Časový priebeh experimentov bol okolo 24 hodín. Obsah železanu vo vzorkách bol stanovený pomocou UV-VIS Spektrofotometra.

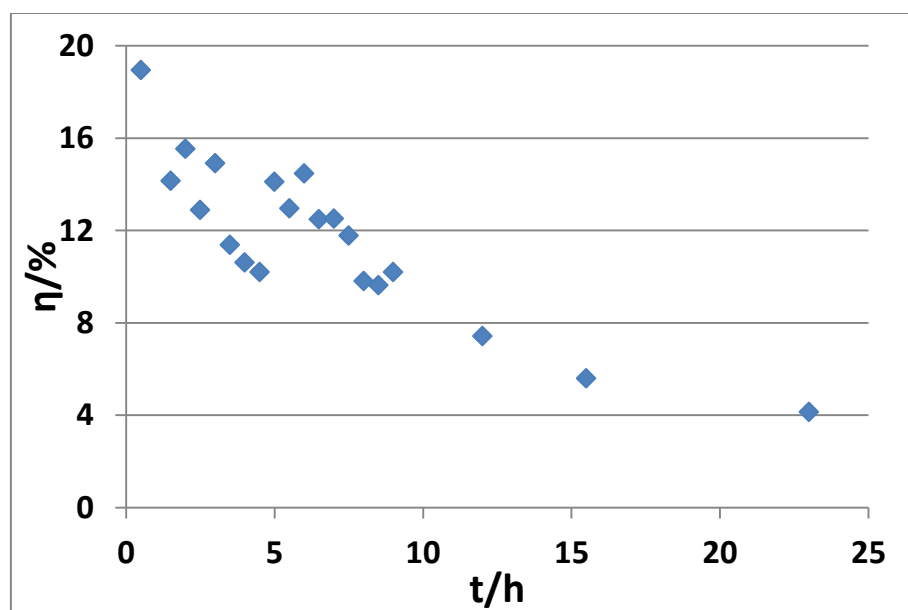
Merania v systéme hydroxidu draselného boli uskutočňované vo vodnom roztoku s koncentráciou 55 % . Na základe fázového diagramu sa zvolila k danej koncentrácii najnižšia možná pracovná teplota 40 °C. Pri zvýšení koncentrácie hydroxidu sodného na aspoň 70 % , čo predstavuje spodnú hranicu vzniku taveninového systému, by bolo nutné zvýšiť pracovnú teplotu na 140 °C. To by malo za následok výrazné zvýšenie energetickej náročnosti procesu a na základe už publikovaných výsledkov z tejto oblasti [10, 11] by to pravdepodobne spôsobovalo aj intenzívnejší spätný rozklad vzniknutého železanu.

Po príprave roztoku hydroxidu draselného bolo nutné elektrolyt na 40 °C najskôr ochladiť. Dosiahnutú požadovanú teplotu nebolo problematické udržať na konštantnej hodnote a to aj pri dlhšom trvaní experimentu. Pri meraniach nedochádzalo k výraznému peneniu. Na základe toho sa volilo usporiadanie elektród v elektrolyzéry, pri ktorom sme pomocou samotnej anódy vymedzili anódový priestor na minimum. Anódou bol plech natesno vsunutý do drážok v teflónovom téglíku vo vzdialenosti 9,2 mm od diafragmy. Pracovalo sa pri prúdovej hustote 20,3 mA.cm⁻².

Z prvého vykonaného experimentálneho merania boli vzorky odoberané priebežne. Pred každým odoberaním vzorky sa roztok dôkladne premiešal pre dosiahnutie čo najlepšej homogenizácii. Keďže na výsledkoch (obr. 1, 2) je vidieť heterogénnosť celého systému, pri opakovanom meraní sa od priebežného odoberania vzoriek upustilo. Čas trvania elektrolýz bol dvadsaťštyri hodín. Na obr. 1 vidieť, že koncentrácia železanu počas merania síce v malej miere narastala, ale pre získanie reálne vznikajúceho maximálneho množstva sa posledná vzorka neodoberala štandardne z anolytu ako ostatné. Po zastavení experimentu sa stanovovala vzorka, ktorá bola zotretá z povrchu anódy, keďže železan draselný je nerozpustný a v pevnej forme sa hromadí na elektróde alebo na stenách a dne pracovného téglíka. Koncentrácia vzoriek zoškrabaných z anódy dosahovala pri prvom meraní hodnotu 14,49 % a pri druhom 16,23 % .



Obr. 1 Závislosť hmotnostného zlomku železanu draselného vznikajúceho v roztoku a času elektrolýzy pre vzorky odoberané priebežne. $c = 55\% \text{ KOH}$, $j = 20,3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $t = 40^\circ \text{C}$



Obr. 2 Závislosť prúdovej účinnosti a času elektrolýzy pre priebežne odoberané vzorky z roztoku $c = 55\% \text{ KOH}$, $j = 20,3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $t = 40^\circ \text{C}$

Na základe týchto výsledkov sa skúsila zmeniť konštrukcia celého elektrolyzéra. Pracovný PTFE téglík nebol umiestnený v olejovom termostate. Katódová časť téglíka bola vyhrievaná pomocou ohrevného média umiestneného za katódou priamo v roztoku elektrolytu. V anódovej časti, medzi stenou téglíka a zadnou stranou anódy, bolo zavedené chladenie. Chladiacim telesom bola sklenená skúmavka, ktorou malým prietokom prúdila studená voda. Zvolená anóda bol tenký plech napevno zasunutý do drážok v pracovnom téglíku. Jeho výška bola len 3 cm, bol kompletne ponorený a v roztoku elektrolytu umiestnený približne vo vzdialenosti 1 cm nad dnom. Snahou bolo dosiahnutie

maximálnej možnej aktívnej plochy anódy a zároveň dosiahnutie cirkulácie anolytu nad aj pod elektródou. Cieľom bolo vyrobiť železan draselný v priestore medzi anódou a diafragmou. Následne by vzniknutý železan cirkuloval do zadnej časti anódového priestoru, v ktorom bolo zavedené chladenie a vypadával by v podobe jemných kryštálikov. Ohrev zabezpečoval požadovanú pracovnú teplotu 40 °C v priestore medzi diafragmou a anódou. V priestore za anódou dochádzalo k podchladeniu elektrolytu, čo podporovalo vznik drobných stabilných kryštálov železanu draselného.

V tomto experimente sme sa nezamerali na priebežné odoberanie vzoriek, keďže išlo o heterogénny systém K_2FeO_4 -KOH- H_2O . Po dvadsiatich piatich hodinách sme elektrolýzu vypli, celý anolyt sme odobrali pomocou striekačky a nechali 30 minút centrifugovať. Po centrifugácii sa opatrne vylial zo skúmaviek hydroxidový roztok a sklenená centrifugačná skúmavka sa opatrne zahrieva nad plameňom, aby sme dosiahli odparenie zvyšného roztoku a získali železan v tuhej stabilnej forme. Koncentrácia takto pripraveného opatrne vysušeného železanu draselného bola stanovená na 79,71 %.

ZÁVER

Merania v systéme hydroxidu draselného boli realizované pri relatívne nízkej koncentrácii a teplote, čím sa znížila energetická náročnosť procesov. Na druhej strane bol potrebný približne 24 hodinový priebeh experimentu na dosiahnutie dostatočne vysokých koncentrácií železanu draselného, ktoré by boli porovnateľné s výsledkami nameranými v taveninových systémoch.

Perspektívnym sa javí hlavne posledný experiment, pri ktorom sa po správnej úprave vzorky získal stabilný produkt čistoty takmer 80 %. V porovnaní s meraniami, ktoré uskutočnili Lapique a Valentine [12] v zmesi NaOH-KOH- H_2O , pri ktorých bola výsledná vzorka upravovaná podobným spôsobom bola nami dosiahnutá čistota vyššia o viac ako 25 %. Tento experiment je preto veľmi zaujímavým pre ďalší výskum. Nevyhnutné je ale doriešiť konštrukčnú stránku zariadenia či už z hľadiska stabilizácie požadovaných teplôt alebo priebežného odoberania vznikajúceho produktu z dna elektrolyzéra.

POĎAKOVANIE

Tento článok vznikol vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci projektu VEGA 1/0985/12.

LITERATÚRA

- [1] Hrnčiariková, L., Híveš, J., Kerekeš, K., Kamenár, J., Gál, M.: Electrochemical behaviour of Fe and Fe-Si electrodes in molten hydroxides mixture, *Acta Chimica Slovaca*, 3, 74 (2010).
- [2] Midkiff, W. S., Covey, J. R., Johnson, M. D.: Discussion: removal of radionuclides in wastewaters utilizing potassium ferrate(VI), *Water Environ Res*, 67, 1007–1008 (1995).
- [3] Sharma, V. K.: Use of iron(IV) and iron(V) in water and wastewater treatment, *Water Science and Technology*, 49, 69 (2004).
- [4] Híveš, J., Benová, M., Bouzek, K., Sharma, V. K.: Electrochemical formation of ferrate(VI) in molten NaOH- KOH system, *Electrochemistry Communications*, 8, 1737-1740 (2006).
- [5] Híveš, J., Benová, M., Bouzek, K., Sitek, J., Sharma, V. K.: The cyclic voltammetric study of ferrate(VI) formation in molten Na/K hydroxide mixture, *Electrochimica Acta*, 54, 203-208 (2008).
- [6] Hives, J., Macova, Z., Benova, M., Bouzek, K.: Comparison of Ferrate(VI) Synthesis in Eutectic NaOH-KOH Melts and in Aqueous Solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, 155, 113 (2008).

- [7] Hrnčiariková, L., Gál, M., Kerekeš, K., Híveš, J.: Voltammetric and impedance study of the influence of the anode composition on the electrochemical ferrate(VI) production in molten NaOH, *Electrochimica Acta*, 110, 581 (2013).
- [8] Hrnčiariková, L., Kerekeš, K., Híveš, J., Gál, M.: The Influence of Anode Composition on the Electrochemical Ferrate(VI) Production in Molten KOH, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 7768 (2013).
- [9] Kerekeš, K., Hrnčiariková, L., Híveš, J., Gál, M.: On the Mechanism of Electrochemical Transpassive Dissolution of Fe-Based Anodes in Binary Hydroxide Media, *Journal of the Electrochemical Society*, 161, 62 (2014).
- [10] Mácová, Z., Bouzek, K., Sharma, V. K.: The influence of electrolyte composition on electrochemical ferrate(VI) synthesis. Part I: anodic dissolution kinetics of pure iron, *Journal of Applied Electrochemistry*, 40, 1019 (2010).
- [11] Mácová, Z., Bouzek, K.: The influence of electrolyte composition on electrochemical ferrate(VI) synthesis. Part II: anodic dissolution kinetics of a steel anode rich in silicon, *Journal of Applied Electrochemistry*, 41, 1125 (2011).
- [12] Lapique, F., Valentin, G.: Direct electrochemical preparation of solid potassium ferrate, *Electrochem Commun*, 4 (10), 764-766 (2002).

MOŽNOSTI PREDIKACE VYBRANÝCH FYZIKÁLNĚ CHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ OXIDICKÝCH TAVENIN NA ZÁKLADĚ EXPERIMENTÁLNÍHO STUDIA JEJICH MIKROSTRUKTURY

POSSIBILITIES OF PREDICATION OF SELECTED PHYSICO – CHEMICAL PROPERTIES OF OXIDE MELTS BASED ON EXPERIMENTAL STUDY OF MICROSTRUCTURE

R. Dudek, S. Rosypalová, L. Řeháčková, L. Dobrovský, J. Kukutschová

VŠB – Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, CZ

ABSTRACT

The present work deals with the experimental possibilities of studying the microstructure of inorganic oxide melts and implementation of obtained knowledge on the prediction of its chosen macroscopic properties. The polycomponent system from the basis of casting powders with dominant components CaO - Al₂O₃ - SiO₂ was analyzed. Temperatures of destruction and precipitation of various phases were researched. The results have been associated with the experimental values of surface tension. Simultaneously, the effect of CaO content on the phase composition at chosen temperatures was researched. Furthermore, the polycomponent system was simplified to a ternary system with the same mutual representation of the dominant components. This system in the terms of the influence of microstructure on viscosity was researched. FTIR analyses were performed as complementary information about the internal structure of the simplified system.

Keywords: *melts, surface tension, viscosity, phase transformation*

ÚVOD

Většina dosud obecně přijímaných představ o anorganických taveninách vycházela ze zjednodušených představ předpokládajících homogenní taveninu, v níž se jednotlivé fyzikálně-chemické vlastnosti (zejména viskozita, povrchové a mezifázové vlastnosti) při změnách teplot a chemickém složení mění plynule [1-5]. S obdobnými představami pracuje i většina matematických modelů simulujících zmiňované chování [6-8].

Složitější oxidické systémy mohou za určitých podmínek (teplota, chemické složení) přecházet z homogenního do heterogenního stavu s následnými změnami fázového složení v heterogenním stavu. Problematická je především široká teplotní oblast formování taveniny oxidických systémů tvořící základ licích prášků určených pro krystalizátor ZPO, z důvodu jejich značné složitosti a heterogenity. Tyto procesy jsou obvykle doprovázeny rozpouštěním výchozích složek polykomponentní směsi doprovázené řadou chemických reakcí.

Problematikou precipitace nanočástic v ternárních systémech typu MgO-Al₂O₃-SiO₂ se zabýval zejména Frans [9], fázovými změnami v ternárních skelných systémech Milanova [10], který ve své práci publikuje konstrukce 3-D ternárních fázových diagramů. Tito autoři použili při výzkumu strukturních změn materiálů experimentální přístup. Odlišnou metodu studia mineralogického složení představuje metoda "ab-initio" vycházející z matematického modelování struktur, použitá například kolektivem autorů Káňa et al. [11].

Předložená práce se zaměřuje výhradně na experimentální studium zvolených oxidických systémů z důvodu jejich značné složitosti a polykomponentního charakteru, který vylučuje efektivní

matematické modelování. Fázové transformace byly studovány z hlediska změn teplot taveniny a jejího chemického složení.

Znalost fázových transformací dále slouží jako doplňující údaj při studiu anomálií teplotních závislostí viskozit, povrchových a mezifázových vlastností oxidických tavenin. Spolu s FTIR analýzami tak celkově přispívá k pochopení jejich strukturních zákonitostí.

EXPERIMENT

K prezentaci získaných výsledků byla vybrána typická oxidická soustava využívaná jako základ licích prášků na ZPO (dále označovaná jako **soustava A**). Na tento systém je možno nahlížet jako na pseudoternární kompozici majoritně zastoupených složek $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Jedná se tedy o soustavu s předpokladem koexistence polymerních křemičitanových struktur spolu s dalšími jednoduššími ionty. Přesné chemické složení bylo získáno rentgenovou fluorescenční spektrometrií (tab. 1). Dále byla k tomuto systému vytvořena koncentrační řada s postupnými přídávky 3, 6 a 9 hm. % CaO .

Tabulka 1. Chemické složení studované soustavy A

složka	koncentrace (hm. %)	složka	koncentrace (hm. %)
SiO_2	37,1	Na_2O	5,1
CaO	29	K_2O	0,4
MgO	1,7	P_2O_5	0,1
Al_2O_3	12,5	F^-	4,1
TiO_2	0,5	C_{tot}	7,2
Fe_2O_3	0,64	$\text{C}_{\text{vol.}}$	6
MnO_2	0,1	CO_2	4,4

V dalších fázích výzkumu byl tento systém nahrazen synteticky připravenou kompozicí disponující pouze třemi dominantními složkami $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ve stejných poměrech jako u výchozí soustavy A (tj. SiO_2 47,12% – CaO 36,92% – Al_2O_3 15,92%, dále bude označována jako **soustava B**). K tomuto zjednodušení soustavy bylo přistoupeno z důvodu probíhajících paralelních experimentů, které měly za cíl zjistit vliv minoritních přísad na vybrané fyzikálně – chemické vlastnosti licích prášků [12-15] a zejména z hlediska možnosti matematického modelování jejich vybraných vlastností [16]. K soustavě B byla, podobně jako u soustavy A, vytvořena koncentrační řada s přídávky 3, 6, 9, 12 a 15 hm. % CaO .

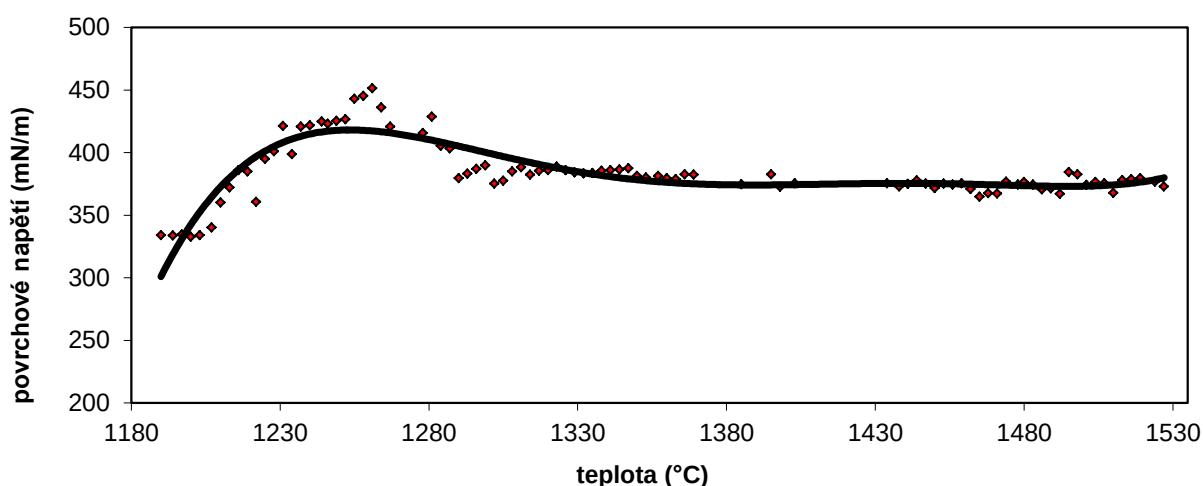
Z hlediska vlastních experimentů byly konfrontovány výsledky rtg-fázových analýz s teplotními a chemickými závislostmi povrchových napětí pro systém A. U systému B pak byly dávány do souvislosti experimentálně získané hodnoty viskozit s rtg-fázovými analýzami a spektry FTIR analýz.

SYSTÉM A

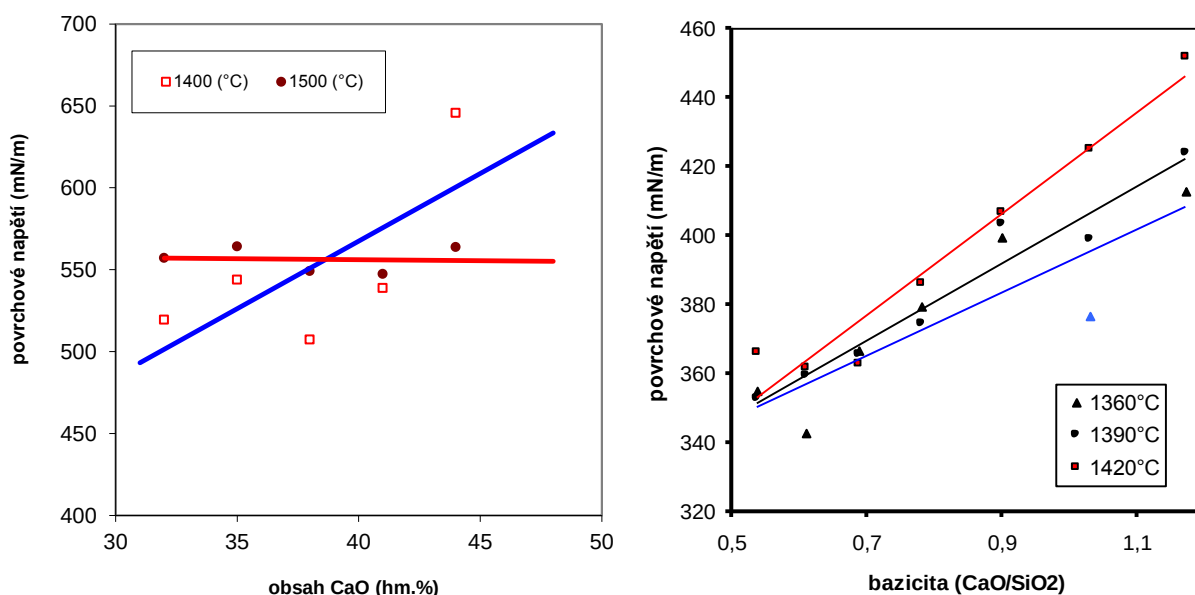
Systém A byl zkoumán z hlediska vlivu vnitřních zákonitostí taveniny na hodnoty povrchových napětí při různých teplotách a proměnlivé bazicitě. Hodnoty povrchových napětí systému A byly získávány metodou ležící kapky [2]. Teplotní závislost povrchového napětí výchozího systému je prezentována na obr. 1.

Závislost povrchového napětí na obsahu CaO a bazicitě systému A pro různé teploty prezentuje obr. 2. Bazicita byla vypočítána základním podílovým kritériem $V = (\text{hm. \% CaO})/(\text{hm. \% SiO}_2)$.

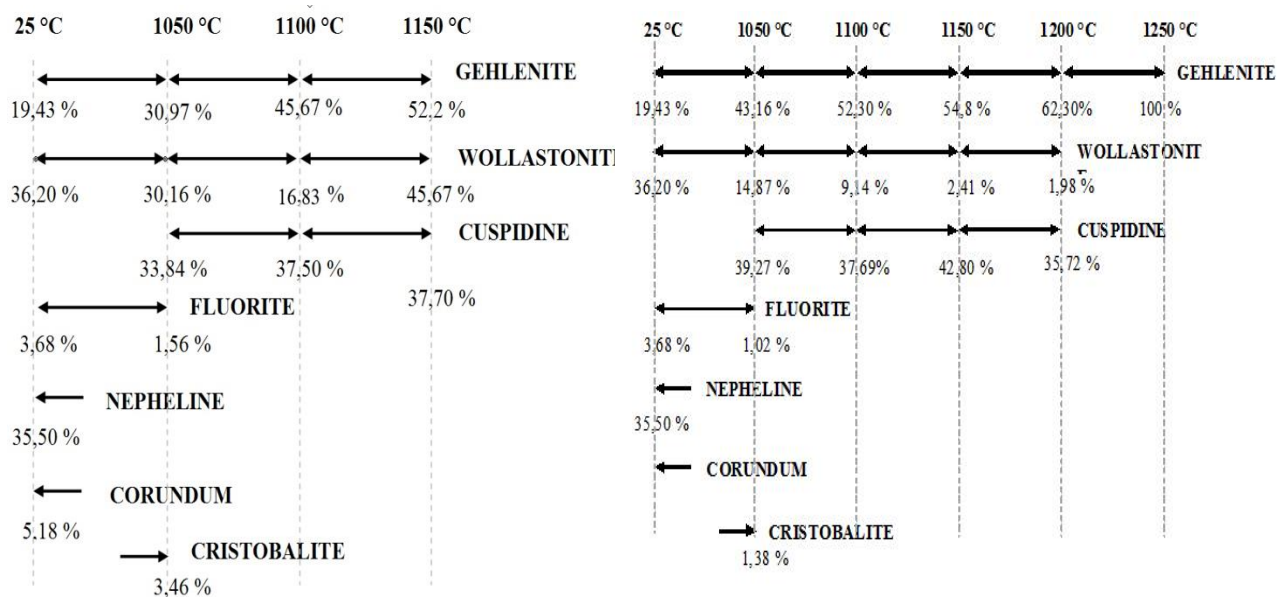
Fázová složení výchozího systému A a systému s přídavkem 6 hm. % CaO jsou uvedena na obr. 3. Použita byla originální metoda přípravy vzorku pomocí šokového chlazení taveniny v kapalném dusíku. Vlastní rtg-fázové analýzy pak proběhly na plně automatizovaném difraktometru URD-6 (Rich. Seifert-FPM, SRN) za podmínek: záření $\text{CoK}\alpha/\text{Ni}$ filtr, napětí 40kV, proud 35 mA, krokový režim s krokem $0.05^\circ 2\theta$ s časem na kroku 3s a s digitálním zpracováním výsledných dat. Jak pro měření, tak i pro vyhodnocování byl použit firemní program RayfleX (RayfleX ScanX a RayfleX Analyze, verze 2.289). Pro kvalitativní vyhodnocení byla dále použita databáze difrakčních dat PDF-2, verze 2001 (International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA). Pro semikvantitativní analýzu byl použit program RayfleX Autoquan verze 2.6. [17]



Obr. 1 Teplotní závislost povrchového napětí systému A.



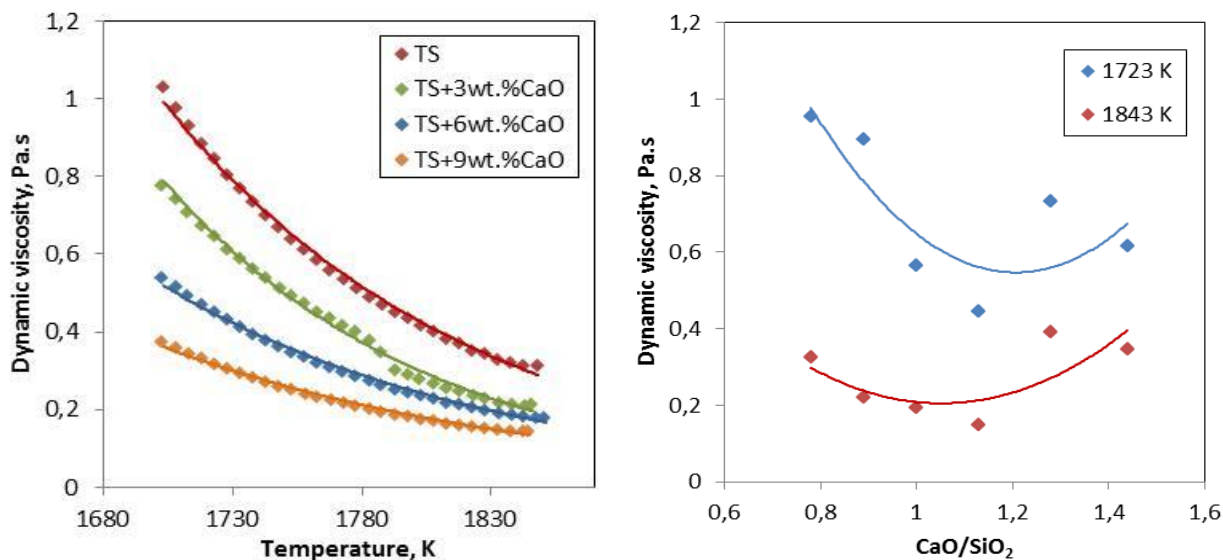
Obr. 2 Závislost povrchového napětí na chemickém složení systému B.



Obr. 3 Fázová složení výchozího systému A a systému A s přidavkem 6 hm. % CaO

SYSTÉM B

U systému B byl zkoumán vliv vnitřní struktury na hodnoty viskozit v závislosti na teplotě a chemickém složení. Experiment byl proveden na vysokoteplotním viskozimetru firmy Anton Paar Rheoplus. Toto zařízení je schopno určovat viskozitu tavenin s vysokou přesností v rotačním i vibračním modu do teplot 1600 °C. Měřicí rozsah je výrobcem deklarován v rozmezí 0.1 μNm – 200 mNm spojený s velkou variabilitou teplotních režimů. Experiment byl proveden v grafitovém kelímku s grafitovým vřetenem během ohřevu i ochlazování oxidické taveniny.

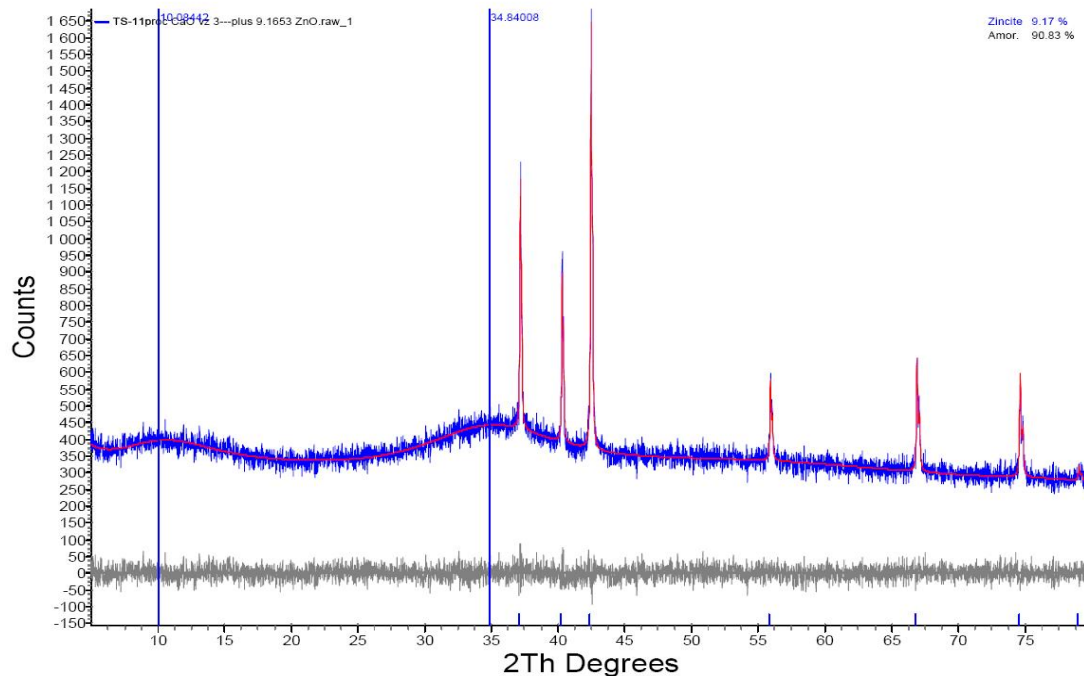


Obr. 4 Závislost viskozit na teplotě a chemickém složení soustavy B.

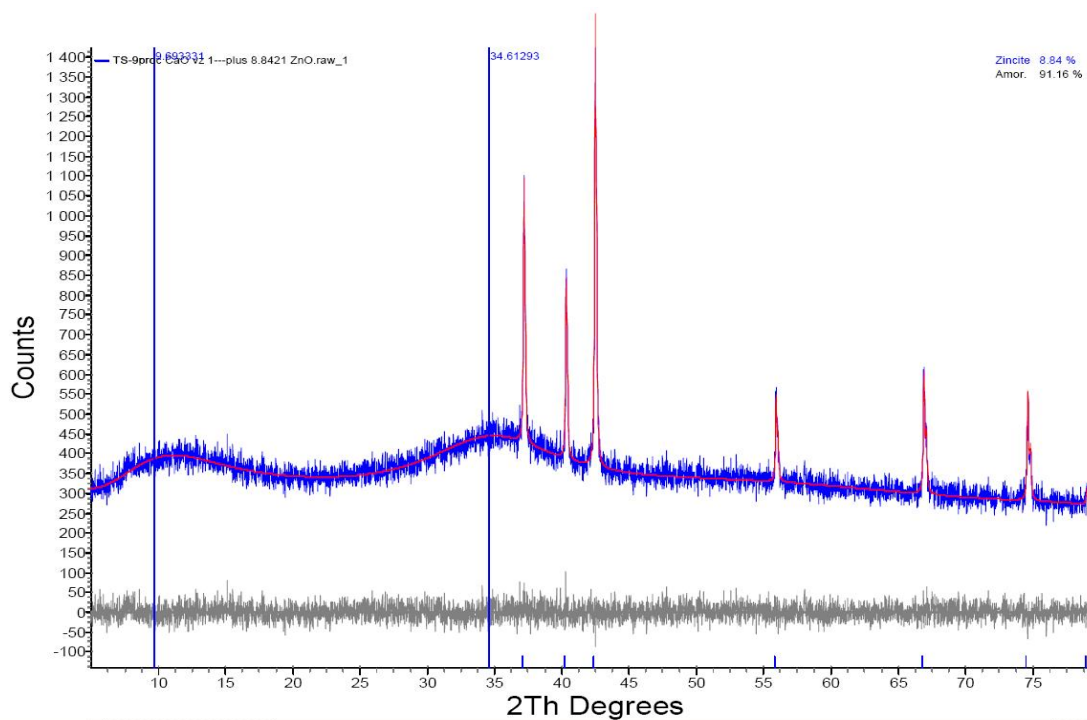
Systém byl vytemperován na teplotu 1400 °C, na které byl udržován po dobu 1 hod pro zajištění teplotní homogenity. Následně bylo přistoupeno k sestavování tokových křivek a dalšímu temperování systému. Rychlost ohřevu během experimentu byla zvolena 2,2 °C.min⁻¹ až do dosažení

maximální požadované teploty 1600 °C. Pro ochlazování zpět na teplotu 1400 °C byla zvolena rychlost 3,3 °C.min⁻¹. Poté byl experiment ukončen.

Získané hodnoty viskozit pro koncentrační řadu vytvořenou postupným zvyšováním koncentrace CaO v systému B předkládá obr. 4 (TS v obrázku označuje „ternární systém“).



Obr. 5 Difrakční spektra vzorků B + 9 hm. % CaO

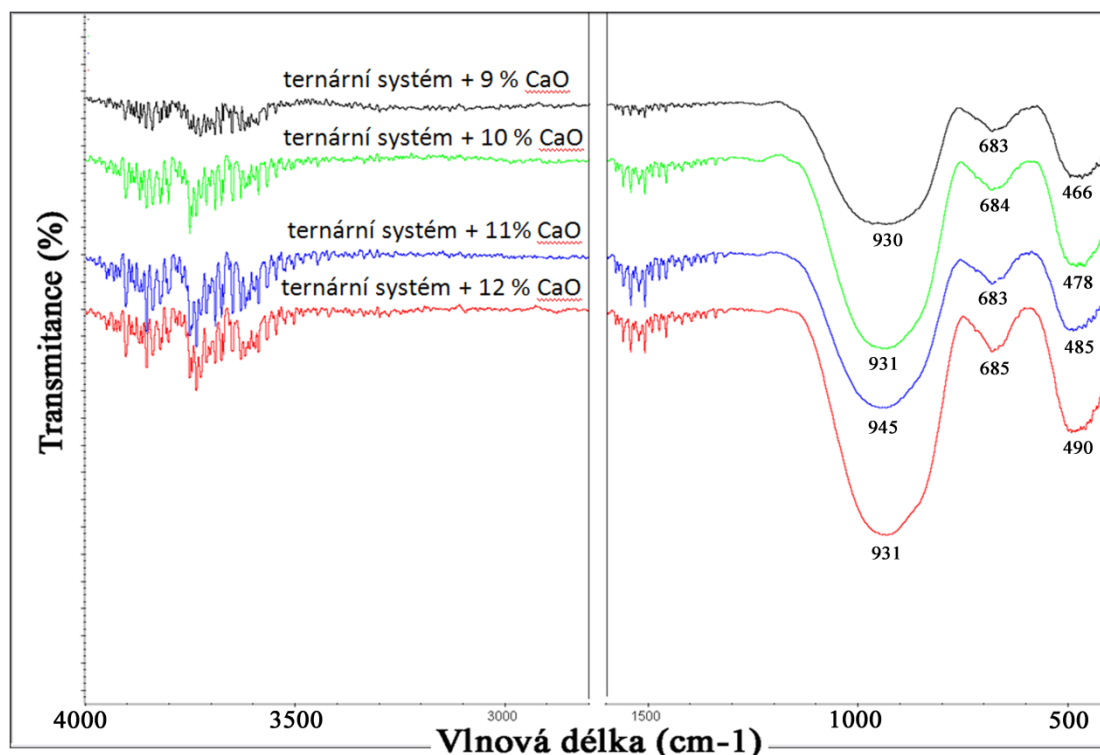


Obr. 6 Difrakční spektra vzorků B + 11 hm. % CaO

Z obrázku 4 je patrné, že ke změně trendu průběhu hodnot viskozit se změnou chemického složení nastává mezi přidavkem 9 a 12 hm. % CaO (odpovídá poměru CaO/SiO_2 cca 1 - 1,2). Proto byla tato koncentrační oblast blíže zkoumána a byla vytvořena doplňková koncentrační řada pro přesnější zmapování této koncentrační oblasti – obsah CaO byl zvyšován po jednom procentu a jednotlivé navážky tak činily k původní soustavě B + 9, 10, 11 a 12 hm. % CaO. U vzorků B + 9 hm. % CaO a B + 11 hm. % CaO byla provedena rtg-difrakční fázová analýza při 1450 °C stejným způsobem, jako u systému A (obr. 5, 6). Všechny přítomné difrakční linie v obrázcích odpovídají standardu – ZnO, který byl přidáván za účelem kvantifikace případně přítomných krystalických fází. Oba vzorky vykazovaly tedy zcela amorfní charakter, z tohoto důvodu bylo od rtg-difrakčních fázových analýz u ostatních vzorků této koncentrační řady upuštěno. Současně nebylo možno provádět rtg - difrakční fázové analýzy pro fázi likvidu při nižších teplotách z důvodu navýšení teplot tání ternárního systému vlivem absence doprovodných příměsí.

V poslední fázi experimentů byly pro doplňkovou koncentrační řadu provedeny analýzy infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací (FTIR). Výsledky jsou prezentovány na obr. 7.

Infračervená spektroskopická analýza práškových vzorků byla provedena na přístroji Thermo Nicolet 6700 pracujícím ve střední oblasti infračerveného záření ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$). IČ spektrum analyzovaného vzorku bylo získáno použitím diamantového jednoobrazového ATR nástavce, při 32 skenech s rozlišením 4 cm^{-1} .



Obr. 7 FTIR analýzy koncentrační řady ternárního systému B s přidavky CaO po 1 hm. %.

DISKUZE A ZÁVĚR

Z obr. 1 je patrné, že povrchové napětí výchozího systému A stoupá s teplotou až cca do 1260 °C a pak postupně klesá až do ukončení experimentu. Tento trend poměrně přesně koresponduje se zániky (popř. precipitací) jednotlivých fází během ohřevu (obr. 3). Je tedy zřejmé, že zánik jednotlivých fází je doprovázen zvyšováním povrchového napětí. Nad teplotou 1300 °C jsou již všechny vzorky koncentrační řady A amorfní a pokles povrchového napětí je spojen se zvyšováním

kinetické energie částic taveniny. Nejdéle jsou ze všech fází přítomné wollastonit, gehlenit a cuspidin, které jsou detekovány ve vzorku ve výchozím stavu a během teplotní zátěže ještě při teplotě 1150 °C. Současně při teplotní zátěži nedochází jen k zániku jednotlivých fází (fluoritu a nephelinu), ale také k precipitaci fází nových. Jedná se při teplotě 1050 °C o cuspidin a fázi cristobalitu, které následně opět zanikají.

Opět, stejně jako u výchozího systému, byl u systému s navýšeným obsahem CaO 6 hm.% detekován v širokém teplotním rozmezí wollastonit. Změna nastává ve výskytu gehlenitu, který zaniká až při vyšších teplotách. Obdobně opět dochází k vymizení nephelinu při teplotě 1050 °C a současně k precipitaci cristobalitu. S narůstajícím obsahem CaO v systému A dochází obecně k posunu zániku některých fází k vyšším teplotám. Jedná se zejména o fáze wollastonitu, gehlenitu a cuspidinu. Spodní teplotní mez zániku a precipitace jednotlivých fází ovšem zůstávají zachovány a oblast přechodu systému ze stavu solidu do stavu likvidu se tak rozšiřuje.

Z obr. 3 je zřejmé, že navyšování koncentrace CaO k systému A obecně vede k navyšování hodnot povrchového napětí při všech teplotách. Nicméně jsou na obr. 2 prezentovány izotermy až od 1300 °C, kdy byl vzorek již zcela amorfní a nárůst povrchového napětí s koncentrací CaO koresponduje s jeho modifikačním účinkem na síťové křemičitanové struktury. Izotermy při nižších teplotách neposkytovaly jednoznačné a reprodukovatelné výsledky a nejsou zde z tohoto důvodu prezentovány.

Z hlediska výzkumu viskozit systému B byly získány očekávatelné trendy poklesu viskozit s narůstající teplotou u všech členů koncentrační řady (obr. 4). Současně ale dochází s navyšováním poměru CaO/SiO₂ k vytvoření lokálního minima v izotermách prezentujících závislost tohoto poměru na hodnotách viskozit. Toto minimum se nachází v oblastech poměru CaO/SiO₂ = 1,1 až 1,2, což odpovídá navýšení obsahu CaO vůči původnímu systému o cca 10-11 hm.%. Z hlediska predikace tohoto jevu bylo nejdříve přistoupeno k rtg-difrakční fázové analýze vybraných systémů koncentrační řady. Vliv fázového složení se ovšem na příslušných pochodech nepodílí a vzorky jsou z tohoto pohledu zcela amorfní.

Z hlediska obecně přijímaných teorií o strukturách tavenin [18], [19] lze vyvozovat, že se na tvorbě příslušného lokálního minima podílejí dva efekty: Při nižších koncentracích CaO se jeho navyšováním projevují modifikačními účinky na křemičitanových řetězcích a dochází tedy k poklesu viskozity. Při určité kritické koncentraci CaO již defragmentace určitého typu křemičitanů dosáhla té míry, že další navyšování CaO není z tohoto pohledu rozhodující a začíná se projevovat parciální hodnota viskozity CaO, což dále vede k jejímu zvyšování v rámci zkoumaného systému.

Pro potvrzení této teorie byla provedena FTIR analýza (obr. 7). Nejvyššímu stupni zesílení v rámci křemičitanové taveniny by odpovídal pás 1100 cm⁻¹. Je patrné, že s navyšováním obsahu CaO dochází zejména u zeleného a červeného spektra (tedy spektra odpovídajícímu navázce 10 a 12 hm.% CaO) od pásu 900 cm⁻¹ k nižším vlnovým, což by nasvědčovalo prodlužování, popřípadě rozrušování křemičitanových vazeb. Pás 680-750 cm⁻¹ naznačuje existenci hlinitanových iontů typu $[AlO_4]^{5-}$ a je detekovatelný u všech navázek CaO. Pás 460 – 470 cm⁻¹ nebyl identifikován.

Teorie o protichůdném působení CaO na hodnoty viskozit je dále podpořena faktem, že lokální minimum je při nižší teplotě (1450 °C) podstatně markantnější a je posunuto k vyšším koncentračním poměrům CaO/SiO₂, než při vyšší teplotě (1530 °C). Zde se nabízí vysvětlení, že při vyšších teplotách již dochází k masivnějšímu rozpadu křemičitanových polymerních struktur vlivem kinetické energie částic a modifikační účinek CaO se projeví dříve a není již tak výrazný.

Získané poznatky lze shrnout následovně:

- zánik a precipitace jednotlivých fází mají zásadní vliv na hodnoty povrchových napětí studovaných oxidických tavenin,

- přídavek alkálií rozšiřuje oblast existence jednotlivých fází a vede ke zvyšování povrchového napětí,
- hodnoty viskozit a povrchových napětí nejsou již při teplotách nad 1300 °C ovlivněny fázovými transformacemi, taveniny jsou při těchto teplotách již zcela amorfni,
- FTIR analýzy nepřímo ukazují na vliv modifikačních účinků alkálií při vyšších teplotách, což se projevuje anomáliemi v průběžích závislostí viskozit na chemickém složení vybraných tavenin.

ACKNOWLEDGMENT

This paper was created in the Project No. LO1203 "Regional Materials Science and Technology Centre - Feasibility Program" funded by Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic.

LITERATURA

- [1] Tanaka, T., Hanao, M., Kawamoto, M., Takatani, K.: *ISIJ International*, 47 (2007) 7, 935-939.
- [2] Dudek, R., Dobrovský Ľ., Dobrovská, J.: *Metalurgija*, 48 (2009) 4, 239-242.
- [3] Sun, H., Nakashima, K., Mori, K.: ***ISIJ International*, 46 (2006) 3, 407-412.**
- [4] Kim, J., et al.: ***ISIJ International*, 44 (2004) 8, 1291-1297.**
- [5] Socha, L., et al.: *Proceedings of the 20th International Metallurgical and Materials Conference, Metal, Brno, 2011*, pp. 163-169.
- [6] Nakamoto, M., et al.: *ISIJ International*, 47 (2007) 1, 38-43.
- [7] Tanaka, T., Kitamura, T., Back, A.: *ISIJ International*, 46 (2006) 3, 400-406.
- [8] Chou, K. Ch., Zhong, X., Xu, K.: *Metall. Mater. Trans. B*, 35 (2004) 4, 715-720.
- [9] Rietmeijer, F. J. M., Nuth, J. A.: *Journal of nanoparticle research*, 13 (2011) 8, 3149-3156.
- [10] Milanova, M., et al.: ***Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials (NCM 11), Paris, 2010.***
- [11] Kana, T., Sob, M., Vitek, V.: *Intermetallics*, 19 (2011) 7, 919-926.
- [12] Dudek, R., Dobrovský Ľ., Dobrovská, J.: *International Journal of Materials Research*, 99 (2008) 12, 1369-1374.
- [13] Dudek, R., et al.: *Proceedings of the 19th International Metallurgical and Materials Conference, Metal, 2010*, pp. **138-143.**
- [14] Vitásková, S., Dudek, R., Dobrovská, J.: *Proceedings of the 19th International Metallurgical and Materials Conference, Metal, 2010* p. **130-137.**
- [15] Smetana, B., et al.: *Metalurgija*, 51 (2012) 1, 121-124.
- [16] Rosypalová, S., Řeháčková, L., Dudek, R. et al.: *METAL 2013 : 22nd International Conference on Metallurgy and Materials : conference proceedings : May 15th - 17th 2013, Hotel Voronez I, Brno Czech Republic, EU, [CD-ROM]*
- [17] Dudek, R., Rosypalova, S., Dobrovská, J. Influence of temperature and chemical composition on phase transformations of selected oxide melts. *METALURGIJA*, 52 (2013) 3, 297-300.
- [18] Melamud, S. G. JurEV, B. P. *Metally*, 3 (2001) 3.
- [19] Mills, K., C. *ISIJ Int.*, 33 (1993) 148.

CHARACTERISTICS OF SELECTED METHODS OF THERMAL ANALYSIS RELATED TO PHASE TRANSFORMATIONS TEMPERATURES OF STEELS

Bedřich Smetana, Simona Zlá, Monika Žaludová, Aleš Kalup, Petr Dostál, Jana Dobrovská

VŠB – Technical University of Ostrava, Faculty of Metallurgy and Materials Engineering,
Department of Physical Chemistry and Theory of Technological Processes,
tř. 17. Listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava - Poruba, Czech Republic, EU
bedrich.smetana@vsb.cz

ABSTRACT

The paper deals with the study of phase transitions temperatures (mainly solidus and liquidus) with use of different thermal analysis methods. The key thermal analysis methods are at the present days DTA (Differential Thermal Analysis), DSC (Differential Scanning Calorimetry) and “direct” thermal analysis (TA). The study presents the basic principles of these methods, characteristics, advantages and disadvantages. There are presented results from the high temperature region (above) 1000 °C with focus on the melting and solidifying region of multicomponent alloys such as steels. The paper discusses obtained results with three mentioned methods at heating/cooling process, with different loads of samples and other factors that can influence the obtained results. The evaluation of heating/cooling curves, DTA (DSC) – curves at heating and cooling is demonstrated. The obtained solidus and liquidus temperatures are compared and discussed.

Keywords: *thermal analysis, conditions, methodology, liquidus, solidus, steel*

INTRODUCTION

The better control of the entire steel production cycle – from selection of quality raw materials, through proper control of primary and secondary metallurgy processes, and finally, the optimum setting of casting and solidification conditions, is necessary for modern competitive steel making company. The refining processes, optimizing the slag regimes [1, 2] thermal and chemical homogenization of the melt [3, 4] or filtration of steel is very important to solve (continuously improve).

It is necessary (for each steel production company) to improve and optimize production processes continuously to compare favourably with other competitors. To improve and optimize the technological processes of steel production is it necessary to know, among others, the proper material data. One of many important data for steel production process are phase transition temperatures. In low temperature region are very important phase transition temperatures of e.g. eutectoid transformation, α - γ transition etc., which are important for subsequent heat and mechanical treatment. In the high temperature region are the most important data temperatures of solidus and liquidus [5, 6], which are important mainly for setting of casting conditions.

This paper presents a short review of today used methods (DTA - Differential Thermal Analysis, DSC - Differential Scanning Calorimetry and TA - “direct” thermal analysis for obtaining of phase transition temperatures, particularly temperatures of solidus and liquidus. The critical insight to aspects of thermal analysis methods is one of the objectives of this paper. Selected characteristics of thermal analysis methods are presented. Some advantages and disadvantages of them are discussed.

THERMAL ANALYSIS

Many dozens of years are used methods of thermal analysis in many branches for characterization of thermal behavior of materials at heating/cooling process and at isothermal conditions as well. Many important material properties are investigated: temperatures of phase transitions [5-8], latent heats of phase transitions [9], heat capacities [10], kinetic parameters, thermal stability of materials and others.

There are many factors that can influence the resulting data. The whole experimental arrangement of the tangible equipment (not modifiable by user) has its influence: furnace, type of sensors, count of thermocouples, etc. On the other hand there are conditions of performed experiments which can be very easy modified by user: heating/cooling rate, atmosphere, mass of sample, crucible, etc. Mentioned factors can substantially influence the resulting data.

Tangible equipment – arrangement, concrete method, experimental conditions can be the decisive factor for obtaining reliable data. Three today most frequently used methods (TA, DTA and DSC) with three experimental systems is possible to utilize for performing thermal analysis measurements at our working site.

DIRECT THERMAL ANALYSIS (TA)

The “direct” thermal analysis [11] is based on the direct measurement of the temperature of the sample during its continuous linear heating/cooling or isothermal dwell. The result is the so called heating/cooling curve if heating/cooling is performed. Focused on phase transitions there is a deviation on heating/cooling curve from the otherwise linear curve progression during the running phase transformation in the samples. It is possible to obtain temperatures of phase transformations based on the curve deviations (e.g. liquidus and/or solidus temperatures) if the heat effect of phase transition and sensor sensitivity is large enough.

DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS (DTA) AND DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC)

The Differential Thermal Analysis (DTA) [11] and/or the Differential Scanning Calorimetry (DSC) [11] are methods based on the same principle. The principle of these methods is based on measurement of the temperature difference between the measured sample and reference. Reference can be an empty reference crucible or reference crucible with a standard material. The sample and reference are subjected to the same settings of temperature program of the continuous linear heating/cooling (in special cases isothermal dwell). The result is the DTA (DSC) curve expressing the dependence of temperature difference (if calibration with respect to the heat performed the heat fluxes difference) between the measured sample and reference. If there is on-going any phase transformation in the sample, there is a deflection from the baseline (peak is formed). It is possible to obtain the temperatures of phase transformations by interpretation of such peaks for given experimental conditions and many other parameters.

EXPERIMENTAL BASE USED AT OUR WORKING SITE

There are used many experimental systems for determination of solidus and liquidus temperatures of many materials included steels also: Setaram, Netzsch, Mettler, TA Instruments and others.

There are three devices at our working site that can be used for obtaining of solidus and liquidus temperatures. These apparatuses are from two different manufacturers and are used in three modifications. Netzsch STA 449 F3 Jupiter is used for direct thermal analysis (TA, S - type thermocouple), Setaram SETSYS is used with DTA sensor (S – type tri-couple) and Setaram MHTC

(Multi High Temperature Calorimeter) is equipped with 3D DSC sensor (B – type). More specific information about these apparatuses can be found in [9].

EXPERIMENT

Steel samples (low carbon steel: with approximately 0.08 wt.% C and 0.6 wt. % Mn) were prepared from real steel castings delivered from ArcelorMittal Ostrava a.s. Samples were machined in to the desired shape for each equipment and method, then polished and cleaned by ultrasound impact in acetone. The mass was: 23 - 25 g for TA, around 1.2 g for 3D DSC and approximately 180 mg for DTA. Experiments were performed at five different heating/cooling rates by TA (1, 5, 10, 15 and 20 °C·min⁻¹), at one heating rate using MHTC (5 °C·min⁻¹) and DTA (10 °C·min⁻¹). Temperature calibration was performed using pure nickel (5N) and its standard melting temperature 1455 °C. Selected results: heating/cooling curves, DTA and DSC curves are presented on Figures 1-6. Experiments were performed in corundum crucibles in inert atmosphere of Ar (6N). Different heating/cooling conditions were not performed with these steel samples using DTA and DSC. Experiments demonstrating the influence of heating/cooling rate on shift of temperatures of liquidus and solidus (with samples analysed by 3D DSC and DTA) were partially published in [5, 12]. In addition to that the study of influence of mass of sample using 3D DSC and DTA was performed earlier as well [12]. Temperatures of solidus and liquidus obtained using 3D DSC and DTA were corrected besides correction with respect to the melting point of pure nickel on influence of heating rate and influence of mass of sample.

RESULTS AND DISCUSSION

Based on the curves evaluation the temperatures of solidus T_s and liquidus T_L were derived for all the performed experiments. Only selected curves: for heating and cooling rate 5 °C·min⁻¹ are presented, Figures 1-6. The results obtained for the same heating and cooling rate slightly differ. That fact is caused mainly due to the arrangement of the equipment alone, sample mass, sensitivity of sensors used and from other aspects (inhomogeneous temperature field, releasing/absorption of latent heat during running phase transition, change of chemical composition – possible decarburisation, contact of sample with sensor-crucible,...). Furthermore, the evaluation of obtained curves can be in some cases very difficult (overlapping of heat effect, not sharp deviation from base line,...), see Figures 1-6.

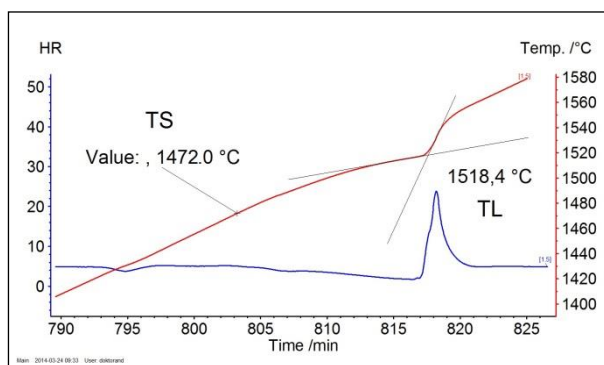


Fig. 1 Heating curve, TA, 5 °C·min⁻¹, Netzsch STA 449 F3 Jupiter

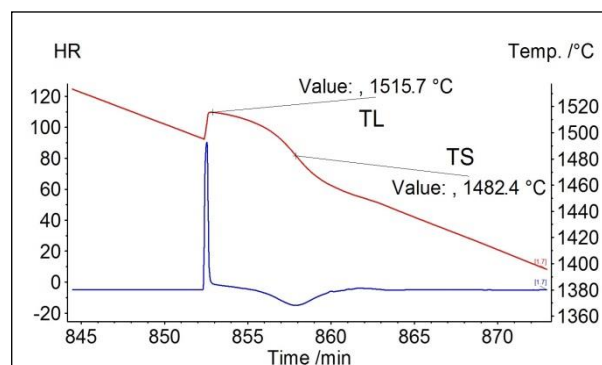


Fig. 2 Cooling curve, TA, 5 °C·min⁻¹, Netzsch STA 449 F3 Jupiter

Temperatures of phase transitions were evaluated also for other heating and cooling rates (TA) according to the generally accepted methodology modified for multicomponent systems. Table 1

presents experimental values of temperatures obtained by all three different methods (by TA corrected to melting point of pure nickel only, 5N) and different heating and cooling rates.

Among others were phase transition temperatures calculated with use of thermodynamic and kinetic SW (Thermocalc, Computherm, IDS and calculation relation used in ArcelorMittal Ostrava a.s., Table 2.

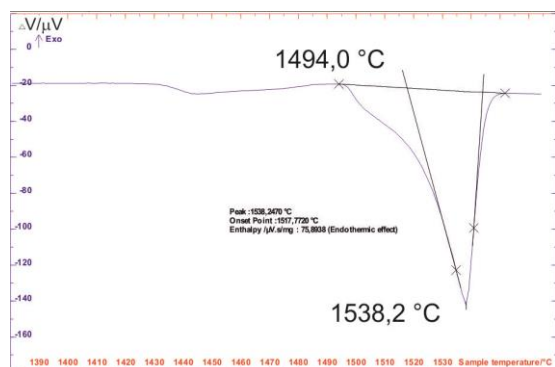


Fig. 3 DTA curve, heating $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, Setaram SETSYS 18_{TM}

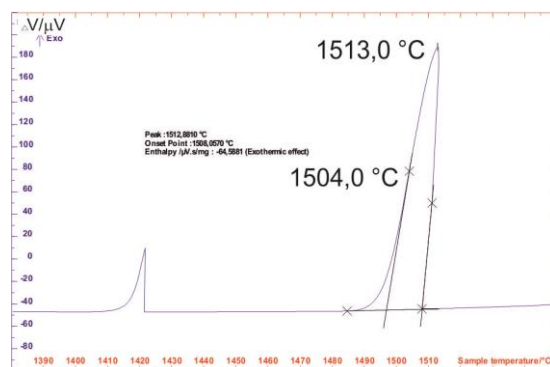


Fig. 4 DTA curve, cooling $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, Setaram SETSYS 18_{TM}

Table 1 presents also temperature values obtained for DTA and DSC, but only for heating (small samples). The main reason is as follows. Due to a difficulties with origination of the first critical nuclei at the cooling process, mainly by using small samples, the values could be sometimes not representative (it is possible to obtain for same conditions of cooling different values - in some cases dozen of degrees). Different degree of undercooling can be encountered.

Temperatures of solidus obtained at heating by TA are almost the same for each heating rate (mean value is $1479\text{ }^{\circ}\text{C}$). Mean value is lower than mean value obtained for cooling process. For lower cooling rates is T_s higher at cooling process (below $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). For $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ is the same. For higher cooling rates are T_s lower than obtained at heating (above $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). The maximum difference in case of T_s is $13\text{ }^{\circ}\text{C}$ (calculated from mean values and considering heating and cooling also). It seems that solidus temperature is relatively strongly dependent on cooling rate. Calculated values of solidus are very close to the experimental values, maximum deviation is $11\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatures of solidus very often differ if compared results from different experiments, if compared experimental results and calculations – differences can be in order of dozens of degrees).

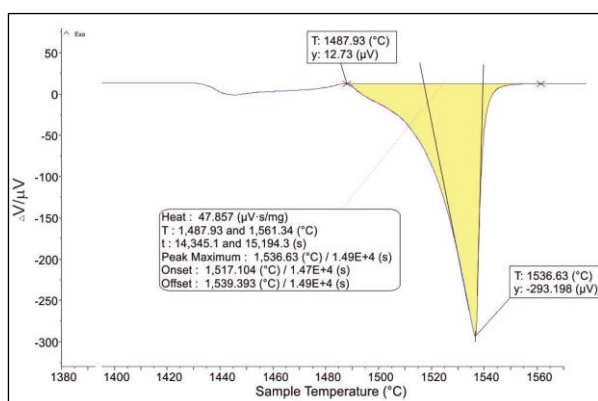


Fig. 5 DSC curve, heating $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, Setaram MHTC

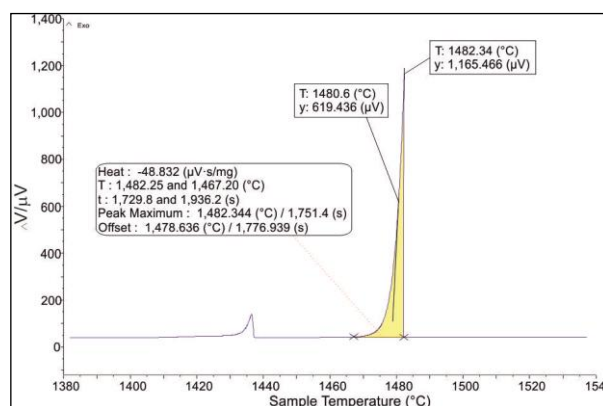


Fig. 6 DSC curve, cooling $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, Setaram MHTC

Temperatures of liquidus obtained by TA at heating are slightly higher than the values obtained by cooling, that was observed also by [13]. It was achieved excellent agreement between

experimental values and also between experimental and calculated values. The maximum difference between presented values is 4 °C.

Table 1. Experimental temperatures of solidus T_S and liquidus T_L

	TA						3D DSC			DTA		
STEEL	Heating			Cooling			Heating					
	Rate *	T _s	T _L	Rate *	T _s	T _L	Rate *	T _s	T _L	Rate *	T _s	T _L
		(°C)			(°C)			(°C)			(°C)	
	1	147 8	152 4	1	150 9	152 3	5	148 7	152 3	10	149 3	152 3
	5	147 9	152 5	5	148 9	152 3		148 6	152 2		149 1	152 2
	10	147 9	152 5	10	147 9	152 1		148 6	152 3		149 4	152 4
	15	147 9	152 5	15	147 4	152 1		148 6	152 2		149 2	152 4
20	148 0	152 5	20	147 0	152 0	-		-	149 1		152 3	
Mean Value		147 9	152 5		148 4	152 2		148 6	152 3		149 2	152 3
Mean Deviation		0,7	0,5		13,8	1,2		0,4	0,5		1,2	0,7
Variation Coeff. (%)		0,05	0,03		0,93	0,08		0,03	0,03		0,08	0,05
*heating or cooling rate in °C.min ⁻¹												

To obtain reliable phase transition temperatures is a difficult task. Many authors do that, but don't take in to the consideration the whole arrangement of the equipment and conditions, from which can arise differences, others do that reliable but have only one method and equipment. It is necessary to think about temperature fields in samples (large vs. small samples; the colder parts of samples are heated by warmer and vice versa; these effects arise mainly if larger sample are used [14]), it is necessary to consider detection limits of sensors, it is necessary to take in to the consideration that different alloys – especially multicomponent systems like steels can behave in the different manner, it is necessary to consider possible change of chemical composition in some cases. The amount of latent heat absorbed/released during phase transition has also its significant influence on the possible detection of phase transition temperatures.

Table 2. Calculated temperatures of solidus T_S and liquidus T_L

STEEL	Thermocalc ¹		IDS ²				Computherm ³		AMO ⁴	
	Equilibrium		Equilibrium		Cooling 0.01 °C.min ⁻¹		Equilibrium		-	
	T_S	T_L	T_S	T_L	T_S	T_L	T_S	T_L	T_S	T_L
	1480	1525	1485	1525	1485	1525	1490	1527	-	1521
¹ SW Thermocalc ver. 3.1, database TCFE7.										
² SW Solidification analysis package, not included following elements: V, Ti, B, Nb, Sn, Al, N, O.										
³ SW Computherm, not included following elements: B, Sn, Al, N, O.										
⁴ ArcelorMittal Ostrava a.s. calculation.										

It is possible to conclude (on the basis of our long term experiences) that differences between solidus temperatures obtained using different equipments and methods or with calculation and modelling results can differ substantially in comparison with temperatures of liquidus. If compared temperatures of solidus the differences are often in the order of dozens of degrees. If compared temperatures of liquidus the differences are often in order of degrees (relatively high differences are not unusual). These differences arise mainly from above mentioned factors that can substantially influence the mechanisms of phase transitions also.

CONCLUSIONS

In this work were presented possibilities of measurement of solidus and liquidus temperatures using our three measurement systems Netzsch STA 449 F3 Jupiter, Setaram SETSYS 18TM and Setaram MHTC in different arrangement. Three different amounts of samples were analysed, different heating and cooling rates. Some factors having influence on obtained quantities were discussed. For solidus temperature were observed higher differences (up to 13 °C) in case of temperatures of liquidus was achieved excellent agreement. The following work at our working site will continue in this research area, because of the necessity to obtain proper data and consequently it gives the possibility to optimize technological process of con-casting in the conditions of ArcelorMittal Ostrava a.s.

ACKNOWLEDGEMENTS

This paper was created in the frame of the project No. LO1203 "Regional Materials Science and Technology Centre - Feasibility Program" funded by Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic and the project of Technology Agency of the Czech Republic No. TA 03011277 and the student project SGS (SP2014/62).

LITERATURE

- [1] SOCHA, L. et al. Metalurgija. 2013, vol. 52, no. 4, p. 485-488.
- [2] GRYC, K. et al. Materiali in tehnologije. 2012, vol. 46, no. 4, p. 404-406.
- [3] TKADLEČKOVA, M. et al. Archives of metallurgy and materials. 2013, vol. 58, no. 1, p. 171-177.
- [4] MICHALEK, K. et. al. Metalurgija. 2009, vol. 48, no. 4, p. 215-218.
- [5] ŽALUDOVA, M. et al. Journal of thermal analysis and calorimetry. 2013, vol. 112, no. 1, p. 473-480.
- [6] GRYC, K. et al. Metalurgija. 2013, vol. 52, no. 4, p. 445-448.
- [7] RUSZ, S. et al. Metalurgija. 2013, vol. 52, no. 4, p. 525-528.
- [8] ZLÁ, S. et al. Journal of thermal analysis and calorimetry. 2012, vol. 110, no. 1, p. 211-219.
- [9] SMETANA, B., et al. In METAL 2011: Proceedings of 20th International Metallurgical and Materials Conference, 2011 Brno. Czech Republic. Ostrava: TANGER, spol. s r.o., 2011. p. 486-491.
- [10] SMETANA, B. et al. Journal of thermal analysis and calorimetry. 2013, vol. 112, no. 1, p. 473-480.
- [11] GALLAGHER, P.K. Handbook of thermal analysis and calorimetry: principles and practice. 2nd ed. Oxford: Elsevier, 2003. 675 p.
- [12] ŽALUDOVÁ, M. Studium fázových transformací vybraných kovových systémů na bázi Fe a Fe-C. Ostrava, 2013. 113 s.
- [13] NASSAR, H., FREDRIKSSON, H. Metallurgical and materials transactions A. 2010, vol. 41A, p. 2776-2783.
- [14] BODIN, A., MARCHAL, P. D. Materials technology. 1994, vol. 65, no. 3, p.103-109.

ŠTÚDIUM PROCESU ZHUTŇOVANIA SYSTÉMU $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-C}$ THE STUDY OF DENSIFICATION PROCESS OF THE $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-C}$ SYSTEM

R. Bystrický, M. Hnatko, Z. Lenčák, P. Šajgalík

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava

ABSTRACT

The possibility of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composite preparation by gas pressure sintering (GPS) was studied in this work. The main aim of this paper was to find out the conditions for *in situ* formation of SiC inclusions within Si_3N_4 microstructure *via* carbothermal reduction of SiO_2 during GPS. The sample was prepared with addition of 15 wt% of Y_2O_3 and SiO_2 sintering additives. Model experiments were performed in the following systems: $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{SiC-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, and $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-C}$. The thermodynamic analysis of possible reactions in the studied systems was done. This analysis showed the high importance of partial pressure of gas regime adjustment during the sintering process ($\text{N}_2/\text{CO}/\text{SiO}$ ratio). Porous, not dense $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composite with 5 wt.% of SiC was successfully prepared at 1850°C . The formation of SiC was confirmed by XRD analysis.

Keywords: *gas pressure sintering, carbothermal reduction, composite, silicon nitride*

ÚVOD

Existuje niekoľko desiatok prác, ktoré sa venujú príprave $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozitov. Z týchto prác vyplýva niekoľko rôznych spôsobov ako ich pripraviť. Jednou z možností je napríklad priamy prídavok SiC do východiskovej zmesi vo forme submikrónového prášku¹⁻³, alebo použitie rôznych prekursorov (napr. SiCN prekursor). Ten sa pripravuje pyrolýzou z polyméru^{4,5} alebo metódou plazmovej chemickej syntézy^{6,7}. Ďalší spôsob využíva prípravu SiC *in situ* v procese spekania karbotermickou redukciou SiO_2 ⁸. V tejto práci bol do východiskovej zmesi $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ primiešaný amorfný SiO_2 a uhlík vo forme sadzí. Metódou žiarového lisovania sa týmto spôsobom podarilo pripraviť hutný nanokompozitný materiál s výbornými vysokoteplotnými a reznými vlastnosťami.

Kompozity na báze $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ sú najčastejšie spekané metódou žiarového lisovania (*HP – Hot Pressing*)⁹⁻¹². Výhodou tejto metódy je, že východisková zmes nemusí obsahovať spekanie prísady v tak veľkom množstve ako je tomu pri voľnom spekaní. Nevýhodou je tvarové obmedzenie pripraveného materiálu, nízky počet paralelne pripravených vzoriek a vysoké vstupné náklady. Metóda GPS (*Gas Pressure Sintering*), tzn. spekanie za zvýšeného tlaku plynu sa využíva pri spekaní väčšieho počtu vzoriek, čo radikálne znižuje náklady na ich prípravu. Pre úplné zhutnenie materiálu je v porovnaní s HP potrebné použiť vyššiu teplotu spekania a väčšie množstvo spekacích prísad¹³⁻¹⁵. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-C}$ systém je veľmi zaujímavý z pohľadu prípravy $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozitu, ale je veľmi komplikovaný z pohľadu vzájomných interakcií medzi jednotlivými zložkami. Je potrebné pochopiť mechanizmus reakcií a ich následnosť. Niekoľko autorov sa vo svojich prácach zaoberá analýzou jeho podsystémov, ale tieto analýzy nezahŕňajú niektoré vzájomné reakcie pri zvýšenej teplote. V takto zvolenom systéme prebiehajú dva základné procesy: *tvorba kvapalnej fázy* na hraniciach Si_3N_4 zŕn a následne $\alpha - \beta$ Si_3N_4 *fázová transformácia*. Teplota tvorby kvapalnej fázy študovaného systému čiastočne vyplýva z binárneho $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ fázového diagramu a v závislosti od mólového pomeru oboch zložiek sa môže pohybovať okolo teploty 1660°C ($n\text{Y}_2\text{O}_3/n\text{SiO}_2 = 0,39$). Avšak reálna teplota tvorby taveniny v tomto systéme je ovplyvnená aj prítomnosťou Si_3N_4 (rovnako aj prítomnosťou nečistôt) a lokálne začína vznikať už pri teplote 1500°C podľa ternárneho fázového diagramu $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

($T_E = 1550\text{ °C}$), ktorý potvrdzuje výskyt taveniny v pomerne širokom koncentračnom rozsahu bohatom na SiO_2 ¹⁶.

Z hľadiska prípravy SiC inklúzií *in situ* v procese spekania je nevyhnutné poznať proces tvorby SiC fázy z termodynamického hľadiska. V systéme $\text{SiO}_2\text{-C}$ vzniká SiC podľa reakcie:



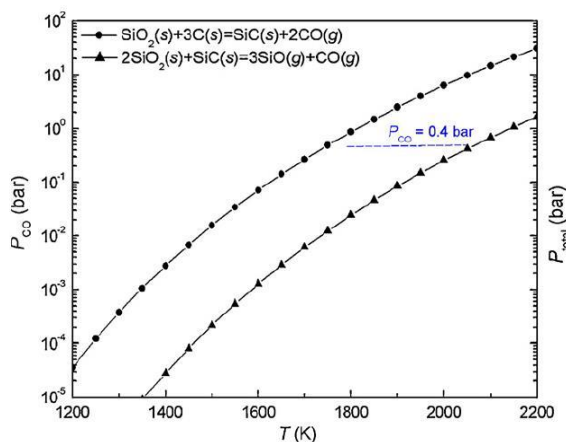
$$\Delta G_{(1550\text{ °C})} = -9,397 \text{ kJ/mol}; K_{(1550\text{ °C})} = 1,86$$

Reakcia podľa výpočtov prebieha od teploty 1525 °C , pri vysokej aktivite uhlíka vzniká SiC už pri nižších teplotách. Prípravou SiC spôsobom karbotermickej redukcie SiO_2 sa podrobne zaoberal Krstič¹⁷, ktorý optimalizoval teplotný režim tak, aby zvýšil reakčný stupeň $\text{SiO}_2 + \text{C}$. Zistil, že do 1400 °C prebieha pomalá tuhofázová reakcia medzi SiO_2 a C. Pri vyšších teplotách dochádza k vzniku plynného oxidu kremnatého, ktorý reaguje s uhlíkom. Vzniknutý oxid uhoľnatý sa kumuluje v objeme pece, čím sa zvyšuje jeho parciálny tlak, čo posúva reakciu (1) smerom k reaktantom. Vyslovil záver, že pre úplnú konverziu SiO_2 na SiC je potrebné dôkladné ovládanie atmosféry v peci. Vzniknuté SiC môže neskôr reagovať s SiO_2 podľa reakcie:

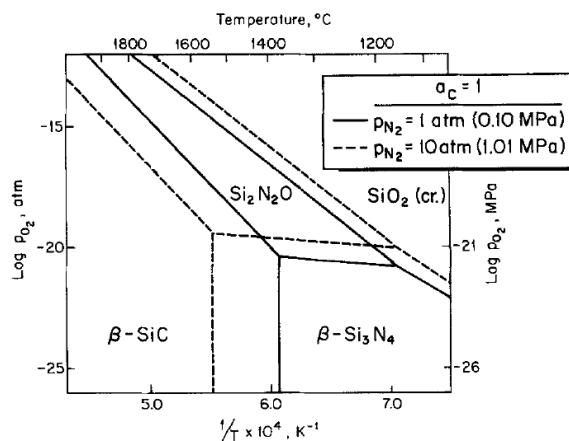


$$\Delta G_{(1550\text{ °C})} = 212,419 \text{ kJ/mol}; K_{(1550\text{ °C})} = 8,195 \cdot 10^{-7}$$

Podľa termodynamických údajov reakcia (2) nezohráva dôležitú úlohu pri teplote 1550 °C . Avšak pri nízkom parciálnom tlaku CO a SiO dochádza k rozkladu SiC. Vzájomnú reakciu SiO_2 a SiC opisuje fázový diagram na obrázku 1, v ktorom je znázornený interval stability SiC v závislosti od teploty a parciálneho tlaku CO.



Obr. 1 Termodynamická rovnováha medzi SiC a SiO_2 v závislosti od parciálneho tlaku CO.¹⁸

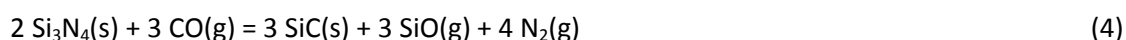


Obr. 2 Fázová závislosť v systéme Si-C-N-O ako funkcia $p(\text{O}_2)$ a teploty pri $a_C=1$ ¹⁹

Pokiaľ sa SiC pripravuje karbotemickou redukciovou v zmesi s majoritnou fázou vo forme Si_3N_4 , je potrebné brať do úvahy aj reakcie:



$$\Delta G_{(1550\text{ °C})} = -31,901 \text{ kJ/mol}; K_{(1550\text{ °C})} = 8,21$$



$$\Delta G_{(1550\text{ °C})} = 167,410 \text{ kJ/mol}; K_{(1550\text{ °C})} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

Tieto reakcie konkurujú reakcii (2). Reakcia (3) začína prebiehať od teploty 1460 °C , avšak pri zvýšenej aktivite uhlíka prebieha už pri nižších teplotách. O fázovej rovnováhe Si_3N_4 , SiC a SiO

hovorí fázový diagram, ktorý vyjadruje závislosť vzniku fáz od parciálneho tlaku O₂ a teploty pri rôznych tlakoch dusíka a aktivite C rovnice 1 (obr. 2).

V súvislosti s prípravou Si₃N₄/SiC kompozitov je nevyhnutné poznať termodynamickú rovnováhu medzi Si₃N₄ a SiC pri teplotách spekania v podmienkach s vysokou aktivitou uhlíka. Pri teplotách 1700 – 2000 °C je koexistencia Si₃N₄ a SiC limitovaná niekoľkými faktormi. V prvom rade je to teplota rozkladu Si₃N₄, ktorá sa mení so zmenou parciálneho tlaku N₂ v systéme. Reakcia rozkladu prebieha podľa rovnice:



Termický rozklad SiC prebieha pri teplotách ≥ 3000 °C, čo je vysoko nad teplotou spekania (1850 °C) a teda nehrá dôležitú úlohu pri zhutňovaní keramiky na báze SiC. Ďalší faktor ovplyvňujúci oblasť koexistencie je nitridácia SiC v dusíkovej atmosfére, ktorá prebieha pri relatívne nízkych teplotách podľa rovnice:



Kontrola tlaku dusíka v pecnej atmosfére počas spekania kompozitu Si₃N₄/SiC je preto mimoriadne dôležitá, nakoľko smer oboch reakcií (5) a (6) je závislý od parciálneho tlaku dusíka.

Cieľom tejto práce bola príprava nanokompozitných materiálov na báze Si₃N₄/SiC s *intra*- a *inter*-SiC inklúziami, ktoré budú vznikať *in situ* v procese spekania cestou karbotermickej redukcie SiO₂ metódou GPS. Pre splnenie tohto cieľa bolo nevyhnutné stanoviť vplyv parametrov procesu zhutňovania (záhrev, teplota, čas výdrže, zloženie pecnej atmosféry) na konečnú hustotu a mikroštruktúru systému pripraveného metódou GPS.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Pri príprave kompozitného Si₃N₄/SiC materiálu sa vychádzalo z východiskovej zmesi práškov, ktorej chemické zloženie je uvedené v tabuľke 1. Prídavok spekacích prísad vo forme SiO₂-Y₂O₃ bol na úrovni 15 hm%. Podiel prísad spekania Y₂O₃/SiO₂ zodpovedal eutektickému zloženiu ($T_E=1660^\circ\text{C}$). K východiskovému prášku bola pridaná zmes SiO₂+C v takom množstve, aby v produkte 5 hm% SiC fázy podľa reakcie 1.

Tabuľka 1 Zloženie východiskovej zmesi C-5

Systém	Vzorka	Si ₃ N ₄ / hm%	Y ₂ O ₃ / hm%	SiO ₂ / hm%	C / hm%
Si ₃ N ₄ -Y ₂ O ₃ -SiO ₂ -C	C-5	74,87	8,63	12,0	4,5

α-Si₃N₄ - UBE Industries, Ltd., Japan, gram SN-E10, oxygen content 1.1 wt%; particle size ~ 0,2 μm; α-Si₃N₄ > 95%; specific surface 10 ~ 12 m²/g,

SiC - Superior Graphite, HSC-059, oxygen content < 0,8 %; particle size ~0,6 μm; specific surface 12 – 15 m²/g; β-SiC > 97,8 wt%,

Y₂O₃ - PIDC 99.99%, An Arbor, MI, USA; D₅₀ = 3,9 μm,

SiO₂ - Aerosil OX-50, Degusa, Germany, 50m².g⁻¹,

Carbon black (pigment grade, 1000 m².g⁻¹)

Keďže sústava Si₃N₄-Y₂O₃-SiO₂-C je zložitý systém z pohľadu reakcií pri teplotách nad 1500 °C, bolo dôležité zistiť, aké produkty vznikajú vzájomnou interakciou jednotlivých zložiek medzi sebou. Mechanizmus tvorby jednotlivých fáz v uvedenom systéme v teplotnom intervale do 1850 °C bol študovaný v rámci série modelových experimentov. Východiskové zloženie jednotlivých podsystémov je uvedené v tabuľke 2.

Východiskové zmesi boli homogenizované 24 hodín na valcoch v polyetylénovej fľaši v izopropanole s Si_3N_4 guľičkami. Izopropanol bol zo zmesi odparený vo vákuovej odparke, ktoré boli dosušené v sušiarňi pri teplote $80\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 24 hodín. Suchá zmes sa za studena jednoosovo lisovala v oceľovej forme s priemerom 12 mm pri tlaku 100 MPa. Vzorky boli neskôr izostaticky lisované pri tlaku 400 MPa.

Po teplotnom zázehre boli povrchy pre zvýraznenie celkovej štruktúry a tvaru zŕn hutných vzoriek leštené do vysokého lesku na diamantovej leštičke (konečná jemnosť zŕn diamantového kotúča $1\text{ }\mu\text{m}$) a následne leptané v plazme (zmes plynov CF_4 a O_2 , Femto, Diener Electronic, Plasma-Surface-Technology). Mikroštruktúra bola analyzovaná pomocou SEM (EVO 40HV, Carl Zeiss, Germany). Jednotlivé kryštalické fázy prítomné vo vzorkách boli identifikované pomocou RTG difrakčnej analýzy (Panalytical Empyrean práškový difrakčný systém s CuK_α žiarením). Pre zhutňovanie východiskových práškov bola použitá vysokotlaková grafitová odporová pec ($T_{\text{max.}}=2200\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{max.}}=10\text{ MPa}$).

Tabuľka 2 Zloženie východiskových zmesí

Systém	Vzorka	Si_3N_4 / hm%	Y_2O_3 / hm%	SiO_2 / hm%	C / hm%]	SiC / hm%	$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{A})$ / hm%	$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{K})$ / hm%
$\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{A})$	SN-A	20	–	–	–	–	80	–
$\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{K})$	SN-K	20	–	–	–	–	–	80
SiC - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{A})$	SC-A	–	–	–	–	25	75	–
SiC - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{K})$	SC-K	–	–	–	–	25	–	75
SiC - $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	SC-Y-Si	–	49	26	–	25	–	–
C - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{A})$	C-A	–	–	–	17	–	83	–
C - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{K})$	C-K	–	–	–	17	–	–	83

Ytrium disilikát $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ bol pripravený v dvoch formách, amorfnej (A) a kryštalickej (K). Pripravou čistého $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ bol zjednodušený celý systém oproti pôvodnému, v ktorom reakcie v tuhej fáze medzi SiO_2 a Y_2O_3 spôsobujú prechodne prítomnosť veľkého množstva potenciálnych reaktantov. Dôvodom prípravy amorfnej (A) a kryštalickej (K) formy $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, bola ich rôzna reaktivita s okolím. $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ bol pripravený metódou sól-gél tak, že v Erlenmayerovej banke sa zmiešali absolútny etanol a TEOS, po krátkom miešaní sa pridala redestilovaná voda, neskôr koncentrovaná HCl. Tento roztok sa nechal miešať tri hodiny. Následne sa do roztoku pridal $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, ktorý sa vopred pripravil (rozpuštením Y_2O_3 vo vodnom roztoku HNO_3). Takto pripravený roztok sa nechal odpariť za vzniku gélovitej látky. Gél sa sušil pri teplote $600\text{ }^\circ\text{C}$ pričom vznikol amorfny $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (A). Po kalcinácii nad $1000\text{ }^\circ\text{C}$ dochádzalo ku vzniku kryštalického $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (K).

Všetky vzorky boli zahriate na požadovanú teplotu ($1500\text{--}1850\text{ }^\circ\text{C}$) v atmosfére zloženej z N_2 a CO (do systému bol CO napustený pri $800\text{ }^\circ\text{C}$ s tlakom $P_{\text{CO}} = 0,006\text{ MPa}$ a N_2 s tlakom $P_{\text{N}_2} = 0,1\text{ MPa}$). Pri teplote $1850\text{ }^\circ\text{C}$ bol po 20 min. výdrže dopustený N_2 tak, aby celkový tlak plynov bol na úrovni 2 MPa. Vzorky boli zakaždým uložené v zásype (BN).

VÝSLEDKY

PRÍPRAVA KOMPOZITNÉHO $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$

Výsledky analýzy fázového zloženia vzorky C-5 zahrievanej na rôzne teploty ($1500\text{ }^\circ\text{C}$, $1600\text{ }^\circ\text{C}$, $1650\text{ }^\circ\text{C}$, $1850\text{ }^\circ\text{C}$) sú uvedené v tabuľke 3. Pri zázehre bol použitý vyššie opísaný režim ($0,1\text{ MPa N}_2 +$

0,006 MPa CO). Iba pri vzorke spekanej pri teplote 1850 °C bol po 20 minútach výdrže dopustený N₂ tak, aby celkový tlak plynov bol na úrovni 2 MPa.

Po spekaní vzorky C-5 pri 1500 °C (vzorka C-5-1500) bola potvrdená prítomnosť SiC. Vznik Y₅Si₃O₁₂N je v súlade s fázovým diagramom Si₃N₄-SiO₂-Y₂O₃¹⁶.

Pri zvýšení teploty spekania na 1600 °C (vzorka C-5-1600) už dochádza k fázovej transformácii $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄. RTG fázová analýza potvrdila prítomnosť Y₄Si₂O₇N₂.

Nad teplotou 1650 °C vzniká v systéme fáza Y₂Si₄N₆C a zároveň dochádza k rozkladu SiC (C-5-1650). Použitým režimom a pri teplote 1850 °C sa C-5 systém nepodarilo zhutniť. Vzorka C-5-1850 sa vyznačovala vysokou pórovitosťou (40%) a hmotnostným úbytkom na úrovni 9 hm%. Povrch vzorky mal zeleno-sivý povlak, ktorý po dotyku opadával a smerom do stredu vzorky sa farba menila na sivú.

Tabuľka 3 RTG prášková analýza vzoriek C-5 spekaných pri rôznych teplotách

Teplota	RTG analýza
1500 °C	α -Si ₃ N ₄ , SiC, Y ₅ Si ₃ O ₁₂ N
1600 °C	α -Si ₃ N ₄ , β -Si ₃ N ₄ , SiC, Y ₄ Si ₂ O ₇ N ₂
1650 °C	β -Si ₃ N ₄ , Y ₂ Si ₄ N ₆ C
1850 °C	β -Si ₃ N ₄ , Y ₂ Si ₄ N ₆ C

MODELOVÉ EXPERIMENTY PODSYSTÉMOV

Spoločným menovateľom pre všetky reakcie v študovanom systéme je fáza na hraniciach zŕn vo forme ytrium silikátov (v našom prípade predovšetkým Y₂Si₂O₇ čo vyplýva z mólového pomeru Y₂O₃/SiO₂ vo východiskovej zmesi), ktorá vzniká počas zahrevu reakciou v tuhej fáze pri relatívne nízkych teplotách (1000 °C). Prítomnosť Y₂Si₂O₇ môžeme považovať za východiskový stav pre všetky ďalšie reakcie v systéme na hraniciach zŕn. S cieľom objasniť mechanizmy tvorby jednotlivých fáz v našom systéme v teplotnom intervale do 1850 °C, sme v rámci série modelových experimentov pripravili sedem rôznych východiskových zmesí (tab. 2). Majoritnou zložkou v týchto zmesiach nebol nitrid kremičitý, ale naopak spekacie prísady vo forme Y₂Si₂O₇.

Všetky vzorky boli tepelne spracované vyššie opísaným režimom. Fázové zloženie všetkých vzoriek po spekaní pri teplote 1850 °C je zhrnuté v tabuľke 4.

VZORKY SN-A A SN-K

Vzorky boli po spekaní natavené (tvar guľičky), ich povrch bol sivozelenej farby, stred vzoriek bol sivej farby. RTG fázová analýza vzoriek SN-A a SN-K potvrdila vznik fáz, ktoré sú v súlade s ternárnym fázovým diagramom Si₃N₄-Y₂O₃-SiO₂ (obr. 3). Prítomnosť Si₃N₄ nebola potvrdená, čo svedčí o jeho rozpustnosti v kvapalnej fáze daného zloženia za vzniku YSiO₂N (2YSiO₂N = 2Y₂O₃ · SiO₂ · Si₃N₄ alebo 4YSiO₂N = 2Y₂O₃ · 2Si₂N₂O). SEM analýzou bola prítomnosť Si₃N₄ monokryštálov v malom množstve (pod detekčným limitom RTG analýzy) zaznamenaná (obr. 4). Pri daných podmienkach teda dochádzalo k úplnému rozpusteniu α -Si₃N₄ v tavenine a v dôsledku nasýtenia taveniny aj k jeho následnej precipitácii a kryštalizácii vo forme β -Si₃N₄. Malý podiel SiO₂ v produkte potvrdzuje čiastočný rozklad Y₂Si₂O₇ (YSiO₂N) na Y₂SiO₅ v procese chladenia.

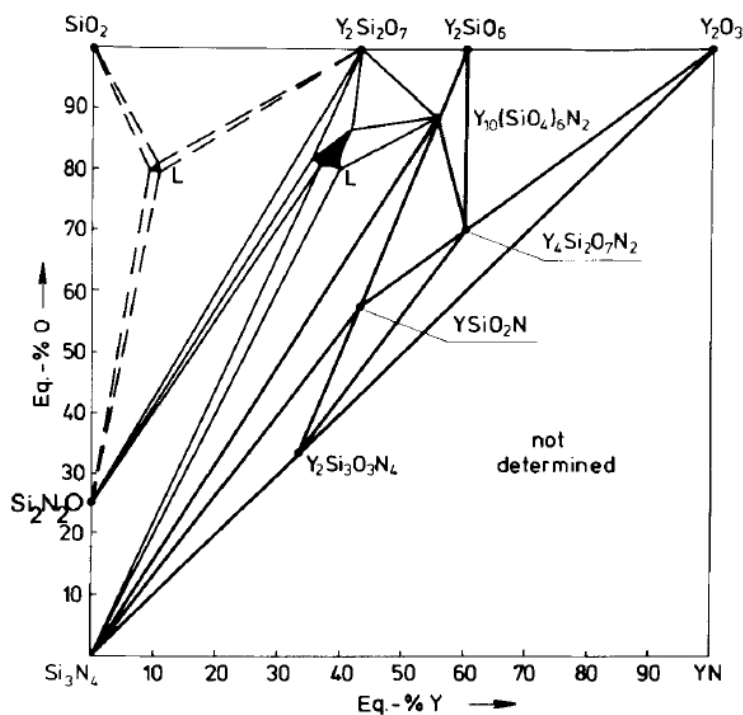
Po spekaní vzorky SN-K (obsahujúca kryštalickú formu $Y_2Si_2O_7$) pri $1850\text{ }^{\circ}\text{C}$ vznikli fázy $Y_4Si_2N_2O_7$ a Y_2SiO_5 . Ide o rovnaký výsledok ako v predošlom prípade, nakoľko $Y_4Si_2N_2O_7$ je možné rozpísať na $2Y_2O_3 \cdot Si_2N_2O$ (iný mólový pomer zložiek ako v prípade fázy $YSiO_2N$).

VZORKY SC-A A SC-K

Vzorky boli po spekaní natavené (tvar guľičky), ich povrch mal sivozelenú farbu, stred vzoriek mal sivý odtieň. RTG analýzou bol detegovaný vznik $Y_5Si_3O_{12}N$. Vznik $Y_5Si_3O_{12}N$ v oboch vzorkách je možné vysvetliť rozpustením plynného dusíka v $Y_2Si_2O_7$ (zvlášť ak berieme do úvahy zvýšenie tlaku N_2 pri teplote $1850\text{ }^{\circ}\text{C}$ na 2 MPa). Rozpísať vzniknutú fázu je možné na $4Y_5Si_3O_{12}N = 10Y_2O_3 \cdot 9SiO_2 \cdot Si_3N_4$. Prítomnosť SiC vo finálnych vzorkách v relatívne veľkom množstve znamená, že za daných podmienok nedochádza k jeho rozpúšťaniu a k ytrium silikátovej fáze ($Y_5Si_3O_{12}N$) sa chová skôr pasívne. Táto fáza prechodne vzniká aj v celkovom študovanom Si_3N_4 - Y_2O_3 - SiO_2 -C systéme pri teplote $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Tab. 3) a je v koexistencii s SiC fázou, ale pri zvýšení teploty nad $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ dochádza k jej transformácii na $Y_4Si_2O_7N_2$, ktorú je možné rozpísať na $Y_4Si_2O_7N_2 = 2Y_2O_3 \cdot Si_2N_2O$.

Tabuľka 4 RTG fázová analýza vzoriek po spekaní pri $1850\text{ }^{\circ}\text{C}$

Vzorka	RTG fázová analýza
SN-A	$YSiO_2N$, Y_2SiO_5 , $Y_2Si_2O_7$, SiO_2
SN-K	$Y_4Si_2O_7N_2$, Y_2SiO_5
SC-A	$Y_5Si_3O_{12}N$, SiC, $Y_2Si_2O_7$
SC-K	$Y_5Si_3O_{12}N$, SiC, $Y_2Si_2O_7$
SC-Y-Si	$Y_5Si_3O_{12}N$, SiC, $Y_2Si_2O_7$
C-A	SiC, $Y_4Si_2O_7N_2$, $Y_2Si_3O_3N_4$, SiO_2
C-K	SiC, $Y_4Si_2O_7N_2$, $Y_2Si_3O_3N_4$, SiO_2



Obr. 3 Fázový diagram Si_3N_4 - SiO_2 - Y_2O_3 pri $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ¹⁶

VZORKY SC-Y-SI

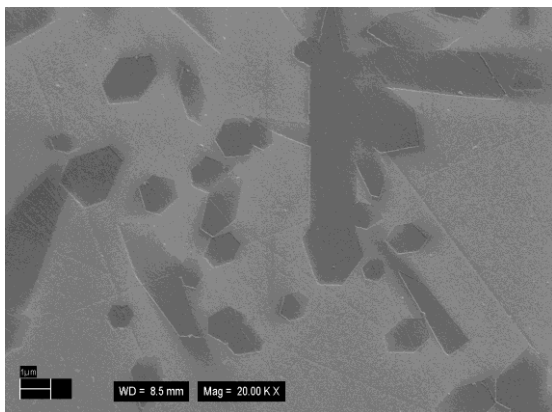
Podobne ako predošlé vzorky, aj táto vzorka bola po záhreve natavená do tvaru guľičky, na povrchu bola sivozelenej farby a vo vnútri sivej farby. Fázové zloženie bolo rovnaké ako v predchádzajúcom prípade (Tab. 4). Vznik $Y_5Si_3O_{12}N$ v tejto vzorke je možné vysvetliť rovnakým spôsobom s tým rozdielom, že fáza $Y_2Si_2O_7$ musela najprv vzniknúť *in situ* v procese záhrevu reakciou v tuhej fáze a pri dostatočne vysokej teplote sa z nej vytvorila tavenina. Mikroštruktúra vzorky SC-Y-Si obsahuje SiC zrná s veľkosťou od 1 do 3 μm (obr. 5). Majoritný podiel tvorí vzniknutá tavenina, čo zodpovedá východiskovému zloženiu zmesi.

VZORKY C-A A C-K

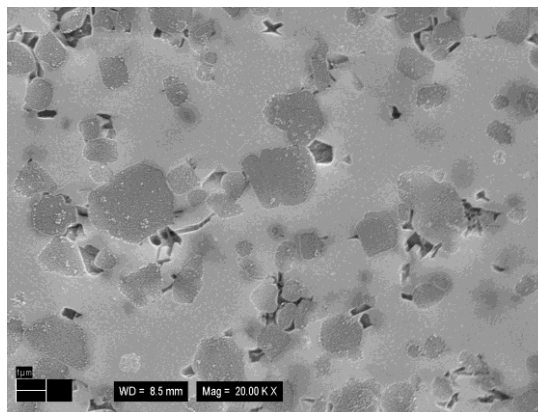
Tieto vzorky boli natavené, avšak vo finále neboli v tvare guľičky, ale v tvare tablety so zaoblenými hranami. Na povrchu mali takmer čiernu farbu a v strede boli sivozelené. Vzorky C-A a C-K mali rovnaké fázové zloženie (tab. 4). Potvrdený bol vznik SiC. Podmienky pre vznik SiC boli teda splnené, avšak k tvorbe viskóznej taveniny v celom objeme vzorky nedošlo. Prítomnosť $Y_4Si_2O_7N_2$ ($2Y_2O_3 \cdot Si_2N_2O$) naznačuje, že dochádzalo k redukcii SiO_2 za vzniku SiC podľa reakcie (1), čo malo za následok zvýšenie teploty topenia v dôsledku vyššej koncentrácie Y_2O_3 . Následne vzniknutý SiC reagoval s dusíkom a CO, ktorý je prítomný v pecnej atmosfére, za vzniku Si_2N_2O podľa reakcie:



Uhlík, ktorý touto reakciou vzniká na povrchu vzorky nemal partnera pre ďalšiu reakciu, čo spôsobilo čierne sfarbenie povrchu. V objeme vzorky týmto spôsobom vzniká detegovaná fáza $Y_4Si_2O_7N_2$. Zaujímavým výsledkom je potvrdenie prítomnosti SiO_2 v tejto vzorke. Silne redukčná atmosféra a vysoká teplota 1850 °C teoreticky vylučujú jeho prítomnosť a jediným vysvetlením je čiastočný rozklad $Y_4Si_2O_7N_2$ na detegované $Y_2Si_3O_3N_4$ ($Y_2O_3 \cdot Si_3N_4$) + SiO_2 v procese chladenia.



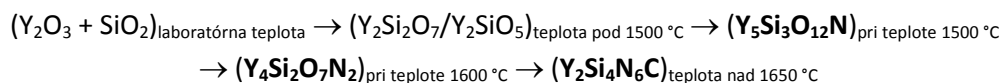
Obr. 4 Mikroštruktúra vzorky SN-A



Obr. 5 Mikroštruktúra vzorky SC-Y-Si

DISKUSIA

Podľa výsledkov RTG analýzy vzorky C-5 (tab. 3) sa fázové zloženie hraníc zŕn s teplotou mení nasledovne:



Je zrejme, že zvyšovaním teploty dochádza vo fáze na hraniciach zŕn ($Y_2Si_2O_7/Y_2SiO_5$) k redukcii kyslíka a nárastu obsahu dusíka.

Pri teplote do 1500 °C v systéme $Si_3N_4-SiO_2-Y_2O_3-C$ vzniká $Y_5Si_3O_{12}N$ ($4Y_5Si_3O_{12}N=10Y_2O_3 \cdot 9SiO_2 \cdot Si_3N_4$). Táto fáza je výsledkom reakcie $N_2(g)$ z atmosféry pece so zložkami na hraniciach zŕn. Vo vzorke nebola potvrdená prítomnosť $\beta-Si_3N_4$ čo naznačuje, že k rozpúšťaniu majoritného Si_3N_4 v tavenine na hraniciach zŕn nedochádza pri teplote 1500 °C (reakcia v tuhej fáze sa ale vylúčiť nedá). Prítomnosť SiC fázy potvrdzuje, že termodynamické podmienky pre reakciu (1) boli splnené a priebeh konkurenčnej reakcie (3) možno vylúčiť, pretože zvýšením tlaku dusíka pri teplote 800 °C ($P_{N_2} = 0,1$ MPa) sme ju potlačili.

Pri zvýšení teploty na 1600 °C vzniká na hraniciach zŕn $Y_4Si_2O_7N_2 = 2Y_2O_3 \cdot Si_2N_2O$ a je prítomný aj $\beta-Si_3N_4$. Fázová transformácia pri takto nízkej teplote prebieha iba v prítomnosti kvapalnej fázy a prítomnosť Si_2N_2O (prítomnosť priamo Si_2N_2O nebola potvrdená RTG analýzou) potvrdzuje reakciu SiO_2 s Si_3N_4 . Táto prechodná fáza v procese spekania vzniká pri teplote pod 1550 °C podľa reakcie:



$$\Delta G_{(1550\text{ }^\circ\text{C})} = -23,128 \text{ kJ/mol}; K_{(1550\text{ }^\circ\text{C})} = 4,599$$

Si_2N_2O môže vznikať aj počas karbotermickej redukcie SiO_2 reakciami:



$$\Delta G_{(1550\text{ }^\circ\text{C})} = -71,052 \text{ kJ/mol}; K_{(1550\text{ }^\circ\text{C})} = 109$$



$$\Delta G_{(1550\text{ }^\circ\text{C})} = -207,611 \text{ kJ/mol}; K_{(1550\text{ }^\circ\text{C})} = 8,87 \cdot 10^5$$

Pri vysokých teplotách (nad 1650 °C) vzniká vo vzorke C-5 vysokoteplotná fáza $Y_2Si_4N_6C$, čím sa redukuje množstvo kvapalnej fázy na hraniciach zŕn a proces zhutňovania sa spomalí, prípadne úplne zastaví.

Fáza $Y_2Si_4N_6C$ vo vzorkách tohto typu nebola doteraz zaznamenaná. Bežne sa pripravuje reakciou v tuhej fáze medzi kovovým Y, $\alpha-Si_3N_4$ a SiC pri teplote 1650 °C v N_2 atmosfére²⁰. Z RTG difrakčnej analýzy produktov z jednotlivých záhrevov vyplýva, že nad teplotou 1650 °C dochádza okrem vzniku $Y_2Si_4N_6C$ zároveň k zániku SiC. Na základe toho je možné vysloviť predpoklad, že pri teplote nad 1650 °C dochádza k reakcii oxynitridovej fázy $Y_4Si_2O_7N_2$ s karbidom kremičitým podľa reakcie:



Druhá alternatíva ako karbonitridová fáza môže vznikať je chemická reakcia:



V takomto prípade by sme museli pripustiť redukciiu Y_2O_3 (zdrojom uhlíka sú SiC, dopustený CO v peci, grafitový výhrevný element a téglík) a jeho následnú nitridáciu pri tlaku dusíka 2 MPa.



$$\Delta G_{(1550\text{ }^\circ\text{C})} = 339,2 \text{ kJ/mol}; K_{(1550\text{ }^\circ\text{C})} = 1,904 \cdot 10^{-10}$$

Tvorba YN podľa reakcie 11 je málo pravdepodobná. V redukčných podmienkach grafitovej pece však môžeme predpokladať redukciiu Y_2O_3 uhlíkom a tvorbu plynného YO. Z plynných reaktantov môže vznikať YN napr. podľa rovnice:

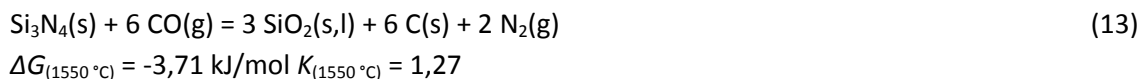


$$\Delta G_{(1550\text{ }^\circ\text{C})} = -126,5 \text{ kJ/mol}; K_{(1550\text{ }^\circ\text{C})} = 4,2 \cdot 10^3$$

Vo vzorkách C-A a C-K ($C + Y_2Si_2O_7$) sa pri rovnakých podmienkach vytvára SiC ako aj oxynitridová fáza $Y_4Si_2O_7N_2$, ale prítomnosť $Y_2Si_4N_6C$ napriek tomu detegovaná nebola. S vysokou pravdepodobnosťou to je spôsobené tým, že v systéme sa už nenachádza dostatočné množstvo voľného uhlíka a reakcia (9) neprebíha. Zvýšený parciálny tlak CO(g) rovnako prispieva k potlačeniu tejto reakcie. Fázové zloženie vzoriek C-A,K dokazuje, že vytvorené SiC je bez voľného uhlíka v koexistencii s $Y_4Si_2O_7N_2$ a teda s ním nereaguje. Vo vzorke C-5 bol voľný C prítomný ako prídavok pre karbotermickú redukciu SiO_2 , ktorá prebieha pri teplote 1500 °C. SiO_2 však pravdepodobne reagovalo s plynným CO, voľný C zostal nezreagovaný a nad teplotou 1600 °C spôsobil vznik $Y_2Si_4N_6C$.

Druhú alternatívu vzniku $Y_2Si_4N_6C$ (reakcia 10 a 11) v týchto vzorkách C-A a C-K môžeme vylúčiť z rovnakého dôvodu – nedostatok voľného uhlíka na redukciu a následnú nitridáciu Y_2O_3 (reakcia 11). Reakcia (11) neprebíha pri vysokých teplotách ($\Delta G_{(1550\text{ }^{\circ}\text{C})} = 339,2\text{ kJ/mol}$), pretože sa už v systéme voľný uhlík nenachádza. Takisto aj vysoký parciálny tlak CO(g) potláča túto reakciu, čo v konečnom dôsledku vylučuje aj priebeh reakcie (10). Tento predpoklad potvrdzujú aj vzorky s priamym prídavkom SiC (SC-Y-Si, SC-A a SC-K), ktorý je v koexistencii so vzniknutým $Y_5Si_3O_{12}N$, ale prítomnosť $Y_2Si_4N_6C$ v týchto vzorkách nebola potvrdená.

Ak by sme sa mali riadiť týmto záverom tak pre celkový systém (C-5) je pre vznik $Y_2Si_4N_6C$ fázy kritický vznik voľného uhlíka *in situ* počas spekania a to už od teploty 1650 °C. Produkcia voľného uhlíka v našom systéme je možná prostredníctvom reakcií (6), (7) a takisto reakciou (obr. 6):



V prípade reakcií (6) a (7) ide o tvorbu uhlíka v dôsledku vysokého parciálneho tlaku $N_2(g)$, čo má za následok redukciu množstva SiC fázy v systéme (to je v súlade s výsledkami RTG analýzy vzoriek C-5-1650, C-5-1850). Tvorba voľného uhlíka reakciou (13) by naopak mohla byť vyvolaná vysokým parciálnym tlakom CO(g), ktorý by spôsobil redukciu Si_3N_4 za súčasnej tvorby SiO_2 a N_2 . Rovnako je možné, že reakcia (13) je len spúšťačom pre reakcie (6) a (7) a to v dôsledku produkcie $N_2(g)$.

Z termodynamického hľadiska je reakcia (11) nepravdepodobná aj pri teplote 2000 °C ($\Delta G_{(2000\text{ }^{\circ}\text{C})} = 191,2\text{ kJ/mol}$), preto vznik karbonitridovej fázy reakciou (10) možno vylúčiť. Pre vysvetlenie vzniku $Y_2Si_4N_6C(s)$ fázy ostáva reakcia (9), avšak priebeh tejto reakcie z termodynamického hľadiska nevieme určiť (chýbajúce termodynamické dáta).

Z týchto reakcií priamo vyplýva, že kľúčovou otázkou pri príprave hutných kompozitných materiálov metódou GPS je optimalizácia pomeru parciálnych tlakov $N_2(g)$ a CO(g) v priebehu spekania.

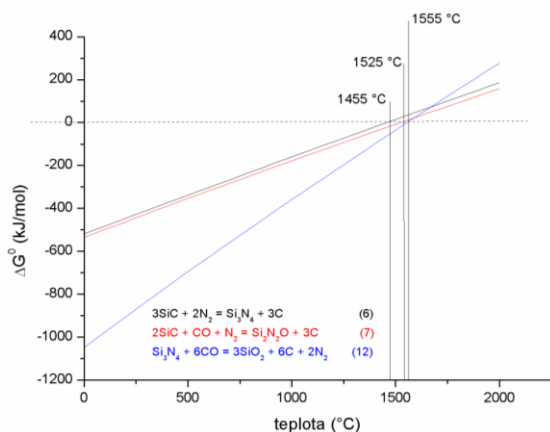
Aby sme potvrdili tento predpoklad, zmenili sme pomer parciálnych tlakov $N_2(g)$ a CO(g) nasledujúcim spôsobom:

- do pece bol CO napustený pri 800 °C s tlakom $P_{CO} = 0,006\text{ MPa}$ a N_2 s tlakom $P_{N_2} = 0,1\text{ MPa}$ rovnako ako v predchádzajúcom prípade

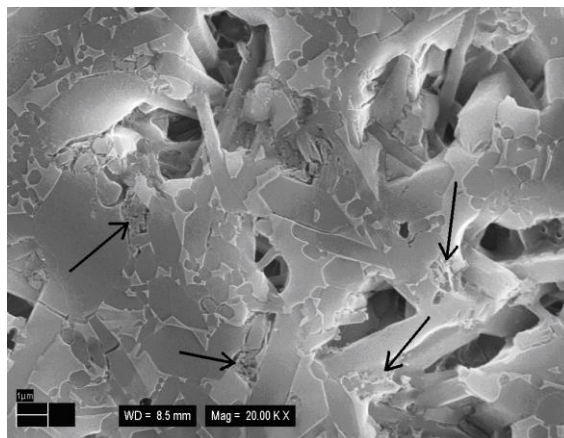
- pri teplote 1550 °C bol dopustený navyše CO s tlakom $P_{CO} = 0,04\text{ MPa}$ a pre stabilizáciu Si_3N_4 bol dopustený N_2 s tlakom $P_{N_2} = 1,2\text{ MPa}$.

Hustota takto pripravenej vzorky sa zvýšila na 2,71 g/cm³, čo zodpovedá 80 % teoretickej hustoty (pórovitosť sa znížila z 40% na polovicu oproti pôvodnej vzorke). Hmotnostný úbytok bol však stále vyšší ako teoretický (6,98 hm%) v dôsledku rozkladu Si_3N_4 prevažne na povrchu vzorky. RTG fázová analýza potvrdila prítomnosť β - Si_3N_4 , $Y_2Si_3O_3N_4$, Y_2O_3 a SiC. Prítomnosť fázy $Y_2Si_4N_6C$ nebola v tejto vzorke potvrdená, čo priamo dokazuje dôležitosť ďalšej optimalizácie pomeru parciálnych tlakov N_2/CO ako aj podmienok spekania.

Mikroštruktúra tejto vzorky (obr. 7) obsahuje majoritné množstvo β - Si_3N_4 zrn. SiC fáza je v mikroštruktúre vzorky C-5 vo forme zhlukov malých častíc bez prítomnosti kvapalnej fázy v ich okolí (ozn. šípkami na obr. 6). Tieto oblasti sú distribuované náhodne a vo väčšine prípadov je možné pozorovať v ich blízkosti prítomnosť pórov.



Obr. 6 Závislosť Gibbsovej energie od teploty pre reakcie 6, 7, 13



Obr. 7 Mikroštruktúra vzorky pripravenej pri $P_{\text{CO}} = 0,04 \text{ MPa}$

ZÁVER

Na základe získaných výsledkov je možné vysloviť záver, že zmena pomeru parciálnych tlakov dusíka a oxidu uhoľnatého výrazne vplýva na konečné zloženie fázy na hraniciach zrn Si_3N_4 a zároveň ovplyvňuje vznik SiC fázy v študovanom systéme.

Zmenou parciálnych tlakov N_2 a CO je možné zabrániť tvorbe vysokoteplotnej fázy $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$, ktorá znemožňuje študovaný systém zhutniť metódou GPS.

Séria modelových experimentov v systémoch Si_3N_4 - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, SiC - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, SiC - Y_2O_3 - SiO_2 a C - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ objasňuje mechanizmus priebehu mnohých chemických reakcií v teplotnom intervale do 1850 °C. Najdôležitejšie závery z týchto experimentov sú:

- v systéme Si_3N_4 - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ dochádza k tvorbe taveniny (YSiO_2N) v dôsledku rozpúšťania sa Si_3N_4 v diytrium silikáte;
- v systéme SiC - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ dochádza k tvorbe taveniny ($\text{Y}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N} + \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$); prítomné SiC je voči tejto tavenine stabilné;
- v systéme C - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ dochádza len k nataveniu hrán vzorky; zloženie taveniny ($\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2 + \text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2$) je odlišné v porovnaní s predchádzajúcim systémom; v systéme vzniká SiC fáza.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporovaná Slovenskou grantovou agentúrou VEGA 2/0065/14 a APVV-0108-12 ako aj OP Výskum a vývoj pre projekt Kompetenčné centrum pre nové materiály, pokročilé technológie a energetiku ITMS 26240220073, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

LITERATÚRA

- [1] Kim, Ch.-S. et al.: *J. Alloys Compd.*, **274**, 229-233 (1998).
- [2] Yang J.-F. et al.: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **106**, 951-957 (1998).

- [3] Herrmann, M. et al.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [5] 1095–1108 (1998).
- [4] Dressler, W., Riedel, R.: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **15**, 13-47 (1997).
- [5] Hirano, T., Izaki, K., Niihara, K.: *Nanostruct. Mater.*, **5**, 809-818 (1995).
- [6] Rendtel, P., Rendtel, A., Hübner, H.: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 2061-2070 (2002).
- [7] Šajgalík, P. et al.: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 453-462 (2000).
- [8] Hnatko, M., Galusek, D., Šajgalík, P.: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 189-195 (2004).
- [9] Hirano, T., Ohji, T., Niihara, K.: *Mater. Lett.*, **27**, 53-58 (1996).
- [10] Niihara, K.: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**, 974-988 (1991).
- [11] Šajgalík, P. et al.: *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **3**, 41-46 (2006).
- [12] Hwang, K.-T. et al.: *Mater. Lett.*, **32**, 251-257 (1997).
- [13] Sasaki, G. et al.: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 536-540 (1992).
- [14] Weimer, A. W., Bordia R.K.: *Composites: Part B*, **30**, 647-655 (1999).
- [15] Rendtel, P., Rendtel, A., Hübner, H.: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 2061-2070 (2002).
- [16] Glauckler, L. J., Hohnke, H., Tien, T. Y.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 35-37 (1980).
- [17] Krstic, V.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 170-174 (1992).
- [18] Plachký, T. et al.: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 759-767 (2010).
- [19] Wada, H, Wang, M.-J., Tien, T. Y.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 837-840 (1988).
- [20] Liddell, K., Thompson P. D., Bräuniger, T., Harris, R. K.: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 37-47 (2005).

VHODNOSŤ pBN NA ŠTÚDIUM TAVENINOVÝCH SÚSTAV V INFRAČERVENEJ A ĎALEKEJ INFRAČERVENEJ OBLASTI POMOCOU THz-TDS

APPLICATION OF pBN FOR MOLTEN SALTS SYSTEMS STUDY IN THE INFARED AND Far-InfraRed REGION USING THz-TDS

M. Janek^{a,b,*}, A. Vincze^{c,d}, M. Matejdes^{a,e}, T. Zacher^{a,f}, J. Darmo^g, Š. Kavecký^h, A. Šatka^{c,d}, D. Haško^{c,d}, V. Danielik^a, F. Uhrek^{c,d}, J. Matuškaⁱ

^a Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

^b Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina Ch1, 842 15 Bratislava

^c Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 841 04 Bratislava

^d Fakulta elektrotechniky a informatiky, STU, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

^e Ústav anorganickej chémie, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava

^f Slovenský metrologický ústav, Karloveská 63, 842 55 Bratislava

^g Ústav fotoniky, Viedeňská univerzita technológií, A-1040 Viedeň

^h Ústav materiálov a mechaniky strojov, SAV, Račianska 75, 831 02 Bratislava

ⁱ Phostec, s.r.o, Fraňa Kráľa 41, 966 81 Žarnovica

ABSTRACT

Boron nitride is distinguished for its several interesting properties, which can be utilized in many technical applications. It has very good thermal conductivity, optical transparency, high chemical stability against oxidation even at increased temperatures (up to 1800°C) and depending on its crystallographic modification, can be suitable as a hard layer coating material. The Terahertz time-domain spectroscopy investigation of pyrolytic boron nitride (pBN) revealed its frequency dependent relative permittivity including index of refraction and absorption coefficient. It was found that pBN has no absorption bands in the far infrared region (e.g. 3-100 cm⁻¹) and relatively low absorption coefficient (tens of cm⁻¹). In the mid infrared region the pBN has major absorption bands ν_{BN} at ~1385 cm⁻¹ and δ_{BN} at ~815 cm⁻¹. This behaviour combined with its excellent chemical properties provokes the question for utilisation of this material in high temperature cell applications suitable for investigations of molten salt systems, because to date cells operate e.g. up to 800°C using ZnSe as material suitable for mid infrared region.

Keywords: boron nitride, infrared, THz-TDS, molten salt systems

ÚVOD

Nitrid boritý je známy v štyroch kryštalických modifikáciách, ako kubický (cBN), s wurzitovou štruktúrou (wBN), hexagonálny (hBN) a romboedrický (rBN). Vrstevnatou štruktúrou sa vyznačujú hBN a rBN ktoré majú zároveň nižšiu hustotu ako cBN a wBN s priestorovou štruktúrou. cBN dosahuje až 70% tvrdosti diamantu zatiaľ čo hBN je označovaný ako biely grafit, pričom je pomerne mäkký, s dobrými lubrikačnými a izolačnými vlastnosťami. Z dôvodu svojej kryštalografickej štruktúry má hBN anizotropické vlastnosti, napr. jeho tepelná vodivosť v smere kryštalografickej osi „a“ je 20 krát vyššia ako v smere osi „c“. Hoci proces syntézy či už hBN alebo cBN je známy, optimalizácia syntézy je stále predmetom výskumu resp. utajenia ako strategickej technológie. Pri syntéze cBN sa využíva vysokotlaková a vysokoteplotná syntéza z vopred pripraveného hBN, alebo je možné využiť jeho syntézu v povrchových tenkých vrstvách pomocou energetickej depozície z pár alebo použitím iónového zväzku či povrchového plazmového výboja. Chemická depozícia z pár (CVD) pri vysokých

teplotách sa používa na syntézu hBN, ktorý sa deponuje na povrchu vhodného substrátu, pričom táto syntéza sa niekedy označuje aj ako syntéza pyrolytického nitridu boritého – pBN. Najjednoduchšiu syntézu molekúl BN možno realizovať za nízkeho tlaku z plyných reaktantov, napr. BCl_3 a NH_3 , ktorých reakcia má záporné hodnoty Gibbsovej energie v rozsahu teplôt 1200–1850°C [1-5].



Pomerne nedávno Naftaly a Leist (2013) [6] poukázali na skutočnosť, že napriek dobrej transparentnosti hBN v ďalekej IČ oblasti, v literatúre sa nachádza pomerne málo materiálových údajov k vlastnostiam a využívaniu tejto zlúčeniny. V predloženej práci sme sa zaoberali vplyvom experimentálnych podmienok CVD syntézy, na výsledné dielektrické vlastnosti pBN stanovené pomocou metódy Terahertzovej spektroskopie v časovej doméne (THz-TDS), ktorá prakticky poskytuje spektrálne vlastnosti materiálu v ďalekej infračervenej oblasti. Pre úplnosť experimentálnych údajov bola zároveň uskutočnená detailná charakterizácia vlastností syntetizovaného pBN napr. pomocou Rtg difrakcie na práškoch (XRPD), IČ spektroskopie v strednej oblasti (FTIR), Ramanovej spektroskopie (RS) a charakterizácie morfológie povrchu deponovaných vrstiev pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu (SEM).

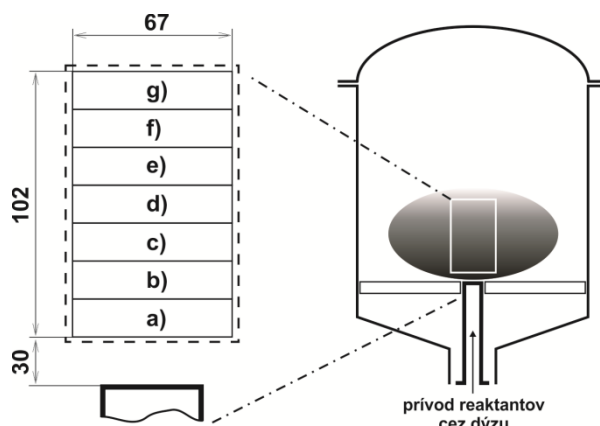
EXPERIMENT

SYNTÉZA pBN

Na syntézu pBN sa použila vákuová komora znázornená na obr. 1. K samotnej reakcii v plynnej fáze dochádzalo v definovanom objeme ktorý bol centrován nad dýzou privádzajúcou reaktanty. Rýchlosť s akou bola privádzaná syntézná zmes (BCl_3 , NH_3 , N_2) bol na úrovni 5 – 6 $\text{ml}\cdot\text{s}^{-1}$ pričom dochádzalo v závislosti od použitého substrátu, k depozícii 3.5 – 4.7 g pBN za minútu. Pre vytvorenie vrstvy do 1 mm bola za daných podmienok potrebná depozícia v trvaní 24 hodín. Charakterizácia substrátu sa uskutočnila podľa zón depozície zobrazených na obr. 1 v rozličnej vzdialenosti od dýzy privádzajúcej reaktanty (zóny a - g). Tenká vrstva pBN, ktorý sa deponoval na uhlíkovom substráte (izostatický grafit), sa opatrne odlúpila pomocou skalpela. Jedna časť sa použila priamo na charakterizáciu tuhej fázy v THz oblasti resp. jeho vonkajšieho povrchu pomocou SEM, zvyšná časť sa podrvila v achátovej miske na prášok ktorý bol použitý na ďalšie merania (XRPD, FTIR, RS) pre identifikáciu kvalitatívnych rozdielov deponovanej vrstvy [7].

MERANIA THz-TDS

Pre merania bola použitá nekomerčná aparatúra postavená v optickom laboratóriu s generátorom THz žiarenia na báze nízko-teplotného GaAs s povrchovými zlatými vodičmi umožňujúcimi ich polarizáciu striedavým napätím a zmenu vodivosti substrátu pomocou femtosekundového lasera. Elektro-optická detekcia generovanej intenzity THz elektrického poľa využíva konfigurácie koherentnej detekcie známe v literatúre [8-10]. Spektrálna šírka v takomto usporiadaní dosahuje cca. 4 THz a pomer signálu k šumu je v maxime spektra lepšia než 40 dB [7]. Všetky merania sa uskutočnili pri teplote okolia laboratória temperovaného na $20\pm 1^\circ\text{C}$. THz zariadenie bolo uzavreté tak aby generovaný zväzok prechádzal optickými prvkami ktoré je možné „prepláchnuť“ dusíkovou atmosférou za účelom vytesnenia vzdušnej vlhkosti zo zariadenia, a tým aj absorpčných pásov vodných pár. Merania sa uskutočnili v transmisnom móde na vrstvičke deponovaného pBN ktorý bol umiestnený do dráhy THz lúča. Pre výpočet dielektrických vlastností bolo potrebné okrem merania vzorky v dusíkovej atmosfére aj meranie samotného pozadia ktoré reprezentovala dusíková atmosféra bez vzorky pBN.



Obr. 1. Schématické znázornenie CVD komory použitej na syntézu pBN a znázornenie vzorkovacích oblastí použitých na analýzy.

SPRACOVANIE EXPERIMENTÁLNYCH ÚDAJOV

Intenzitu elektrického poľa $E(\omega)$ referenčného voľne sa šíriaceho polarizovaného žiarenia zo zdroja vo vzduchu možno opísať pomocou transmisného koeficientu vzduchu η , zoslabovacieho faktora prostredia $p_{ref}(\omega, l) = \exp[-i\tilde{n}_{ref}\omega l/c]$, na vzdialenosti l , pričom c je rýchlosť svetla vo vákuu a ω je kruhová frekvencia žiarenia, $\tilde{n}_{ref}$ je komplexný index lomu prostredia považovaného za referenčné prostredie (vzduch) podľa vzťahu (1).

$$E_{ref}(\omega) = \eta \cdot p_{ref}(\omega, l) \cdot E(\omega) \quad (1)$$

Pokiaľ takéto žiarenie dopadne na povrch tuhého homogénneho materiálu (vzorky) cez ktorý prechádza, možno intenzitu transmitovanej intenzity elektrického poľa vyjadriť podľa vzťahu (2).

$$E_{vzo}(\omega) = \eta \cdot t_{ref, vzo} \cdot p_{vzo}(\omega, l) \cdot FP(\omega) \cdot t_{vzo, ref} \cdot E(\omega) \quad (2)$$

Pričom $t_{ref, vzo}$ ($t_{vzo, ref}$) je transmisný koeficient vzorky na jej rozhraní s referenčným prostredím teda vzduch-vzorka (vzorka-vzduch), so zoslabovacím faktorom $p_{vzo}(\omega, l) = \exp[-i\tilde{n}_{vzo}\omega l/c]$ a $FP(\omega)$ zodpovedá zoslabeniu v dôsledku Fabry-Pérotových oscilácií, teda násobným vnútorným odrazom v materiáli. Z oboch meraní možno získať charakteristickú transferovú funkciu materiálu $H_{vzo}(\omega) = E_{vzo}(\omega)/E_{ref}(\omega)$, ktorá umožňuje získať ako reálnu časť indexu lomu materiálu n_{vzo} tak aj jeho imaginárnu časť κ_{vzo} nazývanú absorpčný index materiálu ($\tilde{n}_{vzo} = n_{vzo} - i\kappa_{vzo}$). Frekvenčnú závislosť relatívnej permitivity materiálu ($\tilde{\epsilon}_{r,s} = \epsilon_{1,s} - i\epsilon_{2,s}$) vypočítanú pomocou Maxwellových rovníc možno následne vyjadriť podľa vzťahov, pričom získame reálnu (3) aj imaginárnu (4) časť frekvenčne závislej relatívnej permitivity materiálu:

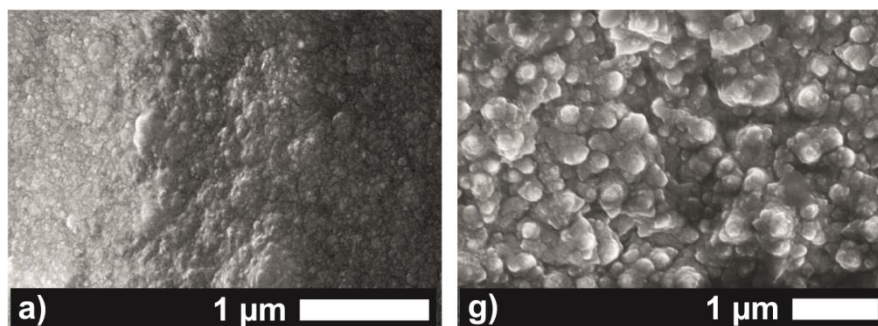
$$\epsilon_{1,s}(\omega) = n_s(\omega)^2 - \kappa_s(\omega)^2 \quad (3)$$

$$\epsilon_{2,s}(\omega) = 2n_s(\omega)\kappa_s(\omega) \quad (4)$$

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Porovnanie morfológie povrchu substrátu po ukončení depozície v zónach a) – g) (obr. 1), ktoré boli získané pomocou SEM je zobrazené na obr. 2. Na uvedených obrázkoch vidno zreteľné rozdiely v morfológii povrchu, pričom v tesnej blízkosti dýzy privádzajúcej reaktanty ~4 cm - a), možno pozorovať malé primárne agregáty častíc pBN (<50 nm), ktoré tvoria pomerne „hladký“ povrch. Vo väčšej vzdialenosti od dýzy privádzajúcej reaktanty ~13 cm - g), možno pozorovať povrch s väčšími

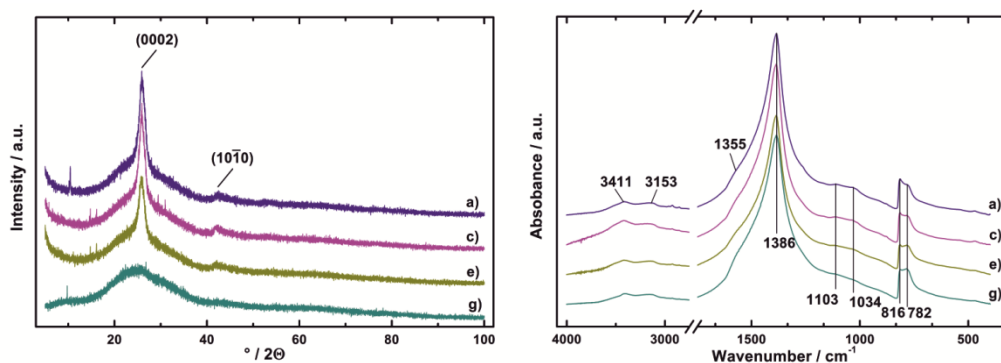
agregátmi pBN (>200 nm) tvoriacimi „drsnejší“ povrch v porovnaní so zónou a). Pozorované rozdiely morfológie povrchu súvisia zrejme so spôsobom depozície primárne vznikajúcich zŕn pBN a ich rastu ako v plynnej fáze, tak aj po dosiahnutí konečnej lokality ich depozície na povrchu použitého substrátu, na ktorom sa pripravuje požadovaná vrstvička materiálu pBN.



Obr. 2. Morfológia povrchu pBN v závislosti od vzdialenosti deponovaného pBN voči ústiú dýzy privádzajúcej reaktanty do CVD komory a) ~4 cm, g) ~13 cm.

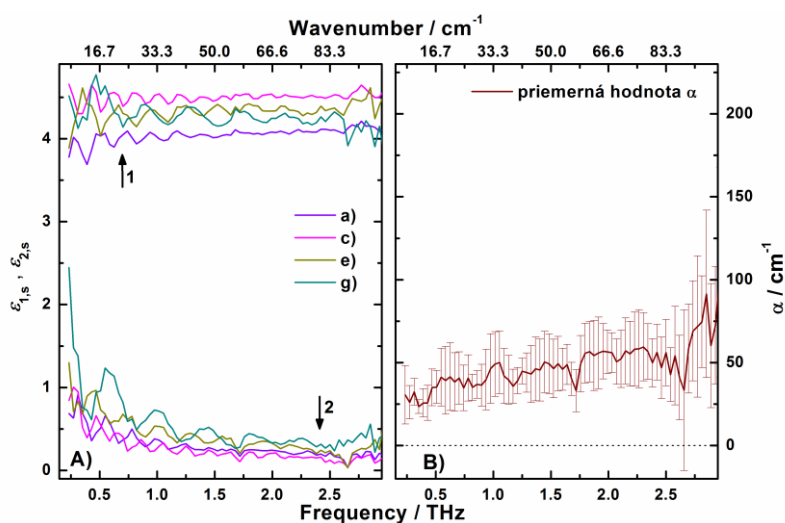
Zistené rozdiely v morfológii povrchu indikujú možné rozdiely v kryštalickom usporiadaní deponovaného pBN a s ním súvisiace možnosti jeho praktického použitia napr. ako okienok pre vysokoteplotné taveninové cely použiteľné pre merania v infračervenej a ďalej infračervenej oblasti respektíve merania pomocou THz-TDS. Tieto rozdiely boli ďalej overené aj pomocou XRPD a FTIR spektroskopie. Získané difrakčné záznamy a infračervené spektrá v strednej oblasti sú zobrazené na obr. 3. Difrakčné záznamy vzoriek pBN, ktoré zodpovedajú materiálu získanému v oblastiach a), c), e) a g), (obr. 1) sú zobrazené na obr. 3 vľavo. Dobré rozlíšiteľné difrakcie pri $25,8$ and $42,1^\circ 2\theta$ zodpovedajúce rovinám (0002) a $(10\bar{1}0)$ s medzirovinovými vzdialenosťami 0,344 a 0,214 nm, možno pozorovať na vzorkách, ktoré boli deponované v oblastiach blízko ústiú dýzy privádzajúcej reaktanty, pričom ich intenzita s narastajúcou vzdialenosťou klesá. V najvzdialenejšej oblasti g) tieto difrakcie dokonca úplne absentujú. Zároveň je u všetkých vzoriek pozorovateľný široký pás v okolí difrakcie (0002), ktorý poukazuje na značne amorfný charakter študovaných vzoriek. Podobné difrakčné záznamy uverejnil Huang et al. [11], ktorý študoval účinok intenzívneho mletia hBN za účelom získania amorfnej fázy BN. Tieto výsledky naznačujú, že pozorovaný široký pás odzrkadľuje štruktúrne defekty v hBN ktoré vznikajú za daných podmienok depozície BN z plynnej fázy.

Infračervené spektrá v strednej oblasti sú zobrazené na obr. 3 vpravo. Najintenzívnejšie vibrácie možno pozorovať pri valenčných vibráciách ν_{BN} okolo 1385 cm^{-1} a deformačných vibráciách δ_{BN} okolo 815 cm^{-1} . Okrem týchto vibrácií možno u vzoriek deponovaných v blízkosti dýzy privádzajúcej reaktanty (a) pozorovať nevýrazné absorpčné pásy pri 1103 a 1034 cm^{-1} ktoré prakticky absentujú u vzorky (g). Tieto pásy zodpovedajú B–N vibráciám v kubickej štruktúre BN a naznačujú že veľmi malá časť materiálu môže obsahovať B v tetraedrickej koordinácii tak ako tomu je u kubického BN. Zároveň je možné vidieť postupné zvyšovanie intenzity pásu pri 782 cm^{-1} , ktoré zodpovedá B–N–B mimo-rovinným vibráciám hBN [12–15]. Zmeny detegované pomocou FTIR pri 1103 , 1034 a 782 cm^{-1} , pomerne dobre korelujú s výsledkami získanými pomocou SEM a XRPD. Zvyšovanie vzdialenosti depozície pBN od dýzy privádzajúcej reaktanty, spôsobuje zvýšenú pravdepodobnosť vo výskyte mriežkových defektov a porúch, v chybách usporiadania jednotlivých vrstiev hBN, pri ich vzájomnom zdieľaní ku ktorému dochádza pri depozícii klastrov BN a ktoré vznikajú v plynnej fáze.



Obr. 3 XRPD difrakčné záznamy vzoriek (vľavo) a ich zodpovedajúce FTIR spektrá (vpravo) v závislosti od vzdialenosti deponovaného pBN voči ústiu dýzy privádzajúcej reaktanty do CVD komory.

Hodnoty indexu lomu a absorpčného indexu v závislosti od frekvencie boli prepočítané na hodnoty reálnej aj imaginárnej časti relatívnej permitivity pBN získané v oblastiach a), c), e) a g). Namerané hodnoty sú v dobrej zhode s údajmi publikovanými v literatúre [16,17]. Relatívna permitivita predstavuje faktor, ktorý spôsobuje zníženie intenzity elektrického poľa medzi dvoma nábojmi v porovnaní s ich pôsobením vo vákuu. Hodnoty relatívnej permitivity sa pohybujú v reálnych materiáloch od 1 po niekoľko tisíc, pričom porovnateľné hodnoty aké dosahuje pBN má aj slúda, kremeň, betón alebo niektoré polyméry. Zaujímavé sú nízke hodnoty imaginárnej časti relatívnej permitivity, ktorá predstavuje mieru schopnosti utlmiť elektrické pole v dôsledku jeho absorpcie materiálom. Prepočítaná frekvenčná závislosť absorpčného koeficienta na jednotku hrúbky materiálu je znázornená na obrázku 4(2), pričom absorpčný koeficient dosahuje hodnoty niekoľkých desiatok cm^{-1} . Takto nízke hodnoty absorpčného koeficienta s absenciou absorpčných pásov v danej oblasti ponúkajú využitie tohto typu materiál na výrobu či úpravu vysokoteplotnej cely vhodnej na štúdium taveninových sústav v danej oblasti vlnových dĺžok. Súčasne cely limitujú frekvenčné okno použitým materiálom ZnSe, ktorý je transparentný v strednej infračervenej oblasti a jeho teplotný rozsah použiteľnosti je do 800°C , pričom táto teplota je napr. vyššia ako teplota chloridov (LiCl, KCl) ale nižšia ako teplota topenia síranov.



Obr. 4. Frekvenčná závislosť: A) reálnej a imaginárnej časti relatívnej permitivity, B) priebehu absorpčného koeficienta pBN v ďalekej IČ oblasti.

ZÁVER

Nitrid boritý ako chemická zlúčenina sa vyznačuje niekoľkými zaujímavými fyzikálno-chemickými vlastnosťami využiteľnými v technických aplikáciách. Predovšetkým jeho vysoká chemická stálosť a odolnosť voči oxidácii až do teplôt 1800°C, ho predurčujú na vysokoteplotné aplikácie v agresívnych prostrediach akými môžu byť taveniny. V predloženej práci boli získané frekvenčné závislosti relatívnej permitivity pBN a jeho absorpčného koeficienta v ďalekej IČ oblasti. Vzhľadom na priaznivo nízke hodnoty absorpčného koeficienta, možno tento materiál považovať za vhodného kandidáta pre jeho ďalšie testovanie a využitie v spektroskopických aplikáciách súvisiacich s taveninovými systémami.

LITERATÚRA

- [1] S. Y. Shapoval, V. T. Petrashov, O. A. Popov, A. O. Westner, M. D. Yoder Jr, and C. K. C. Lok, "Cubic Boron Nitride Films Deposited by Electron Cyclotron Resonance Plasma," *Appl. Phys. Lett.*, 57, 1885–1886 (1990).
- [2] I. Konyashin, J. Bill, and F. Aldinger, "Plasma-Assisted CVD of Cubic Boron Nitride," *Chem. Vap. Deposition*, 3, 239–255 (1997).
- [3] J.-H. Boo, S.-B. Lee, K.-S. Yu, Y. Kim, Y.-S. Kim, and J. T. Park, "MOCVD of Hexagonal Boron Nitride Thin Films on Si(100) Using New Single Source Precursors," *J. Korean Phys. Soc.*, 34, S532–S537 (1999).
- [4] K. Sell, "Neue Schichtkonzepte zur Abscheidung von kubischen Bornitrid," PhD. Thesis, Research Centre Karlsruhe, Karlsruhe, 147p (in German) (2005).
- [5] S. K. Kisku and S. K. Swain, "Synthesis and Characterization of Chitosan/Boron Nitride Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 95 [9], 2753–2757 (2012).
- [6] M. Naftaly and J. Leist, „Investigation of Optical and Structural Properties of Ceramic Boron nitride by Terahertz Time-Domain Spectroscopy“ *Appl. Opt.*, 52 [4], B20–B25 (2013).
- [7] M. Janek, A. Vincze, J. Darmo, V. Szöcs, M. Matejdes, T. Zacher, Š. Kavecký, V. Danielik, D. Velič, D. Lorenc, R. Srnánek, A. Šatka, D. Haško, J. Matuška and F. Uherek Dielectric properties of Boron Nitride in THz region synthesized with non-energetic CVD. *Int. J. Appl. Ceram. Tech.*, SI, 1–10 (2013).
- [8] J. Kröll, J. Darmo, K. Unterrainer, „High performance of terahertz electro-optic detector“ *Electron. Lett.*, 40, 763–764 (2004).
- [9] M. van Exter, Ch. Fattinger, D. Grischkowsky, „High-brightness terahertz beams characterized with an ultrafast detector“ *Appl. Phys. Lett.*, 55, 337–340 (1989).
- [10] K. Reimann „Table-top sources of ultrashort THz pulses“ *Rep. Prog. Phys.*, 70, 1597–1632 (2007).
- [11] J. Y. Huang, H. Yasuda, and H. Mori, "HRTEM and EELS Studies on the Amorphization of Hexagonal Boron Nitride Induced by Ball Milling," *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 403–409 (2000).
- [12] A. Bartl, S. Bohr, R. Haubner, and B. Lux, "A Comparison of Low-Pressure CVD Synthesis of Diamond and c-BN," *Int. J. Refract. Metals. Hard. Mater.*, 14, 145–157 (1996).
- [13] C. Schaffnit, L. Thomas, F. Rossi, R. Hugon, and Y. Pauleau, "Plasma Diagnostics of r.f. PACVD of Boron Nitride using a BC13-N2-H2-Ar gas Mixture," *Surf. Coat. Technol.*, 98, 1262–1266 (1998).
- [14] F. Rossi, L. Thomas, and C. Schaffnit, "Ion-Assisted Etching of Boron Nitride in Radio Frequency Capacitive Discharges," *Surf. Coat. Technol.*, 100–101, 49–54 (1998).

- [15] F. Rossi, C. Shaffnit, L. Thomas, H. del Puppo, and R. Hugon, "Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition of Boron Nitride Coatings From using BCl₃-N₂-H₂-Ar Gas Mixture," *Vacuum*, 52, 169–181 (1999).
- [16] A. J. Gatesman, R. H. Giles, and J. Waldman, "Submillimeter Optical Properties of Hexagonal Boron Nitride," *J. Appl. Phys.*, 73, 3962–3966 (1993).
- [17] M. Naftaly, J. Leist, and R. Dudley, "Investigation of Ceramic Boron Nitride by Terahertz Time-Domain Spectroscopy," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30, 2691–2697 (2010).

KORÓZNA ODOLNOSŤ SELEKTÍVNYCH VRSTIEV HODNOTENÁ IČ SPEKTROSKOPIOU

CORROSION RESISTANCE OF SELECTIVE LAYERS EVALUATED BY IR SPECTROSCOPY

^aMatilda Zemanová, ^aPatricia Krivdová, ^bJana Madejová

^aÚstav anorganickej chémie, technológie a materiálov, FCHPT STU v Bratislave,
Radlinského 9, Bratislava

^bÚstav anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta 9, Bratislava

ABSTRACT

Selective layers $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ were prepared by electrochemical way applying anodic oxidation of aluminium and electrolytical colouring. Anodic oxidation of aluminium was realised in sulphuric resp. phosphoric acid and colouring was carried out under periodic reverse current using different colouring electrolytes on nickel basis. The selective layers were studied and analysed with diverse methods before and after exposition to humidity effect to find material resistance. The finishes are prone to react with humidity. A way of the selective layer preparation is decisive to the final reaction and so to degradation of the material.

Keywords: *selective layers, humidity, IR spectroscopy*

ÚVOD

Z celého širokého spektra technických zariadení na využívanie obnoviteľných zdrojov energie zaujímajú významné postavenie slnečné termické kolektory. Vývoj a výroba slnečných kolektorov dosiahli vo svete špičkovú úroveň voľbou vhodného materiálu, ich stvárnením alebo modifikáciou absorpčnej časti kolektora na dosiahnutie vysokej tepelnej účinnosti. To, čo spôsobuje často negatívny postoj k využívaniu slnečnej energie sú vysoké investičné náklady a z toho vyplývajúca dlhá doba návratnosti investícií. Slnko síce poskytuje energiu v obrovskom prebytku (pri jasnej oblohe a kolmom dopade slnečných lúčov max. $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), ale nerovnomerne (zima – leto, noc, deň, počasie). Preto zatiaľ zachytávanie a skladovanie (akumulácia) slnečnej energie je investične náročnejšie ako spaľovanie fosílnych palív hlavne preto, že v cene fosílnych palív nie sú zahrnuté náklady budúcich období, keď ľudstvo bude musieť radikálne riešiť problém zníženia obsahu skleníkových plynov v atmosfére. Základom každého slnečného kolektora je absorbér, ktorým sa zachytáva krátkovlnné slnečné žiarenie a premieňa na teplo. Materiálom absorbéra je najčastejšie kov ako hliník, meď, oceľ. Anodická oxidácia (elox) patrí k povrchovým úpravám hliníka a jeho zliatin. Priaznivo ovplyvňuje dôležité vlastnosti (tvrdosť, koróziu odolnosť alebo elektroizolačnú schopnosť) pre ďalšie aplikácie. Povrch absorbéra t.j. anodicky oxidovaného hliníka sa upravuje tak, aby bol jeho výkon čo najvyšší. V jednoduchších a lacnejších kolektoroch sa používajú rôzne nátery. Vyššiu úroveň predstavujú tzv. selektívne konverzné vrstvy (SKV), kde je dôležitá pre dobrú funkciu solárneho systému, vysoká miera absorptivity a nízka tepelná emisivita absorbéra. SKV sa získavajú anodickou oxidáciou hliníka a následným elektrolytickým vyfarbením striedavým alebo impulzovým prúdom. Cieľom tejto práce bola analýza pigmentovaných vrstiev hliníka anodicky oxidovaného v kyseline sírovej resp. kyseline fosforečnej. Na pigmentáciu sa použili elektrolyty bez komplexotvorného činidla (Watts, S2) a s komplexotvorným činidlom (SIF, citrátový). Vzorky anodicky oxidovaného hliníka sa vyfarbovali impulzovým prúdom. Skúmala sa odolnosť pigmentovaných vzoriek voči vlhkosti v kondenzačnej komore v predpísaných časových intervaloch podľa príslušnej normy. Analýza

pigmentovaných a exponovaných vzoriek sa uskutočňovala vizuálne, meraním zmeny hrúbok vzoriek, spektrokolorimetriou, REM, Rtg mikroanalýzou, infračervenou (IČ) spektroskopiou a GDOES meraniami.

EXPERIMENT

Po anodickej oxidácii v kyseline sírovej ($\tau = 40$ min) sa vzorky premývali ($\tau = 30$ min) a po anodickej oxidácii v kyseline fosforečnej ($\tau = 20$ min) sa vzorky premývali ($\tau = 20$ min). Následne sa vysušili teplovzdušným sušičom a vzorky sa podlepili z jednej strany samolepiacou páskou. Pri každej vzorke sa 10 meraniami kontrolovala hrúbka vzniknutého povlaku (h_o) ktorá mala byť po anodickej oxidácii v kyseline sírovej cca 18 μm a po anodickej oxidácii v kyseline fosforečnej sa cca 5 μm . Následne sa vzorky elektrolyticky vyfarbovali impulzovým prúdom (pe86c 24-27-60-S/GD-plating electronic). Vyfarbovanie sa uskutočnilo s použitím obdĺžnikového tvaru periodického reverzného prúdu (PRC). To znamená, že plocha anódového a katódového náboja je rovnaká. V procese elektrodepozície niklu sa sledoval vplyv typu vyfarbovacieho roztoku a frekvencie na kvalitu vyfarbovania. Na zistenie obsahu vylúčeného niklu v povlaku anodického oxidu hlinitého bolo potrebné sťahovanie povlaku, ktoré sa uskutočňovalo v roztoku H_3PO_4 (35 cm^3 , $\rho = 1710 \text{ g/dm}^3$) a CrO_3 (20 g) pri teplote 80°C. Doba sťahovania bola 10 minút resp. 3 minúty pre vzorky anodicky oxidované v kyseline sírovej resp. fosforečnej po 0 hodinovej expozícii a 10 až 70 minút pre vzorky po 600 hodinovej expozícii. Kvantifikácia kvality vyfarbenia sa skúmala spektrokolorimetricky, pričom rozhodujúcim parametrom našich meraní bola hodnota mernej svetlosti L^* . Na merania sa použil spektrokolorimeter SPECTROLINO (fy Gretag) z katedry polygrafie FCHPT. Nastavenia zariadenia malo uvedené parametre: D_{50} , 2°, Abs, No Pol, kalibrácia na bielu. Vzorky stiahnuté v kyseline chróm-fosforečnej sa pozorovali tiež aj elektrónovým riadkovacím mikroskopom na báze sekundárnych odrazených elektrónov CARL ZEISS EVO 40 (ÚACH, SAV) a Rtg mikroanalýzou JEOL JXA-840 A Electron Probe Microanalyzer (ÚACHTM, FCHPT). Na vývoj charakterizácie chemického rozloženia prvkov v povrchových vrstvách sa používa spektrometrická metóda označovaná skratkou GDOES (glow discharge optical emission spectrometry) za použitia prístroja Glow Discharge Spectroscopy LECCO 2000 z Oddelenia experimentálnej fyziky na Fakulte matematiky, fyziky a informatiky UK. IČ spektrá sa merali na oddelení anorganickej chémie FCHPT na prístroji FTIR Spektrometer Nicolet 5700 vybavenom nástavcom Smart Orbit, ktorý má diamantový kryštál. Na meranie sa využila reflexná technika ATR (Attenuated Total Reflectance – metóda zoslabenia úplného odrazu). Urýchlené korózne skúšky voči vzdušnej vlhkosti sa uskutočnili v kondenzačnej komore ZKO 1, na Oddelení anorganickej technológie FCHPT.

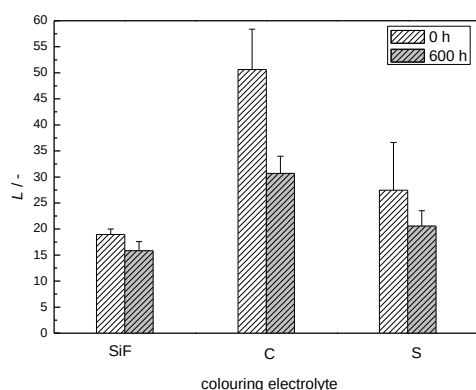
VÝSLEDKY A DISKUSIA

V procese prípravy selektívnej vrstvy sa sledoval vplyv typu vyfarbovacieho roztoku a frekvencie na kvalitu vyfarbovania. Vzorky sa vyfarbovali v rôznych typoch vyfarbovacích elektrolytov impulzovou technikou (Watts, síranový – S, elektrolyty obsahujúce komplexotvorné činidlá s označením SIF resp. C) a následne exponovali 80, 150, 300, 600 hodín v kondenzačnej komore. Zo skúmaného rozsahu frekvencií (10-90 Hz) sa v princípe zistilo, že optimálnou je frekvencia 50 Hz, pričom čas katódového, anódového cyklu a tzv. mŕtvy čas (t_{off}) sú ekvivalentné. Zistilo sa, že do pórov anodicky oxidovaného hliníka vylúčených v elektrolyte kyseliny sírovej je možné vylúčiť nikl z elektrolytov na báze niklu s komplexotvorným činidlom, ale aj bez prítomnosti komplexotvorného činidla. Do pórov anodicky oxidovaného hliníka, ktoré vznikli v elektrolyte kyseliny fosforečnej, sa vylúčil nikl iba z elektrolytov bez prítomnosti komplexotvorného činidla (Tab. 1).

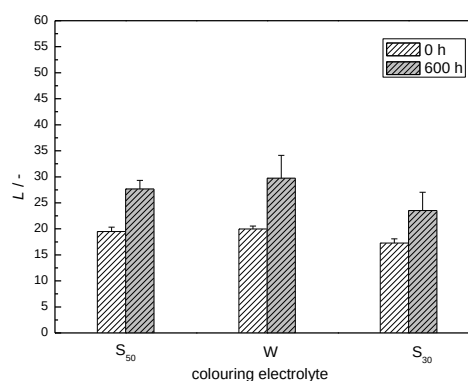
Tabuľka 1 Príprava selektívnej konverznej vrstvy

Elektrolyt na anodickú oxidáciu	Typ vyfarbovacieho elektrolytu			
	W	S	SIF	C
Kyselina sírová	✓	✓	✓	✓
Kyselina fosforečná	✓	✓	x	x

Spektrokolorimetricky sa analyzovali vzorky vyfarbené a exponované. Merná svetlosť sa skúmala na vyfarbených vzorkách a vzorkách exponovaných 600 h v kondenzačnej komore (obr. 1). Merná svetlosť ideálneho čierneho telesa je rovná 0. Hodnoty mernej svetlosti bezprostredne po vyfarbení sú porovnateľné pre povrchy anodicky oxidované v kyseline fosforečnej pre skúmané typy vyfarbovacích elektrolytov a v kyseline sírovej s následným vyfarbením v elektrolyte s označením SIF a dosahujú hodnoty okolo 20. Hodnoty mernej svetlosti vzoriek anodicky oxidovaných v elektrolyte s označením C sú vysoké, čo potvrdila aj vizuálna kontrola vzoriek. Tento typ vzoriek neposkytoval sýty čierny odtieň. Vo všeobecnosti hodnota mernej svetlosti po expozícii pre vzorky anodicky oxidované v kyseline sírovej sa znižovala a pre vzorky anodicky oxidované v kyseline fosforečnej sa zvyšuje. Vysvetlenie javu súvisí so štruktúrou selektívnej vrstvy a je objasnené v diskusii.



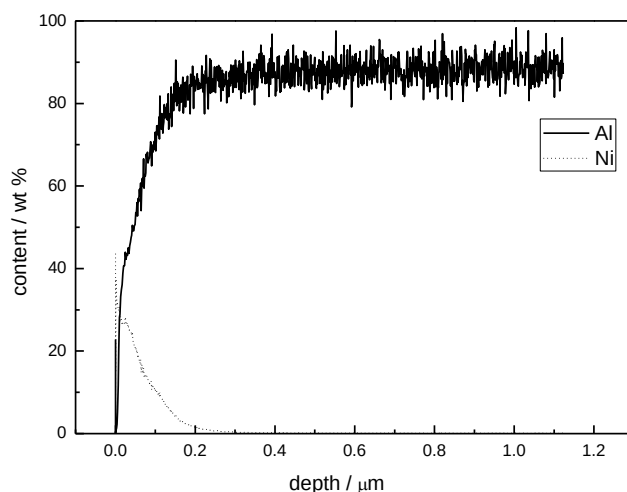
a)



b)

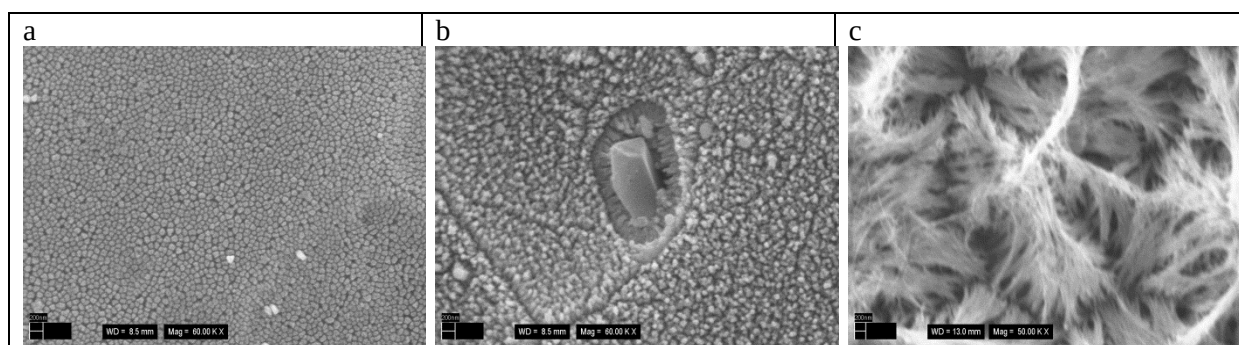
Obr. 1 Hodnoty mernej svetlosti L v závislosti od kvality povrchu pre vzorky a) anodicky oxidované v kyseline sírovej a vyfarbené b) anodicky oxidované v kyseline fosforečnej a vyfarbené

Pri vyhodnotení výsledkov GDOES analýzy sme sa zamerali na tvar hĺbkových profilov vzoriek (obr. 2). Hĺbkové profily sa zaznamenali po stiahnutí vrstvy anodického oxidu hlinitého v kyseline chróm-fosforečnej. Tieto merania sa realizovali pre vyfarbené aj pre exponované vzorky. Analýza ukázala, že pigmentované anodické povlaky hliníka obsahujú hliník, nikel a kyslík. Zo získaných záznamov skúmaných vzoriek sa dá uzavrieť, že nikel sa nachádza na povrchu anodicky oxidovaného hliníkového substrátu.



Obr. 2 GDEOS záznam analyzovaných vzoriek

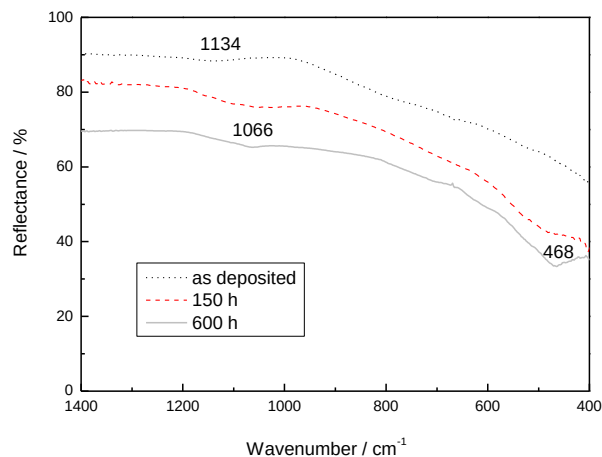
Na obr. 3 sú REM záznamy vyfarbených a stiahnutých povrchov vzoriek. Na obr 3a je morfológia povrchu komerčného kolektora a na obr 3b a 3c sú vzorky laboratórne pripravené, pričom substrát bol anodicky oxidovaný v elektrolyte kyseliny fosforečnej resp. sírovej a následne vyfarbené PRC. Zo získaných záznamov je zrejماً rozdielna morfológia skúmaných vzoriek, pričom úprava substrátu v príslušnom elektrolyte anodickou oxidáciou zásadne vplýva jednak na morfológiu a zároveň na ďalšie vlastnosti skúmaných selektívnych povlakov. Vzorky upravované v kyseline fosforečnej vykazujú uzlíkovú vysoko homogénnu povrchovú štruktúru, zatiaľčo vzorky upravované v kyseline sírovej vykazujú vláknitú heterogénnu priestorovú štruktúru. Potvrdenie záverov zo štúdia morfológie sa potvrdilo RTG mikroanalýzou. Vzorky z komerčného absorbéra obsahovali 35 mol % Ni, z povrchu upraveného kyselinou fosforečnou a následne vyfarbených 12 mol % Ni a z povrchu upraveného kyselinou sírovou a následne vyfarbených 26 mol % Ni. Hodnota mernej svetlosti je pre všetky skúmané povrchy porovnateľná, z čoho vyplýva že PRC možno dosiahnuť aj s použitím nižšieho obsahu niklu porovnateľnú kvalitu povrchu vzoriek.



Obr. 3 SEM záznamy povrchov vzoriek po stiahnutí vrstvy Al_2O_3 a) komerčný absorbér, b) vzorky anodicky oxidované v kyseline fosforečnej a vyfarbené, c) vzorky anodicky oxidované v kyseline sírovej a vyfarbené

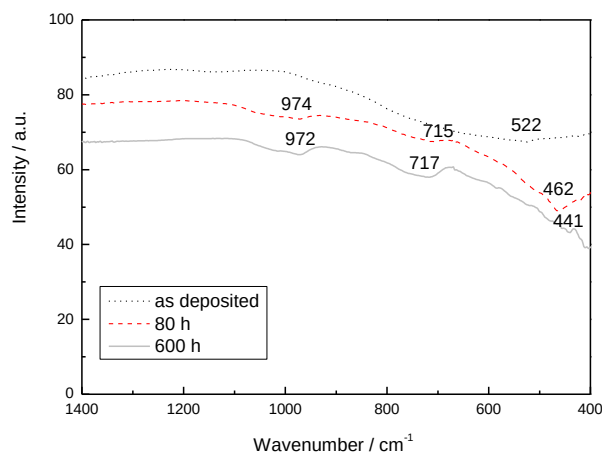
Pomocou IČ spektroskopie sa identifikovala prítomnosť zlúčenín na základe vyhodnocovania reflexných spektier vyfarbených a exponovaných vzoriek. Vzorky sa vyfarbovali vyfarbovacími

elektrolytmi periodickým reverzným prúdom (PRC) pre substráty anodicky oxidované v kyseline sírovej resp. fosforečnej. Exponované vzorky sa analyzovali v určených časových intervaloch (80, 150, 300, 600 h) pôsobenia v kondenzačnej komore.



Obr. 4 IČ spektrá vzoriek anodicky oxidovaných v kyseline sírovej a vyfarbených PRC vo vyfarbovacom citrátovom elektrolyte

Na obrázku 4 sú záznamy IČ spektier vzoriek anodicky oxidovaných v kyseline sírovej a následne vyfarbených PRC vo vyfarbovacom elektrolyte s označením C. Spektrá vzoriek vyfarbených v ďalších typoch vyfarbovacích elektrolytov a vzoriek exponovaných na substráte anodicky oxidovanom v kyseline sírovej majú podobný priebeh. Na vyfarbených vzorkách sa pozoroval pás okolo 1134 cm^{-1} , ktorý môže patriť síranovým aniónom. Vzorky exponované 150 h a 600 h v kondenzačnej komore degradujú za vzniku hydratovaných zlúčenín oxidu hlinitého – gibbsitu $\text{Al}(\text{OH})_3$ a bohmitu $\text{AlO}(\text{OH})$, ktorým sú priradené pásy 468 cm^{-1} resp 1066 cm^{-1} [1, 2]. Pás síranu sa na exponovaných vzorkách neobjavuje.



Obr. 5 IČ spektrá vzoriek anodicky oxidovaných v kyseline fosforečnej a vyfarbených PRC vo vyfarbovacom síranovom elektrolyte

Na obrázku 5 sú záznamy IČ spektier vzoriek anodicky oxidovaných v kyseline fosforečnej a následne vyfarbených PRC vo vyfarbovacom elektrolyte s označením S. Spektrá vyfarbených

a exponovaných vzoriek na substráte anodicky oxidovanom v kyseline fosforečnej majú rovnaký priebeh. Na vyfarbených vzorkách sa zaznamenal široký pás okolo 522 cm^{-1} . Pás okolo 522 cm^{-1} je komplexný a môže ísť o zmes NiO a Ni(OH)_2 . Výrazné pásy na exponovaných vzorkách okolo 717, 972 a rameno okolo 440 cm^{-1} jednoznačne potvrdzujú prítomnosť Ni(OH)_2 .

Na základe analýzy dát môžeme vysloviť predpoklad o rozdielnom mechanizme degradácie vzoriek vystavených vzdušnej vlhkosti v závislosti od spôsobu elektrochemickej úpravy substrátu. Bez ohľadu na použitý typ vyfarbovacieho elektrolytu, na kvalitu substrátu vplýva najmä elektrolyt, v ktorom sa realizuje anodická oxidácia hliníka. V kyseline sírovej vznikajú vysoké úzke póry, kde na dno pórov sa vylučuje Ni a nakoľko reakcia so vzdušnou vlhkosťou prebieha v ústí pórov, dochádza k hydratácii stien pórov tvorených predovšetkým Al_2O_3 za vzniku jeho hydratovaných foriem. V kyseline fosforečnej vznikajú široké vysoko usporiadané homogénne póry, do ktorých sa vylučuje Ni resp NiO a následnou reakciou so vzdušnou vlhkosťou sa do kryštálovej mriežky Ni interkaluje voda za vzniku Ni(OH)_2 . NiO so vzdušnou vlhkosťou nehydratuje [3]. Po exponovaní vzoriek vzdušnou vlhkosťou sa na povrchu všetkých typoch vzoriek dokázala prítomnosť naabsorbovanej vody.

ZÁVER

Pripravili sa selektívne vrstvy $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ dvojstupňovým elektrochemickým spôsobom. V prvom stupni sa realizovala anodická oxidácia v rozdielnych typoch elektrolytov a v druhom stupni sa uskutočnilo vyfarbovanie anodicky oxidovaného substrátu s rôznymi typmi vyfarbovacích elektrolytov. Skúmala sa kvalita selektívnych vrstiev v závislosti od spôsobu prípravy a odolnosti voči vzdušnej vlhkosti. Získané dáta z jednotlivých typov meraní (spektrokolorimetria, REM, RTG mikroanalýza, GDEOS a IR spektroskopia) sú vo vzájomnej korelácii a potvrdzujú, že na kvalitu vzoriek vplýva najmä elektrolyt, v ktorom sa realizuje anodická oxidácia hliníka.

POĎAKOVANIE

Autori ďakujú grantu VEGA 1/0101/14 za finančný príspevok umožňujúci realizáciu práce.

LITERATÚRA

- [1] Nyquist R.A., Kagel, R.O.: Infrared Spectra of Inorganic Compounds, Academic Press (1971).
- [2] Hermet, P., et al.: Dielectric, magnetic and phonon properties of nickel hydroxide, Physical Review B, 84, 23511-23517 (2011).
- [3] Agrawal, A., et al: Effect of P_{dep} on microstructure and electrochromic properties of NiO Thin Solid Films, 221, 239-253 (1992).

VYLÚHOVATEĽNOSŤ IÓNOV $\text{Cr}^{3+/6+}$ DO VODY ZO SKORODOVANÉHO MAGNEZIO-CHROMITÉHO STAVIVA

LEACHABILITY OF $\text{Cr}^{3+/6+}$ IONS FROM CORRODED MAGNESIA-CHROMITE BRICKS

Dávid Medved', Pavol Vadász, Beatrice Plešingerová, Eva Grambálová

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Letná 9, 040 02 Košice, Slovensko

ABSTRACT

The corrosion tests of magnesia-chromite refractory bricks by $\text{Cu-Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ and $\text{CuO-Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ melts confirm the intensive infiltration of slag melts into the tested bricks and the formation of $\text{Cr}(3+/6+)$ compounds. The melted copper partially oxidizes in air and penetrates into the bricks. Various compounds (e.g. Cu_2MgO_3 , CuCrO_4 , CaCrO_4 , Na_2CrO_4 , MgCrO_4) promote the interactions between the grains of periclase (MgO) and chromite (FeCr_2O_4) with a melt of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ and copper. On the surface of corroded and for 30 days stored refractory bricks yellow spots were formed. It suggests the hydration of corrosion products and the presence of chromates as Na_2CrO_4 and MgCrO_4 , which are well soluble in water. The results of the analysis of leaching products of corroded bricks in water (batch test at ratio of solid : water = 0,1 lasting up to 30 days) confirmed the presence of Cr, Na, Mg and Ca ions. The high concentration of Na^+ ions strongly alkalized the water up to $\text{pH} = 9$. Contrary to the increasing concentration of Na^+ and Mg^{2+} ions in the leaching products width time (2-24 h), the content of Cr and Ca ions is decreasing after reaching the maximum (Cr concentration in solution up to $1 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$). The observed moderate decrease of Cr ions concentration in solution with leaching time indicates the super-saturation of solution and precipitation of Cr-containing products.

Keywords: *magnesia chromite bricks, waste, solubility*

ÚVOD

Pracovná vymurovka mediarenskej rafinačnej (anódovej) pece z magnézio-chromitých materiálov je vystavená vysokým teplotám a agresívnym troskám. Pri interakciách žiaruvzdorných materiálov obsahujúcich Cr_2O_3 s taveninami sústavy $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ sa môžu vytvárať zlúčeniny obsahujúce šesťmocný chróm [1-4].

Recyklácia opotrebených vymuroviek z pyrometalurgických agregátov je technologicky a ekonomicky veľmi náročná, preto sa opotrebené žiaruvzdorné vymurovky v prevažnej miere voľne skládkujú. Opotrebené vymurovky s obsahom zlúčenín chrómu možno zaradiť do kategórie „výmurovky a žiaruvzdorné materiály z metalurgických procesov obsahujúce nebezpečné látky“ [5,6].

Predložený príspevok sa zameria na vyluhovateľnosť produktov po korózných testoch komerčných stavív sústavy $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ v kontakte so syntetickými taveninami sústavy $\text{Cu-Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ a $\text{CuO-Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ vo vode. Korózne skúšky sa robili statickou téglíkovou skúškou v elektrickej odporovej peci vo vzdušnej atmosfére pri teplote $1350^\circ\text{C}/10 \text{ h}$. Penetrácia a interakcia korodujúcej taveniny so stavivom sa vyhodnotila z makro a mikroštruktúry a zloženia skorodovaného staviva.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Experimentálny program bol zameraný na posúdenie stability produktov korózie opotrebenej magnéziovo-chromitej vymurovky z procesu pyrometalurgickej rafinácie medi, pri jej lúhovaní vo vodnom prostredí.

Vzorky pre téglíkovú koróznú skúšku boli pripravené z komerčne vyrábaných stavív, ktorých charakteristika je uvedená v tabuľke 1. Zo stavív sa vyrezali skúšobné telesá (88 x 88 x 64) mm, do ktorých sa vyvŕtal do hĺbky 30 mm otvor priemeru ϕ 30 mm. Vzorky sa vysušili pri 110 °C za 24 hod.

Tabuľka 1. Chemické zloženie a vlastnosti testovaného magnézio-chromitého staviva.

vzorka	chemické zloženie / hm%						vlastnosti	
	MgO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	zdanlivá pórovitosť π_a /%	hustota ρ_b /kg.m ⁻³
MCr	56,3	25,5 7	3,91	10,1 5	1,55	2,48	16,7	3 152

Syntetická trosková sústava sa pripravovala zo zlúčenín SiO₂ (96,5 %, P.P.H Polske odczynniki chemiczne, Gliwice, Poľsko), Na₂CO₃ a CuO (LACHEMA, a.s., Brno, ČR) a z kovovej medi (99,95 %, Kovohuty Krompachy, SR).

Do vzoriek „téglíkov“ sa nasypalo korózne médium, najprv CuO alebo kovová meď a následne zmes SiO₂ a Na₂CO₃. Korózne médium malo nasledovné zloženie:

1. Sériá MCr 1: 80 g Cu, 4 g SiO₂ a 3,53 g Na₂CO₃;
2. Sériá MCr 2: 25 g CuO, 4 g SiO₂ a 3,53 g Na₂CO₃.

Vzorky sa vložili do elektrickej odporovej pece, ohriali na teplotu koróznej skúšky 1350 °C s výdržou 10 hodín vo vzdušnej atmosfére. Po uplynutí doby výdrže sa vzorky voľne chladili v peci.

Po koróznej skúške sa vzorky priečne rozrezali a v reze sa sledovala hĺbka infiltrácie korózneho média do muriva vzorky. Makroštruktúra sa hodnotila na nábrusoch mikroskopom NEOPHOT 32 a semikvantitatívna EDX analýza sa robila na elektrónovom mikroskope JEOL JSM 7000F. Vzorky pre chemickú analýzu sa získali vŕtaním korodovaného staviva vo vzdialenosti cca 5, 20 a 30 mm od dna téglíka. Zastúpenie Cr, Cu, Na a Si sa stanovilo metódou AAS na prístroji Perkin Elmer 3100.

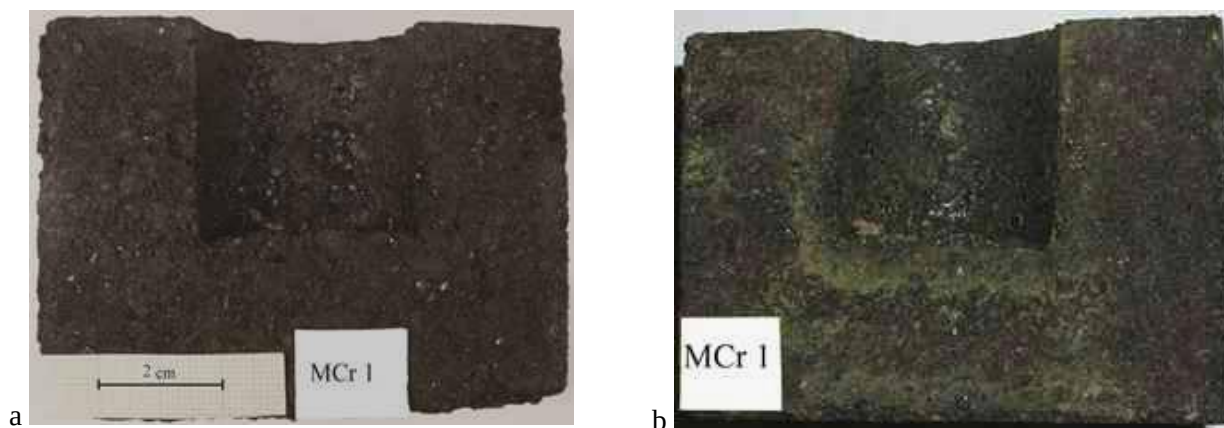
Pre „batch test“ lúhovania sa použila druhá polovica korodovanej vzorky, ktorá sa pomlela a následne lúhovala v destilovanej vode (pH = 5,7). Vzorky sa mleli v kolesovom mlyne TMR 2 po dobu 5 min. na zrnitosť pod 0,5 mm. Mletá vzorka (50 g) sa lúhovala v destilovanej vode (500 ml) pri teplote 23 °C. Hmotnostný pomer tuhej fázy k vode bol 0,1. Počas prvých 60 min. bol roztok miešaný (100 ot.min⁻¹), potom bol roztok pred každým odberom výluhu už len krátko premiešaný a po 30 min. od premiešania sa odobralo 50 ml výluhu pre analýzu. Odbery sa robili priebežne v rozsahu 190 h. Po odmeraní pH výluhu, prefiltrovaní a okyslení filtrátu sa spektrofotometricky AAS (Perkin Elmer 3100) stanovila koncentrácia prvkov Cr, Cu, Fe, Na, Si, Al, Mg a Ca vo výluhu.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

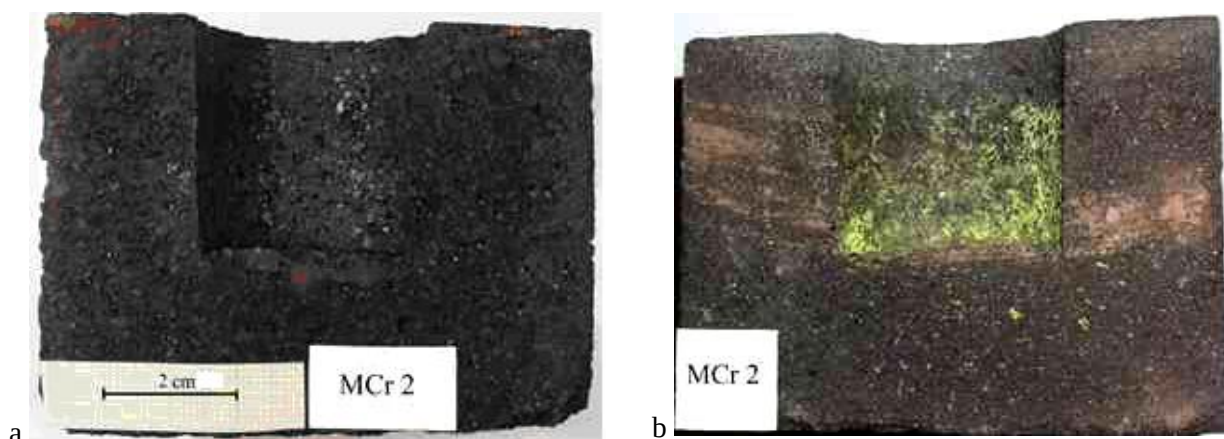
Statické korózne skúšky sa robili taveninou sústavy Na₂O-SiO₂, ktorej zloženie je blízke troske z pyrometalurgickej rafinácie medi. Pomer Na₂O k SiO₂ v troske odpovedá zlúčenine Na₂O.2SiO₂ s teplotou tavenia 874 °C [7].

V čerstvo rozrezaných vzorkách (obr. 1a, 2a) možno identifikovať miesta výrazne narušené koróznym médium, sfarbené červeno-hnedo. Z prezentovaných rezov je zrejmé, že došlo k úplnej

infiltrácii koróznej taveniny do muriva vzoriek. Po infiltrácii taveniny sústavy $\text{Cu}(\text{CuO}_x)\text{-Na}_2\text{O.2SiO}_2$ do magnéziovo-chromitého muriva sa vytvorili zóny s rozdielnym stupňom degradácie muriva a impregnácie. Na priečnych rezoch vzoriek sa makroskopicky pozorovali dve až tri zóny, ktoré charakterizuje zmena muriva. Zonálnu infiltráciu zložiek taveniny (Cu, Na a Si) do muriva potvrdili výsledky chemickej analýzy skorodovaného muriva (Tabuľka 2).



Obr. 1. Makroštruktúra magnéziovo-chromitého staviva (MCr 1) po koróznej skúške taveninou sústavy $\text{Cu - Na}_2\text{O.2SiO}_2$: a) bezprostredne po teste; b) po 30 dňoch na vzduchu pri cca 23°C.



Obr. 2. Makroštruktúra magnéziovo-chromitého staviva (MCr2) po koróznej skúške taveninou sústavy $\text{CuO-Na}_2\text{O.2SiO}_2$ a) bezprostredne po teste; b) po 30 dňoch na vzduchu pri cca 23 °C.

Tabuľka 2. Prvková analýza penetrovaného staviva po koróznej skúške zo zón 1, 2 a 3 (zóna 1 – vnútorná stena téglíka (+5 mm), 2 - jadro téglíka, 3 – vonkajšia stena téglíka (+5 mm)).

vzorka MCr1	zastúpenie prvkov / hm %				vzorka MCr2	zastúpenie prvkov / hm %			
	Cu	Si	Na	Cr		Cu	Si	Na	Cr
MCr1-1	5,58	0,84	0,25	4,99	MCr2-1	4,53	0,64	0,17	4,49
MCr1-2	4,03	0,78	0,58	4,60	MCr2-2	1,33	0,99	0,14	4,94
MCr1-3	0,79	0,82	0,16	4,85	MCr2-3	0,33	1,26	0,14	3,84

V kontaktnej (reakčnej) zóne je pravdepodobná prítomnosť nestechiometrických zmesných oxidických zlúčenín medi so zložkami staviva (MgO , resp. FeCr_2O_4). Alkalická zložka taveniny (Na) by mala prednostne atakovať jemné podiely a povrch zŕn staviva obsahujúce Cr a Fe , t.j. $(\text{Fe,Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$ a kyslá zložka taveniny SiO_2 zasa MgO za vzniku tavenín $\text{SiO}_2\text{-MgO-Na}_2\text{O}$ premenlivého zloženia.

Paranthamana et al. v práci [10] potvrdzujú, že v štruktúre troskovej taveniny existujú komplexné anióny napr. $2\{\text{Na}^+[\text{SiOO}_{3/2}]\}$. Oxid horečnatý reaguje s taveninou $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ za vzniku sklovitej fázy $\text{SiO}_2\text{-MgO-Na}_2\text{O}$. V zóne s vysokým obsahom Cu/CuO v stavive $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ pri teplote 1300°C sú podmienky pre rozpúšťanie zŕn chrómovej rudy (Cr_2O_3) a periklasu (MgO) oxidmi medi za vzniku komplexných zlúčenín, napr. CuCrO_2 , CuCrO_4 alebo CuCr_2O_7 a Cu_2MgO_3 . Pre sústavy Cu-Cr-O ; Ca-Cr-O a Mg-Cr-O sú typické vysokoteplotné spinely. Guggenit - Cu_2MgO_3 vzniká reakciou oxidu meďného s periklasom v oxidačnej atmosfére. V sústave Mg-Cu-O pri zastúpení CuO nad 30 hm.% možno pod teplotou pod 1060°C očakávať kryštalizáciu guggenitu [8-10].

Po 30 dňoch od testu vidno na rezoch korodovaných vzoriek zóny zreteľnejšie. Rozdiel medzi snímkami obr. 3 a/b naznačuje, že počas uloženia vzoriek na vzduchu v murive prebieha hydratácia korózných produktov, možno predpokladať aj oxidačno-redukčné reakcie a difúzne procesy. Vo vode rozpustné soli vzlínajú na povrchu staviva. Žltá-zelenkavá a žltá sfarbenie výraznejšie poukazuje na stupeň korózie magnézie-chromitého staviva.

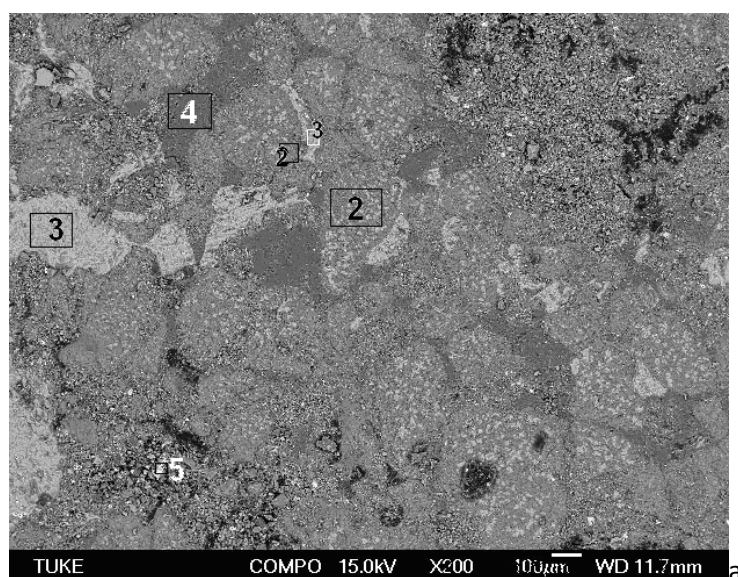
Žlté sfarbenie je typické pre vo vode rozpustný chroman sodný a horečnatý. Dichromany $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a MgCr_2O_7 sú taktiež rozpustné a je pre ne charakteristické sýto oranžové až červené sfarbenie. Pre oxid chromitý a mnohé chromité komplexy (Cr^{3+}) je typická zelená farba [11].

V prípade vzorky MCr 1 je na obr. 1b a 2b vidieť v smere do objemu vzorky výrazný atak a prienik taveniny magnézie – chromitým stavivom pod povrch vnútornej steny téglíka. Podobne na vzorke MCr 2 je zreteľne vidieť žlté ostro ohraničené miesta, ktoré indikujú vysokú koncentráciu chromanov. Najvyššia koncentrácia je samozrejme na povrchu vnútornej strany téglíka (zóna 1), v kavitách a menej hutných častiach staviva.

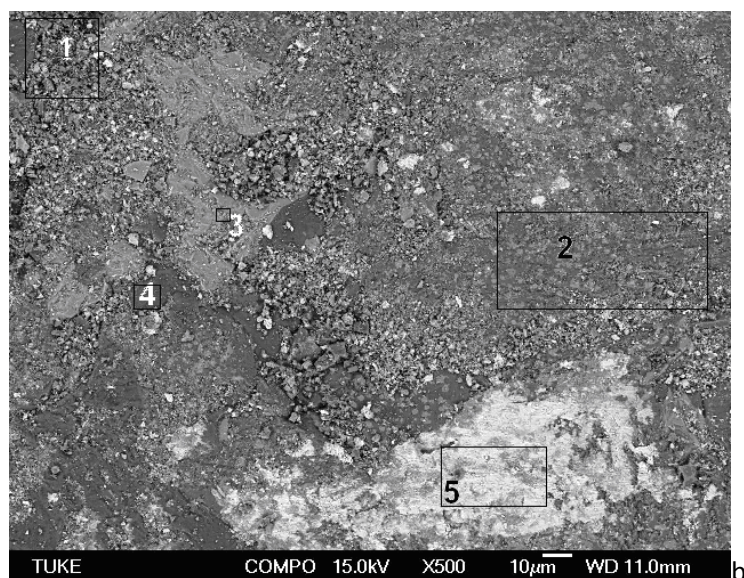
Viacero vzoriek po korózných skúškach sa analyzovalo na elektrónovom mikroskope JEOL JSM 7000F. Identifikované zloženie jednotlivých typov zŕn a okolitých fáz je uvedené v obr. 3. Pretože príprava nábrusov je spojená s leštením vzoriek pod vodou, semikvantitatívnou bodovou analýzou sa identifikovali len vo vode nerozpustné fázy. Pravdepodobne preto nebol sodík identifikovaný vo vzorke MCr1. Vo vzorke MCr2 bol sodík zistený len v malých koncentráciách, lokálne spolu s Al a Si . V chemickom zložení zastúpených zŕn v korodovanom stavive MCr1 a MCr2 nebol výrazný rozdiel. Med' bola identifikovaná v miestach s dominantným zastúpením Mg a Mg+Fe . Medzi zrnami MgO a $(\text{Mg,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ sa nachádza fáza obohatená o Si (obr. 3, fáza 4).

Výsledky časovej závislosti vyluhovateľnosti iónov Cr a Ca zo skorodovaných vzoriek magnézie-chromitého staviva pri pomere tuhej fázy k destilovanej vode = 0,1 sú uvedené na obr. 4 a,b. Testy boli robené so vzorkami ihneď po ich pomletí a opakovali sa po 14 dňoch po ich mletí. Zjemnením materiálu mletím sa odstránila bariéra difúzie rozpustených produktov pórmi staviva, sprístupnili sa všetky fázy staviva k okamžitému pôsobeniu vody. Napriek tomu koncentrácie iónov Fe , Si , Al a Cu vo výluhoch ostali pod limitom detegovateľnosti metódou AAS na prístroji Perkin Elmer 3100.

Koncentrácia iónov Na^+ v roztoku hneď na začiatku lúhovania oboch vzoriek MCr1 a MCr2 výrazne vzrastie čo spôsobí nárast hodnoty pH z pôvodných 5,7 (destilovaná voda) na pH 8,3 a 8,7. Spôsobuje to sodík (Na^+), ktorý sa dostáva do roztoku rozpustením zvyškov koróznej taveniny obsiahnutej v stavive a vo vode rozpustných produktov vysokoteplotnej korózie.



MCr1	At %			
prvok	2	3	4	5
Mg	44	19	31	13
Cr	3	21	0	3
Fe	4	6	0.2	57
Al	1	6	0	1.5
Ca	0.1	0.2	0.1	0
Si	0.5	0.1	15	0.5
Cu	4	0.5	0	1.2
Pravdepodobná fáza	MgO _x (MgFe ₂ O ₄)	Mg(Fe)Cr ₂ O ₄	Mg ₂ SiO ₄	MgFe ₂ O ₄

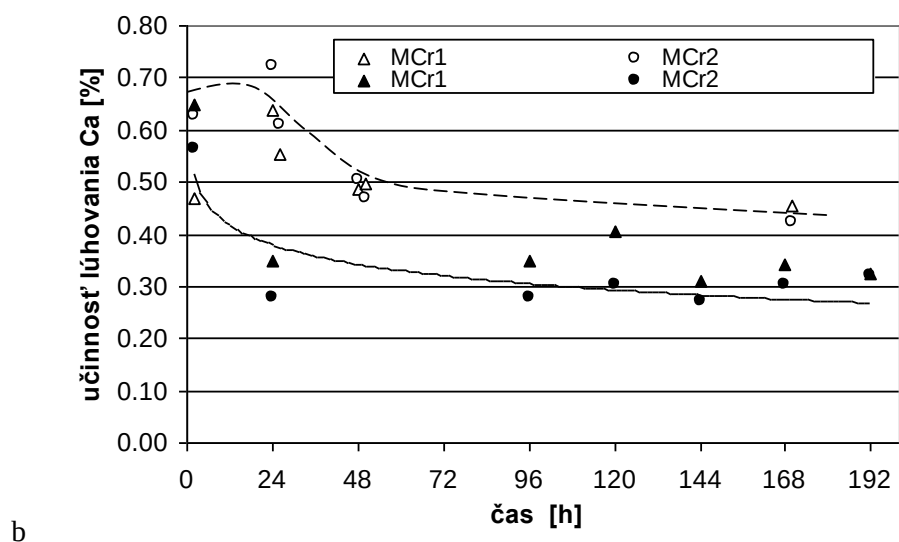
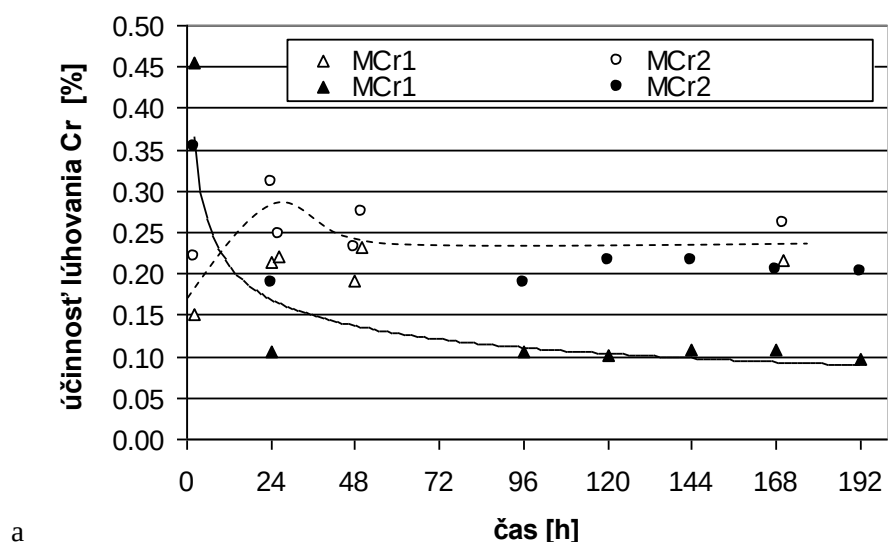


MCr2	At %				
prvok	1	2	3	4	5
Mg	30	35	20	30	18
Cr	2.5	2.5	12	1	2
Fe	14	7.5	4	2	48
Al	2	2	4.5	0	1.3
Ca	0.5	0.4	0.2	0.5	0
Si	1.5	1.5	0	15	0.5
Na	0.5	1	0	0	0
Cu	1	1.5	0.5	0.3	1
Pravdepodobná fáza	MgO	MgFe ₂ O ₄	MgO _x (MgFe ₂ O ₄)	Mg(Fe)Cr ₂ O ₄	Mg ₂ SiO ₄

Obr. 3. Mikroštruktúra z reakčnej zóny skorodovaného magnézie-chromitého staviva
a) Cu–Na₂O.2SiO₂ (MCr 1); b) CuO_x–Na₂O.2SiO₂ (MCr 2) s prvkovou analýzou zŕn (EM/EDX).

Počas 7 dní lúhovania hodnota pH výluhu stúpa pozvoľne na 8,9 a po 30 dňoch dosiahla hodnotu až 9,8. V prvých hodinách prejde do roztoku takmer 50 % sodíka penetrovaného do staviva. Potom už je nárast koncentrácie Na vo výluhu pozvoľný. V podstate sa korodované magnézie-chromité stavivo lúhovalo v alkalickej prostredí. Alkalita prostredia vplýva na rozpúšťanie jednotlivých komponent staviva.

Vylúhované množstvo Mg do roztoku je vo vzťahu k jeho vysokému zastúpeniu v stavive malá. Obsah Mg²⁺ s dobou lúhovania veľmi pomaly stúpa.



Obr. 4. Časová závislosť lúhovania skorodovaných vzoriek MCr1 a MCr2 vo vode a) Cr; b) Mg
($\triangle$ $\circ$ - vzorky lúhované bezprostredne po mletí; $\blacktriangle$ $\bullet$ - vzorky lúhované 14. deň po mletí)

Zmena obsahu chrómu vo výluhu s časom na obr. 4a naznačuje, že pri skládkovaní korodovaného magnezio-chromitého muriva možno očakávať zmeny vo vylúhovateľnosti Cr v závislosti od pH. Vysoké koncentrácie Cr až $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ poukazujú na chromany. Tie sú vo vode dobre rozpustné (Tabuľka 3). Na rozdiel od mierne stúpajúcej koncentrácie Na^+ a Mg^{2+} vo výluhoch, koncentrácia Cr a Ca iónov po dosiahnutí maxima (2 - 24 h.) s dobou lúhovania klesá. V prípade čerstvo mletých vzoriek bol zistený menej výrazný nárast koncentrácie Cr v prvých hodinách lúhovania ako u starých vzoriek. Pri lúhovaní starých mletých vzoriek bol zaznamenaný výrazne vyšší podiel vo vode rozpustných chromanov v prvých hodinách lúhovania. To môže súvisieť so starnutím vzoriek na vzduchu (hydratácia zlúčenín). Už na celistvých vzorkách bolo ukázané (obr. 1), že produkty vysokoteplotnej korózie na vzduchu hydratujú. Následný pokles koncentrácie iónov Cr vo výluhoch s dobou lúhovania môže byť dôsledok pomaly zvyšujúcej sa hodnoty pH a s tým súvisiacej saturácie roztoku $(\text{CrO}_4)^{2-}$ aniónmi voči CuCrO_4 a CaCrO_4 ako aj hydroxidmi a oxo-hydroxidmi (Cu, Cr, Ca).

Koncentrácia Cr sa vo výluhoch pohybovala od 0,4 - 1 mmol·l⁻¹, Na⁺ iónov 2 - 2,5 mmol·l⁻¹, Mg²⁺ iónov 1,5 - 2,2 mmol·l⁻¹ a Ca²⁺ iónov 0,15 - 0,25 mmol·l⁻¹.

Pre posúdenie stability iónov chrómu vo vodnom prostredí sa použili modelové diagramy E – pH [12], ktoré potvrdzujú pre stanovené koncentrácie iónov Cr v roztokoch pravdepodobnosť vzniku komplexov hydroxidu a oxo-hydroxidu chromitého v intervale pH 4 – 12. S klesajúcou koncentráciou iónov Cr v sústave klesá pravdepodobnosť precipitácie Cr(OH)₃/CrO(OH). V mierne oxidačných podmienkach je nutné počítať s existenciou chromanov (Cr⁶⁺) v roztoku v celom intervale pH.

Prítomnosť Cu, Fe, Al a Si v lúhovanom stavive zvyšuje pravdepodobnosť vzniku málo a nerozpustných zlúčenín podvojných oxidov chrómu, železa, medi a vápnika. Koncentrácie stanovených iónov Mg, Ca a Cr pri pH 5 - 11 vytvárajú podmienky pre precipitáciu hydroxidov a chromanov. E-pH diagramy poukazujú na existenciu CuCrO₂, Cu(OH)₂, Cr(OH)₂, MgCrO₄ a MgCr₂O₄ v systémoch Cr-Cu-Mg-H₂O v rozsahu pH 5 – 10. Na termodynamickú stabilitu uvedených zlúčenín v roztoku poukazuje hodnota ΔG_R^o v tabuľke 3.

Tabuľka 3 *Termodynamická stabilita vybraných zlúčenín Cr vo vode (termodynamická konštanta K).*

disociácia solí vo vode	$\Delta G_{R(25^\circ C)}^o$ [kJ/mol]	K (pri 25 °C)	disociácia solí vo vode	$\Delta G_{R(25^\circ C)}^o$ [kJ/mol]	K (pri 25 °C)
CuCrO ₂ = CrO ₂ (-a) + Cu(+a)	148,5	9,5.10 ⁻²⁷	Cr(OH) ₃ = Cr(+3a) + 3OH(-a)	168,8	2,8.10 ⁻³⁰
NaCrO ₂ = CrO ₂ (-a) + Na(+a)	30,9	3,9.10 ⁻⁶	Fe(OH) ₃ = Fe(+3a) + 3OH(-a)	214	2,9.10 ⁻³⁸
MgCr ₂ O ₄ = 2CrO ₂ (-a) + Mg(+2a)	169	2,9.10 ⁻³⁰	Cu(OH) ₂ = Cu(+2a) + 2OH(-a)	123	2,6.10 ⁻²²
MgCrO ₄ = CrO ₄ (-2a) + Mg(+2a)	52	7,8.10 ⁻¹⁰	Ca(OH) ₂ = Ca(+2a) + 2OH(-a)	30,8	3,9.10 ⁻⁶
CaCrO ₄ = CrO ₄ (-2a) + Ca(+2a)	22	1,4.10 ⁻⁴	Mg(OH) ₂ = Mg(+2a) + 2OH(-a)	63,7	7.10 ⁻¹²
Na ₂ CrO ₄ = CrO ₄ (-2a) + 2Na(+a)	-16,7	8,4.10 ²			

ZÁVER

Pri teplotách 1350 °C a oxidačných podmienkach korózných skúšok dochádza k rýchlej infiltrácii korózných tavenín sústavy Cu-Na₂O.2SiO₂ aj CuO-Na₂O.2SiO₂ do magnezio-chromitého staviva. Interakciou staviva a koróznej taveniny sa za dobu testu 10 h v stavive vytvorili zóny s rozdielnym stupňom infiltrácie medi a korózie zrn MgO a FeCr₂O₄ alkáliami a oxidmi medi. Produkty vysokoteplotnej korózie na vzduchu hydratujú, čo je spojené s následným intenzívnym sfarbením povrchu staviva do žltá. Sfarbenie poukazuje na vysokú koncentráciu chrómanov v reakčnej zóne s najvyššou koncentráciou Cu.

Výsledky lúhovania skorodovaného staviva potvrdili prítomnosť rozpustných chrómanov. Ihneď v počiatočnom štádiu lúhovania spolu s chromanmi sa do výluhu uvoľňujú Na⁺ ióny pochádzajúce z korózneho média a výrazne zvyšujú pH lúhovacieho prostredia. Zaznamenaný pokles koncentrácie iónov Cr a Ca vo výluhu s časom lúhovania a rastúca hodnota pH (>9) poukazuje na precipitáciu zlúčenín Cr a Ca.

Podmienky skládkovania skorodovaných magnezio-chromitých stavív sú variabilné. V prípade stojacej vody môže koncentrácia a alkalita prostredia rásť a korózia magnezio-chromitého staviva

alkáliami môže pokračovať za vzniku precipitátov. Prietok vody skládkou zníži alkalitu prostredia, ale podporí rozpúšťanie precipitátov a rozpustné zložky sa budú plynulo vyplavovať. Pre bezpečné skládkovanie odpadov chromitých a magnezio-chromitých stavív je nutné urobiť opatrenia zabráňujúce znečisťovaniu pod- a povrchových vôd iónmi Cr^{6+} .

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporená projektom VEGA č. 1/0596/12.

LITERATÚRA

- [1] Coursol P., Davis B., Roy A., Lebel M.: Oxygen removal from blister copper by copper oxide, formation. *JOM*, 57(7), 64-67 (2005).
- [2] Petkov V., Jones P.T., Boydens E., Blanpain B., Wollants P.: Chemical corrosion mechanisms of magnesite-chromite and chrome-free refractory bricks by copper metal and anode slag, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 2433-2444 (2007).
- [3] Vadász P., Tomášek K., Rabatin Ľ.: Corrosion of refractories by copper smelting slags, *Metall. Foundry Eng.*, 26(1), 21-29 (2000).
- [4] Kalpakli Y.K., Gökmen S., Özgen S.: Effect of binder type and other parameters in synthesis of magnesite chromite refractories from process waste, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 755–759 (2002).
- [5] Z.z., No. 296/2005, part 127, NV SR (21. 6. 2005).
- [6] Kuyek J.: Economic analysis of the Ring of Fire chromite mining play, 2011, *MiningWatch Canada*, 20 (2011).
- [7] Kracek F.C.: The system sodium oxide-silica. *J. Phys. Chem.*, 34(7), 1583-1598 (1930).
- [8] Paranthaman, M., David, K.A., Lindemer, T.B.: Phase equilibria of the $\text{MgO} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO}$ system, *Mater. Res. Bull.*, 32(2), 165-173 (1997).
- [9] Schmahl N.G., Barthel J., Eikerling G.F.: Röntgenographische Untersuchungen an den Systemen $\text{MgO}-\text{CuO}$ und $\text{NiO}-\text{CuO}$. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 332, 230-237 (1964).
- [10] Gadalla A.M.M., White J.: Equilibrium relationships in the system $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 63, 39-62 (1964).
- [11] Solubility table <http://en.wikipedia.org/wiki/Solubility_table>[accessed 30.6.2014]
- [12] Roine A., Lamberg P., Mansikka-aho J., Björklund P., Kentala J.-P., Talonen T. et al.: HSC Chemistry 7.11, software Outotec, Finland, Research Center 1974 – 2011.

VPLYV PRÍDAVKU H_3PO_4 NA FYZIKÁLNE VLASTNOSTI PÓROVITÉHO MgO

THE EFFECT OF ADDITION OF H_3PO_4 ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF POROUS MgO

Eva Grambálová, Gabriel Sučík, Adriana Szabóová

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra Keramiky, 042 00 Košice

ABSTRACT

This work is focused on the preparation of porous compacts from pure magnesium oxide (MgO). High purity, porosity and strength were desired properties of compacts. The basic grain material used in final compacts preparation was obtained by uniaxial pressing and consequently grinded and sieved. Selected fraction was mixed with different amounts of phosphoric acid as a sintering aid.

Keywords: *porous compact, pure magnesium oxide, phosphoric acid, sintering aid, pore distribution*

ÚVOD

Keramické materiály s definovaným systémom pórov (veľkosť, tvar a spojitosť) sa používajú ako izolačné materiály v stavebníctve, v environmentálnej sfére ako filtre odpadových vôd a filtre na naftových motoroch. Pre ich vysokú tepelnú a chemickú odolnosť, ako aj odolnosť voči erózii tekutinami majú uplatnenie predovšetkým v hutníckom priemysle ako keramické filtre.

Oxid horečnatý, MgO , je bázičný oxid, ktorý sa len výnimočne vyskytuje v prírode, a preto sa vyrába z termicky nestabilných prírodných surovín ako sú magnezit a dolomit. Ďalšími komerčne využívanými zdrojmi oxidu horečnatého sú morská voda a ložiská horečnatých solí, z ktorých sa najprv získava chemickými metódami hydroxid horečnatý a z neho tepelným spracovaním MgO .

K progresívnym keramickým materiálom patrí pórovitá keramika, ktorá sa začleňuje k špeciálnej skupine materiálov, ktorých skutočná pórovitosť (SP) prevyšuje 45 %. V súčasných rokoch sa zvyšuje záujem o tieto materiály pre špeciálne aplikácie a to aj vďaka ich vlastnostiam. Medzi pozitívne vlastnosti patria napríklad: nízka objemová hmotnosť, nízka tepelná vodivosť, nízka tepelná kapacita, tepelno-izolačné vlastnosti, odolnosť voči náhlym zmenám teplôt, priepustnosť pre tekutiny a sorpčná schopnosť. Ku negatívnym vlastnostiam zaraďujeme: nízku odolnosť voči erózií tekutinami, nízku odolnosť voči hydratácií a náchylnosť k rozmerovej nestabilite počas výpalu.

TEORETICKÁ ČASŤ

Pórovité materiály podľa veľkosti pórov môžeme deliť na makro, mezo a mikrokeramické, pričom možnosti ich výroby sú nasledovné.

Makropórovité materiály (priemer pórov nad 50 nm) sa pripravujú týmito metódami:

- spájanie častíc rôzneho tvaru (metóda spočíva v spekaní a tvarovaní častíc rôzneho tvaru, napr. tyčinky, vlákna, duté guľôčky)
- kopírovanie štruktúry polymérnej šablóny (princíp metódy spočíva v impregnácii polymérnej špongie, ktorá sa odstráni vysokou teplotou-kalcináciou, za vzniku pórovitej keramickej peny)
- priame napenenie suspenzie (zavedenie napeňovadla - plynu, prchavej kvapaliny, príp. pevnej látky do suspenzie pre vznik pórovitej keramickej peny)

- prídavok vyhorevácich pórotvorných prímiesí (vznik dutiny po vyhorenej látke)
- sublimácia ľadu (zmrazením gélu sa sformujú kryštály ľadu, ktorý sušením sublimuje a zanechá voľné póry)
- extrúzia pasty s obsahom prekursorov
- nanášanie filmu na povrchovú vrstvu keramiky

Mezopórovité (priemer pórov 2-50 nm) a *mikropórovité keramické materiály* (priemer pórov pod 2 nm) sa pripravujú týmito metódami:

- Sol-gel metóda
- expanzia plynu v tuhých materiáloch
- použitím baktérií ako biošablón

V procese prípravy možno vlastnosti pórovitých teliesok ovplyvniť týmito faktormi:

- kvalitou vstupných materiálov (granulometria, čistota a fázové zloženie)
- tvarovaním práškových a zrnitých tuhých látok
- režimom spekania
- prípravou tvarovacích zmesí.

Póry možno klasifikovať podľa rôznych hľadísk, a to :

- podľa pôvodu (primárne, sekundárne)
- podľa umiestnenia v častici (intragranulárne - vnútročasticové, intergranulárne - medzičasticové)
- podľa dostupnosti vzhľadom k okoliu (otvorené, uzavreté)
- podľa tvaru (napr. sférické, valcovité, kužeľovité,..)
- podľa veľkosti (makropóry, mezopóry, mikropóry, supermikropóry, ultramikropóry a submikropóry)

Pórovité keramické materiály možno rozdeliť podľa použitia na:

- aktívne – zúčastňujú sa na procesoch tým, že menia svoje fyzikálne vlastnosti počas procesu použitia. Sú to napríklad: nosiče katalyzátorov, senzory vlhkosti, senzory pre plyny, biomateriály, stavebné materiály, kostné implantáty.
- pasívne – mechanicky zachytávajú častice v spojitých póroch keramického telesa. Jedná sa napríklad o filtre odpadových vôd, filtre na výfukoch naftových motorov, keramické filtre pre taveniny, izolačné materiály, ...

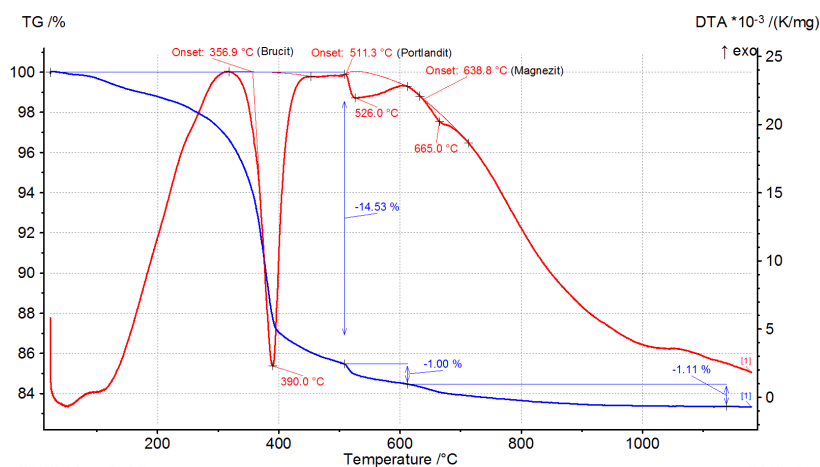
EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na experimenty bol používaný chemicky čistý **oxid horečnatý MgO** vo forme prášku (oxid horečnatý p.a., ľahký, obsah MgO vo vyžíhanom stave 95 %, Lachema Brno, CZ).

Grafický záznam z termickej analýzy (*obr. 1*) potvrdil čiastočnú zmenu v chemickom zložení spôsobenú dlhodobým skladovaním. Chemikália obsahovala okrem MgO aj asi do 50 % brucitu, malé množstvo portlanditu a magnezitu.

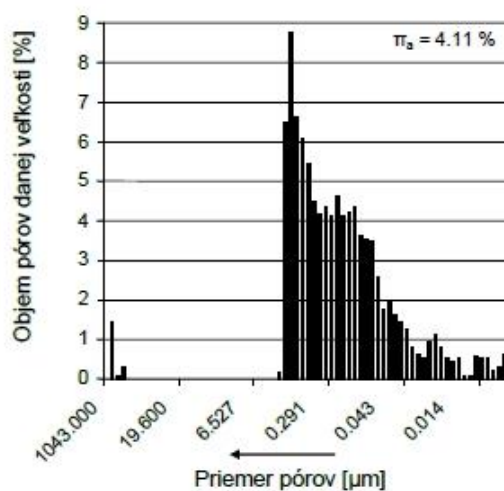
Základné fyzikálne vlastnosti použitého MgO prášku pre experimenty boli nasledovné :

- špecifický povrch prášku (meraný metódou B.E.T.) $S_A = 57,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,
- hustota (meraná pyknometrickou metódou v petroleji) $\rho_t = 2,62 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a
- zdanlivá pórovitosť (meraná ortuťovou tlakovou porozimetriou) $\pi_a = 4,11 \%$.

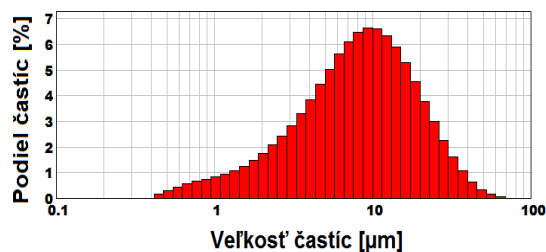


Obr. 1. Derivatogram chemikálie ľahkého MgO.

Distribúcia pórov (obr. 2) a častíc (obr. 3) pre chemikáliu MgO bola meraná ortuťovým tlakovým porozimetrom.



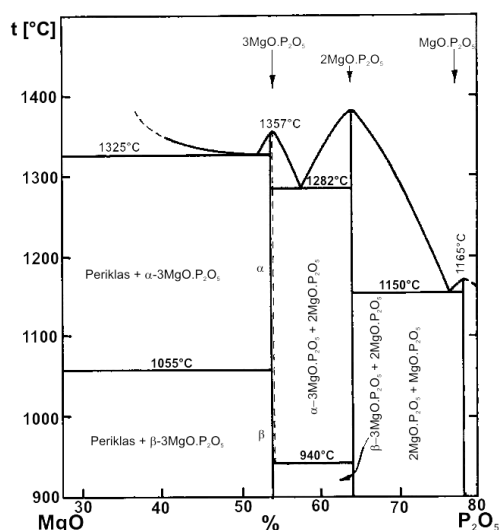
Obr. 2. Distribúcia pórov v časticiach chemikálie ľahkého MgO.



Obr. 3. Distribúcia častíc chemikálie ľahkého MgO.

Čistý oxid horečnatý, podobne ako iné čisté žiaruvzdorné oxidy, sú ťažko spekateľné alebo bez prídavku prídavku spekacích prísad sa vôbec nespokajú. Ako spekacia prísada bola v týchto experimentoch použitá **kyselina fosforečná** H_3PO_4 (85 %), $\rho_{\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 85\%}} = 1,825 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Podstatou väzby je vznik bis—fosforečnanu tri—horečnatého, ktorý ako to prezentuje binárny fázový diagram na

obrázku 4. Podľa rovnice (1) môže k vzniku tejto zlúčeniny dôjsť pri neutralizačnej reakcii brucitu so zriedenou kyselinou fosforečnou. $3\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, ktorý vznikne prednostne na povrchu častíc MgO tvorí spojivovú fázu a spevňuje výrobok ako za studena, tak aj po výpale.



Obr. 4. Binárny diagram sústavy $\text{MgO} - \text{P}_2\text{O}_5$.

Zriedená kyselina fosforečná— H_3PO_4 (85 %) sa pridala v rôznych stechiometrických podieloch podľa tabuľky 1.

Tabuľka 1. Vstupné údaje pri príprave teliesok lisovaním prídavkom H_3PO_4 .

Vzorka	MgO [%]	H_2O [%]	H_3PO_4 [%]	% zo stechiometrického množstva H_3PO_4
A	30,1	69,3	0,6	1
B	29,9	68,9	1,2	2
C	29,8	68,4	1,8	3
D	29,6	68,0	2,4	4
E	29,4	67,6	3,0	5

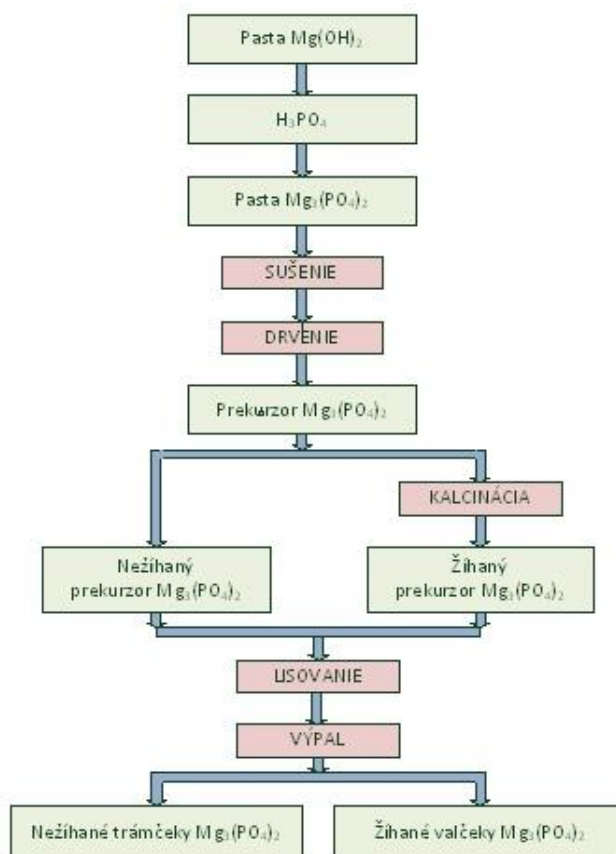
Výsledky experimentov boli vyhodnocované nasledovnými metódami a zariadeniami:

- *Simultánna termická analýza (DTA a TG)* boli vykonané v dusíkovej atmosfére alebo v atmosfére syntetického vzduchu prístrojom NETZSCH STA 449F3 Jupiter a vyhodnotené programom NETZSCH Proteus Software 6.1.
- *Merný povrch* bol stanovený metódou B.E.T. vysokorýchlostným analyzátorom povrchu a pórov sorpciou plynu N_2 model NOVA 1000e. Vzorky boli vážené na analytických váhach OHAUS Pioneer PA 114 CM s presnosťou $\pm 0,2$ mg. Špecifický povrch bol vyhodnocovaný programom Quantachrome NovaWin version 10.01.
- *Zdanlivá pórovitosť (π_a), intragranulárna a intergranulárna pórovitosť* práškových a kusových vzoriek boli merané ortuťovým tlakovým porozimetrom Quantachrome Poremaster 33 a vyhodnotené programom PoroWin Software Version 8.0+.

- *Množstvo a veľkosť pórov* boli stanovené ortuťovou tlakovou porozimetriou. Zdanlivá pórovitosť pórovitých teliesok bola stanovená metódou dvojitého váženia.
- *Distribúcia veľkosti častíc (Particular Size Distribution)* bola meraná na prístroji MALVERN Mastersizer 2000 verzia 5.60.

VÝSLEDKY EXPERIMENTOV

Cieľom prípravy pórovitého klastra z čistého MgO bolo získať rozmerovo a teplotne stabilnú kostru a vniesť intragranulárnu pórovitosť. Čistý oxid horečnatý ťažko speká. Cieľom bolo študovať správanie sa čistého MgO počas lisovania a spekania, pričom sa použila destilovaná voda k získaniu hydratovanej pasty $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Schéma prípravy teliesok uniaxiálnym lisovaním z hydratovanej pasty $\text{Mg}(\text{OH})_2$ s prídavkom spekacej prísady H_3PO_4 je na obrázku 5.



Obr. 5. Schéma prípravy teliesok lisovaním prídavkom H_3PO_4 .

Podľa reakcie (1) sa študoval pripravený prekurzor s obsahom fosforečnanu horečnatého $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ako nežiháný. Pre odskúšanie vplyvu prídavku na spekavosť sa časť práškoveho prekurzora $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ pripraveného prídavkom 3 % H_3PO_4 (tab. 1) kalcinovala v muflovej peci pri teplotách 300 °C, 330 °C a 500 °C počas 180 minút.

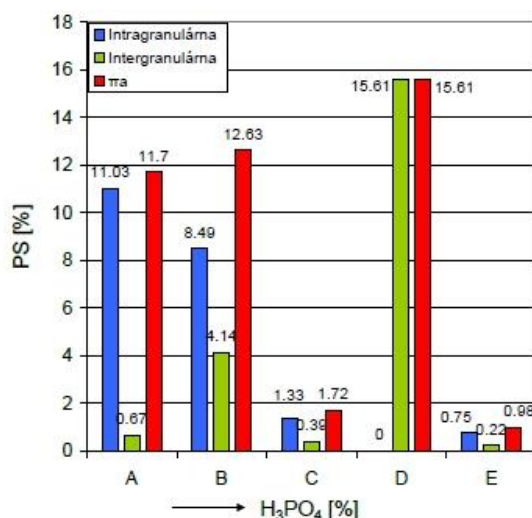
A) VÝSLEDKY EXPERIMENTOV PRE PRÍPRAVU PÓROVITÝCH TELIESOK Z PREKURZORA $Mg_3(PO_4)_2$ NEŽÍHANÉHO PRED LISOVANÍM

Výsledky pre telieska pripravené prídavkom H_3PO_4 z prekursora $Mg_3(PO_4)_2$ nežíhaného pred lisovaním sú v tabuľke 2.

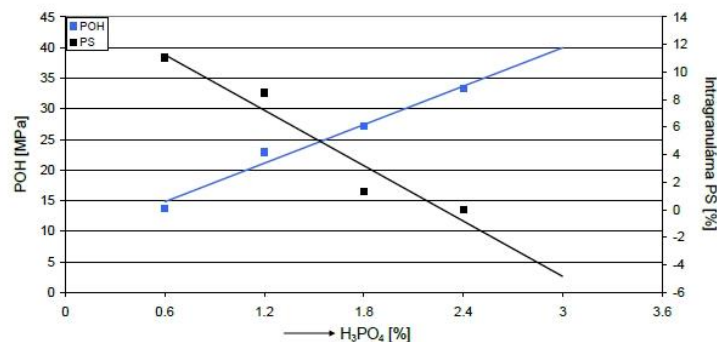
Tabuľka 2. Pórovité telieska pripravené prídavkom H_3PO_4 z prekursora $Mg_3(PO_4)_2$ nežíhaného pred lisovaním (POH = pevnosť v ohybe).

Vzorka	Strata žihani m [%]	ΔV [%]	D [%]	$\frac{OH_{\text{žíhané}}}{OH_{\text{nežíhané}}}$	POH [MPa]	Intragranulárna PS [%]	Intergranulárna PS [%]	π_a [%]
A	15	-58	-21	1,73	13,67	11,03	0,67	11,70
B	15	-58	-23	1,96	22,90	8,49	4,14	12,63
C	16	-59	-25	1,99	27,14	1,33	0,39	1,72
D	16	-59	-26	2,07	33,25	0,00	15,61	15,61
E	31	-78	-37	3,04	14,36	0,75	0,22	0,98

Hodnoty pórovitosti z tabuľky 2 sú znázornené pomocou histogramu na obrázku 6. Na obrázku 7 je vyjadrená závislosť požadovaných vlastností ($\uparrow$ POH a $\uparrow$ intragranulárna PS) pripravených trámčekov.



Obr. 6. Histogram PS teliesok pripravených prídavkom H_3PO_4 z prekursora $Mg_3(PO_4)_2$ nežíhaného pred lisovaním.



Obr. 7. Závislosť pevnosti v ohybe (POH) a intragranulárnej PS od množstva H_3PO_4 .

Distribúcia veľkosti pórov meraná a vyhodnotená ortuťovým tlakovým porozimetrom je uvedená v *tabuľke 3*.

Tabuľka 3. Distribúcia pórov teliesok pripravených prídavkom H_3PO_4 z prekursora $Mg_3(PO_4)_2$ nežihaného pred lisovaním.

Vzorka	MgO [%]	H ₂ O [%]	H ₃ PO ₄ [%]	Zastúpenie pórov vo vzorke		Dominantná skupina pórov v uvedenom intervale vo vzorke	
				D_{a-b} [μm]	[obj.%]	D_{a-b} [μm]	[obj.%]
A	30,1	69,3	0,6	1-4	95	2-3	78
B	29,9	68,9	1,2	1-7	98	2-4	72
C	29,8	68,4	1,8	2-4	85	-	-
				1-14	93	5-7	74
D	29,6	68,0	2,4	24-64	3	-	-
				120-330	4	-	-
				0,008-0,016	55	-	-
				0,4-3,6	18	-	-
E	29,4	67,6	3,0	13-14	5	-	-
				35-65	10	-	-
				17-330	10	-	-

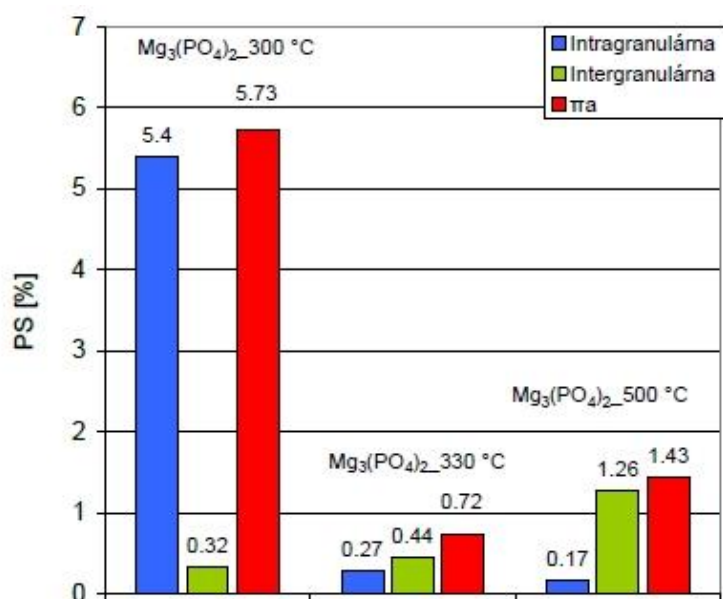
Trámčeky pripravené prídavkom 0,6—1,8 % H_3PO_4 obsahovali uniformné póry (85—95 obj. %) s priemerom pórov v intervale 2—7 μm. Širší interval uniformných pórov s priemerom v intervale 5—7 μm a množstvom do 74 obj. % mali trámčeky s prídavkom 2,4 % H_3PO_4 . Nerovnomerne rozložené póry obsahovali trámčeky s prídavkom 3 % H_3PO_4 .

B) VÝSLEDKY EXPERIMENTOV PRE PRÍPRAVU PÓROVITÝCH TELIESOK Z PREKURZORA $Mg_3(PO_4)_2$ ŽIHANÉHO PRED LISOVANÍM

Výsledky pre telieska pripravené prídavkom 3 % H_3PO_4 (vzorka E s chemickým zložením uvedením v *tabuľke 1*) z prekursora $Mg_3(PO_4)_2$ žihaného pred lisovaním sú v *tabuľke 4*. Histogram hodnôt takto pripravených valčekov je znázornený na *obrázku 8*.

Tabuľka 4. Pórovité telieska pripravené prídavkom 3 % H_3PO_4 z prekursora $Mg_3(PO_4)_2$ žihaného pred lisovaním.

Teplota žihania vzorky [°C]	Strata žihanim [%]	ΔV [%]	$\frac{OH_{\text{žihané}}}{OH_{\text{nežihané}}}$	Intragranulárna PS [%]	Intergranulárna PS [%]	π_a [%]
300	35	-81	3,7	5,40	0,32	5,73
330	28	-80	3,6	0,27	0,44	0,82
500	21	-78	3,4	0,17	1,26	1,43



Obr. 8. Histogram PS teliesok pripravených prídavkom 3 % H_3PO_4 z prekursora $Mg_3(PO_4)_2$ žíhaného pred lisovaním.

Distribúcia veľkosti pórov meraná a vyhodnotená ortuťovým tlakovým porozimetrom je uvedená v tabuľke 5.

Tabuľka 5. Distribúcia pórov teliesok pripravených prídavkom 3 % H_3PO_4 z prekursora $Mg_3(PO_4)_2$ žíhaného pred lisovaním.

Teplota žihania vzorky [°C]	Zastúpenie pórov vo vzorke		Dominantná skupina pórov v uvedenom intervale vo vzorke	
	D_{a-b} [μm]	[obj.%]	D_{a-b} [μm]	[obj.%]
300	0,015-0,306	89	0,018-0,020	30
	130-510	4	-	-
330	1-2	38	-	-
	10-11	10	-	-
	61-75	18	-	-
	170-480	34	-	-
500	0,013-0,017	6	-	-
	15-21	18	15-19	17
	30-480	60	28-51	33

Valčeky pripravené z prekursora $Mg_3(PO_4)_2$ žíhaných pri teplote 300 °C, ktorých zdanlivá PS bola 5,7 % obsahovali 30 obj. % mezopórov v intervale 0,018—0,020 μm a 4 obj. % makropórov. Nerovnomerne rozložené mezopóry a makropóry mali ostatné valčeky pripravené z prekursora $Mg_3(PO_4)_2$ žíhaných pri teplote 330 °C a $Mg_3(PO_4)_2$ žíhaných pri teplote 500 °C, ktorých zdanlivá PS bola v rozmedzí 0,7—1,4 %.

Špecifické povrchy prekursorov po kalcinácii a pórovitých valčekov sú v tabuľke 6.

Tabuľka 6. Špecifické povrchy prekursorov po kalcinácii a teliesok pripravených prídavkom 3 % H_3PO_4 z prekursora $Mg_3(PO_4)_2$ žíhaného pred lisovaním.

Teplota žíhania vzorky [°C]	$S_A [m^2 \cdot g^{-1}]$		
	po kalcinácii	po výpale (1450 °C)	
	prekurzory pred lisovaním	tablety	prášky (pomleté tablety)
300	62,5	pod 0,3	2,2
330	75,4	pod 0,5	1,9
500	106,2	pod 0,25	1,5

Z vyššie uvedených výsledkov prípravy teliesok s obsahom $Mg_3(PO_4)_2$ žíhaných pred lisovaním pri 3 rôznych teplotách (300 °C, 330 °C a 500 °C) vyplýva, že žíhanie pred lisovaním nie je výhodné z energetického hľadiska (dvojitý výpal) a pre prípravu ostriva z valčekov s nízkymi hodnotami intragranulárnych PS (0,17→5,4 %).

ZÁVER

Príprava pórovitých telies z čistých žiaruvzdorných oxidov je sprevádzaná množstvom komplikácií. Na jednej strane pórovitosť, reaktivita a chemická čistota a na strane druhej mechanická pevnosť a rozmerová stabilita.

S ohľadom na stanovený cieľ pripraviť tvarované, teplotne a rozmerovo stabilné telieska z čistého MgO boli pórovité telieska pripravené prídavkom H_3PO_4 z prekursora $Mg_3(PO_4)_2$ a to, nežíhaného a žíhaného pred lisovaním

Z výsledkov experimentov pre prípravu pórovitých teliesok z prekursora $Mg_3(PO_4)_2$ nežíhaného pred lisovaním (tab. 2) vyplývajú nasledovné závery:

- s rastúcim množstvom pridanej H_3PO_4 dochádza k zmršťovaniu trámčekov, pričom evidentné zmrštenie bolo pri 3 % H_3PO_4 (-78 %),
- hodnoty pevností v ohybe (POH) trámčekov sa zvyšujú s množstvom pridanej H_3PO_4 ,
- hodnoty intragranulárnej PS trámčekov sa so zvyšujúcim sa množstvom pridanej H_3PO_4 znižujú (z 11,03 na 0,75 %),
- Stanoveným podmienkam vyhovujú trámčeky pripravené prídavkom 0,6 % H_3PO_4 , pretože dosiahli najvyššie hodnoty intragranulárnej pórovitosti (11,03 %).

Z výsledkov experimentov pre prípravu pórovitých teliesok z prekursora $Mg_3(PO_4)_2$ žíhaného pred lisovaním (tab. 4) vyplývajú nasledovné závery:

- so zvyšujúcou sa teplotou žíhania prekursora pred lisovaním sa prejavuje kontrakcia valčekov,
- žíhanie prekursora s obsahom $Mg_3(PO_4)_2$ pred lisovaním nemá vplyv na zníženie zmrštenia teliesok, t.j. pórovité hranoly s obsahom $Mg_3(PO_4)_2$ (3 %) /prekurzor nežíhaný pred lisovaním/ mali hodnoty zmrštenia (-78 %) a pórovité valčky s obsahom $Mg_3(PO_4)_2$ (3 %) /prekurzor žíhaný pred lisovaním/ (-79 %),
- hodnoty intragranulárnych PS valčekov pripravených lisovaním z prekursora žíhaného pred lisovaním boli nízke (0,2—5,4 %).

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR a SAV – Grant VEGA 1/0840/13.

LITERATÚRA

- [1] Jesenák, Karol: Metódy prípravy syntetických pórovitých látok. In: Silikátnik 2009. 2009, s.9-20. Dostupné na internete: <http://www.sss.sav.sk/files/silikatnik09.pdf>.
- [2] Okada, Kiyoshi – Isobe, Toshihiro: Porous ceramics mimicking nature-preparation and properties of microstructures with unidirectionally oriented pores. In: Science and Technology of Advanced Materials. roč. 12, 2011, s. 1 — 11.
- [3] Szabóová, A.: Príprava keramických materiálov s definovaným systémom pórov, dizertačná práca, Košice, 2014.

ANALÝZA SÚSTAVY $(\text{LiF-CaF}_2)_{\text{eut}} + \text{LaF}_3$ PRIPRAVENEJ POMOCOU METÓDY RÝCHLEHO CHLADENIA

ANALYSIS OF THE SYSTEM $(\text{LiF-CaF}_2)_{\text{eut}} + \text{LaF}_3$ PREPARED BY RAPID SOLIDIFICATION PROCESSING

Michal Šimurda, Michal Korenko, Miroslav Boča

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

ABSTRACT

Rapid solidification processing (RSP) is a possible useful method for molten salts chemistry from the point of knowledge of the relationship between the structure and chemistry inside the media (products of thermal dissociation, nature of ionic species, coordination chemistry, etc.) and their physico-chemical properties (phase equilibria, density, viscosity, etc.).

The rapid-solidification processing (by a cooling rate of 10^5 – 10^7 K/s) was used for the preparation of deeply undercooled $(\text{LiF-CaF}_2)_{\text{eut}} + \text{LaF}_3$ (5; 10; 20; 30 mol. %) melts. The solidified samples were analysed by X-ray diffraction (XRD). The comparison of the diffraction patterns of the samples gained by RSP and by spontaneous cooling was carried out. The phase analysis of the spontaneously cooled samples showed the presence of the starting components (LiF , CaF_2 , LaF_3). Only in samples with 20 and 30 mol. % addition of LaF_3 a slight amount of LaOF could be detected. In contrary, the diffraction patterns of the deeply undercooled samples displayed low relative intensities, high background and broadened peaks. A new phase present at all concentrations of LaF_3 in the system was identified as $(\text{Ca}_{0.65}\text{La}_{0.35})\text{F}_{2.35}$. The results revealed significant differences in the character of the samples and indicate that RSP can assist in the formation of glassy phases in the melt.

Keywords: rapid solidification processing, XRD, deeply undercooled melts

ÚVOD

Pre úspešnú priemyselnú aplikáciu akéhokoľvek taveninového systému je kľúčové, aby sme poznali vzťah medzi štruktúrou, jeho vnútorným usporiadaním a fyzikálno-chemickými vlastnosťami daného systému. V prípade taveninovej chémie máme v podstate len dve možnosti, ako získať informáciu o štruktúre, forme a povahe častíc, ktoré sa nachádzajú v roztavenom médiu. Ten prvý prístup je aplikácia tzv. in-situ vysoko-teplotných spektrálnych a elektrochemických techník, ktoré nám umožňujú študovať a vyšetrovať dané systémy priamo v roztavenom stave. Ide hlavne o techniky, ako je napr. vysoko-teplotná infračervená spektroskopia (High Temperature Infra-Red spectroscopy), vysoko-teplotná Ramanová spektroskopia (HT Raman Spectroscopy), vysoko-teplotná nukleárna magnetická rezonancia (HT Nuclear Magnetic Resonance), vysoko-teplotná neutrónová difrakcia (HT Neutron Diffraction Spectroscopy) alebo napr. z elektrochemických techník, cyklická voltametria [1].

Druhou možnosťou, ako sa dostať k informácii o štruktúre a „vnútornom prostredí“, je použitie tzv. kvenčovania, t. j. prudkého ochladenia taveniny za účelom prípravy tuhých vzoriek, ktoré môžu byť následne analyzované pri izbovej teplote celým radom dostupných spektrálnych i nespektrálnych techník, ako aj chemickou analýzou. V tomto druhom prípade ide teda o ex-situ analýzy. Príprava tuhých vzoriek tavenín tzv. kvenčovaním v kontexte taveninovej chémie zvyčajne znamená použitie chladienia tavenín rýchlosťou maximálne rádovo stoviek Kelvinov za sekundu. Kvenčovanie tavenín rýchlosťou 100 – 1000 K/s nazývame klasickým. V týchto klasických postupoch kvenčovania

ide v podstate o vytiahnutie vzorky z rezervoára roztaveného systému vo vnútri pece do vhodného chladiaceho média (voda, ľad, tekutý dusík). Takto pripravené vzorky sa následne analyzujú, pričom sa „pracovne“ považujú za podchladené taveniny s „vnútorným usporiadaním“ a štruktúrou blížiacou sa roztavenému stavu.

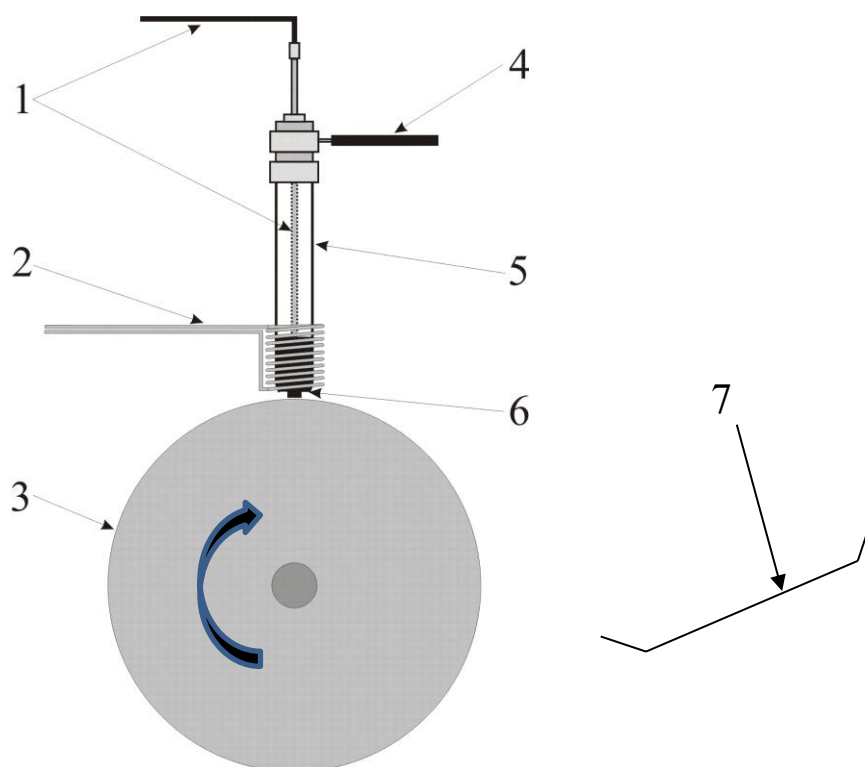
Je však evidentné, že tuhé vzorky pripravené klasickými spôsobmi chladenia tavenín (rýchlosť chladenia v stovkách K/s) sa svojou štruktúrou môžu výrazne líšiť od svojho roztaveného stavu. Počas chladenia dochádza k istým štruktúrnym zmenám vo vnútri systému vždy v závislosti od rýchlosti chladenia. Preto akékoľvek informácie a dáta z analýz takto pripravených vzoriek môžeme považovať len za akýsi prvý krok k objasneniu „reálnej“ štruktúry roztavených systémov. Z uvedeného vyplýva aj všeobecná výhoda in-situ priamych analýz pred ex-situ technikami v taveninovej chémii. Ex-situ techniky môžeme konceptuálne považovať len za istú náhradu priamych spektrálnych techník. Na druhej strane sú ex-situ techniky lacné, jednoduché, rýchle a mimoriadne pružné a navyše jednu kvenčovanú tuhú vzorku môžeme použiť na celý rad analýz. Za nevýhodu in-situ techník môžeme považovať ich vysoké materiálové nároky, ktoré na seba kladie analýza pri vysokých teplotách (od 400 – 2000 °C), častokrát v extrémne korozívnom prostredí. Aj keď v poslednom období došlo k nárastu využitia priamych vysoko-teplotných spektrálnych techník v taveninovej chémii (spomeňme len HT – RS, HT – NDS, HT – NMR) stále možno povedať, že využitie týchto in-situ techník nie je v taveninovej chémii veľmi rozšírené, a to pravdepodobne z dôvodov, ktoré sme uviedli.

Jednou z možností, ako sa pokúsiť optimalizovať výhody aj nevýhody oboch druhov ex-situ aj in-situ techník, je pokúsiť sa zvýšiť rýchlosť chladenia pri kvenčovaní vzoriek na maximum. Cieľom je pripraviť tuhé hlboko podchladené taveniny, čiže udržať pomocou veľmi rýchleho chladenia „vnútorné prostredie“ zatuhnutej vzorky, čo možno najbližšie ku skutočnému reálnemu roztavenému stavu. Takto pripravené tuhé vzorky môžeme následne analyzovať všetkými dostupnými spektrálnymi a inými technikami pri izbovej teplote. V oblastiach mimo taveninovej chémie, predovšetkým v materiálových vedách a technológiách, existuje niekoľko kvenčovacích techník, ktoré dosahujú rýchlosti chladenia až 10^7 K/s, to znamená o niekoľko poriadkov vyššie, ako je uvádzaná rýchlosť pri tzv. klasických metódach kvenčovania. Ako najvhodnejšia sa z hľadiska taveninovej chémie javí metóda rýchleho chladenia, tzv. Melt spinning [4-6].

Cieľom tejto práce je pripraviť hlboko podchladené vzorky (LiF-CaF_2)eut s LaF_3 (5; 10; 20 a 30 mol. %) metódou Melt spinning. Vzorky sme analyzovali pomocou práškovej röntgenovej difrakcie (XRD) a porovnali sme difrakčné záznamy spontánne a rýchlo ochladených vzoriek.

EXPERIMENT

Schému experimentálneho zariadenia metódou melt spinning môžeme vidieť na obrázku 1. Experimentálne zariadenie je zhotovené z masívneho rotujúceho medeného kotúča, nad ktorým je umiestnený indukčný ohrev. V indukčnom ohreve je vložená kremenná trubica. V kremennej trubici je pomocou odolného vysokoteplotného tmelu vlepený grafitový téglík (priemer vonkajší: 25 mm, priemer vnútorný: 15 mm, výška: 50 mm), na ktorého dne je malá dierka s priemerom 1 mm. Vzdialenosť medzi dnom grafitového téglíka a medeným rotujúcim kotúčom môžeme nastaviť mikrometrickou skrutkou, minimálne však 0,2 mm. Grafitový téglík je naplnený taveninou. Meranie teploty taveniny je zabezpečené pomocou termočlánku. V kremennej trubici je udržiavaná inertná atmosféra (Ar), ktorej tlak možno regulovať pomocou regulačného zariadenia [1].



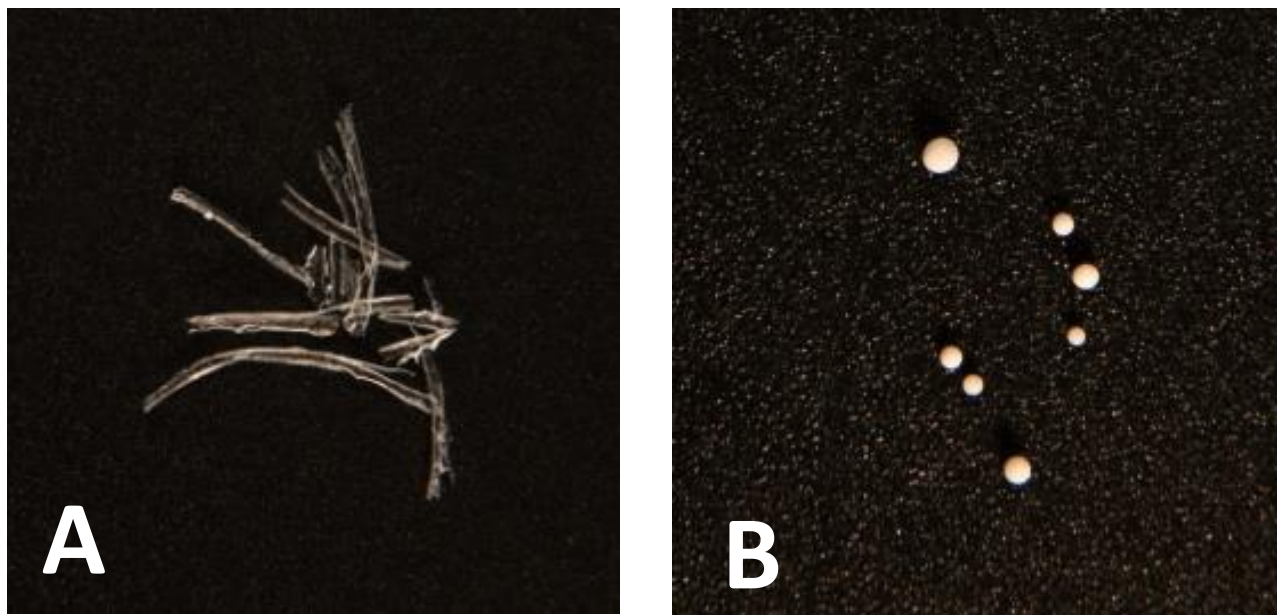
Obr. 1: Schéma experimentálneho zariadenia na prípravu hlboko podchladených vzoriek metódou melt spinning. 1 – termočlánok, 2 – indukčný ohrev, 3 – rotačný kotúč (Cu), 4 – inertný plyn (Ar), 5 – kremenná trubica, 6 – grafitový téglík, 7-rezervoár [4].

Vysoké nároky sú kladené na materiál, z ktorého je zhotovený chladiaci kotúč. Je nutné, aby chladiaci kotúč mal vysokú tepelnú vodivosť, ktorá zásadne ovplyvňuje rýchlosť ochladzovania taveniny. Kotúč musí byť dostatočne pevný, pretože obvodová rýchlosť v okamihu chladenia dosahuje rýchlosť viac ako 28 m.s^{-1} . Ako ideálny materiál sa javí z pohľadu vodivosti čistá meď, avšak nevýhodou čistej medi je jej nižšia odolnosť voči oteru a nižšia pevnosť. Z tohto dôvodu sa používajú nízkolegované zliatiny medi. Princíp metódy melt spinning je založený na vytekaní roztavenej taveniny na povrch rotujúceho medeného kotúča. [7-8]

Na analytických váhach boli navážené chemikálie na prípravu sústav $(\text{LiF-CaF}_2)\text{eut} + \text{LaF}_3$ (5; 10; 20; 30 mol. %). Navážené sústavy boli následne homogenizované a zlisované do tabliet, ktoré sme vložili do grafitového téglíka. Téglík má vo svojom dne malú dierku na vytekanie roztavenej taveniny. Z toho dôvodu bolo nutné homogenizovaný systém tabletovať, aby nedošlo k nežiadúcemu vysypaniu naváženeho systému cez dierku alebo nedošlo k jej upchaniu. Vzdialenosť medzi dnom grafitového téglíka a rotačným kotúčom bola nastavená na 0,2 mm. Cez vrchnú časť kremennej trubice je vedený termočlánok. Pracovná teplota bola nastavená na hodnotu 150°C nad teplotou primárnej kryštalizácie zmesi. Na takto pripravenom zariadení spustíme rotor medeného kotúča a indukčný ohrev. Po niekoľkých minútach dochádza k roztaveniu systému. Tlak inertného plynu nad hladinou a povrchové napätie má vplyv na vytekanie taveniny cez dierku v dne téglíka na rotačný medený kotúč. Prudké ochladenie taveniny nastane pri kontakte taveniny s rotačným kotúčom, od ktorého sa ochladená tavenina odprskne do rezervoára. Takto pripravené vzorky boli analyzované pomocou práškovej röntgenovej difrakcie (XRD).

VÝSLEDKY

Hlboko podchladené vzorky $(\text{LiF-CaF}_2)_{\text{eut}} + \text{LaF}_3$ (5; 10; 20; 30 mol. %) obsahovali dve skupiny fragmentov, ktoré sme od seba odseparovali obrázok 2. Produkt A mal tvar vlnkových fragmentov, pričom produkt B mal tvar pravidelných sféroidov.

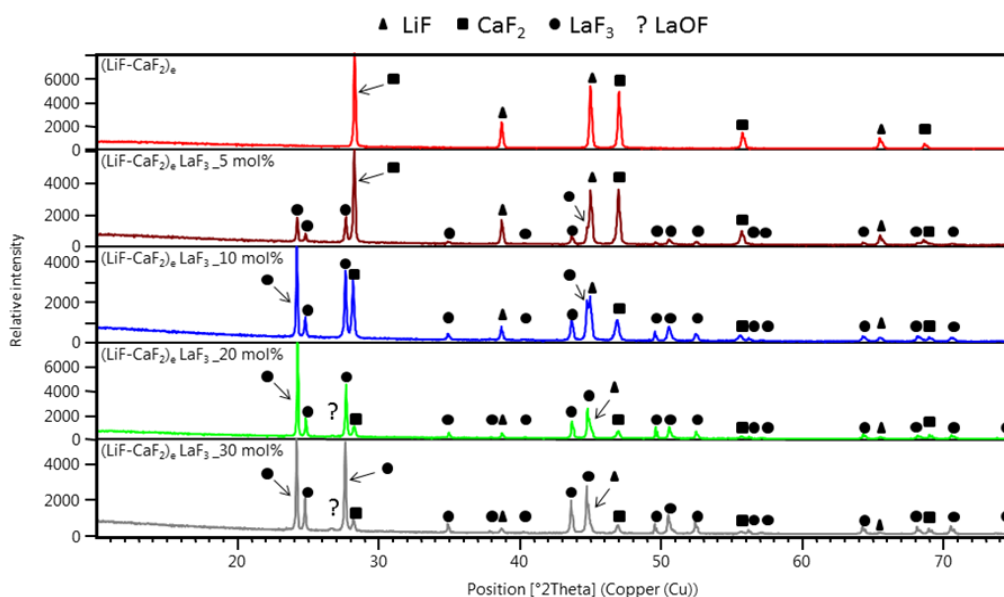


Obr. 2: Hlboko podchladená vzorka $(\text{LiF-CaF}_2)_{\text{eut}} + \text{LaF}_3$ a skupiny odseparovaných fragmentov: A_vlnkové fragmenty, B_pravidelné sféroidy.

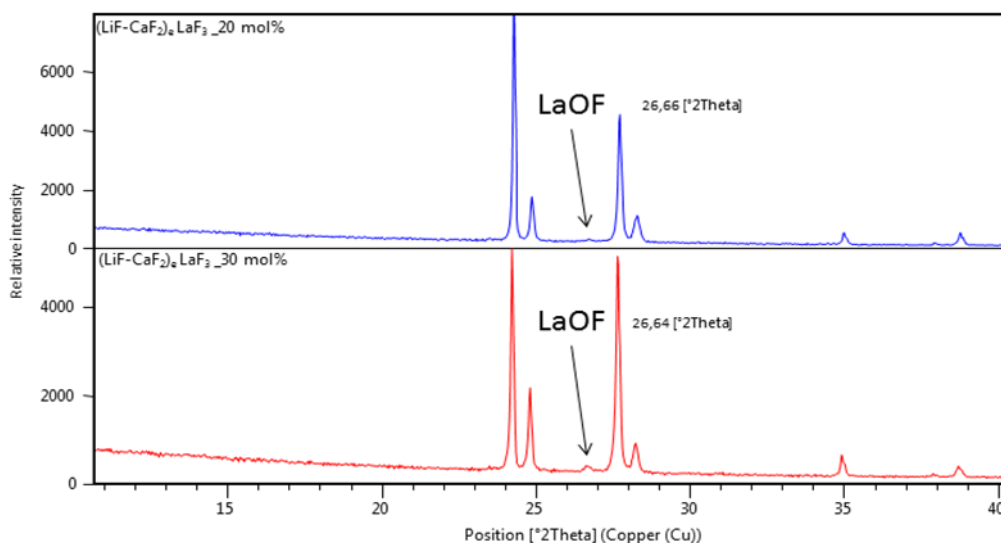
PRÁŠKOVÁ RÖNTGENOVÁ DIFRAKČNÁ ANALÝZA (XRD)

Röntgenová difrakčná analýza rozotrených práškových vzoriek bola vykonaná pomocou difraktometra Empyrean PANalytical v geometrii Bragg-Brentano s použitím $\text{Cu-K}\alpha$ žiarenia. Záznamy boli merané pri laboratórnej teplote v rozsahu 2θ 10 – 75° s krokom 0,02° 2θ . Softvér X'Pert HighScore Plus PANalytical s databázou PDF2 2011 bol použitý na spracovanie nameraných výsledkov a identifikáciu jednotlivých fáz.

Na obrázku 3 môžeme vidieť rtg. práškové difrakčné záznamy samovoľne ochladeného systému $(\text{LiF-CaF}_2)_{\text{eut}} + \text{LaF}_3$ (0; 5; 10; 20; 30 mol. %). Difrakčný záznam samovoľne ochladenej eutektickej zmesi LiF-CaF_2 vykazoval difrakčné línie vstupných zložiek v systéme a to LiF a CaF_2 . Po pridaní 5 a 10 mol. % LaF_3 do eutektickej zmesi LiF-CaF_2 sme detegovali opäť vstupné zložky LiF , CaF_2 a LaF_3 . Až po pridaní 20 mol. % LaF_3 pri 26,66° 2θ $d = 3,340$ [Å] a 30 mol. % LaF_3 pri 26,64° 2θ $d = 3,343$ [Å] sme detegovali veľmi slabú difrakčnú líniu, ktorá bola priradená zlúčenine LaOF obrázok 4. Zlúčenina LaOF má najsilnejšiu difrakciu pri 26,69° 2θ [9]. Pri samovoľnom procese chladenia taveniny sme zväčša detegovali vstupné zložky, z ktorých bol systém zložený LiF , CaF_2 a LaF_3 . Malé množstvo LaOF pravdepodobne vzniklo prítomnosťou kyslíka z dôvodu netesnosti pece.

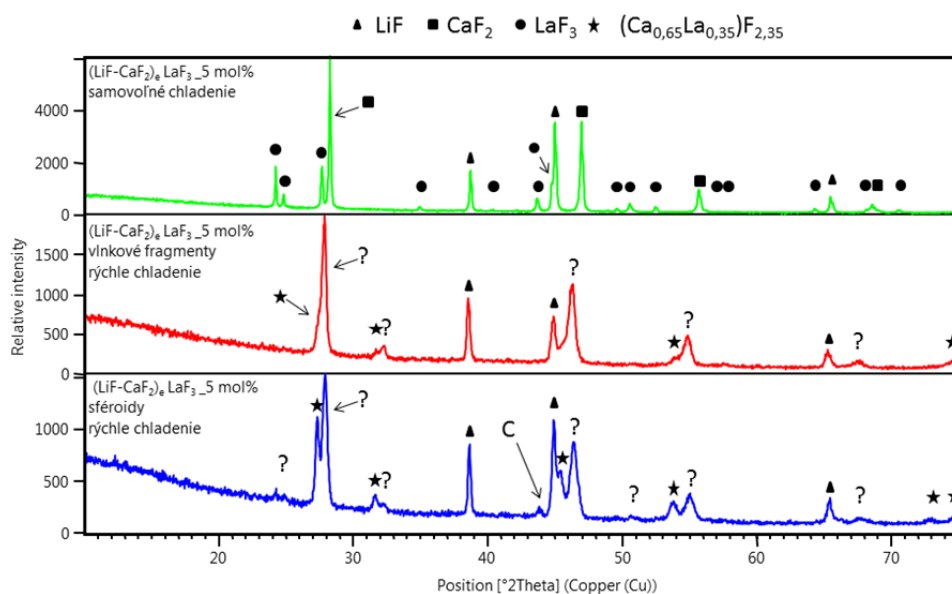


Obr. 3: Práškové difrakčné záznamy samovoľne ochladeného systému $(\text{LiF-CaF}_2)\text{eut} + \text{LaF}_3$ (0; 5; 10; 20; 30 mol. %)



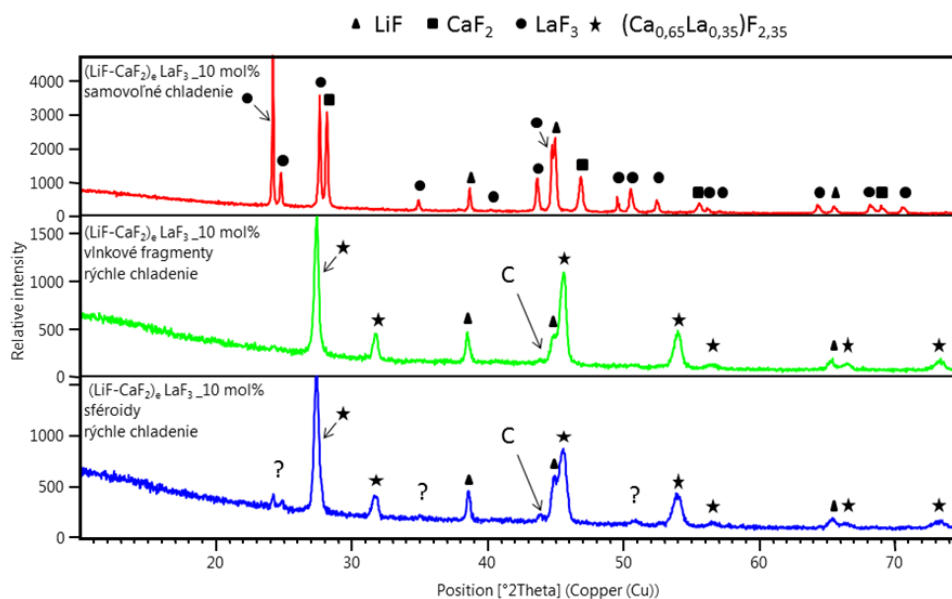
Obr. 4: Práškové difrakčné záznamy samovoľne ochladeného systému $(\text{LiF-CaF}_2)\text{eut} + \text{LaF}_3$ (20; 30 mol. %)

Röntgenové difrakčné záznamy samovoľne ochladeného systému s rôznym prídavkom LaF_3 sme porovnali s rýchlo ochladeným systémom pripraveným pomocou melt spinning. Difrakčné záznamy rýchleho chladenia vykazovali zaujímavé znaky. Relatívna intenzita bola výrazne nižšia, výrazne vyššie pozadie a rozšírené difrakčné línie s posunom, ako u samovoľného chladenia a to pri každej z analyzovaných vzoriek. Na obrázku 5 je porovnanie záznamov s prídavkom 5 mol. % LaF_3 , pričom vzorky po procese samovoľného chladenia vykazovalo prítomnosť vstupných zložiek, pri vzorkách po procese rýchleho chladenia bola identifikovaná prítomnosť jednej so vstupných fáz LiF , novej fázy $(\text{Ca}_{0,65}\text{La}_{0,35})\text{F}_{2,35}$ a difrakčné línie, ktoré neprislúchali žiadnej zlúčenine v databáze.

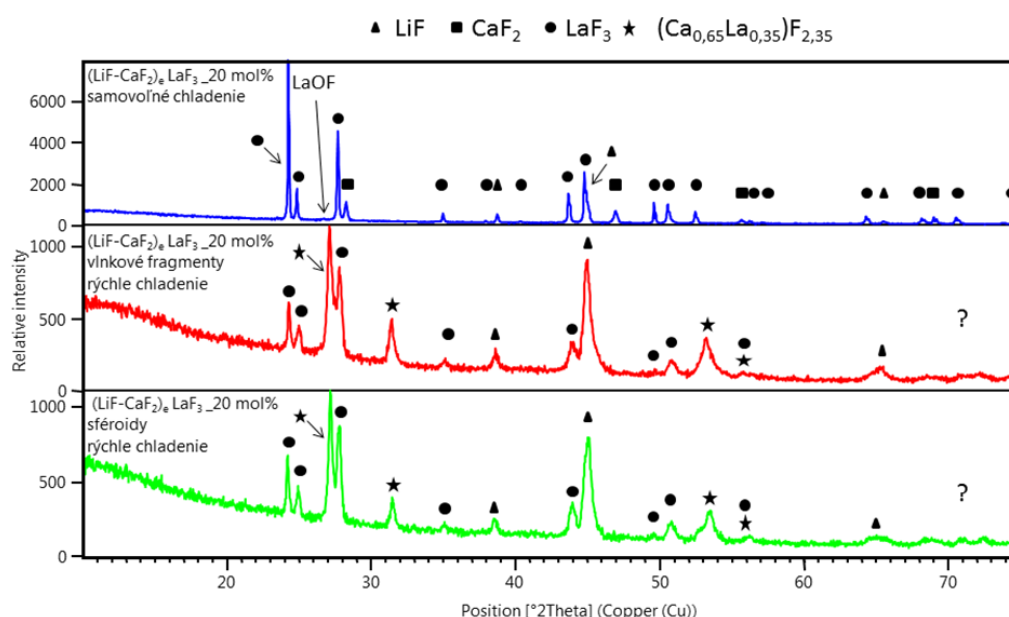


Obr. 5: Porovnanie difrakčných záznamov samovoľne ochladeného systému $(\text{LiF-CaF}_2)_{\text{eut}} + \text{LaF}_3$ (5 mol. %) a rýchlo ochladeného systému (vlnkové fragmenty, pravidelné sféroidy)

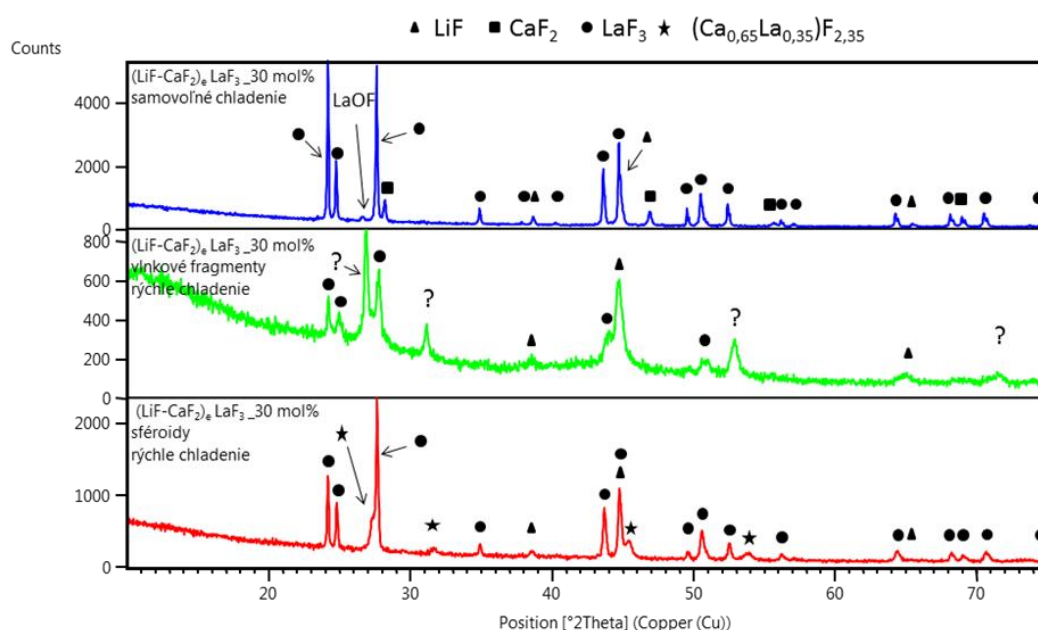
Obrázok 6 je porovnanie difrakčných záznamov po pridaní 10 mol. % LaF_3 . Vzorky po procese samovoľného chladienia opäť vykazovali difrakčné línie vstupných zložiek, pričom vzorky po procese rýchleho chladienia boli identifikované ako LiF , $(\text{Ca}_{0.65}\text{La}_{0.35})\text{F}_{2.35}$ a difrakčné línie, ktoré neboli identifikované, môže ísť o difrakčné línie LaF_3 . Vo vzorkách sa odhalila prítomnosť uhlíka, ktorý sa do vzorky dostal v priebehu tavenie z grafitového téglíka. Po pridaní 20 mol % LaF_3 , obrázok 7, nastali výrazné zmeny v difrakčnom zázname, bola identifikovaná prítomnosť vstupnej zložky LaF_3 , LiF a novej fázy $(\text{Ca}_{0.65}\text{La}_{0.35})\text{F}_{2.35}$. Identifikáciu fáz vo vzorke značne komplikuje nízka relatívna intenzita, rozšírenie difrakčných línií a vysoké pozadie, čo môže značiť prítomnosť skelnej fázy. Prítomnosť skelnej fázy je očakávaná, vzhľadom na počiatočnú predstavu získať „zamrazenú“ kvapalinu.



Obr. 6: Porovnanie difrakčných záznamov samovoľne ochladeného systému $(\text{LiF-CaF}_2)_{\text{eut}} + \text{LaF}_3$ (10 mol. %) a rýchlo ochladeného systému (vlnkové fragmenty, pravidelné sféroidy)



Obr. 7: Porovnanie difrakčných záznamov samovoľne ochladeného systému $(\text{LiF-CaF}_2)\text{eut} + \text{LaF}_3$ (20 mol. %) a rýchlo ochladeného systému (vlnkové fragmenty, pravidelné sféroidy)



Obr. 8: Porovnanie difrakčných záznamov samovoľne ochladeného systému $(\text{LiF-CaF}_2)\text{eut} + \text{LaF}_3$ (30 mol. %) a rýchlo ochladeného systému (vlnkové fragmenty, pravidelné sféroidy)

Na obrázku 8 sú porovnané difrakčné záznamy s pridaním 30 mol. % LaF_3 . Tak ako to bolo v predchádzajúcich prípadoch, po procese samovoľného chladienia sme identifikovali vstupné zložky s malým obsahom zlúčeniny LaOF . Záznam vlnkových fragmentov mal výrazne nízke relatívne intenzity a veľké posuny difrakčných línii. Preto sa nám podarilo identifikovať len zložku LiF a LaF_3 , ostatné difrakčné línie ostali nepriradené. Pri procese rýchleho chladienia $(\text{LiF-CaF}_2)\text{eut} + \text{LaF}_3$ 30 mol. % nám vznikli sféroidy väčšie ako pri ostatných experimentoch, môžeme predpovedať, že rýchlosť chladienia nebola taká vysoká a z toho dôvodu nám systém pravdepodobne lepšie vykryštalizoval. Relatívna

intenzita bola viacnásobne vyššia ako u vlnkových fragmentoch, čím sa nám podarilo identifikovať jednotlivé fázy v systéme LiF , $(\text{Ca}_{0,65}\text{La}_{0,35})\text{F}_{2,35}$, LaF_3 . Dôležitým pozorovaním je aj prítomnosť novej neznámej fázy vo vzorkách s 5, 10, 30 mol. % LaF_3 pričom v každej vzorke ide zrejme o inú fázu. Týmto dôležitým pozorovaním je fakt, že fáza $(\text{Ca}_{0,65}\text{La}_{0,35})\text{F}_{2,35}$ sa vyskytuje iba vo vzorkách po RSP, ale nie v tých spontánne chladených. Dá sa predpokladať, že táto fáza bude hrať úlohu pri vzniku nových neznámych fáz, ktoré sme pozorovali.

ZÁVER

Na experimentálnom zariadení RSP – Melt spinning sa nám podarilo pripraviť vzorku hlboko podchladenej taveniny $(\text{LiF}-\text{CaF}_2)\text{eut} + \text{LaF}_3$ (0; 5; 10; 20; 30 mol. %). Takto pripravené vzorky boli analyzované dostupnou technikou XRD. Boli porovnané difrakčné záznamy samovoľne ochladenej taveniny a rýchlo ochladenej taveniny. Porovnanie odhalilo výrazné rozdiely, ktoré môžu napovedať, že technika rýchleho chladenia môže napomáhať k tvorbe skelnej fázy v tavenine. Difrakčné záznamy samovoľne ochladenej taveniny s prídavkom 5 a 10 mol. % LaF_3 vykazovali difrakčné línie vstupných zložiek LiF , CaF_2 a LaF_3 . V difrakčných záznamoch taveniny s prídavkom 20 a 30 mol. % bola identifikovaná zlúčenina LaOF , ktorá mohla vzniknúť v tavenine reakciou s kyslíkom, pričom nežiaduca prítomnosť kyslíka v peci mohla byť spôsobená zlým utesnením. Difrakčné záznamy rýchlo ochladenej taveniny mali nízku relatívnu intenzitu, vysoké pozadie a rozšírené difrakčné línie z dôvodu, ktorého sa zložito identifikovali jednotlivé fázy v prudko podchladenej tavenine. Je zrejmé, že proces RSP – melt spinning má za následok istú zmenu, ktorá nastala v difrakčných záznamoch použitého systému $(\text{LiF}-\text{CaF}_2)\text{eut} + \text{LaF}_3$ (0; 5; 10; 20; 30 mol. %). O aký zmenu ide bude predmetom ďalšieho výskumu pomocou techník SEM a EDX.

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0460-10, Slovenskou grantovou agentúrou VEGA na základe zmluvy č. VEGA 2/0095/12 a VEGA 2/0116/14.

LITERATÚRA

- [1] Miroslav Boča a kol., „Experimentálne metódy merania fyzikálno – chemických vlastností tavenín anorganických solí“, Edičné stredisko (2010), ISBN978-80-553-0384-0
- [2] Enrique J. Laverinia, T.S. Srivatsan, „The rapid solidification processing of materials: science, principles, technology, advances, and applications“, J. Mater. Sci. (2010) 45:287-325.
- [3] Loren A. Jacobson, Joanna McKittrick, „Rapid solidification processing“, Materials Science and Engineering (1994) R11 355:408.
- [4] [M. Kucharík, M. Korenko, „Rapid solidification of cryolite and cryolite–alumina melts“, Monatsh Chem (2010) 141:7–13.
- [5] M. Korenko, M. Kucharík, J. V. Oboňa, D. Janičkovič, R. Cordoba, J. M. De Teresa, B. Kubíková, „Nanotubes Made from Deeply Undercooled Cryolite/Alumina Melts“, Helvetica Chimica Acta – Vol. 91 (2008) 1389-1399.
- [6] M. Korenko, M. Kucharík, D. Janičkovič, „Rapid solidification processing in molten salts chemistry: X-ray analysis of deeply undercooled cryolite–alumina melts“, Chemical Papers (2008) 62 (2) 219–222.
- [7] D. Vojtěch, B. Bártová, J. Verner a J. Šerák. „Rychlé chlazení kovů: význam, technologie a využití“, Praha (2004), ISSN 0009-2770.
- [8] B. Bártová, J. Verner, D. Vojtěch, Gemperle, Studnička a M. Černanský, „Studium fázového složení rychle ztuhlých hliníkových slitin“, Ostrava: TANGER (2003), ISBN 80-85988-82-8.

- [9] Tomasz Grzyb, Mariusz Weclawiak, Tomasz Pedzinski, Stefan Lis, Synthesis, spectroscopic and structural studies on YOF, LaOF and GdOF nanocrystals doped with Eu^{3+} , synthesized via stearic acid method, *Optical Materials* 35 (2013) 2226–2233

KORÓZNA ODOLNOSŤ KERAMICKÝCH MATERIÁLOV POTENCIÁLNE VYUŽITEĽNÝCH PRE NÍZKOTEPLTNÚ VÝROBU HLINÍKA

CORROSION RESISTANCE OF CERAMIC MATERIALS POTENTIALY USEFULL FOR LOW-TEMPERATURE ALUMINIUM PRODUCTION

Martin Kontrík¹, František Šimko¹, Dagmar Galusková², Dušan Galusek²

¹ Ústav Anorganickej chémie, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava 45,
Slovenská Republika

² Vitrum Laugaricio - Centrum kompetencie skla, spoločné pracovisko ÚACH SAV, TnU AD a
FChPT STU, Trenčín, Slovenská Republika

ABSTRACT

The work deals with examination of corrosion resistance of titanium diboride to the mixture of $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, which can be used as a low-temperature electrolyte for aluminium production. The mixture with cryolite ration $\text{CR}=1,3$ ($\text{CR} = n_{\text{KF}}/n_{\text{AlF}_3}$) with 4,5 wt. % Al_2O_3 addition was used. Method of static tests for 25, 50, 100 and 200 hours at 680°C was used. The material have resisted excellently to the corrosion medium. After visual examination, the samples didn't have significant damage, nor after 200 hours experiment. The weight increase was observed at all corrosion times, which can be occurred due to corrosion medium deposited in the pores of the samples and it's reaction with the sample on the grain boundary. The average weight increase on all samples was about 4%. The scanning electron microscope with EDX analysis was used to surface and cross-section examination. The spotted corrosion was found on the sample after 100 hours exposition and the pitting corrosion was observed on the sample after 200 hours exposition.

Keywords: corrosion, TiB_2 , $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, inert cathode

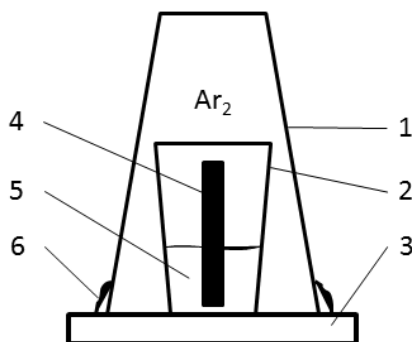
ÚVOD

Výroba hliníka je spojená s vysokou energetickou a environmentálnou náročnosťou, z dôvodu vysokých pracovných teplôt sodného elektrolytu. Trend vo vývoji smeruje k využitiu elektrolytu s nízkou teplotou topenia a taktiež nahradeniu konvenčných grafitových elektród, katódami z materiálov zmáčaných roztaveným hliníkom a anódami z inertných materiálov [1-6]. Medzi možných kandidátov pre nízkotaviaci sa elektrolyt patrí aj zmes na báze KF-AlF_3 s nízkym kryolitovým pomerom $\text{CR}=1,3$ ($n_{\text{KF}}/n_{\text{AlF}_3}$) a jej kombinácie s NaF a vhodnými prísadami [7-15]. Zavedenie takéhoto typu elektrolytu je úzko spojené s využitím zmáčateľných katód, ktoré dokážu zabezpečiť zmenšenie vrstvy roztaveného hliníka v elektrolyzéři z niekoľkých desiatok centimetrov na tenký film. Táto zmena by viedla k zníženiu medzielektródovej vzdialenosti a tým zvýšeniu prúdovej účinnosti procesu. Limitným faktorom pri využití týchto katód je zmáčanlivosť, vysoká vodivosť a odolnosť voči korózii roztaveným hliníkom a elektrolytom.

Ako najvhodnejšie katódové materiály z celého radu karbidov, nitridov a boridov sa javia diborid titánu, diborid zirkónu a kompozitné materiály [16]. Najväčší potenciál už dlhodobo vykazuje najmä diborid titánu. Jeho zaujímavé vlastnosti, ako vysoká tvrdosť, vysoký bod topenia, elektrická vodivosť, dobrá tepelná vodivosť a vysoká odolnosť voči opotrebeniu ho predurčujú pre využitie aj v iných oblastiach ako je napr. výroba rezných nástrojov, brnení, odolných téglikov a pod. [17]. Z uvedených dôvodov sa predložená práca zaoberá výskumom korózie daného materiálu v zmesi $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

EXPERIMENTÁLNE USPORIADANIE A PRÍPRAVA VZORIEK

Diborid titánu, ako monolitický plát s rozmermi 230/100/6 mm, bol narezaný diamantovým kotúčom na trámčeky o rozmeroch približne 45/6/6 mm. Následne sa vzorky odmastili etanolom, vyčistili pomocou ultrazvuku, zmerali a zvážili s presnosťou na 0,0001g. Ako korózne médium bola použitá zmes $\text{KF}-\text{AlF}_3$ s $\text{CR}=1,3$ ($n_{\text{KF}}/n_{\text{AlF}_3}$) s prídavkom 4,5 hmot. % Al_2O_3 . Použili sa fluorid draselný (Sigma-Aldrich, 99,0%, vákuovo sušený pri 200°C), AlF_3 (min. 99%, pripravený resublimáciou) a Al_2O_3 (Fluka, 99,7%). Jednotlivé zmesi sa pripravovali vážením a homogenizáciou v gloveboxe. Pripravené vzorky sa vložili do ALSINT-ových téglíkov, naplnených koróznym médium. Téglíky sa uzatvorili pod inertnou atmosférou do väčšieho téglíka, ktorého okraj sa zalepil zmesou vodného skla zmešaného s oxidom hlinitý, aby sa uchovala inertná atmosféra vo vnútornom priestore (Obr. 1).



Obr. 1 Schéma uloženia vzorky pred koróznym experimentom: 1) Vonkajší téglík, 2) téglík s taveninou a vzorkou, 3) ALSINT-ová podložka, 4) vzorka, 5) korózne médium, 6) $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ pasta

PODMIENKY KORÓZNYCH TESTOV

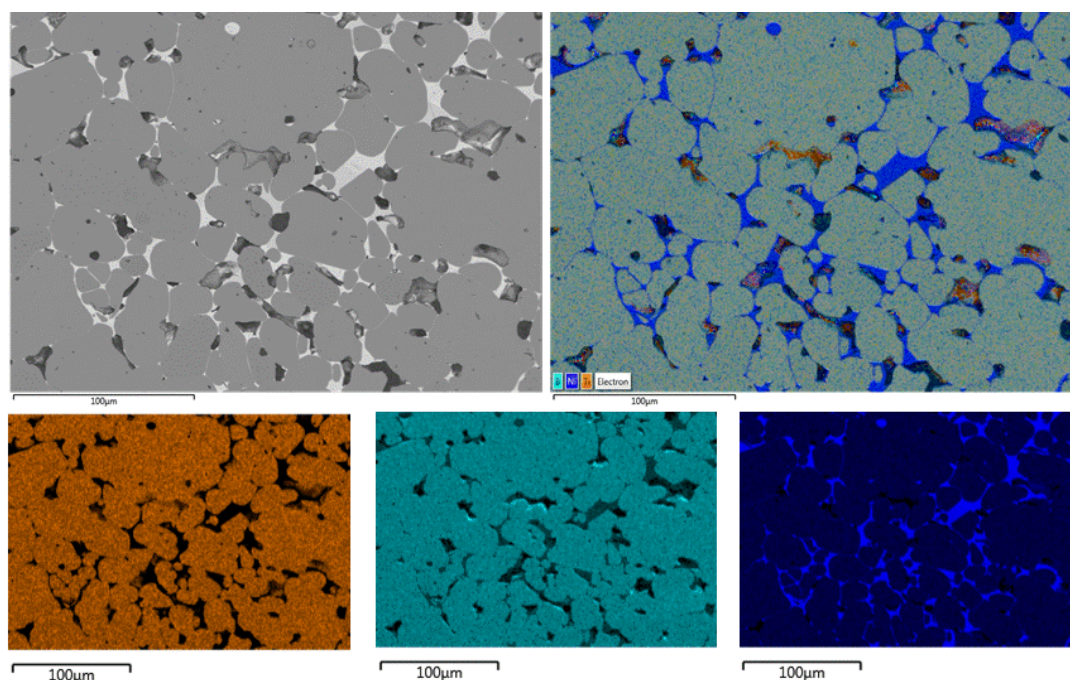
Korózne experimenty prebiehali pri teplote 680°C v superkantlovej peci s výdržou 25, 50, 100 a 200 hodín. Každý pokus bol opakovaný 2-krát. Po vybratí sa vzorky TiB_2 očistili a zvážili. Na čistenie vzoriek po experimente od zvyškových fluoridov sa použila zmes $\text{LiCl}-\text{KCl}$ so zložením 63,75 mól. % LiCl - 36,25 mól. % KCl a ultrazvuk.

Analyzovali sa časti ponorené v tavenine, časti na rozhraní medzi hladinou taveniny a atmosférou a oblasť nad hladinou. Povrchy vzoriek boli pozorované pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu (SEM) s využitím EDX analýzy. Vzorky použité na analýzu pomocou SEM boli vyberané zo zatuhnutej zmesi bez čistenia. V ďalšom kroku bol na vzorkách vykonaný metalografický výbrus a vzorky sa leštili diamantovými pastami, pričom konečná jemnosť zŕn pasty bola 1 μm .

VÝSLEDKY A DISKUSIA

CHARAKTERIZÁCIA VZORKY

Vzorka TiB_2 bola zložená zo zŕn rôznej veľkosti v rozsahu 2-100 μm . Medzizrnová fáza je na obrázku 2 zvýraznená modrou farbou a je zložená z bóru a niklu. Nikel bol použitý ako spekacia prísada. Ako možno vidieť z obrázkov, titán (oranžová farba) a bór (zelená farba) sú vo vzorke rovnomerne distribuované vo forme zŕn TiB_2 . V medzizrnovom priestore sa nachádza nikel (bledomodrá farba). Z pozorovaní je tiež zrejma značná pórovitosť materiálu, približne 10 – 15 %.



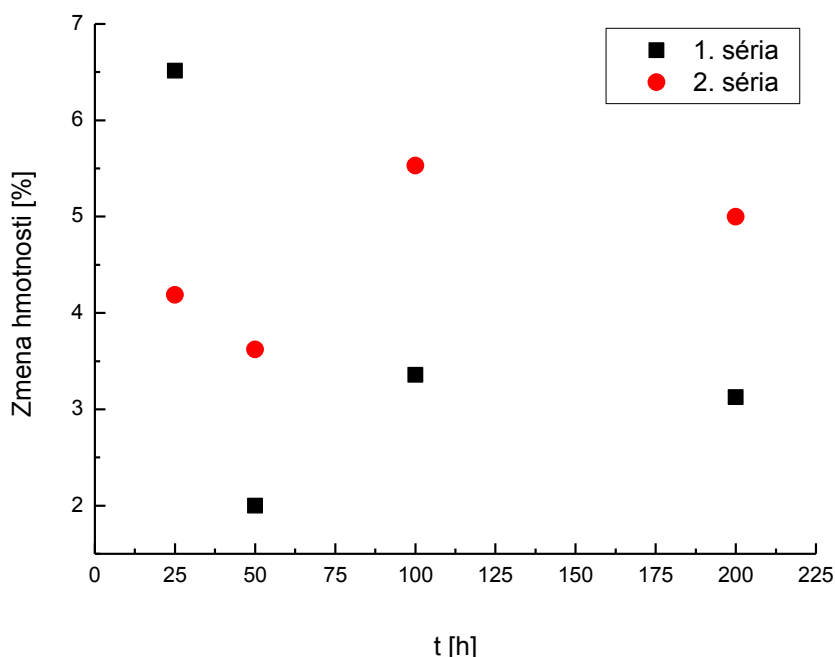
Obr. 2 Mapa prvkov metalografického výbrusu nekorodovanej vzorky (zväčšenie 400x). Zelená farba - bór, oranžová farba – titán, bledomodrá farba – nikel.

VÁŽKOVÁ ANALÝZA

Na vzorkách bola sledovaná zmena hmotnosti pred a po korózných testoch (Obr. 3). Bol zaznamenaný nárast hmotnosti vzorky pri všetkých aplikovaných výdržiach. Je to spôsobené tým, že tavenina penetruje do vzorky a ostáva usadená v jej otvorených póroch, čo potvrdzuje aj pozorovanie metalografických výbrusov. Tiež je pravdepodobné, že tavenina reagovala so vzorkou, najpravdepodobnejšie s medzizrnovou fázou a na hraniciach zŕn, čo by vysvetlovalo nemožnosť dokonalého očistenia vzorky po experimente. Priemerný nárast hmotností na všetkých vzorkách bol približne 4%.

Tabuľka 1 Zmena hmotnosti vzoriek

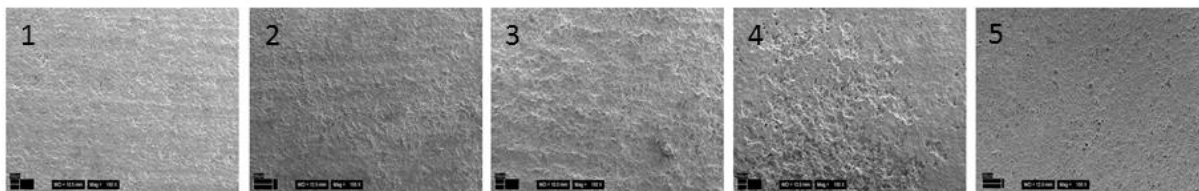
Čas / hod.	25	50	100	200
Zmena hmotnosti / %	6,5 4,2	1,9 3,6	3,4 5,5	3,1 4,9



Obr. 3 Zmeny hmotností vzoriek v závislosti od dĺžky expozície materiálu v roztavenom koróznom médiu.

POVRCH VZORIEK

Povrch vzoriek bol analyzovaný pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu. Z prvého, vizuálneho, pozorovania možno konštatovať, že materiál vynikajúco odolával koróznemu prostrediu. Významné poškodenie nebolo pozorované ani po 200 hodinovom experimente. Na obrázku č. 4 je znázornené porovnanie povrchu nekorodovanej vzorky (1) s povrchmi vzoriek ponorenými v tavenine, v závislosti od dĺžky trvania expozičného času: (2) – 25 hodín, (3) – 50 hodín, (4) – 100 hodín a (5) – 200 hodín. Výraznejšie korózne napadnutie bolo pozorované až na vzorke po 100 hodinovej expozícii. Korózia v tomto mieste mala škvrnitý charakter. Na vzorke po 200 hodinovej korózii bola pozorovaná bodová korózia resp. zvýraznenie pórov materiálu v porovnaní s čistou vzorkou. Časti vzoriek v oblastiach na rozhraní medzi hladinou taveniny a atmosférou, ako aj nad hladinou neboli výraznejšie napadnuté, boli však pokryté kryštálmi korózneho média.



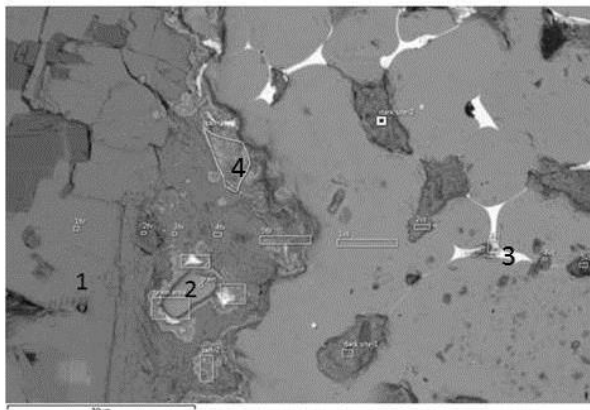
Obr. 4 Povrchy vzoriek pri 150x zväčšení; 1 - čistá vzorka, 2 - 25 hodín, 3 - 50 hodín, 4 - 100 hodín, 5 - 200 hodín.

SEM ANALÝZA PRIEREZU VZORIEK A PRODUKTOV KORÓZIE

Na všetkých vzorkách bol vykonaný metalografický výbrus v častiach, ktoré boli ponorené v tavenine. Biele miesta na obrázkoch predstavujú medzizrnovú fázu, zloženú z niklu a bóru. Zrná TiB_2 majú na obrázkoch svetlošedú farbu a póry, či už voľné, čiastočne alebo úplne zaplnené taveninou, sú

tmavošedé. Pri analýze sme sa zamerali primárne na miesta, kde zostalo korózne médium prichytené na vzorke a zachoval sa tak neporušený povrch materiálu.

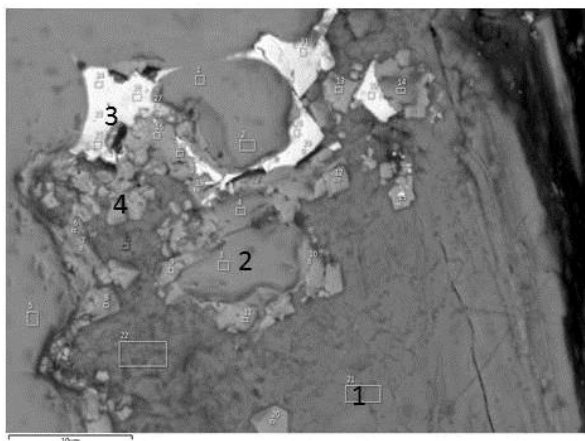
Na obrázku č. 5 je znázornené rozhranie taveniny a vzorky po 25 hodinách korózie. V ľavej časti obrázku sa nachádza zatuhnuté korózne médium (1). V oblasti, v blízkosti povrchu, možno pozorovať fragmenty medzizrnovej fázy a aj samotné zrno TiB_2 (2). Tavenina pravdepodobne narušila hranice zŕn a medzizrnovú fázu materiálu, čo má za následok vyplavovanie zŕn, alebo ich fragmentov, do korózneho média a ich následné rozpúšťanie. Pomocou EDX analýzy bola pozorovaná tavenina vo voľných póroch v blízkosti povrchu vzorky čo potvrdzuje, že tavenina penetrovala do vzorky, kde zostávala usadená v póroch, avšak neprenikla celým telesom vzorky.



Prvok	Tavenina (1) [%]	Zrno (2) [%]	Medzizrnová fáza (3) [%]	Produkty korózie (4) [%]
K	25-28	-	8-14	5-8
Al	26-31	-	2-11	9-11
F	39-72	-	-	28-38
O	0-7	-	-	20-25
Ti	0-2	29-31	8-14	8-22
Ni	-	-	1-41	-
B	-	68-69	-	-

Obr. 5 Prierez vzorkou a taveninou po korózii - 25 hodín. Časť vzorky ponorená v tavenine. Tabuľka - zloženie jednotlivých fáz v atómových %.

Na obrázku č. 6, ktorý predstavuje vzorku ponorenú v tavenine po dobu 50 hodín, možno vidieť taveninu (1) a postupné narušanie medzizrnovej fázy a vyplavovanie zŕn TiB_2 do taveniny (2). Z výsledkov EDX analýzy možno predpokladať reakciu medzizrnovej fázy (3) primárne s kyslíkom a fluórom obsiahnutých v tavenine za vzniku korózných produktov a ich usadeniu na povrchu a v póroch vzorky (4).



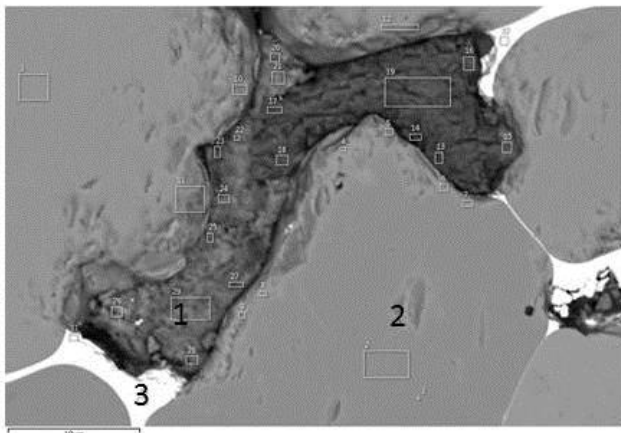
Prvok	Tavenina (1) [%]	Zrno (2) [%]	Medzizrnová fáza (3) [%]	Produkty korózie (4) [%]
K	25-28	-	0-2	0-8
Al	29-31	-	1-4	1-11
F	30-44	-	0-3	4-40
O	-	-	10-15	4-65
Ti	0,2-0,4	27-34	12-40	30-58
Ni	-	-	20-65	0-1
B	-	65-62	23-60	-

Obr. 6 Vzorka po korózii - 50 hodín. Časť vzorky ponorená v tavenine. Tabuľka - zloženie jednotlivých fáz v atómových %.

Svetlošedá fáza obklopujúca zrná (4) predstavuje taveninu, v ktorej bol zaznamenaný vysoký obsah titánu. Detegovateľné množstvo titánu bolo pozorované aj v časti taveniny relatívne vzdialenej od povrchu (1). Biele plochy medzizrnovej fázy (3) obsahovali, okrem niklu a bóru, aj kyslík pochádzajúci z taveniny. Korózia bola v malej miere pozorovaná aj v miestach nedokonale

zaplnených taveninou. V tejto oblasti nebol pozorovaný výskyt kyslíka v medzizrnovej fáze. Titán však v kryštáloch zatuhnutej taveniny pozorovaný bol.

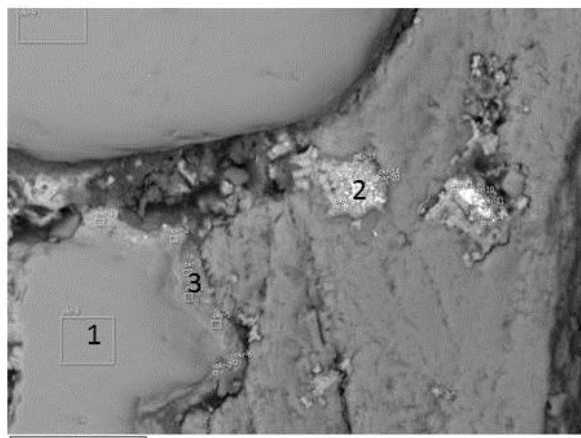
Obrázok 7 predstavuje pór v blízkosti povrchu, vzorky vystavenej koróznemu médiu po dobu 100 hodín. Tento pór je zaplnený taveninou, v ktorej bol detegovaný titán a nikel.



Prvok	Tavenina (1) [%]	Zrno (2) [%]	Medzizrnová fáza (3) [%]
K	10-31	-	-
Al	11-28	-	0-1
F	35-74	-	0-4
O	0-15	-	-
Ti	1-16	23-38	1-3
Ni	0-5	-	50-71
B	-	61-76	20-47

Obr. 7 Vzorka po korózii – 100 hodín. Zaplnený pór v blízkosti povrchu vzorky. Tabuľka - zloženie jednotlivých fáz v atómových %.

Obrázok 8 predstavuje detail vzorky po 200 hodinovej korózii časti ponorenej v tavenine. V ľavej dolnej časti obrázka je zrno TiB_2 (1), na ktorom možno pozorovať koróziu na jeho okraji (3). Výsledky EDX analýzy ukazujú na vysoký obsah kyslíka a titánu a absenciu bóru v tejto vrstve.



Prvok	Zrno (1) [%]	Medzizrnová fáza (2) [%]	Hranica zrna (3) [%]
K	-	1-10	0-7
Al	-	6-15	4-15
F	-	7-15	9-24
O	-	21-41	16-50
Ti	29-32	5-44	21-39
Ni	-	0-84	0-3
B	67-71	-	-

Obr. 8 Vzorky po 200 hodinách korózie. Tabuľka – zloženie jednotlivých fáz v atómových %.

ZÁVER

Práca bola zameraná na skúmanie vplyvu systému $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{CR}=1,3$) na koróziu TiB_2 . Materiál vynikajúco odolával koróznemu prostrediu. Po 200 hodinovom experimente nevykazoval významné vizuálne poškodenie. Na vzorkách bola sledovaná zmena hmotnosti pred a po korózných testoch. Pozoroval sa nárast hmotnosti, ktorý bol spôsobený penetráciou taveniny do otvorených pórov vzorky. Priemerný nárast hmotností na všetkých vzorkách bol približne 4%.

Povrch vzoriek sa analyzoval skenovacím elektrónovým mikroskopom s využitím EDX analýzy. Výraznejšie korózne napadnutie bolo pozorované až na vzorke po 100 hodinovej expozícii v časti vzorky ponorenej v tavenine. Korózia v tomto mieste mala škvrnitý charakter. Na vzorke po 200 hodinovej expozícii bola pozorovaná bodová korózia. Časti vzoriek v oblasti na rozhraní medzi hladinou taveniny a atmosférou, ako aj nad ňou neboli výraznejšie napadnuté. Výsledky EDX analýzy

ukazujú na narúšanie medzizrnovej fázy zloženej prevažne z niklu a bóru a rozpúšťanie samotných zŕn TiB_2 . Korózna vrstva obsahovala veľké množstvo kyslíka a titánu, čo môže naznačovať vznik oxidu titánu.

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0460-10, Slovenskou grantovou agentúrou VEGA na základe zmluvy č. VEGA 2/0116/14 a Centrom excelentnosti pre keramiku, sklo a silikátové materiály, ITMS kód 26220120056, na základe Operačného Programu pre Výskum a vývoj financovaný z Európskeho Fondu Regionálneho Rozvoja.

LITERATÚRA

- [1] Grjotheim K., and Welch B.J.: Aluminium Smelter Technology – a Pure and Applied Approach, Aluminium - Verlag, 2nd. ed., (1988).
- [2] Qing-Yu L. et. al.: Effect of TiB_2 Coating on Evolution of Cathode Lining During the Process of Primary Aluminum Production. The Minerals, Metals and Materials Society and ASM International, 2358 (38A), (2007).
- [3] Qing-Yu L. et. al.: Laboratory Test and Industrial Application of an Ambient Temperature Cured TiB_2 Cathode Coating for Aluminum Electrolysis Cells, Light Metals, 327-331 (2004).
- [4] Jianhong Y. et. al.: New Opportunities for Aluminum Electrolysis with Metal Anodes in a Low Temperature Electrolyte System, Light Metals, 321-326 (2004).
- [5] Pawlek R.: Wettable Cathodes: An Update, Light Metals, 377-382 (2010).
- [6] Jie L. et. al.: Research Progress in TiB_2 Wettable Cathode for Aluminum Reduction, JOM 60 (8), 1543-1851 (2008).
- [7] Kryukovsky V.A. et. al.: Electrical Conductivity of Low Melting Cryolite Melts, Light metals, ISBN 9780873396196 (2006).
- [8] Chuikin A.Y, Zaikov Y.P., Beketov A.R.: The Interaction Between High-Alumina Concrete and Low-Temperature Melt on the Base of Potassium Cryolite, Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 49(6), 438-448 (2008).
- [9] Frolov A. et. al.: The Effect of Potassium Cryolite on Construction Materials Under Electrolysis Condition, Light Metals, 1129-1133 (2009).
- [10] Chuikin A.Y, Zaikov Y.P.: Low-Temperature Electrolysis of Aluminium in a Bath Made of Corundum High-Alumina Concrete, Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 50(2), 108-113 (2009).
- [11] Thonstad J., Rolseth S.: Alternative Electrolyte Compositions for Aluminium Electrolysis, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 114 (3), 188-191(4) (2005).
- [12] Zaikov Y.P. et. al.: Electrolysis of Aluminum in the Low Melting Electrolytes Based on Potassium Cryolite, Light Metals, 505-508 (2008).
- [13] Hengwei Y., Wangxing L., Shilin Q., Ji L.: Corrosion Resistance of Cathode to NaF-KF-AlF_3 Based Electrolyte, Light Metals, 855-858 (2010).
- [14] Liu D., Yang Z., Li W.: Cathodic Behavior of Graphite in KF-AlF_3 Based Melts with Various Cryolite Ratios, Journal of Solid State Electrochemistry, 15, 615-621 (2010).
- [15] Dongren L., et. al.: Electrochemical Intercalation of Potassium into Graphite in KF Melt, Electrochimica Acta, 55(3), 1013-1018, ISSN 0013-4686 (2010).
- [16] Yurkov A. L.: Refractories and Carbon Cathode Materials for the Aluminum Industry. Refractories and Industrial Ceramics, 47(1), (2006).
- [17] Munro R.G.: Material Properties of Titanium Diboride, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 105(5), 709-720, (2000).

SPRACOVANIE DRAHÝCH KOVOV Z AUTOMOBILOVÝCH KATALYZÁTOROV

RECOVERY OF PRECIOUS METALS FROM AUTOMOBILE CATALYTIC CONVERTERS

Kamil Kerekeš, Miloš Komačka, Ján Híveš

Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, Oddelenie anorganickej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

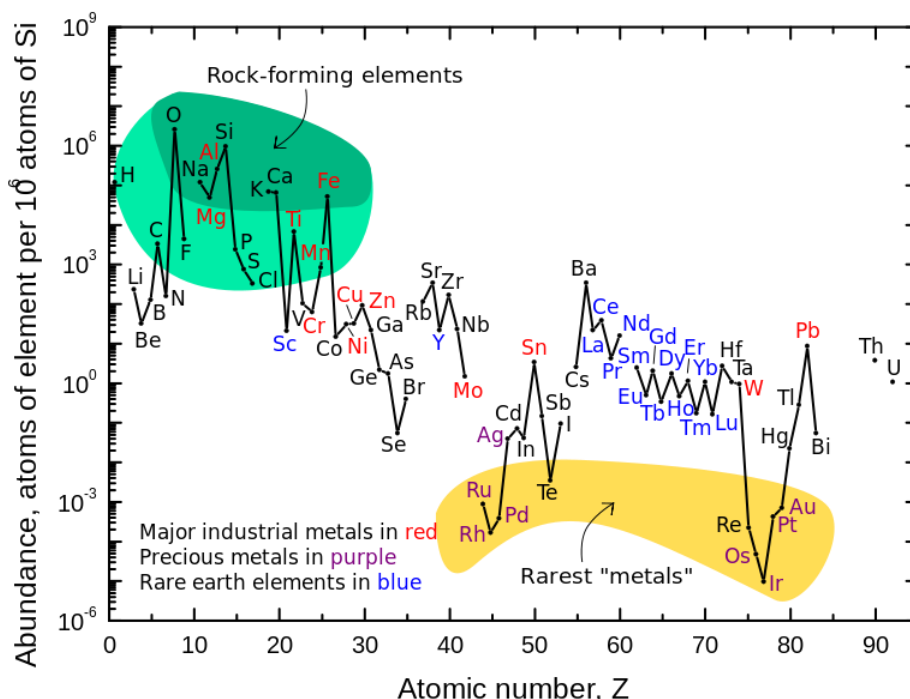
ABSTRACT

This work focuses on the recycling of platinum group metals from automobile catalytic converters. Separation of metals from the mixture Pt-Pd-Rh was studied by the electrochemical methods with respect to oxidation states of these metals. Practical aspects of isolation of the individual metals into pure form in real conditions were investigated as well.

Keywords: recovery, precious metals, electrochemical method, waste

ÚVOD

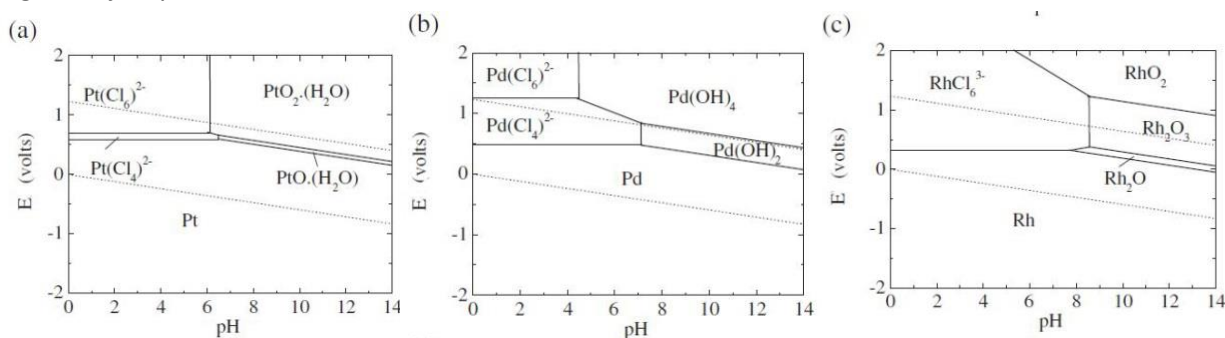
Na obr. 1 vidíme rôzne zastúpenie prvkov v zemskej kôre.



Obr. 1 Výskyt prvkov v zemskej kôre

Kategóriu prvkov označenú oblakom vpravo dolu nazývame vzácnymi alebo drahými kovmi (ešte asi o dva rády menej sú zastúpené vzácne plyny, ktoré na obr. 1 chýbajú, sú však koncentrované v ovzduší (Ar, Ne) alebo zemnom plyne – He, Kr, Xe). Vzhľadom na zriedkavý výskyt drahých kovov ako aj malú koncentráciu v rude sú procesy na ich získavanie drahé a od toho sa odvíja aj ich vysoká cena. Majú vysoké hustoty, teploty topenia a sú chemicky mimoriadne odolné. Najstálejšie sú v

kovovej forme, ich zlúčeniny pôsobia oxidačne a ľahko sa redukujú na kovy. Sú odolné voči korózii na vzduchu aj za vysokých teplôt čo ich predurčuje na použitie do náročných podmienok ako kontaktné plochy v elektrických zariadeniach (relé, prepínače, konektory, termočlánky, presné rezistory). Uplatnenie nachádzajú v telekomunikačnej, leteckej, vojenskej, kozmickej technike, kde sa vyžaduje zaručená bezporuchovosť zariadení. V masovom meradle aj keď v tenších vrstvách sa používajú aj v komerčných zariadeniach ako sú mobilné telefóny a počítače. Z hľadiska chemickej odolnosti je potrebné spomenúť platinu ktorá sa používa ako odolný laboratórny riad. Druhou veľmi dôležitou vlastnosťou kovov skupiny platiny (hlavne Pd, Rh, Pt) je vysoká katalytická aktivita, čo ich spolu s tepelnou odolnosťou predurčuje na výrobu katalyzátorov, či už priemyselných alebo automobilových. Väčšina platinových kovov (50 % až 90 % pre jednotlivé prvky) nachádza uplatnenie práve v katalýze a najväčším spotrebiteľom je automobilový priemysel. Vzhľadom na nízku životnosť a obrovský počet automobilov má recyklácia použitých katalyzátorov obrovský ekonomický aj ekologický význam. Dokonca niektoré firmy začali spracovávať pozametany prach z rušných ulíc veľkomiest (Londýn) a extrahovať z neho jemné čiastočky platinových kovov ktoré sa uvoľňujú opotrebením automobilových katalyzátorov. Najčastejšie sa v automobilových katalyzátoroch používajú Pt, Pd a Rh, častokrát sa vyskytujú aspoň dva spoločne, niekedy sú prítomné všetky tri. Preto pri recyklácii sa všetky tri získavajú v zmesi a je nutné ich rozdeliť na čisté kovy predtým než sa použijú na výrobu nových katalyzátorov. Naš príspevok sa sústreďuje na extrakciu týchto kovov z automobilových katalyzátorov a ich separáciu. Separácia platinových kovov od keramického nosiča ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) sa uskutočňuje buď lúhovaním mletej keramiky v prostredí HCl s prídavkom oxidovadla - HNO_3 , NaClO , Cl_2 , alebo tavbou celých katalyzátorov v plazmovej peci (firma Johnson Matthey) pri teplote 2000°C kde platinové kovy sa rozpustia v kvapalnom železnom lôžku a roztavená troska sa zhora odpichuje. Železo sa odleptá zo zliatiny pomocou HCl a koncentrát platinových kovov sa rozpúšťa nakoniec taktiež v HCl s prídavkom oxidovadla. Ďalej je nutné rozseparovať jednotlivé kovy. Princíp delenia Pt, Pd, Rh spočíva v prevedení kovov do oxidačných stavov umožňujúcich ich rozdelenie. Týmito želanými stavmi sú Pt(IV), Pd(II) a Rh(III) kedy je možné vyzrážať platinu vo forme málo rozpustného hexachloroplatičitanu amónneho, paládium vo forme trans-diaminodichloro paládnateho komplexu a ródium vo forme hexanitroroditanu draseln Na obr. 2 sú viditeľné E-pH diagramy, z ktorých je zrejmé, za akých podmienok je možné tento stav pri uvedených koncentráciách dosiahnuť (0,7 V až 1,25 V vs SHE a pH 0 až 6) [2]. Proces delenia sa komplikuje čiastočnou rozpustnosťou týchto zlúčenín ako aj prítomnosťou jednotlivých kovov aj v inom oxidačnom stave ako je želaný (Pt(II), Pd(IV)). Na delenie sa používa aj kvapalinová extrakcia do organickej fázy a iónomeneče.

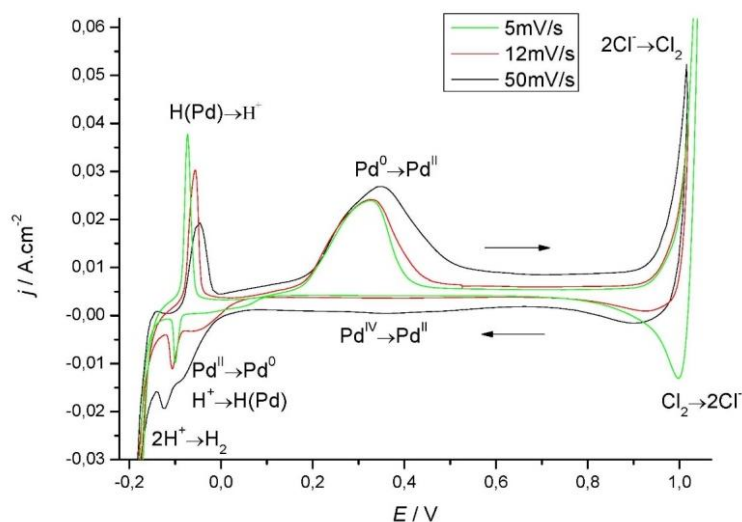


Obr. 2 E-pH diagramy v (a) Pt-Cl-H₂O, (b) Pd-Cl-H₂O a (c) Rh-Cl-H₂O systémoch pri podmienkach: koncentrácia kovu 10-2 kmol/m³, Cl⁻ 5 kmol/m³ a teplota 25°C [2]

EXPERIMENT

Pre kvantifikáciu jednotlivých oxidačných stavov platinových kovov koexistujúcich v roztoku sa zvolili elektrochemické metódy a to cyklická voltametria a diferenčná pulzná voltametria na

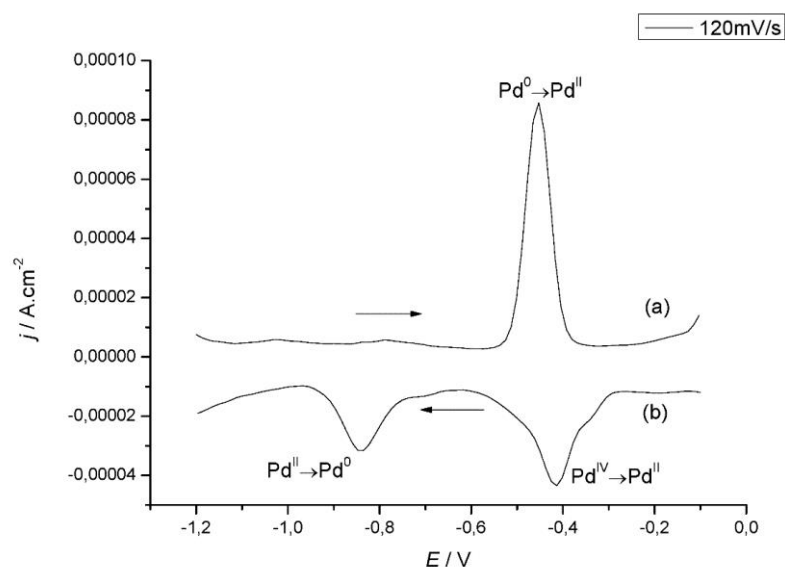
parafínom impregnovanej grafitovej elektróde ako aj na ortuťovej kvapkovej elektróde. Na základe zistených potenciálov sa mali coulometricky stanoviť koncentrácie platínových kovov v jednotlivých oxidačných stupňoch. Na obr. 3 je znázornený cyklický voltamogram roztoku H_2PdCl_4 zaznamenaný v potenciálovom rozsahu od -0,18 do 1,3 V vs. Ag/AgCl v 12 M roztoku HCl pri skenovacích rýchlostiach 5 mV/s, 12 mV/s a 50 mV/s.



Obr. 3 Cyklický voltamogram H_2PdCl_4 v 12 M HCl, $c(\text{Pd}) = 3,73 \text{ g/l}$, $T = 298 \text{ K}$

Na katódovej krivke možno vidieť dva píky a jedno plató. Pri skenovacej rýchlosti 50 mV/s možno vidieť v rozmedzí potenciálov od 0,1 do 0,7 V jeden nevýrazný široký pík. Z diferenčnej ortuťovej voltampérometrie je vidieť (obr. 4), že sa pravdepodobne jedná o redukciu Pd(IV) na Pd(II). Prvý pík pri potenciáli -0,11 V, ktorý pravdepodobne predstavuje adsorpciu vodíka na kovového paládium. Plató, ktoré sa nachádza v potenciálovom rozsahu -0,13 V až -0,09 V predstavuje redukciu Pd(II) na Pd(0). Pod potenciálom -0,1 V dochádza k redukcii H^+ na H_2 . Pri potenciáli 0,96 V je druhý pík, ktorý predstavuje redukciu Cl_2 na Cl^- . Na anódovej krivke sú viditeľné dva píky. Prvý ostrý pík pri potenciáli -0,06 V, ktorý vznikol v dôsledku ionizácie vodíka naadsorbovaného na kovovom paládiu počas redukcie Pd(II) na Pd(0). Druhý pík pri potenciáli 0,34 V predstavuje prechod Pd(0) na Pd(II). Pri potenciáli 1 V dochádza k vylučovaniu chlóru. Vznik Pd(IV) nebol zreteľný kvôli blízkeho potenciálu vylučovania chlóru z roztoku.

Na obr.4 je znázornený diferenčný pulzný voltamogram roztoku Pd(II) zaznamenaný v potenciálovom rozsahu od -1,2 do -0,1 V vs. Ag/AgCl v 2,75 M roztoku NH_4NO_3 a 0,63 M roztoku NaOH pri skenovacej rýchlosti 120 mV/s.



Obr. 4 Diferenčný pulzný voltamogram $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (a) anódová krivka, (b) katódová krivka, v 2,7 M NH_4NO_3 a 0,63 M NaOH , $c_{\text{Pd}} = 0,0055 \text{ g/l}$, $T = 298 \text{ K}$, $p = 101,3 \text{ kPa}$.

Túto metódu sme zvolili pre zvýšenie citlivosti merania keďže vznik chlóru a $\text{Pd}(\text{IV})$ sú potenciálovo blízke deje. Elektrolyt sa zvolil podľa [3]. Na meranie diferenčného voltamogramu paládia sa použil prístroj Static Mercury Drop Electrode SMDE 1 (ortuťová diferenčná pulzná voltamperometria). Meralo sa v trojelektrodovom usporiadaní, pričom roztok sa prebublával argónom len pred meraním. Na anódovej krivke (obr. 4(a)) možno vidieť jeden výrazný pík. Tento pík pri potenciáli -0,45 V korešponduje oxidáciou $\text{Pd}(\text{O})$ na $\text{Pd}(\text{II})$. Na katódovej krivke (obr. 4(b)) sa nachádzajú dva výrazné píky, prvý pri potenciáli -0,42 V, ktorý pravdepodobne prislúcha redukcii $\text{Pd}(\text{IV})$ na $\text{Pd}(\text{II})$. Na základe spektra čistého základného elektrolytu sa vylučuje, že by tento pík súvisel s akýmkoľvek elektrodovými reakciami jeho zložiek. Môže to súvisieť jedine s vneseným paládiom. Potenciálový posun prechodu $\text{Pd}(\text{IV})$ na $\text{Pd}(\text{II})$ o 1,6 V voči kyslému chloridovému prostrediu súvisí so zmenou pH aj ligandov v koordinačnej sfére Pd. Druhý pík sa nachádza pri potenciáli -0,84, kde dochádza k redukcii $\text{Pd}(\text{II})$ na $\text{Pd}(\text{O})$ [3]. Účelom DPV meraní bolo zistiť koexistenciu $\text{Pd}(\text{II})$ a $\text{Pd}(\text{IV})$ v roztoku. Predpokladáme existenciu aj $\text{Pd}(\text{IV})$, nepodarilo sa nám ju však potvrdiť inou metódou.

CV aj DPV platiny sa veľmi podobali paládiu odhliadnuc od potenciálu prechodu $\text{Pt}(\text{O})$ - $\text{Pt}(\text{IV})$, ktorý je posunutý o 200 mV smerom k vyššiemu potenciálu. Vôbec sa nepodarilo zachytiť $\text{Pt}(\text{II})$, keďže dva kroky oxidácie $\text{Pt}(\text{O})$ na $\text{Pt}(\text{IV})$ prebiehajú pri prakticky identických potenciáloch [4].

Na separáciu platinových kovov z autokatalyzátorov sa zvolili tri vzorky podrvených katalyzátorov v ktorých boli stanovené obsahy platinových kovov ručným röntgenovým fluorescenčným analyzátorom. Vzorka č. 1 obsahovala Pt a Rh, vz. č. 2 Pt, Pd aj Rh a vz. č.3 len Pt. Všetky vzorky boli lúhované v zmesi $\text{HCl} - \text{HNO}_3$, prefiltrované a následne sa zvyšky HNO_3 odstránili štvornásobným odparením s azeotropickou HCl do sucha (s prídavkom NaCl kvôli termálnej stabilizácii komplexov). Týmto sa rozložili aj nitrokomplexy platinových kovov. Následne sa zo zmesi chlorokomplexov najprv zrážala vždy platina vo forme $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, potom sa roztok alkalizoval amoniakom na $\text{pH} = 9$ čím sa vyzrážal hydroxid roditý spolu s hydroxidmi ostatných d-kovov prítomných v roztoku (Fe, Cr atď.) a Pd zostalo v roztoku vo forme $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Po filtrácii sa Pd vyzrážalo okyslením s HCl na $\text{pH} = 3$ vo forme $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Filtračný koláč sa rozpustil v HCl a ródium sa zrážalo po prídavku KNO_2 ako $\text{K}_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$.

Tabuľka 1 sumarizuje výťažnosti pre jednotlivé kovy. Ródium sa zo vzoriek 1 a 2 nepodarilo izolovať v čistej forme. Nachádzalo sa ako nečistota v platine a zvyšok sa pravdepodobne nevylúhoval

z keramického nosiča. Je zrejmé že veľká časť platinových kovov zostala nerozpustená. Je to pravdepodobne zapríčinené krátkym časom lúhovania a pri ródii vysokou inertnosťou vyžihaného ródia voči lúčavke.

Tabuľka 1 Výťažnosť platinových kovov z automobilových katalyzátorov

		Vzorka 1	Vzorka 2	Vzorka 3
hmot. kat. / g		22,65	34,13	72,48
Pt	Y / %	53,79	63,57	-
	m _{Pt} / mg	34,73	23	140,92
	obsah Pt / hmot.%*	0,29	0,11	3,55***
Pd	Y / %	-	27,36	-
	m _{Pd} / mg	-	9,9	-
	obsah Pd / hmot.%*	-	0,11	-
Rh	Y / %	0	0	-
	m _{Rh} / mg	3,76**	1,41**	-
	obsah Rh / hmot.%*	0,05	0,02	-

* obsah PGM pri 100% výťažnosti ** nečistota v platine *** obsah platiny len na povrchu vzorky nepodvrhnutého katalyzátora

ZÁVER

Stále existuje rastúci záujem o recykláciu odpadov s obsahom drahých kovov, či už ide o automobilové katalyzátory alebo elektronický šrot. Pri separácii zmesí platinových kovov je pre dosiahnutie komerčne odchodovanej rýdzosti 99,95 % nutné niekoľkokrát opakovať jednotlivé separačné kroky v dôsledku pri zrážania ostatných platinových kovov v malom množstve k čistenému kovu. Toto by bolo možné optimalizovať voľbou vhodného redukčného potenciálu pri úprave zmesi kovov pred ich separáciou, aby každý z nich bol kvantitatívne v jedinom požadovanom oxidačnom stave. Namerané voltamogramy napovedajú o dostatočnej vzdialenosti jednotlivých redoxných prechodov, v praxi však dochádzalo ku kontaminácii platiny ródium.

POĎAKOVANIE

Tento článok vznikol vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci OP Výskum a vývoj pre projekt: Univerzitný vedecký park STU Bratislava (UVP STU Bratislava), ITMS 26240220084, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

LITERATÚRA

- [1] GRIFFITH, W. P. S. D. ROBINSON a K. SWARS. Palladium Compounds. In: Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry - 8th edition.
- [2] HARJANTO, S. A. K. Leaching of Pt, Pd and Rh from Automotive Catalyst Residue in Various Chloride Based Solutions. 2006, 47 (1), 129-35.
- [3] TARAPČÍK, P. a M. VANÍČKOVÁ. Determination of Palladium Traces by Differential Pulse Polarography, Bratislava: Oddelenie analytickej chémie, FCHPT STU, 1991.
- [4] BARD, A. J. R. PARSONS a J. JORDAN. Standard Potentials in Aqueous Solutions. New York: Marcel Dekker, 1985.

ELEKTROCHEMICKÁ PRÍPRAVA ŽELEZANOV Z TAVENINOVÉHO SYSTÉMU NaOH-H₂O

ELECTROCHEMICAL PREPARATION OF FERRATE FROM MOLTEN NaOH-H₂O SYSTEM

Emília Kubiňáková, Kamil Kerekeš, Miroslav Gál, Ján Híveš

Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, Oddelenie anorganickej technológie,
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

ABSTRACT

In the last few years a demand for eco-friendly oxidative reagents without toxic effects is clearly growing. This interest has led to focus particularly on electrochemical synthesis of ferrates. The aim of the presented work was to optimize main electrolysis parameters of ferrate preparation in molten salt environment. An impact of anode material, current density, working temperature and electrolysis time was optimized for NaOH-H₂O molten system. Based on the results it can be concluded that the most suitable were anode from pure iron, maximum acceptable current density and the lowest possible working temperature.

Keywords: *ferrate, molten electrolysis, ecological oxidant, electrochemical oxidation*

ÚVOD

Železany sú menej bežné zlúčeniny železa v oxidačnom stupni +6. Sú známe ako soli tmavofialovej až čiernej farby, v ktorých je atóm železa stabilizovaný štyrmi atómami kyslíka v rámci aniónu s tetraedrickou štruktúrou. Základné vlastnosti železanov ako oxidačná sila, rozpustnosť, stabilita a reaktivita v najväčšej miere ovplyvňujú ich následné použitie. Veľkosť oxidačno - redukčného potenciálu dosahuje hodnotu 2,20 V pre kyslé prostredie a 0,72 V pre zásadité prostredie [1]. Rozkladné reakcie sú popísané rovnicami (1) a (2):



Železany sú pomerne nestabilnými zlúčeninami a je to spôsobené vysokou elektrónovou afinitou šesťmocného železa. Rýchlosť rozkladu závisí od teploty, pH, od ich počiatočnej koncentrácie a od prítomnosti koexistenčných iónov[2]. Železany sú stabilné v silne alkalických roztokoch s minimálnym obsahom nečistôt. Pri laboratórnej teplote je práškový suchý železan stabilný, zahrievaním sa však rozkladá za súčasného uvoľňovania kyslíka.

Najvýznamnejšou vlastnosťou železanov je ich vysoký redoxný potenciál. Vďaka tomu sú železany priemyselne pomerne široko použiteľné. Medzi najväčšie výhody patrí fakt, že nepredstavujú záťaž pre životné prostredie. Preto sa niekedy nazývajú aj ako „zelené“ oxidanty. Dajú sa použiť ako: dezinfekčné činidlá[3], činidlá na čistenie a úpravu odpadových vôd[4], antivegetatívne oxidanty, oxidanty anorganických a organických látok, koagulačné činidlá, vysoko energetické katódy v batériách[5], selektívne katalyzátory v organických syntézach alebo v koróznom inžinierstve.

Tieto zlúčeniny sa zatiaľ vo veľkom priemyselne nevyrábajú. Hlavným problémom je nájst vhodnú syntézu, pri ktorej by bolo možné železan vyrobiť v dostatočne vysokej čistote, vo vhodnej a stabilnej forme a v neposlednom rade za prijateľnú cenu.

Spôsoby prípravy železanov je možné rozdeliť podľa použitého oxidačného činidla na chemické (suchá a mokrá oxidácia) a elektrochemické. Podľa použitého prostredia môžeme elektrochemické procesy deliť na syntézu vo vodných roztokoch[6-8] a v tavenine[9-13]. Aj napriek značným výhodám boli elektrochemické metódy, hlavne z tavenín, preštudované len v menšej miere. Táto práca bola preto zameraná na elektrochemickú prípravu železanov z tavenín hydroxidu sodného. Skúmal sa vplyv zmeny anódového materiálu, teploty a prúdovej hustoty v závislosti od času trvania elektrolýzy.

EXPERIMENT

Na prípravu elektrolytu a pri stanovovaní sa používal hydroxid sodný (98 %, p.a., Centralchem Bratislava), destilovaná voda a železan draselný (97 %, p.a., American Elements). Pracovalo sa s dvomi typmi elektródových materiálov: mäkká oceľ triedy 11 (98,68 % Fe a 1,32 % Si) a materiál z čistého železa (99,45 % Fe a 0,54 % Si), všetky uvádzané percentá v texte sú hmotnostné.

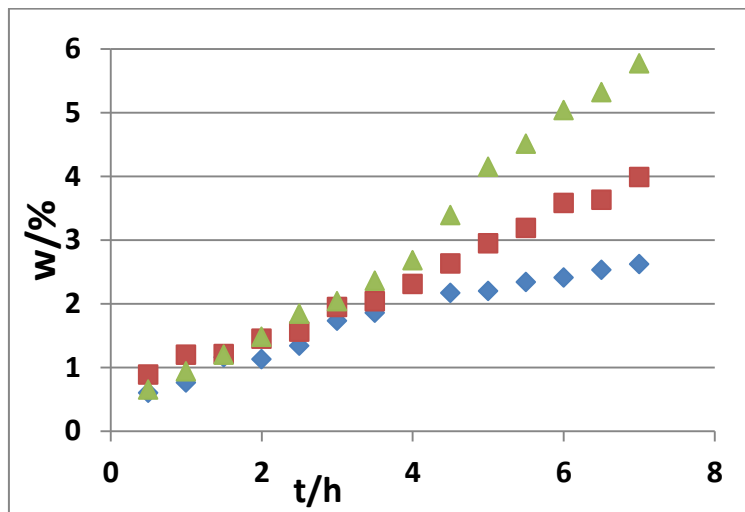
Experimentálna aparatúra pozostávala z olejového termostatu, zdroju elektrického prúdu, Dewarovej nádoby a počítača. Pracovný PTFE téglík obsahujúci zmes hydroxidu bol vložený do ochranného nerezového téglíka ponoreného v oleji. Snímanie teploty bolo realizované kalibrovaným termočlánkom PtRh10 Pt, ktorého referenčný spoj bol ponorený v Dewarovej nádobe naplnenej zmesou ľad vody a merací spoj sa nachádzal v anódovej časti taveniny.

Pracovný priestor teflónového téglíka bol oddelený PP tkaninovou diafragmou na anódovú a katódovú časť. Elektródy boli pred umiestnením do taveniny aktivované 20 %- tným roztokom kyseliny sírovej, opláchnuté destilovanou vodou, vysušené a zároveň predhriate prúdom teplého vzduchu. Po dosiahnutí požadovanej teploty, ktorá sa volila na základe fázového diagramu použitého systému, boli elektródy pripojené k zdroju jednosmerného elektrického prúdu, na ktorom sa nastavili experimentálne parametre a spustilo sa meranie. Čas elektrolýz predstavoval minimálne 7 hodín, vzorky boli odoberané každú pol hodinu. Množstvo vzniknutého produktu v odoberaných vzorkách bolo stanovované spektrofotometricky.

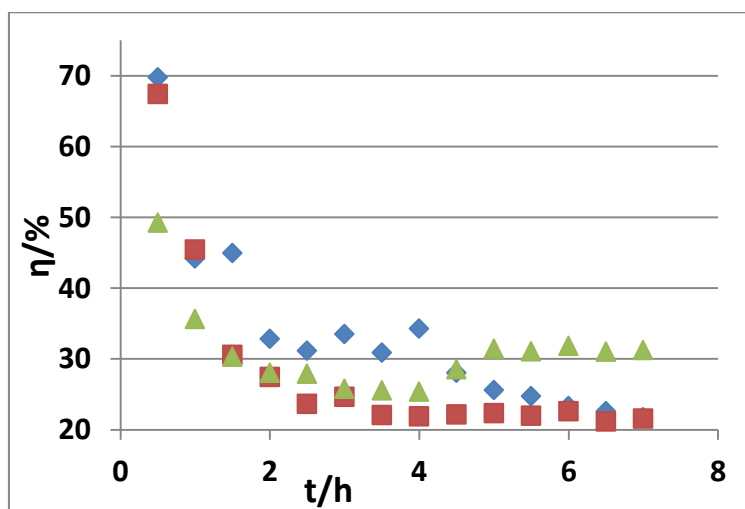
Ako prvý sa optimalizoval vplyv anódového materiálu. Na základe výsledkov sme ďalej pracovali s elektródou s najlepšimi dosiahnutými výťažkami vzniknutého železanu. Následne sa študoval vplyv prúdovej hustoty a teploty. Na dosiahnutie čo najmenšej energetickej náročnosti boli všetky merania uskutočnené v 70 % NaOH, čo je najnižšia hranica koncentrácie hydroxidu pre taveninovú syntézu. Zvyšovanie koncentrácie by malo za následok zvýšenie pracovný teplôt a spôsobovalo by to celkový nárast energetickej náročnosti procesu.

Pri skúmaní vplyvu typu anódy boli experimenty vykonávané s tromi rôznymi typmi elektród z dvoch odlišných materiálov. Prvá bola elektróda z čistého železa tvorená z piatich spojených valčekov, ďalšie elektródy boli z materiálu s mierne zvýšeným obsahom kremíka. Druhá elektróda tvarovo zodpovedala plechu poskladanému do vlnky. Aktívny anódový priestor pre tyčovú a vlnitú elektródu bol rovnaký. Kvôli nižším výťažkom železanu u vlnitej elektródy sa pri poslednej použitej anóde volilo zmenšenie aktívneho anódového priestoru. Elektródou bol rovný plech zhodného zloženia aký mala vlnitá anóda. Plech bol natesno zasunutý do drážok vyrezaných v teflónovom téglíku vo vzdialenosti 9,2 mm od diafragmy. Merania boli realizované pri teplote 80 °C a prúdovej hustote 21,5 mA.cm⁻². Priebeh elektrolýz bol sledovaný 7 hodín. najlepšie výsledky boli dosahované pri tyčovej anóde z čistého železa. Maximálna dosiahnutá koncentrácia bola 5,77 % a bola nameraná po siedmich hodinách elektrolýzy. Pri elektróde z poskladaného plechu sa namerali necelé 4 % železanu a pri anóde z rovného plechu dosahovali aj napriek zmenšenému aktívnemu priestoru najvyššie koncentrácie len okolo 2,6 %. Z hľadiska prúdovej účinnosti sa prvú hodinu javili lepšie merania, v ktorých bol použitý materiál so zvýšeným obsahom kremíka. Následne sú až po dobu štyroch hodín hodnoty prúdových účinností pri všetkých meraniach relatívne podobné. Po štyroch hodinách začína narastať prúdová účinnosť pre meranie vykonávané s elektródou z čistého železa. Pri zvyšných dvoch elektródach má prúdová účinnosť s časom skôr klesajúci charakter. Na základe týchto

výsledkov sa javí ako najvhodnejšia z hľadiska dlhšieho trvania experimentu tyčová elektróda. Na obr. 1 vidieť vplyv zmeny tvaru a typu anódy na koncentráciu vznikajúceho železanu a na obr. 2 dosahované prúdové účinnosti s časom.



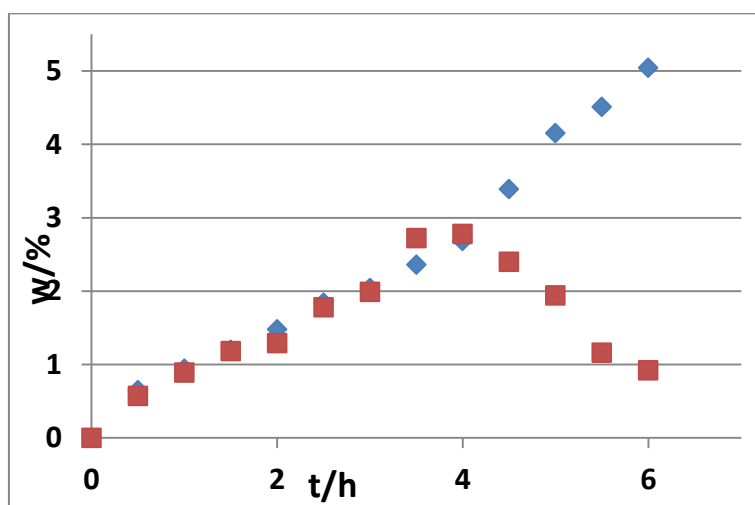
Obr. 1 Závislosť hmotnostného zlomku vznikajúceho železanu sodného od času elektrolýzy pre rôzne typy a tvary anódy (■ vlnka, ▲ tyč, ◆ plech) v 70 % tavenine NaOH pri $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $j = 21,5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$



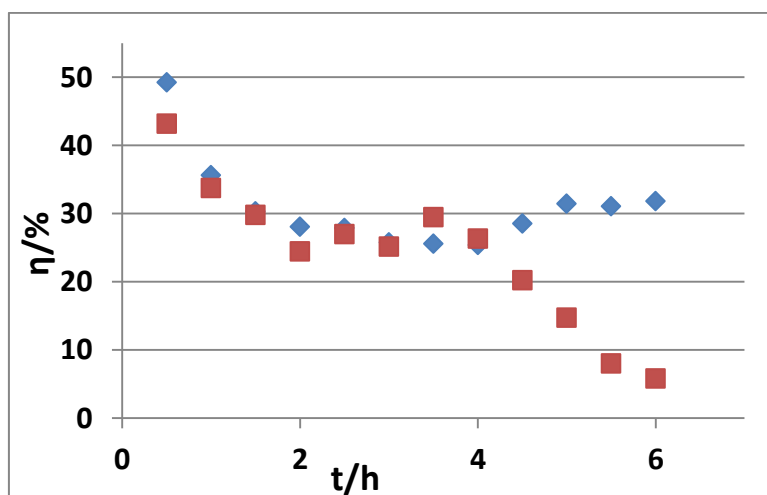
Obr. 2. Závislosť prúdovej účinnosti od času elektrolýzy pre rôzne typy a tvary anódy (■ vlnka, ▲ tyč, ◆ plech) v 70 % tavenine NaOH pri $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $j = 21,5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

Pri optimalizácii vplyvu pracovnej teploty sa všetky merania vykonávali pre rovnakú hodnotu prúdovej hustoty, ktorej veľkosť bola $21,5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Na základe predchádzajúcich meraní sa pracovalo len s tyčovou anódou z čistého železa. Použiteľné výsledky boli namerané až pri teplote $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a porovnané s experimentmi vykonávanými pri teplote $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Z vyhodnotených výsledkov je zrejmé, že ďalšie prípadné zvyšovanie teploty na $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ by nemalo pozitívny vplyv na nárast koncentrácie železanov (obr. 3). Pri $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ boli výsledky pre prvé 4 hodiny porovnateľné s experimentom prebiehajúcim pri $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vznikajúceho železanu bolo viac približne o 0,5 %. Po štyroch hodinách sa jeho koncentrácia začala znižovať a po šiestich už nepredstavovala ani jedno percento. Opakovanými meraniami bolo potvrdené, že pri koncentráciách takmer 3 %, ktoré zodpovedajú času medzi

3,5 a 4,5 hodinami, dochádza s pokračujúcim priebehom elektrolýzy vplyvom zvýšenej teploty k rozkladu vzniknutého železanu. Tento rozklad sa po piatich hodinách dal indikovať na odoberaných vzorkách a elektrolyte aj vizuálne. Farba mala namiesto tmavofialovej skôr červeno - hrdzavý odtieň, časom až zelený, čo potvrdzuje rozklad železanu na dvoj- a troj- mocné železo. Neefektívnosť zvyšovania teploty je potvrdená aj na obr. 4, kde je zrejmý výrazný pokles celkovej prúdovej účinnosti po štyroch hodinách pri 90 °C. Pokles celkovej prúdovej účinnosti zrejme nesúvisí s elektrickou prúdovou účinnosťou, ale so spätným rozkladom vznikajúceho železanu. Elektrická prúdová hustota je v prvých štyroch hodinách merania rovnaká ako pri 80 °C. Maximálna hodnota koncentrácie železanu pri teplote 80 °C bola 5,77 % a bola dosiahnutá po siedmych hodinách, pri 90 °C to bolo len 2,78 % po štyroch hodinách.



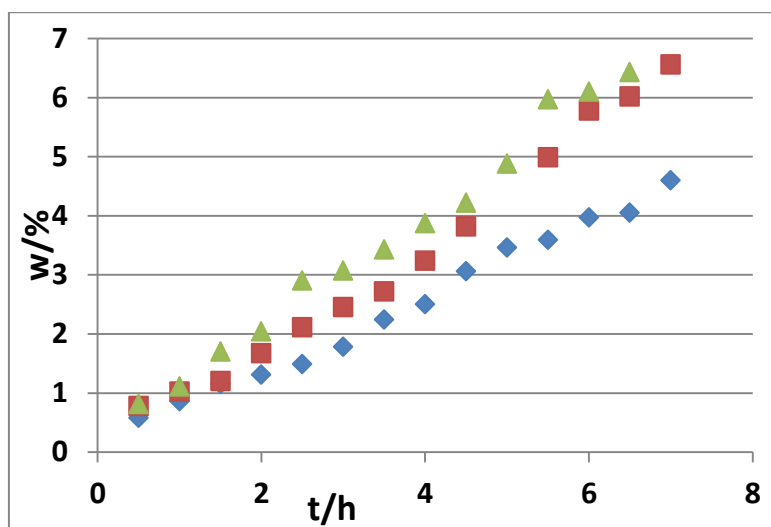
Obr. 3 Závislosť hmotnostného zlomku vznikajúceho železanu sodného od času elektrolýzy pre rôzne teploty elektrolýzy (♦ 80 °C, ■ 90 °C). Pracovné podmienky: anóda z čistého Fe, $c = 70\%$ NaOH a $j = 21,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$



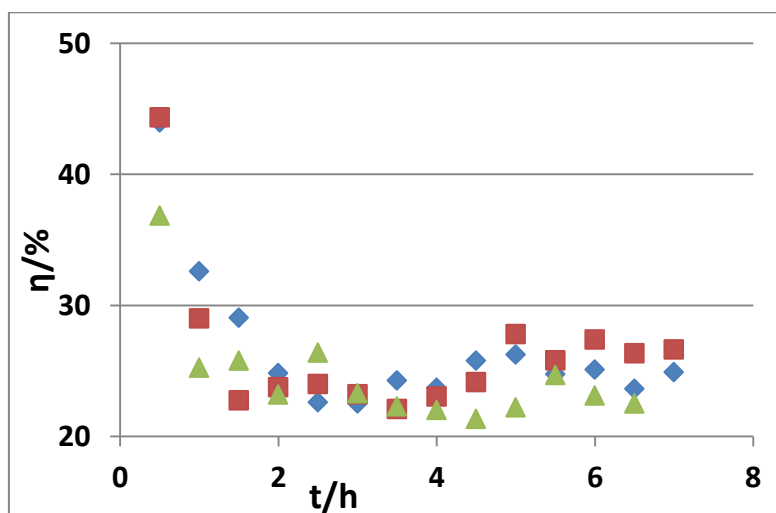
Obr. 4. Závislosť prúdovej účinnosti od času elektrolýzy pre rôzne teploty elektrolýzy (♦ 80 °C, ■ 90 °C). Pracovné podmienky: anóda z čistého Fe, $c = 70\%$ NaOH a $j = 21,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

Vplyv zvyšovania prúdovej hustoty na množstvo vznikajúceho železanu bol posledný skúmaný parameter. Základná hodnota, od ktorej sa odvíjali zvyšné experimenty bola $21,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, veľkosť

prúdu prechádzajúceho obvodom prislúchajúca k danej prúdovej hustote je 1,5 A. Prúdová hustota sa ďalej zvyšovala na hodnotu $28,6 \text{ mA.cm}^{-2}$ (2 A) a na $35,7 \text{ mA.cm}^{-2}$ (2,5 A). Všetky merania prebiehali pri teplote 80°C , použila sa tyčová elektróda. Čas trvania elektrolýz bol sedem hodín. Pri vyšších hodnotách prúdových hustôt rástla intenzita vývoja kyslíka na anóde. Zvýšené penenie predstavovalo problém hlavne po štyroch - piatich hodinách. So zvyšujúcim sa obsahom železanu narastala viskozita anolytu a bubliny vyvíjajúceho sa kyslíka ťažko prechádzali vrstvou elektrolytu v blízkosti anódy. Pri najvyššej použitej prúdovej hustote bol problém so vznikom kyslíka taký intenzívny, že sa elektrolýza musela vypnúť po šesť a pol hodine, kedy už ani intenzívne miešanie elektrolytu nepomáhalo pri eliminácii penenia a anolyt „prepenil“ do katódového priestoru. S nárastom prúdovej hustoty, bolo pozorované aj narastanie teploty v systéme. V závislosti hmotnostného zlomku vznikajúceho produktu od času (obr. 5) je evidentný trend narastania množstva železanu v rovnakom čase so zvyšujúcou sa prúdovou hustotou. Prvotným zvýšením z hodnoty $21,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ na $28,6 \text{ mA.cm}^{-2}$ je nárast množstva železanu výraznejší ako u zvýšenia z $28,6 \text{ mA.cm}^{-2}$ na $35,7 \text{ mA.cm}^{-2}$. Najvyššia nameraná koncentrácia pri zvýšení prúdovej hustoty na $28,6 \text{ mA.cm}^{-2}$ bola 6,56 % po siedmych hodinách. Pre najvyššiu prúdovú hustotu bola posledná vzorka odoberaná v čase šesť a pol hodiny a jej koncentrácia predstavovala 6,43 %. Hoci boli najvyššie koncentrácie produktu dosahované pri najväčšej prúdovej hustote, z hľadiska energetickej náročnosti je nevhodné ďalšie zvyšovanie prúdu prechádzajúceho obvodom. Vidieť to hlavne na závislosti prúdovej účinnosti od času (obr. 6), kde pri najvyššej prúdovej hustote bola najnižšia prúdová účinnosť. Z prevádzkového hľadiska sa ako najmenej problémový javil experiment s najnižšou prúdovou hustotou. Po zohľadnení všetkých aspektov, boli ale najlepšie výsledky dosahované pri $28,6 \text{ mA.cm}^{-2}$.



Obr. 5 Závislosť hmotnostného zlomku vznikajúceho železanu sodného od času elektrolýzy pri rôznych prúdových hustotách (♦ $21,5 \text{ mA.cm}^{-2}$, ■ $28,6 \text{ mA.cm}^{-2}$, ▲ $35,7 \text{ mA.cm}^{-2}$) a pri pracovných podmienkach použitia anódy z čistého Fe, $c = 70\% \text{ NaOH}$ a $t = 80^\circ\text{C}$



Obr. 6 Závislosť prúdovej účinnosti od času elektrolýzy pri rôznych prúdových hustotách (♦ 21,5 mA.cm⁻², ■ 28,6 mA.cm⁻², ▲ 35,7 mA.cm⁻²) a pri pracovných podmienkach použitia anódy z čistého Fe, c = 70 % NaOH a t = 80 °C

ZÁVER

Táto práca bola zameraná na elektrochemický spôsob prípravy železanov z taveninových hydroxidových systémov. Optimalizovali sa parametre najvýznamnejším spôsobom ovplyvňujúce vznik týchto zlúčenín. Skúmal sa vplyv anódových materiálov (z hľadiska geometrického usporiadania i materiálového zloženia), pracovných teplôt, prúdových hustôt a času trvania elektrolýzy.

Z hľadiska použitých anódových materiálov boli najlepšie výsledky namerané pri elektróde z čistého železa. S elektródou z materiálu s vyšším obsahom kremíka sa dosahovali len približne polovičné hodnoty koncentrácií vznikajúceho produktu. Optimalizáciou pracovných teplôt sa ako najvhodnejšie javilo použitie pracovnej teploty 80 °C.

Merania charakterizujúce vplyv prúdovej hustoty prebiehali už len za použitia anódy z čistého železa a pri teplote 80 °C. Z výsledkov bol jasný nárast hmotnostného zlomku vznikajúceho železanu so zvyšujúcou sa prúdovou hustotou. Pri najväčšej použitej prúdovej hustote boli síce namerané vyššie koncentrácie, ale bolo sledované zníženie prúdovej účinnosti a počas merania nastali problémy s prevádzkovateľnosťou samotného experimentu spôsobené intenzívnym vývojom kyslíka.

Najlepšie výsledky z jednotlivých meraní sa dosiahli za použitia anódy z čistého železa pri 80 °C a 28,6 mA.cm⁻². Maximálne dosahované koncentrácie železanov boli okolo 6,5 %.

POĎAKOVANIE

Tento článok vznikol vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci projektu VEGA 1/0985/12.

LITERATÚRA

- [1] Eng, Y. Y., Sharma, V. K., Ray, A. K.: Ferrate(VI): Green chemistry oxidant for degradation of cationic surfactant, *Chemosphere*, 63, 1785-1790 (2006).
- [2] Johnson, M. D., Sharma, K. D.: Kinetics and mechanism of the reduction of ferrate by one-electron reductants, *Inorganica Chimica Acta*, 293, 229-223 (1990).
- [3] Jiang, J. Q.: Research progress in the use of ferrate(VI) for the environmental remediation, *J. Hazard. Mat.*, 146, 617-623 (2007).

- [4] Jiang, J. Q., Lloyd, B.: Process in the development and use of ferrate(VI) salt as anoxidant and coagulant for water and wastewater treatment, *Water Research*, 36, 1397-1408 (2002).
- [5] Zhang, Y., Zhao, X., et al.: Optimized preparation conditions of yttria doped zirconia coatings on potassium ferrate (VI) electrode for alkaline super- iron battery, In *Applied Energy*, 99, 265-271 (2012).
- [6] Hrnčiariková, L., Híveš, J., Kerekeš, K., Kamenár, J., Gál, M.: Electrochemical behavior of Fe and Fe-Si electrodes in molten hydroxides mixture, *Acta Chimica Slovaca*, 3, 74 (2010).
- [7] Mácová, Z., Bouzek, K., Sharma, V. K.: The influence of electrolyte composition on electrochemical ferrate(VI) synthesis. Part I: anodic dissolution kinetics of pure iron, *Journal of Applied Electrochemistry*, 40, 1019 (2010).
- [8] Mácová, Z., Bouzek, K.: The influence of electrolyte composition on electrochemical ferrate(VI) synthesis. Part II: anodic dissolution kinetics of a steel anode rich in silicon, *Journal of Applied Electrochemistry*, 41, 1125 (2011).
- [9] Híveš, J., Benová, M., Bouzek, K., Sharma, V. K.: Electrochemical formation of ferrate(VI) in molten NaOH- KOH system, *Electrochemistry Communications*, 8, 1737-1740 (2006).
- [10] Híveš, J., Benová, M., Bouzek, K., Sitek, J., Sharma, V. K.: The cyclic voltammetric study of ferrate(VI) formation in molten Na/K hydroxide mixture, *Electrochimica Acta*, 54, 203-208 (2008).
- [11] Benová, M., Híveš, J., Bouzek, K., Sharma, V. K.: Electrochemical Ferrate(VI) Synthesis: A Molten Salt Approach, chapter 3, *ACS Symposium series 985* (2008).
- [12] Hrnčiariková, L., Gál, M., Kerekeš, K., Híveš, J.: Voltammetric and impedance study of the influence of the anode composition on the electrochemical ferrate(VI) production in molten NaOH, *Electrochimica Acta*, 110, 581 (2013).
- [13] Hrnčiariková, L., Kerekeš, K., Híveš, J., Gál, M.: The Influence of Anode Composition on the Electrochemical Ferrate(VI) Production in Molten KOH, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 7768 (2013).

PŘÍPRAVA A MECHANICKÉ VLASTNOSTI KOMPOZITŮ $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{MgSiN}_2$

PREPARATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{MgSiN}_2$ COMPOSITES

Vladana Šamajová¹, Zoltán Lenčes², Zdeněk Jonšta¹

¹Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava,

²Ústav anorganické chemie, Slovenská akadémia vied, Bratislava

ABSTRACT

$\text{Si}_3\text{N}_4+\text{MgSiN}_2$ based ceramic composites have been prepared with excellent mechanical properties. The hardness of gas pressure sintered composites $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{MgSiN}_2$ was in the range of 8.2 – 15.5 GPa, while the hot pressed samples reached a hardness of 15.5 – 16.5 GPa. The indentation fracture toughness was around 5 – 8 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, depending on the content of elongated $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ grains and porosity.

Keywords: ceramic composites, silicon nitride, properties, hardness, fracture toughness.

ÚVOD

Keramika na bázi Si_3N_4 nachází široké uplatnění v technické praxi např. jako řezné destičky pro obrábění, elementy valivých ložisek apod. Ovšem s neustálým technologickým pokrokem se také zvyšují nároky na tyto speciální materiály. Monolitický Si_3N_4 má určitá omezení, co se týče mechanických vlastností, proto se vyvíjejí kompozitní materiály např. na bázi $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC}$ apod. Dalším z kompozitních materiálů na bázi Si_3N_4 , který je blíže popsán v této práci, je $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgSiN}_2$.

CHARAKTERISTIKA Si_3N_4

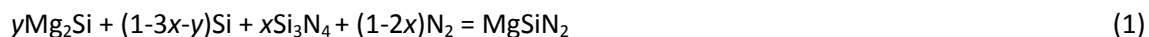
Čistý nitrid křemičitý se vyskytuje ve třech krystalografických modifikacích α , β a $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$. α a β modifikace mají hexagonální struktury a jsou značené jako polymorfní. Třetí modifikace $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ (vysokotlaká) byla experimentálně připravena v roce 1999 pod tlakem 15 GPa technikou laserového ohřevu v diamantové komoře při teplotách přesahujících 2000 K a má kubickou strukturu. Jeho tvrdost je podstatně vyšší (~34 GPa) než u hexagonálních struktur: $HV(\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4) \sim 20$ GPa, $HV(\beta\text{-Si}_3\text{N}_4) \sim 16$ GPa [1]. Lomová houževnatost $K_{IC}(\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4) = 2\text{--}3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, $K_{IC}(\beta\text{-Si}_3\text{N}_4) = 6\text{--}8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, pevnost β modifikace se pohybuje v rozmezí 800 – 1200 MPa [2].

CHARAKTERISTIKA MgSiN_2

MgSiN_2 má nižší pevnost (280 MPa) v porovnání s $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, má však vyšší tvrdost (20 GPa) a lomová houževnatost je na úrovni $3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [3]. MgSiN_2 mimo jiné vyniká poměrně vysokou teoretickou hodnotou tepelné vodivosti, $\lambda = 75 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$, experimentálně stanovené hodnoty jsou mnohem nižší, přibližně do $25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Zvýšení tepelné vodivosti je očekáváno hlavně při optimalizování jednotlivých kroků postupu přípravy MgSiN_2 , především snížením obsahu kyslíku v konečném produktu [4].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V prvním kroku bylo nutné připravit prášek MgSiN_2 , jelikož není na trhu k dispozici. Postup přípravy je podrobně popsán v práci [5]. Složení výchozí směsi bylo vypočteno dle následující rovnice:



kde $y = 0,5$ a $x = 0,06$.

Pro syntézu jednofázového MgSiN_2 byl nutný mírný přebytek Mg_2Si ve výchozí směsi. Poměr prášků ve výchozí směsi pro přípravu MgSiN_2 je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1. Složení výchozí směsi prášků pro přípravu MgSiN_2 .

Prášek	Mg_2Si	Si	Si_3N_4
[hm.%]	75	10	15

Směs výchozích prášků byla homogenizována v atritoru. Navážka prášků spolu s přidavkem 150 ml hexanu a 150 ml kuliček Si_3N_4 (průměr kuliček $d = 5$ mm) byla mleta/homogenizována po dobu 2 hodin při 400 otáčkách za min. Vzniklá suspenze byla sušena ve vakuové odpařovačce při podtlaku 120 mbar a teplotě lázně cca 50 °C. Prášek byl dosušen ve vakuové sušárně při 70 °C a podtlaku 200 mbar po dobu cca 15 hodin. Měkké aglomeráty prášku byly rozdrčeny v achátové misce. Směs výchozích prášků pro přípravu MgSiN_2 byla označena MSN-s1.

PŘÍPRAVA KERAMICKÉHO KOMPOZITU $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgSiN}_2$

Po přípravě prekurzoru MSN-s1 na MgSiN_2 prášek následovala příprava keramických kompozitů $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgSiN}_2$. Poměr prášků ve směsi je uveden v tabulce 2.

Tabulka 2. Složení výchozích směsí pro přípravu keramického kompozitu $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgSiN}_2$.

Prášek	Si_3N_4	MSN-s1	Yb_2O_3	Lu_2O_3
	[hm.%]	[hm.%]	[hm.%]	[hm.%]
SMN-5	78,78	3,22	8,96	9,04
SMN-10	75,62	6,1	9,1	9,19
SMN-20	69,02	12,09	9,4	9,49
SMN-30	62,07	18,41	9,72	9,81
SMN-40	54,72	25,09	10,05	10,15
SMN-50	46,94	32,15	10,4	10,51
SMN-80	20,59	56,09	11,6	11,72

Číslo v názvu vzorku znázorňuje obsah MgSiN_2 ve finálním kompozitu (např. SMN-5 znamená 5 % MgSiN_2 a 95 % Si_3N_4). Takto byly připraveny 4 sady, kdy každá obsahovala 7 vzorků s různým poměrem Si_3N_4 a MgSiN_2 .

Jako přísady slinování sloužily v tomto případě prášky Yb_2O_3 a Lu_2O_3 . Ty byly zvoleny na základě poznatků, že keramika Si_3N_4 obsahující Yb_2O_3 vykazuje vyšší hodnoty tvrdosti, lomové houževnatosti a pevnosti v ohybu [6]. Přídavek Lu_2O_3 zase přispívá k vynikajícím vysokoteplotním vlastnostem [7].

Prášky byly homogenizovány v achátové třecí misce. Následně byly slisovány do tablet o průměru 12 mm pomocí jednoosého lisování za studena při tlaku 100 MPa po dobu 1 minuty. Aby se zvýšila počáteční hustota výlisku, bylo použito isostatické lisování při tlaku 250 MPa po dobu 2 minut.

NITRIDACE A SPÉKÁNÍ KERAMICKÉHO KOMPOZITU $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgSiN}_2$

V kompozitu byl připraven MgSiN_2 in-situ, tzn. nitridací výchozí směsi MSN-s1. Podmínky nitridace byly postupně optimalizovány. V tabulce 3 je uveden optimalizovaný režim nitridace. Po nitridaci byly vzorky slinovány spékáním v přetlaku plynu (gas pressure sintering = GPS) – tabulka 4.

Tabulka 3. Teplotní režim nitridace.

Ohřev	T	Výdrž	$P (\text{N}_2)$
[°C/min]	[°C]	[min]	[MPa]
20	600	0	0,107
5	700	0	0,107
3	800	0	0,107
1	985	60	0,107
2	1060	10	0,107
3	1250	60	0,107
10	1350	60	0,107
5	1390	240	0,107
20	25	END	0,107

Tabulka 4. Teplotní režim spékání metodou GPS.

Ohřev	T	Výdrž	$P (\text{N}_2)$
[°C/min]	[°C]	[min]	[MPa]
30	800	0	0,2
15	1500	0	0,8
10	1600	120	3,0
15	1300	0	2,0
25	25	END	0,1

STANOVENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ KERAMICKÉHO KOMPOZITU $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgSiN}_2$

Pro hodnocení mechanických vlastností byla použita indentační metoda. Předností této metody je možnost měření vzorků malých rozměrů, které nelze hodnotit jiným způsobem. Za další výhodu se považuje minimální spotřeba materiálu.

Měření tvrdosti a lomové houževnatosti keramického kompozitu proběhlo na průřezu vyleštěných vzorků na tvrdoměru Leco (LV-100, Leco Co., USA). Pro stanovení tvrdosti byla použita Vickersova metoda se zatížením 9,8 N po dobu 15 s. Pro stanovení lomové houževnatosti byla použita stejná metoda se zatížením 98 N po dobu 15 s.

Pro výpočet tvrdosti byla použita rovnice:

$$HV = \frac{1,8544P}{u^2} \quad (2)$$

kde síla P odpovídá tíhové síle hmotnosti závaží, kterým je indentor vtlačován do povrchu. Úhlopříčka vtisku u se stanovuje z průměru obou úhlopříček u_1 a u_2 , $u = (u_1 + u_2)/2$.

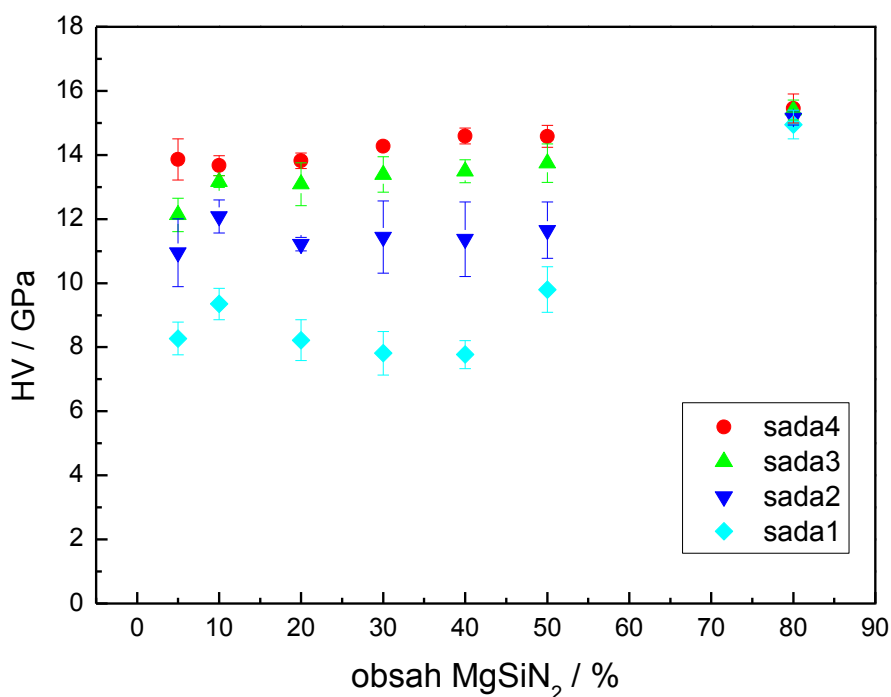
Pro výpočet lomové houževnatosti byla použita rovnice podle Shettyho [8]:

$$K_{IC} = 0,0889(H \cdot P/4l)^{0,5} \quad (3)$$

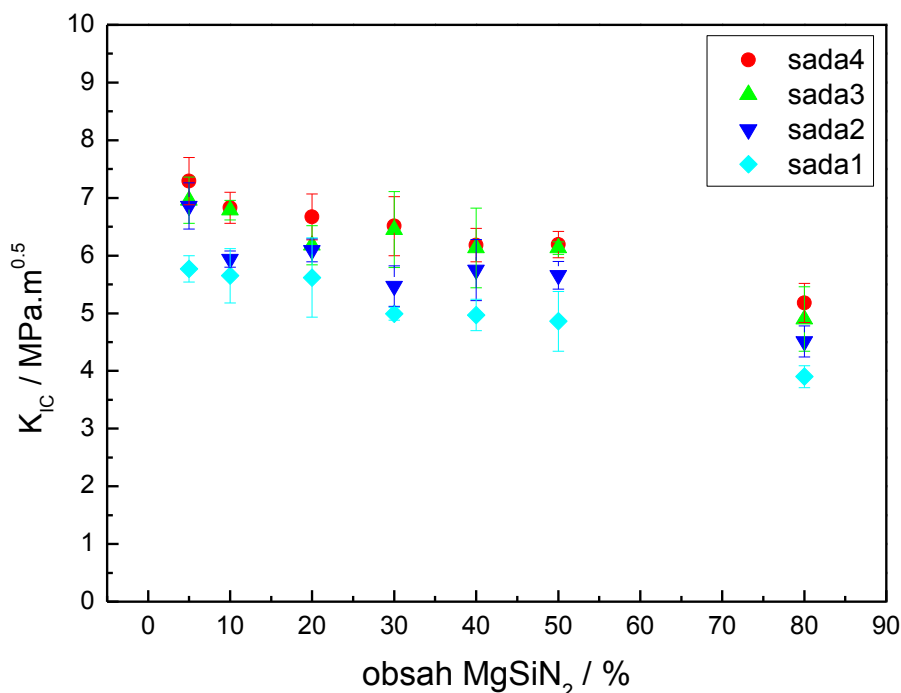
kde H je tvrdost, P je použité zatížení, l je délka trhlin vycházejících z rohu Vickersova vtisku. Výhodou tohoto výpočtu je, že není zapotřebí znalost Youngova modulu pružnosti E .

VÝSLEDKY A DISKUSE

Postupnou optimalizací podmínek nitridace a následného spékání za zvýšeného tlaku plynu (GPS) se podařilo snížit pórovitost keramických kompozitů z hodnoty $\sim 20\%$ na 3% . Podle očekávání má pórovitost vzorků vliv i na mechanické vlastnosti. V tomto případě byla měřena tvrdost a lomová houževnatost kompozitů. Směrodatná odchylka byla stanovena z 10 měření u každého vzorku. Na obr. 1 je možné vidět závislost tvrdosti kompozitů $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgSiN}_2$ vyrobených metodou GPS na obsahu MgSiN_2 , obr. 2 shrnuje závislost indentační lomové houževnatosti těchto kompozitů na obsahu MgSiN_2 .



Obr. 1. Závislost tvrdosti kompozitů $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgSiN}_2$ vyrobených metodou GPS na obsahu MgSiN_2 .



Obr. 2. Závislost lomové houževnatosti kompozitů $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgSiN}_2$ vyrobených metodou GPS na obsahu MgSiN_2 .

Získané hodnoty tvrdosti zkoušených keramických kompozitů jsou ovlivněny fázovým složením (Si_3N_4 a MgSiN_2) a pórovitostí. Přesto, že se stoupajícím množstvím MgSiN_2 má hodnota tvrdosti stoupat, např. u sady 1 tvrdost klesá. Tato anomálie je způsobena vysokou pórovitostí, např. vzorek SMN-5 (5 % MgSiN_2 a 95 % Si_3N_4) sady 3 s nejnižší pórovitostí, má hodnotu tvrdosti $12,59 \pm 1,62$ GPa, zatímco vzorek SMN-50 (50 % MgSiN_2 a 50 % Si_3N_4) sady 1 vykazuje nižší tvrdost o hodnotě $10,72 \pm 1,64$ GPa v důsledku větší pórovitosti. Vliv fázového složení je možné dokumentovat na sadě 4, jelikož vzorky mají přibližně stejnou pórovitost 3 až 5 %, což se projeví stoupající tvrdostí vzorků v závislosti na rostoucím obsahu tvrdší fáze MgSiN_2 v keramickém kompozitu. Nejvyšší hodnoty tvrdosti 15,4 GPa vykazují vzorky SMN-80 s nejvyšším obsahem MgSiN_2 .

Obdobně, jako v případě měření tvrdosti, má fázové složení a pórovitost vliv na konečné hodnoty lomové houževnatosti. Vliv fázového složení se v kompozitu projeví tak, že se stoupajícím obsahem MgSiN_2 , který má nižší lomovou houževnatost ($3,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) [9] než $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (6 až $8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) [10], hodnota lomové houževnatosti klesá (viz obr. 2), kdy např. vzorek SMN-5 (5 % MgSiN_2 a 95 % Si_3N_4) sady 2 vykazuje hodnotu lomové houževnatosti $6,86 \pm 0,42 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, zatímco vzorek SMN-80 (80 % MgSiN_2 a 20 % Si_3N_4) stejné sady má hodnotu nižší $4,51 \pm 0,27 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Ze všech měření lomové houževnatosti má nejvyšší hodnotu vzorek SMN-5 sady 4, který vykazuje $7,29 \pm 0,41 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

Vliv pórovitosti na indentační lomovou houževnatost je komplexnější, neboť přítomnost malých ($d = 10 - 200 \text{ nm}$) a homogenně distribuovaných pórů může kladně ovlivnit hodnoty lomové houževnatosti větvením trhliny a pohlcováním její energie, zatímco velké póry ($d > 10 \mu\text{m}$) snižují tuto mechanickou vlastnost, protože působí jako nadkritické defekty.

ZÁVĚR

Na základě výsledků tvrdosti a lomové houževnatosti je možné konstatovat, že přídavek MgSiN_2 má kladný vliv na tvrdost Si_3N_4 matrice a tvrdost vzorků roste s rostoucím přídavkem MgSiN_2 . U vzorků vyrobených metodou v přetlaku plynu byly naměřeny nejvyšší hodnoty tvrdosti $HV = 15,45 \pm 0,45$ GPa pro vzorek s 80 % MgSiN_2 a indentační lomové houževnatosti $K_{IC} = 7,29 \pm 0,41$ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ pro vzorek s 5 % MgSiN_2 . Tyto hodnoty jsou nejlepší doposud publikované ve světové odborné literatuře pro kompozity $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgSiN}_2$ připravené metodou v přetlaku plynu (GPS). Dosažené výsledky jsou velmi významné pro možnou budoucí výrobu těchto kompozitů v průmyslové sféře, neboť metoda GPS je ekonomicky výhodná a umožňuje výrobu většího množství konečných produktů najednou, tudíž je i v průmyslu žádanější.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla vypracována za finanční podpory projektů VEGA 2/0112/14, MŠMT ČR-SP 2012/196, MŠMT SP2013/64 a projektem „Kompetenčné centrum pre nové materiály, pokročilé technológie a energetiku“ ITMS 26240220073 (Evropský fond regionálního rozvoje).

LITERATURA

- [1] Zerr A., Miehe G., Serghiou G., Schwarz M., Kroke E., Riedel R., Fueß H., Kroll P., Böhler R.: Synthesis of cubic silicon nitride, *Nature*, 400, 340 (1999).
- [2] Sangster, R.C.: Formation of Silicon Nitride from the 19th to the 21st Century. In *Materials Science Foundations 22-24*, Trans Tech Publ, Switzerland, 2005. S. J. Schneider Jr. volume chairman, Engineered Materials Handbook, Vol. 4, Ceramics and Glasses, ASM International, (1991).
- [3] Groen W.A., Kraan M.J., de With G., Vieggers M.P.A.: New covalent ceramics: MgSiN_2 . *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 327, 239-244 (1994).
- [4] de With G., Groen W.A., "Thermal Conductivity Estimates for New (Oxy)-Nitride Ceramics", in *Fourth Euro Ceramics 3*, Basic Science-Optimization of Properties and Performances by Improved Design and Microstructural Control, ed. S. Mariani and V. Sergo. Gruppo Editoriale Faenza Editrice SpA, Faenza, Italy, p. 405-412 (1995).
- [5] Lenčák Z., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S.: Reaction synthesis of magnesium silicon nitride powder, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 1088-93 (2003).
- [6] Lu H.-H., Huang J.-L.: Effect of Y_2O_3 and Yb_2O_3 on the microstructure and mechanical properties of silicon nitride, *Ceramics International*, 27, 621-628 (2001).
- [7] Hirosaki N., Yamamoto Y., Nishimura T., Mitomo M.: Phase relationships in the Si_3N_4 - SiO_2 - Lu_2O_3 system, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 2861-63 (2002).
- [8] Shetty D.K., Wright I.G., Mincer P.N., Clauer A.H.: Indentation fracture of WC-Co cermets, *J. Mater. Sci.*, 20, 1873-82 (1985).
- [9] Lenčák Z., Hirao K., Kanzaki S., Hoffmann M.J., Šajgalík P.: Reaction sintering of fluorine-doped MgSiN_2 , *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 3367-75 (2004).
- [10] Herrmann M., Schulz I., Hermel W., Schubert Ch., Wendt A.: Some new aspects of microstructural design of β - Si_3N_4 ceramics, *Z. Metallkd.*, 92, 788-795 (2001).

INDEX AUTOROV

A			
Ambrová M.	5, 17		
B			
Barborík P.	29	Bystrický R.	57
Boča M.	29, 99		
D			
Danielík V.	5, 17, 34, 68	Dobrovský Ľ.	43
Darmo J.	68	Dostál P.	51
Dobrovská J.	22, 51	Dudek R.	43
F			
Fellner P.	5, 34		
G			
Gál M.	11, 38, 120	Grambálová E.	89
Galusek D.	108	Grambálová E.	81
Galusková D.	108		
H			
Haško D.	68	Hnatko M.	57
Híveš J.	11, 38, 115, 120	Hrubša O.	17
J			
Janek M.	68	Jurišová J.	34
Jonšta Z.	127		
K			
Kalup A.	22, 51	Korenko M.	99
Kavecký Š.	68	Králik M.	34
Kerekeš K.	11, 38, 115, 120	Krivdová P.	75
Komačka M.	115	Kubiňáková E.	11, 38, 120
Kontrík M.	108	Kukutschová J.	43
L			
Lencsés M.	34	Lenčేశ Z.	57, 127

M			
Madejová J.	75	Matuška J.	68
Matejdes M.	68	Medved' D.	81
P			
Pavlík V.	29	Plešingerová B.	81
R			
Rosypalová S.	43		
Ř			
Řeháčková L.	43		
S			
Smetana B.	22, 51	Szabóová A.	89
Sučík G.	89		
Š			
Šajgalík P.	57	Šimko F.	108
Šamajová V.	127	Šimurda M.	99
Šatka A.	68		
U			
Uherek F.	68		
V			
Vadász P.	81	Vincze A.	68
Z			
Zacher T.	68	Zlá S.	22, 51
Zemanová M.	75		
Ž			
Žaludová M.	22, 51		

ISBN 978-80-971648-2-9



9 788097 164829 >

ISBN 978-80-971648-2-9



9 788097 164829 >