

IX. celoštátny odborný seminár

SILITECH 2015

29. máj 2015, Gabčíkovo

Zborník príspevkov

Usporiadatelia



SLOVENSKÁ TECHNICKÁ
UNIVERZITA V BRATISLAVE
FAKULTA CHEMICKEJ
A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLOGIE

25
ROKOV
1990 - 2015



ZVÄZ SLOVENSKÝCH
VEDECKOTECHNICKÝCH
SPOLOČNOSTÍ



Slovenská silikátová vedecko-technická spoločnosť

Organizačný výbor

Ing. Eva Smrčková, CSc.
Ing. Luboš Bača, PhD.

Odborní garanti

prof. Ing. Dušan Galusek DrSc.
prof. Dr. Ing. Martin T. Palou

Recenzenti

prof. Ing. Ján Lokaj, PhD.
doc. Ing. Marian Janek, PhD.

Termín konania: 29. máj 2015

Miesto konania: Účelové zariadenie STU Gabčíkovo

Editor: Ing. Peter Veteška

ISBN: 978-80-227-4361-7

**Vážené dámy, Vážení páni, absolventi našej Alma – Mater,
Fakulty chemickej a potravinárskej technológie,**

je pre mňa čťou a potešením zároveň, že Vás môžem v mene organizátorov privítať už na IX. ročníku celoštátneho seminára SILITECH 2015, ktorý je hodnotnou tradíciou absolventov katedry silikátov. Je pre mňa veľkým potešením zároveň privítať aj našich vzácných hostí:

Prof. RNDr. Pavla Šajgalíka, DrSc. predsedu spoluorganizátora Slovenskej silikátovej spoločnosti a zároveň súčasného predsedu Slovenskej akadémie vied,

Prof. Ing. Jána Híveša, PhD. riaditeľa Ústavu anorganickej chémie technológie a materiálov, FChPT STU,

Doc. Ing. Miroslava Boču, PhD. riaditeľa Ústavu anorganickej chémie, Slovenskej akadémie vied.

Organizácií, ktoré sú ochotné podporovať odborné akcie, zvyčajne nebýva veľa, no my sme také našli. Naša úprimná vďaka preto patrí aj našim váženým sponzorom: Calmit, spol. s r.o., Mitar s.r.o., Vetropack Nemšová s.r.o., Xella Slovensko, spol. s r.o. a najmä absolventom, ktorí v nich pôsobia.

Vážené dámy, Vážení páni, od Vášho posledného stretnutia, ktoré sa uskutočnilo práve na tomto mieste prakticky na deň presne uplynulo 5 rokov. Rok 2015 bol organizáciou UNESCO vyhlásený za medzinárodný rok svetla (www.light2015.org). Ak teda využijeme výhodu „tohto roka“ a „posvietime si“ na tých uplynulých 5 rokov z pohľadu života Oddelenia keramiky skla a cementu zistíme, že za tieto roky došlo v živote oddelenia k niekoľkým dôležitým udalostiam. Štúdium na oddelení ukončilo v tomto období 10 inžinierov a 7 doktorandov. Tieto čísla signalizujú, že záujem študentov o túto špecializáciu, ale aj potreba priemyslu sú nižšie, ako tomu bolo v minulosti. Zároveň na oddelení došlo aj k personálnym zmenám. Do zaslúženej penzie odišli RNDr. Štefan Svetík, doc. Ing. Miroslav Jamnický, CSc., RNDr. Kozánková a vo februári 2014 som na poste vedúceho oddelenia vystriedal prof. Ing. Dušana Galuseka, DrSc.

S určitosťou môžem povedať, že situácia sa z pohľadu fungovania oddelenia v súčasnom školskom systéme zhoršila. Zmenila sa štruktúra priemyslu v SR a tým aj jeho potreby a na to musia reagovať aj študijné programy, ktoré už nie sú tak úzko špecializované. Tradičné silikáty nie sú v súčasnosti na vlne popularity. Musíme sa orientovať na také oblasti výskumu, ako sú napr. biomateriály, anorganické izolačné peny, nanomateriály a kompozity, špeciálne spojivá a keramika. Výskum a výchova absolventov sú spojené nádoby. Z tohto dôvodu je pre oddelenie viac než inokedy dôležitá vízia jeho pokračovania a tým aj odborného zamerania. Táto vízia musí vychádzať z dobrých základov oddelenia a musí byť orientovaná správnym smerom, ktorý vystihne odborné trendy a požiadavky výskumu a priemyslu v budúcnosti. Pri tvorbe takejto vízie budú nesmierne cenné a dôležité aj názory Vás, účastníkov odborného seminára SILITECH 2015, ktorého sa zúčastňujú práve naši bývalí absolventi katedry pôsobiaci v praxi. V konečnom dôsledku toto sú dôvody, pre ktoré sa teším na stretnutie a rozhovory so všetkými, ktorí sa tohtoročného celoslovenského odborného seminára rozhodli zúčastniť a pripomenúť si dôležitosť priemyselného odvetvia, ktoré nás v minulosti spojilo a verím, že nás bude spájať aj naďalej, nielen pre našu budúcnosť, ale hlavne pre budúcnosť našich ďalších absolventov.

V Bratislave 29. máj 2015

Doc. Ing. Marián Janek, PhD.
vedúci Oddelenia keramiky skla a cementu

Pod'akovanie

Organizačný výbor IX. celoštátneho odborného semináru SILITECH 2015 sa týmto chce poďakovať všetkým sponzorom ktorí prispeli k úspešnému konaniu seminára:



**Program IX. celoštátneho odborného seminára
SILITECH 2015
29. máj 2015
Účelové zariadenie STU, Gabčíkovo**

14:00–14:10	Otvorenie seminára, príhovory organizátorov a pozvaných hostí.
14:10–14:30	prof. Ing. Dušan Galusek, DrSc. „Hlinitanové sklé ako luminiscenčné látky pre úsporné osvetľovacie zdroje“.
14:30–14:45	prof. Ing. Ján Híveš, PhD. „Nízkoteplotné taveniny pre výrobu hliníka – elektrická vodivosť“.
14:45–15:00	Ing. Ľuboš Bača, PhD. „Syntéza nanovlákien hydroxyapatitu pre prípravu bioaktívnych a biodegradovateľných keramika – polymér kompozitov“.
15:00–15:15	Ing. Milan Kňážek „Sklársky priemysel v SR“.
15:15–15:35	Prestávka.
15:35–15:50	Ing. Eva Kuzielová, PhD. „Penobetóny s objemovou hmotnosťou pod 200 kg m ⁻³ “.
15:50–16:05	prof. Ing. Ján Lokaj, PhD. „Metóda EBSD a možnosti jej aplikácie v silikátovej chémii“.
16:05–16:20	doc. Ing. Vladimír Danielík, PhD. „Konverzia chloridu draselného a dusičnanu horečnatého na dusičnan draselný a materiál typu Sorelovho cementu“.
16:20–16:35	doc. Ing. Marián Janek, PhD. „Využitie nových metód pri štúdiu dielektrických vlastností keramických a silikátových materiálov“.
16:35–18:00	Prestávka, stretnutie absolventov.
18:00	Slávnostná večera a spoločenský program.

OBSAH

Predslov	1
Pod'akovanie	2
Program	3
Obsah	4
<i>Luboš Bača, Martina Orlovská, Katarína Tomanová, Marian Janek</i> <u>Syntéza nanovlákién hydroxyapatitu pre prípravu bioaktívnych a biodegradovateľných keramika - polymér kompozitov</u>	6
<i>Michal Bačuvčík</i> <u>Síranová odolnosť malty zhotovenej z nového druhu vysoko pevnostného cementu</u>	12
<i>Katarína Bodišová</i> <u>Luminescent Nd-doped translucent alumina ceramics</u>	19
<i>Vladimír Danielík, Jana Jurišová, Pavel Fellner a Milan Králik</i> <u>Konverzia chloridu draselného a dusičnanu horečnatého na dusičnan draselný a materiál typu sorelovho cementu</u>	23
<i>Ján Híveš</i> <u>Nízokoteplotné taveniny pre výrobu hliníka – elektrická vodivosť</u>	29
<i>Marián Janek</i> <u>Využitie nových metód pri štúdiu dielektrických vlastností keramických a silikátových materiálov</u>	35
<i>Zuzana Kováčová, E. Neubauer, M. Kitzmantel, L. Bača</i> <u>Rapid sinter pressing</u>	41
<i>Eva Kuzielová, Ladislav Pach</i> <u>Penobetóny s objemovou hmotnosťou pod 200 kg.m⁻³</u>	45
<i>Ján Lokaj</i> <u>Metóda EBSD a možnosti jej aplikácie v silikátovej chémii</u>	48
<i>Melinda Majerová, Anna Prnová, Robert Klement, Milan Parchoviansky, Katarína Haladejová, Jozef Kraxner, Dušan Galusek</i> <u>Hlinitanové sklá s gelenitovou maticou s prídavkom Bi, Ni a Cr</u>	54

<i>Martin T. Palou, Vladimír Živica, Eva Kuzielová, Michala Užáková</i> <u>Development of cement composites for application in boreholes</u>	61
<i>Veronika Reháčková, Eva Smrčková, Eva Kuzielová</i> <u>Degradácia dentálnej keramiky na báze ZrO₂</u>	66
<i>Eva Kuzielová, Eva Smrčková</i> <u>Preliminary study of the ZrO₂ based dental ceramic corrosion</u>	75
<i>P. Veteška, D. Galusek, S. H. Lin, S. J. Shih, C. T. Yeh, W. H. Tuan</i> <u>Comparison of different preparation methods for ce/mn doped silicate phosphors</u>	78
<i>Matúš Žemlička, Eva Kuzielová, Martin T. Palou</i> <u>Possibility of ettringite formation from metakaolin containing blended cements</u>	81
<i>Sponzori a podporovatelia</i>	
Vetropack Nemšová, s.r.o.	
Xella Slovensko, spol. s r.o.	
MITAR, s.r.o.	
Calmit, spol. s.r.o.	

SYNTÉZA NANOVLÁKIEN HYDROXYAPATITU PRE PRÍPRAVU BIOAKTÍVNYCH A BIODEGRADOVATEĽNÝCH KERAMIKA - POLYMÉR KOMPOZITOV.

Ľuboš Bača*, Martina Orlovská, Katarína Tomanová, Marian Janek¹

Abstrakt

Hydroxyapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, HAP) sme pripravili solvotermálnou metódou z dusičnanu vápenatého a hydrogénfosforečnanu amónneho v etanolovom roztoku. V priebehu výskumu sa pripravila základná vzorka HAP bez prídavku ako aj s prídavkom povrchovo aktívnych polymérov. Röntgenová difrakčná analýza potvrdila prítomnosť čistého hydroxyapatitu vo všetkých vzorkách. Morfológia zosyntetizovaných vzoriek sa sledovala pomocou rastrovacieho elektónového mikroskopu. Vzorka pripravená bez prídavku polyméru vykazovala bimodálnu morfológiu s oválnymi a tyčinkovitými časticami. Na druhej strane, vo vzorkách s prídavkom polyméru boli objavené nanovlákná s homogénnou morfológiou o dĺžke až 1000 nm a hrúbke 50-80 nm. Nameraný pomer dĺžky voči hrúbke dosahoval hodnoty od 12 do 20 v závislosti od použitého polyméru. Takto pripravené nanovlákná môžu byť prospešné pre výrobu pevnejších polymér-HAP nanokompozitov pre biomedicínske aplikácie.

ÚVOD

V posledných desaťročiach sa venovala keramike ako bioinertnému materiálu značná pozornosť. Je niekoľko dôvodov, prečo môže byť potrebné použiť umelý materiál ako náhradu kostného tkaniva. Jedným z dôvodov je nahradenie chýbajúcej časti kostného tkaniva, napríklad po úraze alebo odstránení tumoru. Masívne poškodenia kostí vznikajúce či už pri úrazoch alebo ako následok pobytu vo vojnovej oblasti [1] sú jedny z najzávažnejších problémov súčasnej ortopedickej chirurgie. Štatistiky uvádzajú, že napr. v USA sa urobí ročne takmer 1 milión operácií kostných štepov a každý rok rastie tento počet o takmer 13% [2]. Kosť je komplexné, vysoko organizované mineralizované tkanivo. Je kompozitom pozostávajúcim z hydroxyapatitu a kolagénu typu I, obsahujúceho aj celý rad ďalších zložiek [3]. Počas posledných piatich desaťročí bolo vyvinutých veľa materiálov určených na opravu a rekonštrukciu chorých alebo poškodených častí svalovo-kostrového systému. Medzi tieto materiály patrí biokeramika, ktorá môže byť bioinertná (na báze Al_2O_3 alebo ZrO_2), resorbovateľná (na báze fosforečnanu trivápenatého) a bioaktívna (hydroxyapatit, bioaktívne sklá a sklokeramika) [3-18].

Veľkosť a usporiadanie pórov sú kritickým faktorom pri návrhu keramických implátov pre potenciálne medicínske použitie, pretože ovplyvňujú nielen ukotvenie tkaniva a jeho rast, ale aj mechanické vlastnosti. Výsledná veľkosť pórov je kompromisom medzi počtom veľkých pórov, dôležitých pre ukotvenie tkaniva a tvorbu kostí, a malých pórov,

¹ Oddelenie keramiky, skla a cementu, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, *lubos.baca@stuba.sk

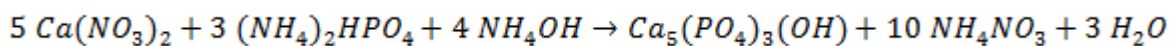
IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo

priaznivo ovplyvňujúcich pevnosť kostí v tlaku. Zistilo sa, že na dosiahnutie rastu kostného tkaniva sú potrebné póry s veľkosťou nad 100 μm [21,22]. Na určenie skutočnej porozity v kostnej štruktúre sa úspešne používa počítačová mikrotomografia (micro-computer tomography - μCT) [23], pričom namerané priemery pórov pre štyri typy materiálov používaných ako náhrada kostí dosiahli 170 ± 1.7, 217 ± 5.2, 416 ± 19 a 972 ± 11 μm. Druhou stranou mince je fakt, že porozita významne zhoršuje mechanické vlastnosti biokeramických materiálov. Takéto bioaktívne materiály sú krehkejšie. Ďalší problém sa spája s problematickou výrobou zložitejších tvarov. Naopak, syntetické bioresorbovateľné polyméry sa dajú jednoducho formovať do zložitých tvarov, ale nie sú dostatočne pevné pre použitie in vivo. Kombinovaním bioresorbovateľných polymérov a bioaktívnych anorganických materiálov je možné pripraviť kompozity s vhodnými fyzikálnymi, biologickými a mechanickými vlastnosťami.

Naším cieľom bolo pripraviť nanokryštalický hydroxiapatit s takou morfológiou častíc, ktorá bude vhodná pre následnú prípravu kompozitu polymér-HAP.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

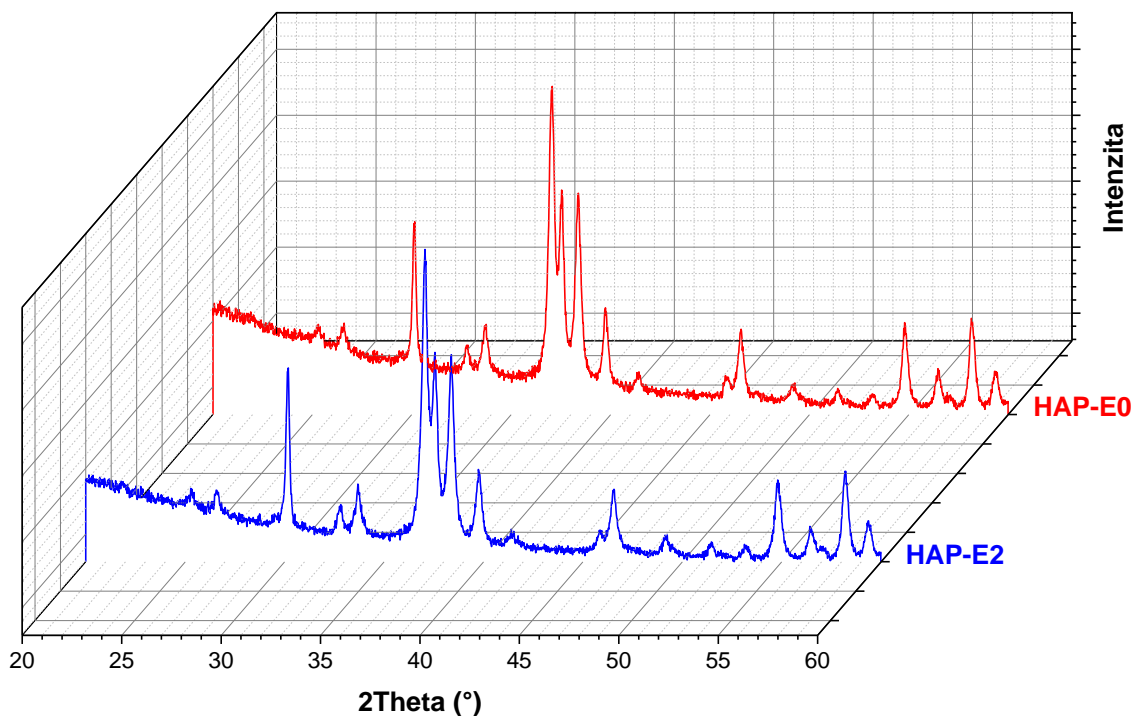
Hydroxyapatit sme pripravili podľa rovnice (1), kde ako východiskové látky boli použité, dusičnan vápenatý a hydrogénfosforečnan amónny v molovom pomere 5:3.



Hydroxid amónny sa použil na úpravu pH (približne 9-10). Dusičnan vápenatý (20 mmol) sme rozpustili v 99 % etanole a pridávali do zásaditého roztoku (NH₄)₂HPO₄ za intenzívneho miešania (vzorka označená HAP-E0). V prípade prídavku polyméru (komerčne dostupný polyvinyl alkohol – Mowiol s dvomi stupňami hydrolýzy: 98,4 mol % a 87,7 mol %), sme tento pridali do roztoku (NH₄)₂HPO₄. Vzniknutú zrazeninu sme zriedili etanolom, aby celkové množstvo suspenzie dosiahlo 50 ml. Následne sme zrazeninu zahrievali na teplotu 200 °C počas 1 h v autokláve. Výsledný produkt sme 3 x premyli destilovanou vodou a na záver etanolom. Vzorky s prídavkom Mowiolu sme označili ako HAP-E2 a HAP-E4. Rastrovací elektrónový mikroskop typu Joel 6700F a röntgenový práškový difraktometer Stadi STOE typu Theta-Theta s CoKα žiarením sa použili na charakterizáciu pripraveného produktu.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

RTG záznamy vzoriek bez prídavku (HAP-E0) a s prídavkom Mowiol-u so stupňom hydrolýzy 98,4 mol % (HAP-E2) pripravené solvotermálnou syntézou pri 200°C počas 1 h sú zobrazené na obrázku č.1. V oboch prípadoch sa zistilo, že zobrazené píky možno výlučne priradiť k difrakciám čistého hydroxiapatitu s hexagonálnou kryštálovou štruktúrou s priestorovou skupinou typu P63/m. RTG záznam vzorky HAP-E0 sa ničím nelíši od vzorky HAP-E2. Vzniknuté píky majú tú istú polohu difrakčných maxím a sú dobre separované. Porovnaním intenzity a šírky difrakcií možno konštatovať, že vzniknuté kryštály sú dobre vyvinuté, čo potvrdila aj následná REM analýza.



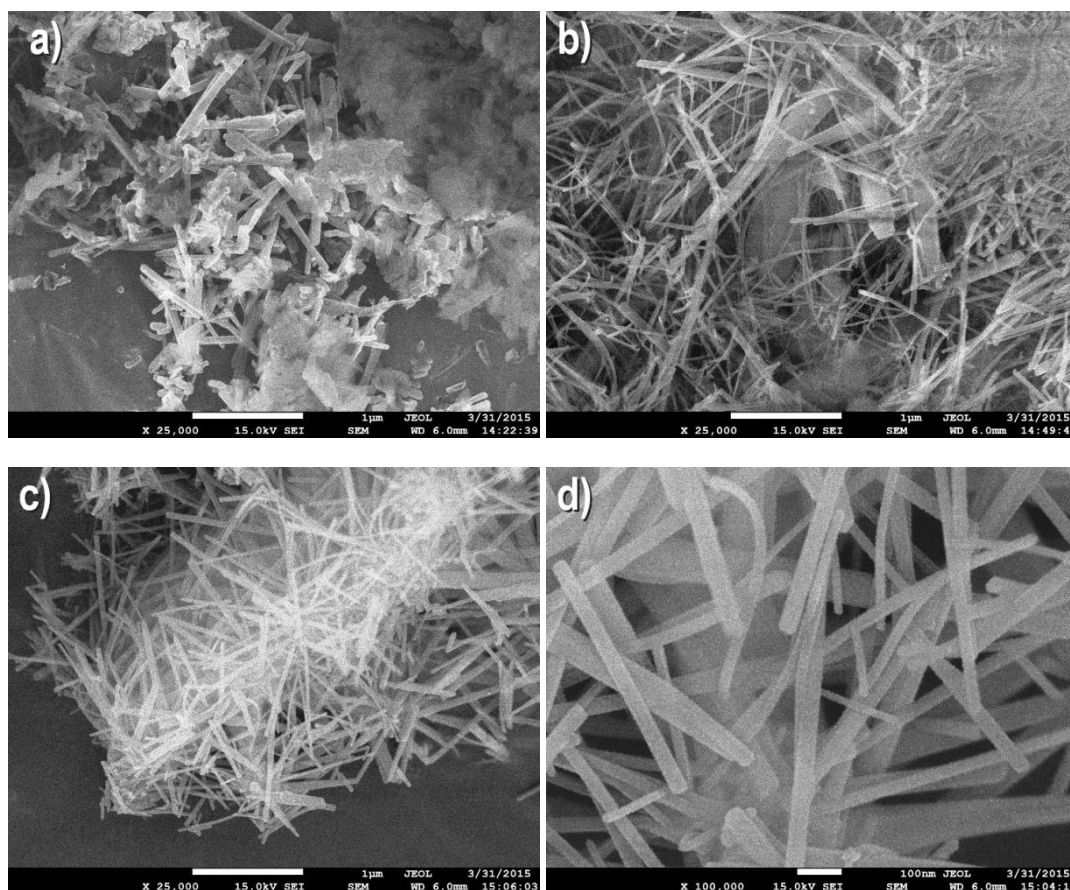
Obr. 1) RTG záznam HAP práškových vzoriek po solvotermálnom spracovaní pri teplote 200°C počas 1 h.

Morfológiu hydroxyapatitových častíc pripravených solvotermálnou syntézou pri teplote 200 °C sme skúmali pomocou elektrónovej mikroskopie. REM snímky sú zobrazené na obr. č.2, kde sú porovnané vzorky s prídavkom Mowiolu s rôznym stupňom hydrolýzy so vzorkou bez prídavku polyméru. Ako je možné vidieť, vzorka bez prídavku polyméru (obr. 2a) vykazuje bimodálnu morfológiu častíc. Vo vzorke sa nachádzajú súčasne oválne častice o veľkosti niekoľkých nanometrov, zároveň s tyčinkami HAP o veľkosti 300 až 600 nm a hrúbke 50-80 nm. Na druhej strane, vo vzorkách s prídavkom polyméru sme pozorovali zmenu v tvare a homogenite pripravených HAP kryštálov. Vzorka HAP-E2 s vyšším stupňom hydrolýzy (obr. 2b) obsahuje v prevažnej miere vlákna HAP s veľkosťou až ~1000 nm a hrúbkou ~ 20-50 nm. V prípade vzorky s nižším stupňom hydrolýzy (HAP-E4) homogenita pripravených kryštálov stúpa (obr. 2 c). Zároveň však samotné kryštály nie sú vlákna ale pripomínajú skôr tyčinky (obr. 2 d) o veľkosti 500 -600 nm a hrúbky 20-50 nm, kde pomer dĺžka/priemer je cca 12.

V literatúre je príprava hydroxyapatitových kryštálov hydrotermálnou metódou veľmi dobre popísaná, avšak je len veľmi málo údajov o príprave samotných nanovláken HAP. Zhao a kol. [24] pripravili tyčinky alebo vlákna HAP hydrolýzou biomolekúl sodnej soli riboflavínu-5'fosforečného za hydrotermálnych podmienok s následnou reakciou s vápenatými iónmi. Zhang a kol. [25] tiež pripravili nanovlákná HAP o dĺžke až 2 μm

IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo

hydrotermálnou syntézou, avšak tento bol pripravený čiastočnou substitúciou Ca iónov s iónmi Si a Sr. Pomer iónov Si/Sr určoval výslednú morfológiu častíc. Singh a kol. [26] pripravili HAP kryštály o veľkosti ~45 nm a hrúbky ~12 nm hydrotermálnou syntézou pri 190°Cv prítomnosti citrátu trisodného a hexadecyltrimetylammonium bromidu. Podobným spôsobom pripravili HAP tyčinky o veľkosti ~120 nm a hrúbke 25-50 nm aj Manafí a Rahimipour [27].



Obr. 2) Porovnanie morfológie častíc pripravených solvotermálnym spracovaním pri 200°C/1 h, a) HAP-E0, b) HAP-E2, c) HAP-E4 a d) detail zo vzorky HAP-E4.

ZÁVER

Solvotermálnou syntézou za prítomnosti komerčne dostupného polyméru sme úspešne pripravili nanovlákná a nanotyčinky hydroxyapatitu. Vzorka HAP obsahujúca polymér s vyšším stupňom hydrolýzy obsahovala vlákna s veľkosťou až ~1000 nm a hrúbkou ~ 20-50 nm. V prípade vzorky s nižším stupňom hydrolýzy zosyntetizované kryštály mali tvar tyčiniek o veľkosti 500 -600 nm a hrúbky 20-50 nm, pričom celková homogenita pripravených kryštálov stúpla. V závislosti od použitého polyméru nameraný pomer dĺžky voči hrúbke dosahoval hodnoty od 12 do 20. Pripravené vlákna a tyčinky HAP môžu byť vhodné pre následnú prípravu bioaktívnych kompozitných materiálov so zvýšenou pevnosťou.

IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo

LITERATÚRA

- [1] Dupont K. M., Sharma K., Stevens H. Y., Boerckel J. D., García A. J., and Guldberg R. E., PNAS Vol. 107, No.8, 3305-3310 (2010)
- [2] <http://www.orthobullets.com/basic-science/9011/bone-grafting>
- [3] Stevens, M. M. and George, J. H., Science, 2005, 310(5751), 1135–1138
- [4] Uchida A, Nade SM, McCartney ER, Ching W., J Bone Joint Surg Br., 1984, 66(2):269-75.
- [5] Hertz A, Bruce II., Nanomedicine (Lond)., 2007,2(6):899-918.
- [6] El-Ghannam A., Expert Rev Med Devices., 2005, 2(1):87-101.
- [7] Vallet-Regí M., Dalton Trans., 2006, (44):5211-20.
- [8] Arcos D, Vallet-Regí M., Acta Biomater., 2010, 6(8):2874-88
- [9] Vitale-Brovarone C., Miola M., Balagna C., Verné E., Chemical Engineering Journal, 2008, 137(1): 129-136
- [10] Howie D. W., McGee M.A., Callary S. A., Carbone A., Stamenkov R. B., Bruce W. J., Findlay D.M., The Journal of Arthroplasty, 2011, 26(7): 1050-1056
- [11] Gil-Albarova J., Salinas A. J., Bueno-Lozano A. L., Román J., Aldini-Nicolo N., García-Barea A., Giavaresi G., Fini M., Giardino R., Vallet-Regí M., Biomaterials, 2005, 26(21): 4374-4382
- [12] Takaoka T., Okumura M., Ohgushi H., Inoue K., Takakura Y., Tamai S., Biomaterials, 17(15): 1499-1505
- [13] M. Trécant, J. Delécrin, J. Royer, E. Goyenville, G. Daculsi, Clinical Materials, 1994,15(4): 233-240
- [14] Khaled R. Mohamed, Emad El-Meliegy, Ceramics International, 2008, 34(2): 285-292
- [15] T. J. Matsumoto, S.-H. An, T. Ishimoto, T. Nakano, T. Matsumoto, S. Imazato, Dental Materials, 2011, 27(11): e205-e212
- [16] D.-W. Jang, Y.-H. Kim, B.-T. Lee, Materials Science and Engineering: C, 2011, 31(8): 1660-1666
- [17] C. Kailasanathan, N. Selvakumar, Ceramics International, 2012, 38(5): 3569-3582
- [18] J. Chevalier, L. Gremillard, J. Eur. Ceram. Soc., 2009, 29(7): 1245-1255
- [19] L.L. Hench, J. Mater. Sci. Mater. Med. 17, 967 (2006)
- [20] Arcos D, Izquierdo-Barba I., Vallet-Regí M., J Mater Sci: Mater Med (2009) 20:447–455
- [21] J. Zhang, G. Liu, Q. Wu, J. Zuo, Y. Qin, J. Wang, Journal of Bionic Engineering, 2012,9(2): 243-251

IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo

- [22] C.G. Lewis, L. C. Jones, D. S. Hungerford, *The Journal of Arthroplasty*, 1997,12(4): 451-460
- [23] Bashoor-Zadeh M., Baroud G., Bohner M., *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(3): 864-875
- [24] X.-Y. Zhao, Y.-J. Zhu, F. Chen, B.-Q. Lu, Ch. Qi, J. Zhao, J. Wua, *Cryst Eng Comm*, 2013,15, 7926-7935
- [25] N. Zhang, D. Zhai, L. Chena, Z. Zou, K. Lin, J. Chang, *Materials Science and Engineering C 37* (2014) 286–291
- [26] R. K. Singh, T.-H. Kim, K. D. Patel, Ch. Mahapatra, K. Dashnyam, M. Sil Kang, H.-W. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, 97 [10] 3071–3076 (2014)
- [27] S. Manafi a M. R. Rahimpour, *Chem. Eng. Technol.* 2011, 34, No. 6, 972–976

SÍRANOVÁ ODOLNOSŤ MALTY ZHOTOVENEJ Z NOVÉHO DRUHU VYSOKO PEVNOSTNÉHO CEMENTU

Michal Bačuvčík¹

Abstrakt

Cement NONRIVAL CEM I 52,5 N je vysoko pevnostný cement, ktorý sa vyrába novou technológiou mletia v nano rozmeroch častíc cementu. Submikrónová puzolánová prímies s obsahom viac ako 50 % SiO₂ je mechanicko–chemicky aktivovaná spolu so slinkom, pričom obsah C₃A v použitom slinku je väčší ako 7 %. Cieľom experimentu bolo na základe parciálne urýchlenej degradačnej skúšky dokázať síranovú odolnosť cementu NONRIVAL aj napriek obsahu C₃A fázy nad hraničných 5 %. Dlhodobé, 2,5 ročné sledovanie správania sa mált v 5 % roztoku síranu sodného dokumentuje vysokú síranovú odolnosť cementu NONRIVAL na úrovni síranovzdorného cementu CEM I 42,5 R – SR0.

ÚVOD

V priebehu posledných 30 rokov sa betón zmenil vo svojom zložení a kvalite, iba malá časť používaného cementu je portlandský cement. V Európe je okolo 90 % cementu v modernom betóne vo forme zmesových cementov, kde je portlandský cement nahradený prírodnými a priemyselnými puzolánmi. Súčasné použitie chemických prísad a najmä superplastifikátorov dovoľuje pripraviť vhodný betón z hľadiska spracovateľnosti, s vysokou pevnosťou a odolnosťou [1]. Síranový atak je popisovaný ako séria chemických reakcií medzi síranovými iónmi a zložkami zatvrdnutého betónu, najmä cementovej pasty a hlavne C₃A fázy. Hlavný mechanizmus poškodenia sa definuje tak, že reakčné produkty agresívneho síranového pôsobenia predstavujú vysoko objemové soli, ktoré vyvolajú deštrukčné rozpínanie cementového kameňa a znižovanie mechanických vlastností [2]. Európska norma STN EN 197-1: 2012 [3] špecifikuje kritéria zloženia síranovzdorného cementu a rozdeľuje 7 výrobkov zo skupiny síranovzdorných cementov na 3 druhy. Obsah C₃A fázy je hlavné kritérium síranovzdornosti cementu, ktoré rozdeľuje portlandský cement CEM I do 3 skupín. Portlandský cement sa môže deklarovať a označiť ako síranovzdorný ak:

- obsah C₃A v slinku = 0 %; označený CEM I-SR 0
- obsah C₃A v slinku ≤ 3 %; označený CEM I-SR 3
- obsah C₃A v slinku ≤ 5 %; označený CEM I-SR 5

Tento článok prezentuje výsledky dlhodobého, 2,5 ročného skúmania síranovej odolnosti cementu NONRIVAL s obsahom C₃A viac ako 7 % a porovnáva jeho síranovzdornosť s portlandským cementom CEM I 42,5 R - SR0 a normálnym portlandským cementom CEM I 42,5 R.

¹ Michal Bačuvčík, Ing., Technický a skúšobný ústav stavebný, n. o., Studená 3, 821 04 Bratislava, (bacuvcik@tsus.sk)

MATERIÁLY

Výskum sa orientoval na prešetrenie odolnosti malty zhotovenej z cementu NONRIVAL CEM I 52,5 N (ďalej ako N) s obsahom C_3A 7,94 % proti dlhodobému pôsobeniu agresívneho roztoku 5 % síranu sodného. Ako porovnávací cement sa použil portlandský cement CEM I 42,5 R (ďalej ako P) s obsahom C_3A 14,31 % a síranovzdorný cement CEM I 42,5 R - SR 0 (ďalej ako L) s obsahom C_3A 0,03 % (Lafarge Zementwerke GmbH, Mannersdorf, Rakúsko). Cement NONRIVAL a portlandský cement CEM I 42,5 R pochádzajú z Považskej cementárne, a.s., Ladce.

METODIKA

Pripravili sa malty s konštantným vodným súčiniteľom $v/c = 0,5$ vo forme trámčekov s rozmermi (40 × 40 × 160) mm podľa požiadaviek STN EN 197-1: 2012 [3]. Malty sme podrobili parciálne urýchlenej skúške síranovej odolnosti cementu podľa metodiky TSÚS. Sledovali sme stav mált dlhodobo uložených v agresívnom 5 % roztoku síranu sodného a porovnávali so stavom mált v referenčnej vode na základe vizuálnej kontroly, priebežného vyhodnocovania vývoja dynamického modulu pružnosti [4] a dĺžkových zmien [5] a pevností v tlaku a v ťahu pri ohybe [6]. Sledovali sme chemickú degradáciu chemickou analýzou [7] a zmenu mikroštruktúry a pórovej štruktúry mált pomocou termickej (STA 449 F3 Jupiter) a RTG difrakčnej analýze (automatický theta/theta RTG difraktometer, STOE, program vyhodnotenia záznamov Bede ZDS pre W95/98/NT) a ortuťovou porozimetriou (QUANTACHROME Poremaster 60GT). Malty boli uložené 2,5 roka v 5 % sírane sodnom (33 802,8 mg agresívneho SO_4^{2-} /1 liter roztoku) a v referenčnej pitnej vode po 28 dňoch základného uloženia vo vode. Agresívny roztok a voda sa pravidelne menili. Chemické pôsobenie síranom sodným patrí do korózie III. druhu podľa Moskvina [8] – tvorba vysoko objemných solí, ktorá vedie k rozpínaniu až ku deštrukcii betónu (malty).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Základné vlastnosti cementov a mált

Tabuľka 1 prezentuje dôležité vlastnosti cementov pri skúške síranovzdornosti, hlavne obsah C_3A fázy. NONRIVAL sa vyznačuje zvýšenou jemnosťou mletia a vysokými pevnosťami v tlaku a v ťahu pri ohybe po 2 a 28 dňoch oproti porovnávacím cementom.

Tab. 1) Základné vlastnosti cementov

Druh cementu	Obsah C_3A (%)	Merný povrch (m^2/kg)	Pevnosť v tlaku (MPa)		Pevnosť v ťahu pri ohybe (MPa)	
			2 dňová	28 dňová	2 dňová	28 dňová
N	7,94	766,9	37,1	72,2	7,4	8,5
L	0,03	354,9	26,2	52,8	4,7	8,4
P	14,31	472,4	31,5	58,0	6,2	8,5

Charakteristiky pórovej štruktúry mált po 28 dňoch zretia vo vode sumarizuje tabuľka 2.

IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo

Tab. 2) Parametre pórovej štruktúry po 28 dňoch základného uloženia mált vo vode

Označenie malty	Merný povrch pórov (m ² /g)	Celkový objem pórov (cm ³ /g)	Medián polomeru		Celková pórovitosť (%)	Koeficient priepustnosti K (m/s)
			všetkých pórov (nm)	mikropórov (nm)		
N-malta	6,93	0,070	40,10	30,80	13,70	$7,0 \times 10^{-11}$
L-malta	4,02	0,077	67,90	43,21	16,20	$3,0 \times 10^{-10}$
P-malta	4,85	0,079	59,99	42,24	14,92	$2,0 \times 10^{-10}$

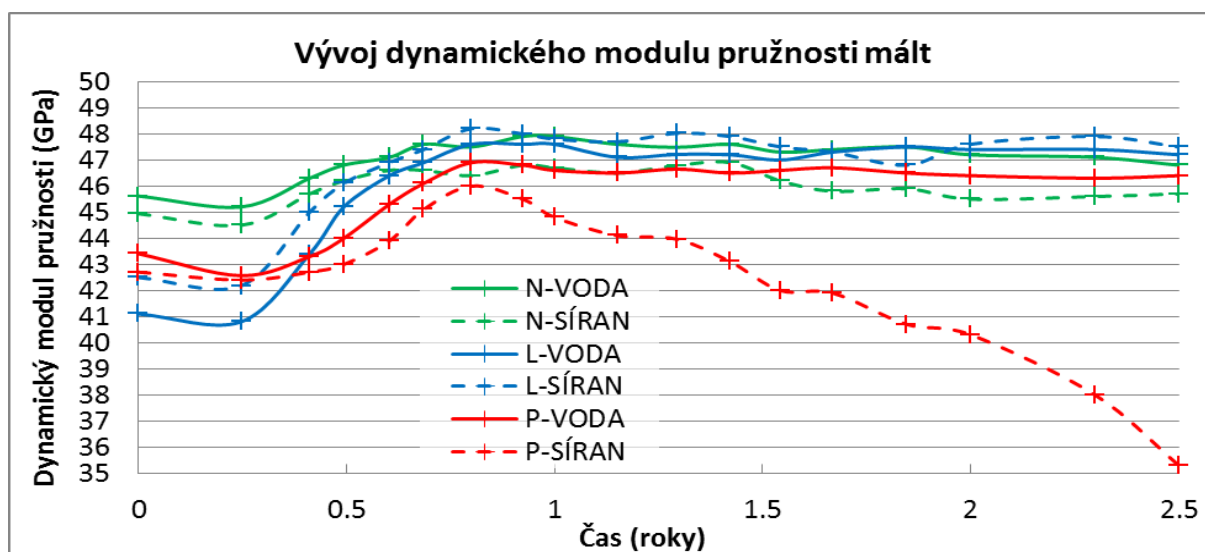
Najvyšší merný povrch pórov pri najnižšom mediáne polomeru mikropórov a všetkých pórov ako aj celkovej pórovitosti zistený v N-malte potvrdzuje pozitívny účinok zvýšenej jemnosti cementu NONRIVAL oproti síranovzdorného cementu (L) a portlandskému cementu (P). Druhou príčinou zlepšenia dôležitých pórových parametrov je anticipovaná prítomnosť puzolánu, ktorý viaže CaO a tak podporuje tvorbu gélových hydratačných produktov so sieťou mikropórov pred kryštalickým Ca(OH)₂ s dominanciou väčších kapilárnych pórov.

Najnižšiu priepustnosť proti vode, špecifikovanú koeficientom priepustnosti, ukazuje malta s cementom NONRIVAL. Priepustnosť N-malty je o jeden poriadok nižšia ako priepustnosť L- a P-malty. Vytvorenie hutnejšej a menej priepustnej pórovej štruktúry N-malty zabraňuje prenikaniu agresívneho roztoku do malty a tým zlepšuje jej odolnosť.

Nedeštruktívne skúšky

Graf 1 dokumentuje vývoj dynamického modulu pružnosti mált uložených 2,5 roka v agresívnom prostredí 5 % síranu sodného a v referenčnej vode po 28 dňoch základného uloženia vode.

Graf 1) Vývoj dynamického modulu pružnosti mált dlhodobo uložených v sírane a vo vode



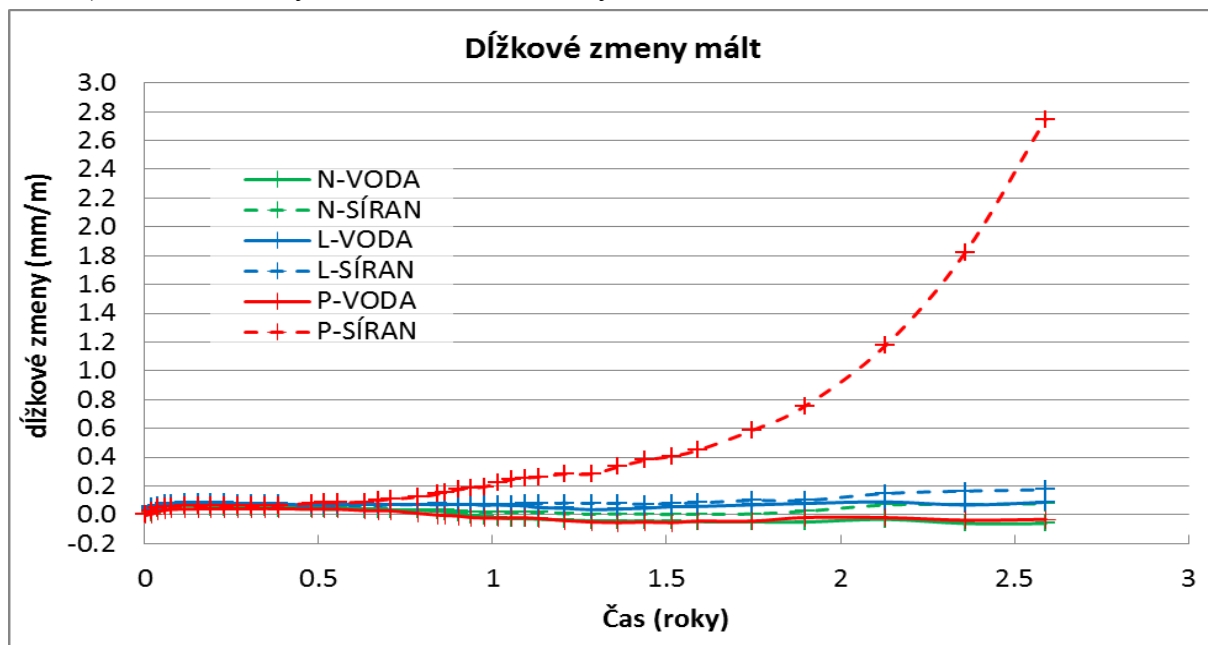
IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo

Z grafu 1 vyplýva, že dynamický modul pružnosti malty pripravenej s Nonrivalom (N) a síranovzdorným cementom (L) sa rovnako ako v nezávadnom prostredí pitnej vody nemení ani v agresívnom sírane sodnom. Dôsledok síranového ataku na maltu je degradácia cementovej matrice a znižovanie jej dynamického modulu pružnosti. Tomuto procesu podliehala len malta pripravovaná s portlandským cementom (P). Cement NONRIVAL odoláva rovnako ako síranovzdorný cement.

Dĺžkové zmeny mált uložených 28 dní vo vode a dlhodobo v agresívnom sírane sodnom a vo vode znázorňuje graf 2. Agresívny účinok síranu na cementovú matricu je tvorba vysoko objemových solí, ktoré zapríčiňujú rozpínanie a v konečnom dôsledku rozpad matrice.

Dĺžkové zmeny malty pripravenej z NONRIVALu rovnako ako zo síranovzdorného cementu sa ani v síranovom, ani vo vodnom uložení výrazne nemenia. Malta pripravovaná z portlandského cementu podlieha účinku agresívneho síranu sodného a evidentne sa rozpadá po 2,5 roku uloženia v sírane. Tieto fakty potvrdzujú rovnakú odolnosť NONRIVALu proti dlhodobému účinku síranu sodného ako síranovzdorný cement.

Graf 2) Dĺžkové zmeny mált dlhodobo uložených v sírane a vo vode

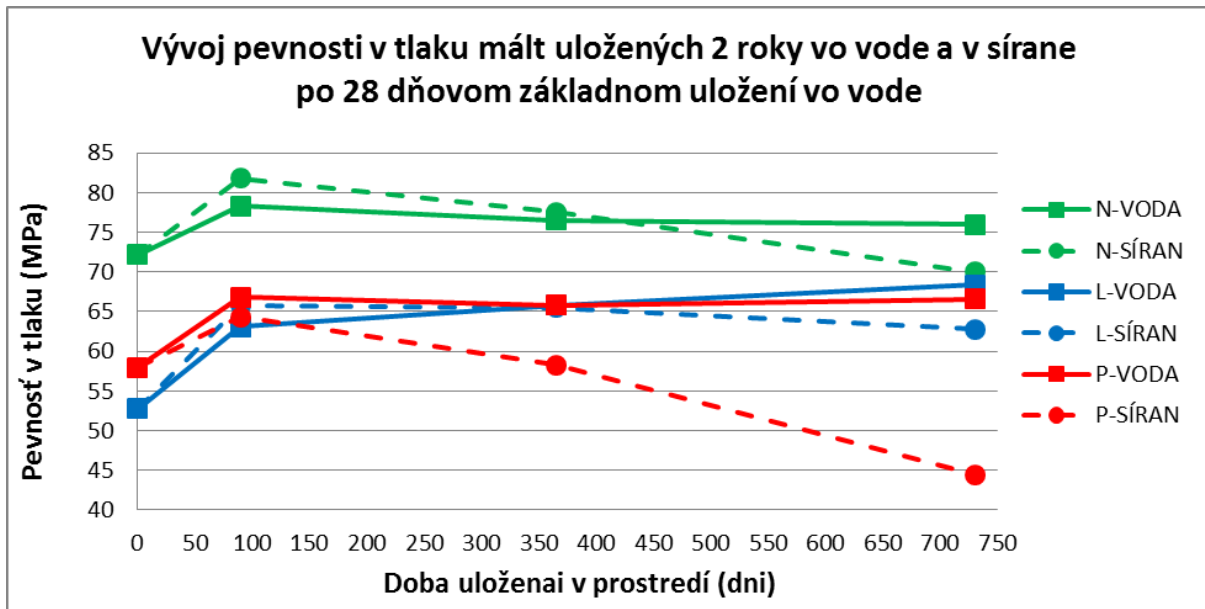


Pevnosti

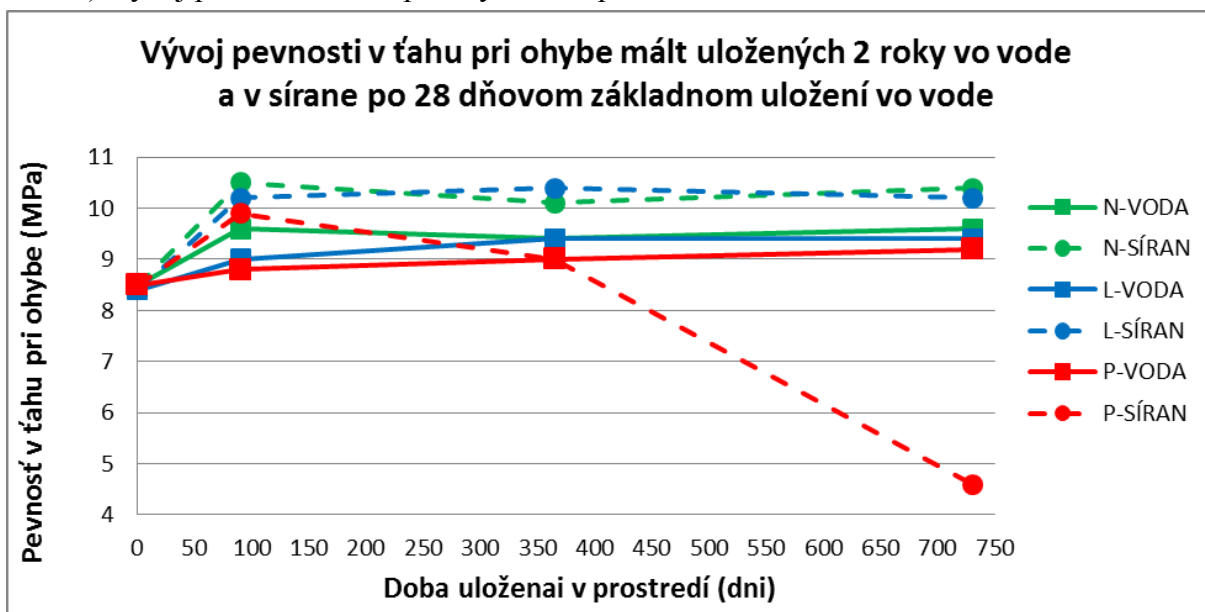
Grafy 3 a 4 dokumentujú vývoj pevnosti mált v tlaku a ťahu pri ohybe počas 2 ročného účinku agresívneho roztoku a vody. Pevnosti v tlaku a ťahu pri ohybe malty s Nonrivalom (N) uloženej 2 roky vo vode sa nemenia, udržiavajú sa na úrovni okolo 77 MPa – tlak a 9,6 MPa – ťah pri ohybe. Malta s NONRIVALom uložená 2 roky v sírane síce stráca na pevnosti v tlaku, ale pevnosť v ťahu pri ohybe mierne rastie. Podobne chovanie preukazuje aj malta so síranovzdorným cementom (L).

Malta s portlandským cementom (P) uložená 2 roky v agresívnom sírane sodnom stráca výrazne aj na pevnosti v tlaku aj v ťahu pri ohybe.

Graf 3) Vývoj pevnosti v tlaku mált počas dlhodobého uloženia vo vode a v sírane



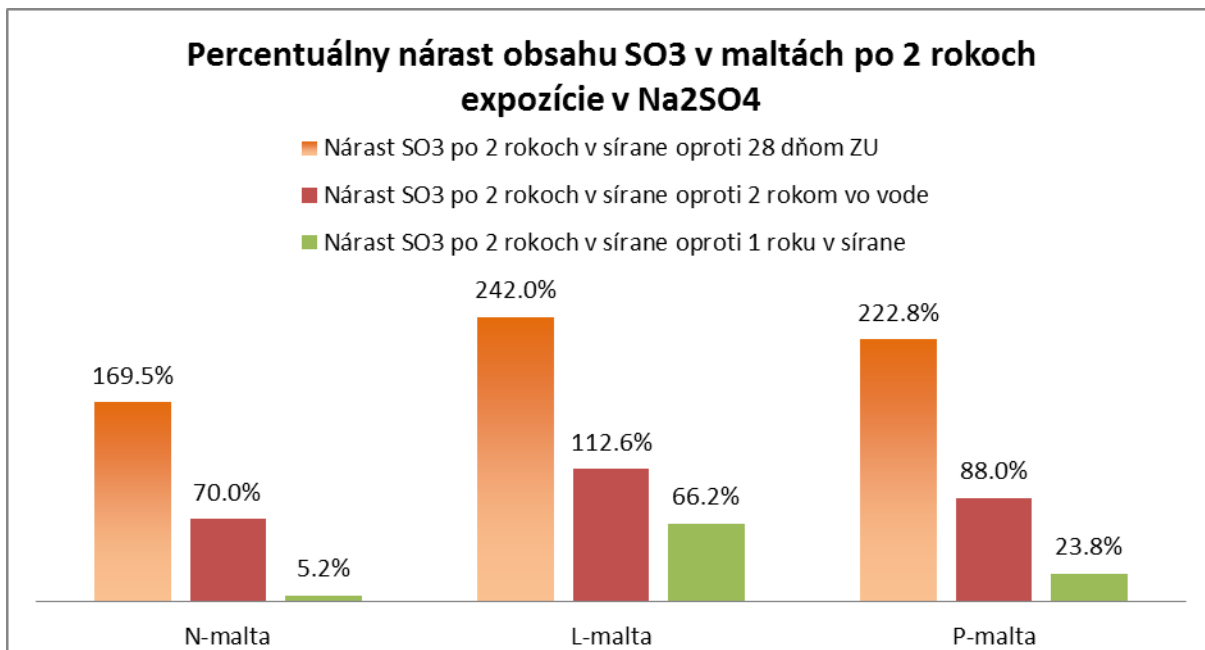
Graf 4) Vývoj pevnosti v ťahu pri ohybe mált počas dlhodobého uloženia vo vode a v sírane



Chemická analýza

Graf 5 prezentuje percentuálny nárast obsahu SO_3 v maltách po 2 rokoch expozície v 5 % sírane sodnom oproti 28 dňom základného uloženia vo vode, 2 rokom uloženia vo vode a 1 roku uloženia v sírane. Malta s cementom Nonrival (N) vykazuje najnižšie nárasty vo všetkých sledovaných parametroch oproti síranovzdornému (L) a normálnemu portlandskému (P) cementu. Nonrival preukazuje najlepšiu síranovú odolnosť po 2 rokoch agresívneho útoku.

Graf 5) Dĺžkové zmeny mált dlhodobo uložených v sírane a vo vode



ZÁVER

Dva a pol ročné skúšky dokumentujú tieto závery kľúčového významu:

- 1.) Dva a pol ročné sledovanie účinku agresívneho roztoku 5 % síranu sodného nedeštruktívnymi metódami potvrdzuje vysokú síranovzdornosť malty zhotovenej z cementu NONRIVAL CEM I 52,5 N.
- 2.) Cement NONRIVAL preukazuje na základe týchto skúšok rovnakú síranovzdornosť akou sa vyznačuje síranovzdorný cement CEM I 42,5 R - SR 0, aj napriek obsahu C₃A nad 7 %.
- 3.) Vysokú odolnosť cementu Nonrival zabezpečuje jeho zvýšená jemnosť, ktorá vytvára hutnú a menej priepustnú pórovitú štruktúru malty/betónu a zabraňuje vnikaniu agresívneho roztoku do samotnej malty/betónu.
- 4.) Referenčný portlandský cement CEM I 42,5 R nepotvrdzuje odolnosť proti pôsobeniu agresívneho roztoku síranu sodného.
- 5.) Cement Nonrival, aktivovaný na úrovni nanočastíc, obsahujúci viac ako 7 % C₃A navrhujeme použiť na výrobu vysokopevnostných konštrukčných betónov vystavených síranovo-agresívnemu enviromentálnemu prostrediu.

IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo

LITERATÚRA

- [1] COLLEPARDI, M. The New Concrete, (ed.) Grafiche Tintoretto, Castrette di Villorba TV, Taliansko, Október 2006, 421 str.
- [2] SKALNY, J., MARCHAND, J. and ODLER I. Sulphate Attack on Concrete, (ed.) SPON Press, Taylor & Francis Group, Series of books on Modern Concrete Technology edited by A. Bentur and S. Mindess, Londýn a New York, 2002, 217 str.
- [3] STN EN 197-1: 2012 Cement. Časť 1: Zloženie, špecifikácie a kritéria na preukazovanie zhody cementov na všeobecné použitie.
- [4] STN 73 1371: 1981 Ultrazvuková metóda skúšania betónu
- [5] STN 72 2453: 1968 Skúška objemovej stálosti malty
- [6] STN EN 196 - 1: 2005 Metódy skúšania cementu. Časť 1: Stanovenie pevnosti
- [7] STN EN 196 - 2: 2005 Metódy skúšania cementu. Časť 2: Chemický rozbor cementu
- [8] MOSKVIN, V. M. Korozija betona, vyd. Gosudarstvennoje izdatel'stvo literatury po strojitel'stvu a architekture, Moskva 1952. 15 str.

LUMINESCENT Nd-DOPED TRANSLUCENT ALUMINA CERAMICS

Katarína Bodišová¹

Abstract

Present study aims at development of the translucent doped alumina exhibiting light induced emission properties by wet shaping technique (slip casting) followed by pressure-less sintering and hot isostatic pressing (HIP). 0.2 at. % of Nd to Al₂O₃ was introduced into alumina in form of nano-spinel for obtaining induced light emission properties. The samples were pre-sintered using two different regimes: single step - SSP and two-step pre-sintering - TSP. The samples pre-sintered by TSP exhibited similar final microstructures after HIP as those pre-sintered by SSS; the differences in average grain size were within the standard deviation. The most interesting result is that despite of similar microstructures and densities, the two-step pre-sintered samples exhibit significantly higher real in-line transmittance (RIT) than samples pre-sintered by standard heating schedule. Moreover, the photoluminescence spectra of the samples were studied in visible and NIR spectral region, respectively. UV-vis-NIR/fluorescence spectra showed typical absorption/emission/excitation bands due to the presence of optically active Nd³⁺ ions in the host matrix.

INTRODUCTION

Transparent polycrystalline alumina ceramics as an alternative to monocrystalline sapphire desired especially for optical applications, which have been studied for decades [1]. Moreover the applications could be extended due to better mechanical properties and possibility of large size and complex shape of fabricated parts.

The doping with certain elements could lead to obtaining of new interesting functional properties and therefore extend the application potential of transparent alumina (dosimeters, phosphors for high-brightness LED or laser host materials). However, the adding of the required amount of dopant (higher than 0.1 at. % for photoluminescent materials) inevitably leads to the formation of inclusions deteriorating the transparency. Therefore, the preparation of transparent alumina exhibiting functional properties is very challenging topic.

To the best of our knowledge, there are only few papers dealing with transparent or translucent alumina doped by the photoluminescence active rare earth and transition metal ions. For example Cr-doped transparent alumina exhibiting thermoluminescence (TL) and optically stimulated luminescence was designed as potential TL dosimetry material [5]. Similarly, doping of alumina with Ti and Mg was proposed for the same purpose [6]. In the mentioned works, the mean grain size of prepared material is high above submicron level due to pressure-less sintering which must have significant adverse impact on transparency.

Penilla et al. [7] prepared Tb³⁺ doped transparent alumina with fine-grained microstructure with 75 % of total transmission at a wavelength of 800 nm and with characteristic Tb³⁺ emission by sintering in SPS. To their best knowledge, this was the first

¹ Katarína Bodišová, Ing. PhD., FCHPT STU Bratislava, katarina.bodisova@stuba.sk

time when birefringent (non-cubic) polycrystalline oxide bulk ceramic possesses both high transparency and induced light emission properties. They supposed that only high heating and cooling rates accessible by SPS technique enable operating out of thermodynamic conditions and achieving such a high concentration of dopant while maintaining the transparency.

This study aims to present alternative way for producing transparent alumina exhibiting photoluminescent properties, which utilizes colloidal processing, pre-sintering in two different ways and subsequent hot isostatic pressing. More specifically, the translucent alumina doped with Nd was prepared and characterized in term of microstructure, real in-line transmittance and photoluminescence.

EXPERIMENTAL

High purity 99.99 % commercial alumina powder (Taimicron TM-DAR, Taimei Chemicals Co., Ltd., Tokyo, Japan, primary particle size of 150 nm and specific surface area of 13.7 m² g⁻¹, the values were determined by the producer from SEM micrographs and BET analysis, respectively) was used as a starting material.

The suspension with the solid content of 45 vol. % Al₂O₃ stabilized electrosterically by commercial dispersant Darvan CN was prepared for slip casting. The suspension were doped by 0.2 at. % of Nd with respect to Al₂O₃). The suspension was homogenized 24 h by ball milling. After homogenization the suspension was poured into PVC dishes and allowed to dry at ambient conditions for three days. Green bodies were then dried at 80°C for 5 h. In order to ensure homogeneous distribution of dopant rare earth elements were added in form of spinel NdAlO₃ prepared by modified Pechini method.

The pressure-less sintering experiments were carried out in an electrical furnace (Classic, Czech Republic) with MoSi₂ heating elements in the air. The samples were sintered up to closed porosity corresponding to 95–96 % of theoretical density. The samples were pre-sintered using two different regimes: single step pre-sintering (SSP) and two-step pre-sintering (TSP). SSP was performed by heating the samples at the rate of 20 °C min⁻¹ up to the maximal temperature without isothermal dwell, with subsequent cooling at the same rate. When the two-step pre-sintering (TSP) was applied, the specimens were first heated to a temperature T₁ without isothermal dwell and subsequently cooled down to a temperature T₂ at the rate of 20 °C min⁻¹. The isothermal dwell at the temperature T₂ was 10 h. The samples sintered to closed porosity were post-HIPed in hot isostatic press (HIP ABRA Shirp, Switzerland) with maximal operating temperature 1500 °C and pressure 200 MPa in argon.

The density of sintered specimens was determined according to the Archimedes' principle using the value of 3.997 g cm⁻³ as the theoretical density. The microstructures were examined by scanning electron microscopy on polished and thermally etched cross sections (JEOL 7600F, Jeol Ltd., Japan). The mean grain size was determined using the linear intercept method using a correction factor of 1.56. Minimum of 200 grains were measured in order to obtain statistically robust set of data.

The real in-line transmission (RIT) of polished samples was measured with a non-polarized He–Ne laser ($\lambda = 632.8$ nm), the distance from the sample to the detector was 860 mm (with an opening angle of 0.5°). The real in-line transmission was measured on two to four samples in at least five different positions on each sample and was recalculated to constant thickness of 0.8 mm.

The excitation and emission fluorescence spectra of studied samples were measured using Fluorolog FL3-21 spectrometer (Horiba, Ltd., Japan) with Xe-lamp (450 W) as an excitation source. The luminescence spectra of studied samples were recorded at room temperature.

RESULTS

The amount of dopant added for attaining relevant photoluminescent properties should be in the order of tenths of a percent which obviously strongly influences the densification behaviour of alumina. Nd has retarding effect on densification as can be clearly seen in Fig. 1 (for comparison, the densification data of alumina doped with Zr in significantly lower amount of 250 ppm are also present).

The porosity of alumina is supposed to be closed over ~ 95 % of theoretical density (TD) [8]. In order to ensure closed porosity along with minimal grain size the samples between 95.8-97.0 % of TD were selected for HIP. According to [8], the temperature 1280 °C with holding time of 3 h was selected for hot isostatic sintering. All samples sintered to full density (> 99.9 % of TD); any minimal differences could not be recorded using the measuring method.

Microstructure of transparent / translucent ceramics plays a significant role in relation to optical properties especially in alumina due to its birefringent nature. RIT of alumina is known to strongly increase with decreasing average grain size of fully dense ceramics. The values of mean grain size (MGS) of sintered Nd-doped ceramics were 510 ± 60 nm for SSP and 570 ± 80 nm for TSP samples. It means that no significant differences in term of microstructure were observed between SSP and TSP samples. The measured values of RIT were related to the constant thickness of 0.8 mm and were ~ 8% for SSP and ~ 16% for TSP samples.

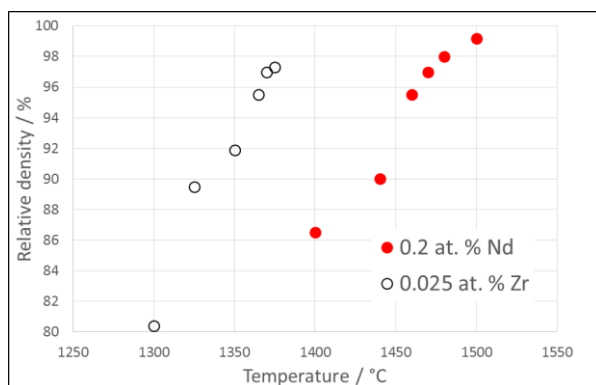


Fig. 1) relative density – sintering temperature dependence of Nd and Zr-doped alumina.

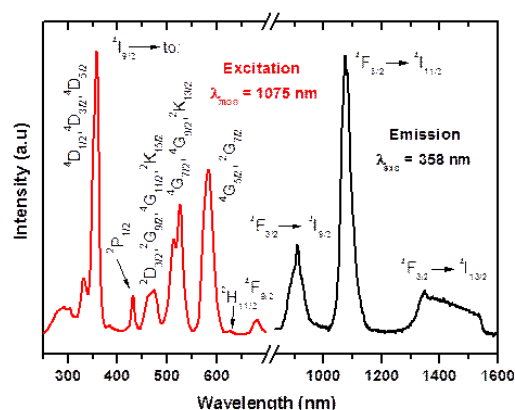


Fig. 2) Excitation spectrum monitored at 1075 nm (red line) and emission spectrum (black line) of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ in NIR spectral region after excitation at 358 nm.

The photoluminescence excitation / emission spectra of the Nd³⁺-doped Al₂O₃ are shown in Fig.5; the excitation spectrum was monitored at 1075 nm. The maximum intensity of absorption was observed at 358 nm and used for excitation of the sample. The emission spectra in NIR spectral region consist of three major emission bands, which were observed at 912, 1075, and in range of 1300–1550 nm, corresponding to the 4F_{3/2}→4I_{9/2}, 4F_{3/2}→4I_{11/2} and 4F_{3/2}→4I_{13/2} transitions, respectively. These bands are characteristic for the emission properties of the Nd³⁺ activator.

CONCLUSION

Translucent Nd doped alumina exhibiting photoluminescent properties was prepared utilizing wet shaping technique (slip casting) and hot isostatic pressing (HIP). Real in-line transmittance (RIT) was evidently higher for two-step pre-sintered samples than for samples pre-sintered by simple regime suggesting positive influence of TSP. The luminescence properties of the Nd-doped Al₂O₃ were found to be comparable with other similar materials and doped aluminas seem to be promising material for LED and laser applications. Additional optimization of processing parameters based on present results which would lead to microstructure refinement and more homogeneous dopant distribution with the aim to enhance RIT would be the subject of future work.

ACKNOWLEDGEMENT

The author acknowledge the financial support of presented work by the Slovak Grant Agency VEGA 1/0690/15.

REFERENCES

- [1] Rhodes WH, Sellers DJ, Vasilos T. Hot-Working of Aluminum-Oxide .2. Optical-Properties. *J Am Ceram Soc* 1975; 58: 31-34.
- [5] Liu Q, Yang QH, Zhao GG, Lu SZ, Zhang HJ. The thermoluminescence and optically stimulated luminescence properties of Cr-doped alpha alumina transparent ceramics. *J Alloy Compd* 2013; 579: 259-62.
- [6] Liu Q, Yang QH, Zhao GG, Lu SZ. Titanium effect on the thermoluminescence and optically stimulated luminescence of Ti,Mg:alpha-Al₂O₃ transparent ceramics. *J Alloy Compd* 2014; 582: 754-58.
- [7] Penilla EH, Kodera Y, Garay JE. Blue-Green Emission in Terbium-Doped Alumina (Tb:Al₂O₃) Transparent Ceramics. *Adv Funct Mater* 2013; 23: 6036-43.
- [8] Trunec M, Maca K, Chmelik R. Polycrystalline alumina ceramics doped with nanoparticles for increased transparency. *J Eur Ceram Soc* 2015; 35: 1001-09.

KONVERZIA CHLORIDU DRASELNÉHO A DUSIČNANU HOREČNATÉHO NA DUSIČNAN DRASELNÝ A MATERIÁL TYPU SORELOVHO CEMENTU

Vladimír Danielik¹, Jana Jurišová², Pavel Fellner³ a Milan Králik⁴

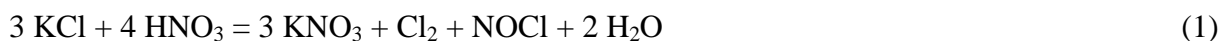
Abstrakt

Skúmala sa výroba KNO_3 a $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a KCl . Ochladením vodného roztoku obsahujúceho ióny K^+ , Mg^{2+} , Cl^- a NO_3^- vykryštalizuje KNO_3 . Pripravený dusičnan draselný obsahuje menej ako 0.5% chloridov a môže sa použiť ako ekologické hnojivo pre hydroponické aplikácie. Po odfiltrovaní produktu KNO_3 matečný lúh stále obsahuje významné množstvo draselných iónov. Po jeho zahutnení vyparením vody vykryštalizuje zmes karnalitu ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Rozkladom karnalitu pomocou studenej vody sme schopní odseparovať chlorid draselný, ktorý sa môže vrátiť späť do procesu výroby KNO_3 . Takto sa dokáže využiť až 97% draslíka zo suroviny. Sekundárny produkt z výroby, ktorý obsahuje najmä chlorid horečnatý sa dá využiť na výrobu Sorelovho cementu pomocou MgO .

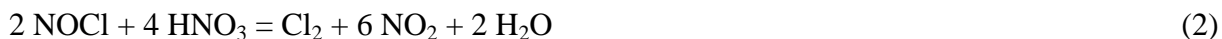
ÚVOD

Dusičnan draselný je hnojivo vhodný pre skleníkové a hydroponické pestovanie rastlín. Pre takéto aplikácie KNO_3 musí mať oveľa vyššiu kvalitu ako hnojivo bežne používané pre pestovanie plodín na otvorených plochách. To sa týka najmä definovaného (stabilného) obsahu KNO_3 , nízkeho obsahu nerozpustného zvyšku (pod 0,1 hmotn. %), nízkeho obsahu chloridov (pod 0,5 hmotn. %) a veľmi nízkeho obsahu ťažkých kovov. Príprava KNO_3 takejto kvality sa svojim charakterom sa blíži k postupom prípravy čistých chemikálií.

V závislosti na dostupnosti surovín sa v minulosti navrhlo viacero spôsobov výroby KNO_3 . Niektoré z nich sa využívajú aj v priemyselnom meradle. Napr. KCl reaguje s kyselinou dusičnou pri teplote 75 °C podľa schémy [1]:



pričom v ďalšom kroku sa NOCl oxiduje pomocou kyseliny dusičnej pri teplote 150 °C [1]:



¹ Vladimír Danielik, doc. Ing., PhD., Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, FCHPT STU, Radlinského 9, Bratislava, vladimir.danielik@stuba.sk

² Jana Jurišová, Ing., PhD., Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, FCHPT STU, Radlinského 9, Bratislava, jana.jurisova@stuba.sk

³ Pavel Fellner, prof. Ing., DrSc., Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, FCHPT STU, Radlinského 9, Bratislava, pavel.fellner@stuba.sk

⁴ Milan Králik, doc. Ing., PhD., VUCHT, a.s., Nobelova 34, 836 03 Bratislava, mkralik@vuch.sk

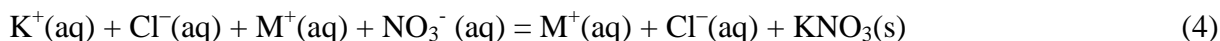
IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo

NO₂ sa používa opätovne na výrobu kyseliny dusičnej. Aby sa predišlo problémom s koróziou a oxidáciou NOCl, izraelská spoločnosť Mining Industries realizuje reakciu medzi KCl a HNO₃ pri nízkych teplotách [2]:



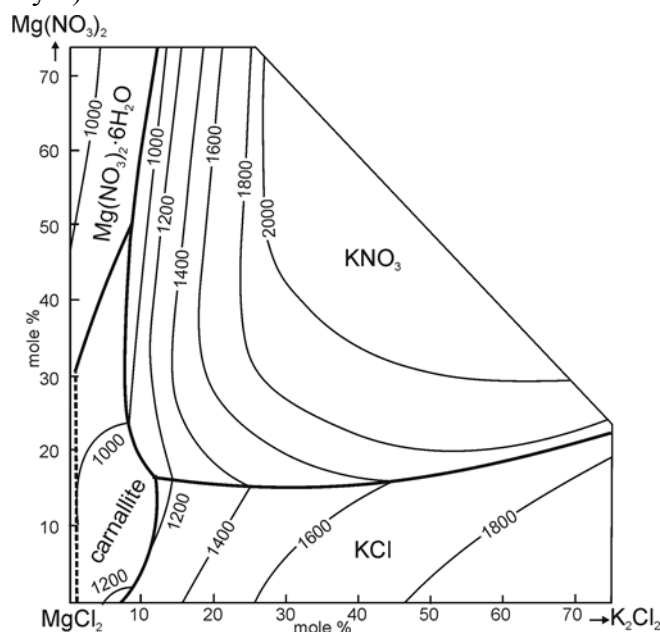
V tomto prípade sa HCl z reakčnej zmesi odstraňuje pomocou organických rozpúšťadiel [2].

Metódy založené na konverzii KCl s iným dusičnanom sú založené na všeobecnej schéme:



kde M⁺ môže byť Na⁺, Ca²⁺ alebo Mg²⁺, ako je to v prípade tejto práce.

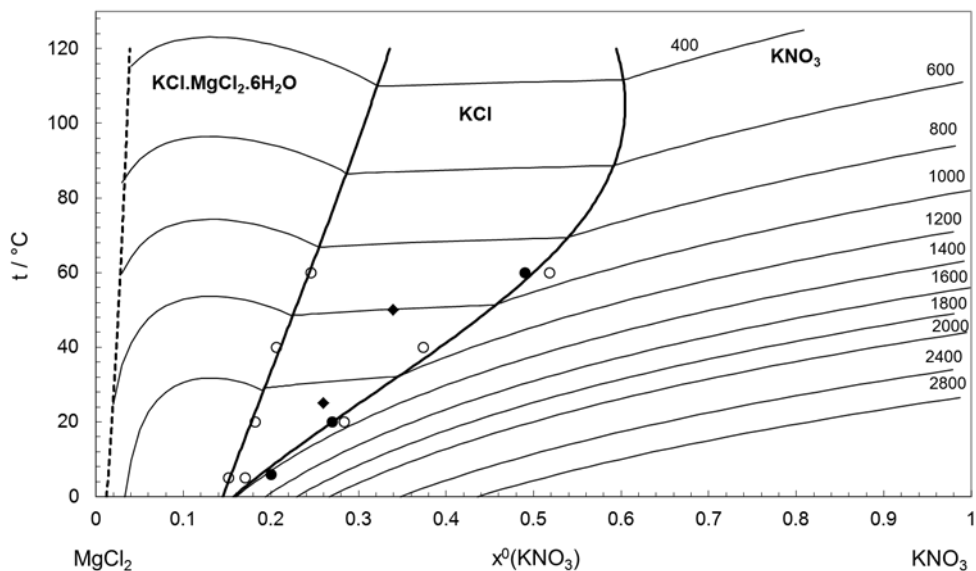
Pre kvantitatívne vyhodnotenie reakcie (4) je potrebná znalosť spoľahlivých údajov o rovnováhe tuhá látka – kvapalina (roztok) v sústave K⁺, Mg²⁺//Cl⁻, NO₃⁻ – H₂O. Fázový diagram sústavy pri teplote 5 °C publikovali Žúžiová a kol. [3]. Matveeva a Kudryashova [4] tento systém študovali pri teplotách 25 °C a 50 °C. Rovnovážne dáta o systéme pre 20 °C, 40 °C a 60 °C sú dostupné len v interných výskumných správach [5] a publikované v [6]. Na ilustráciu, fázový diagram recipročnej sústavy K⁺, Mg²⁺//Cl⁻, NO₃⁻ – H₂O pri teplote 20 °C je zobrazený na obr. 1 [5]. (Chlorid draselný je označený ako K₂Cl₂ kvôli nábojovej symetrii dvoch draselných aktiónov s jedným horečnatým. Takéto označenie robí fázový diagram viac symetrickým).



Obr. 1) Fázový diagram sústavy K⁺, Mg²⁺//Cl⁻, NO₃⁻ – H₂O pri teplote 20 °C [5]. Obsah vody je definovaný v móloch vody na 100 mol bezvodkej zmesi.

Ako sme ukázali v práci [6, 7], údaje ruských autorov nie sú konzistentné s ostatnými experimentálnymi údajmi, ani údajmi z tejto práce. Preto sa vylúčili z matematického spracovania dát. Na základe spracovania dát sa zostrojil fázový diagram sústavy MgCl₂ – KNO₃ – H₂O, ktorý je principiálne dôležitý pre výrobu KNO₃ (obr. 2.). Z vypočítaného

fázového diagramu sa dá určiť, že pri ochladení zmesi z 95 °C na 10 °C využiteľnosť draslíka z KCl na KNO₃ dosahuje hodnotu 86%.



Obr. 2) Vypočítaný fázový diagram sústavy KNO₃ – MgCl₂ – H₂O [6,7]. (prázdne krúžky): údaje [3, 5], (plné krúžky): táto práca, (kosoštvorce): údaje [4]. Obsah vody je definovaný v móloch vody na 100 mol bezvodnej zmesi.

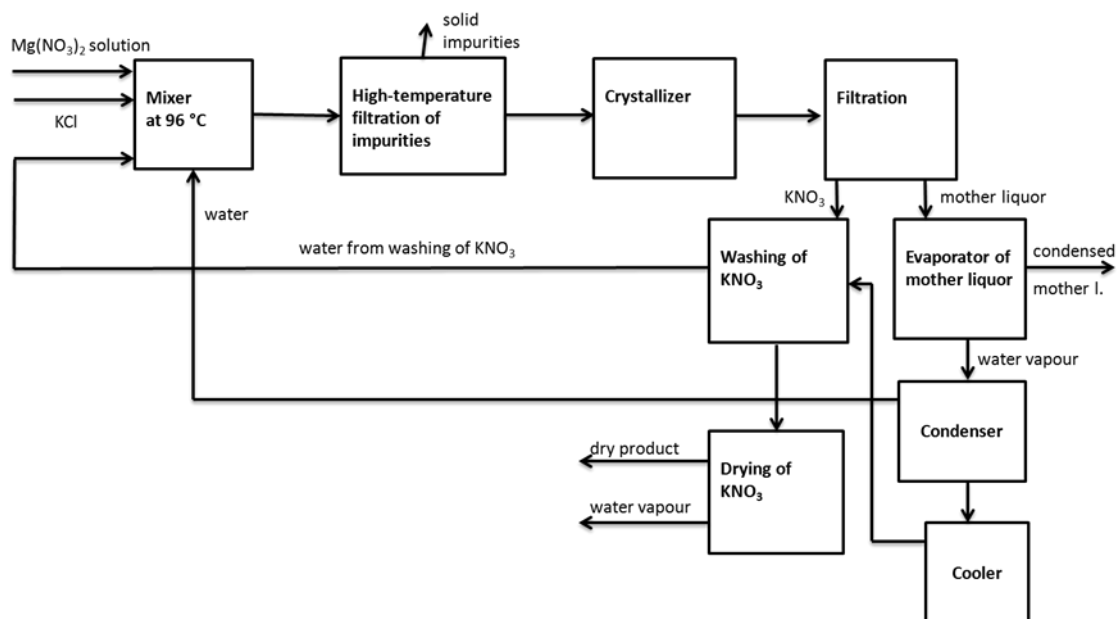
EXPERIMENT

Matečný lúh na kryštalizáciu KNO₃ sa pripravil nasledovne: 350 g roztoku dusičnanu horečnatého (40,7 hm. %) sa zmiešalo so 158 g technického KCl (97,2 hm. %) a 148 g deionizovanej vody do 1000 ml banky. Banka bola uzavretá, aby sa predišlo vyparovaniu vody. Zmes sa vyhriala na 96 °C. Po rozpustení solí sa odfiltrovali tuhé, nerozpustné nečistoty. Následne sa roztok ochladil na 10 °C a odfiltroval sa vykryštalizovaný KNO₃, ktorý sa premyl deionizovanou vodou. Premývanie kryštálov KNO₃ prebiehalo v uzatvorenej nádobe, aby sa umožnilo čo najdôkladnejšie premiešanie (premytie). Premyté kryštály KNO₃ a potom sušili pri teplote 60 °C. Po kryštalizácii KNO₃ zostáva ešte veľké množstvo matečného lúhu. Ten sa zahustil odparením vody, ktorá sa po jej kondenzácii a ochladení použila ako voda na premývanie kryštálov KNO₃. Z takto zahusteného matečného lúhu po ochladení vykryštalizoval karnalit (KCl.MgCl₂.6H₂O). V ďalšom kroku sa voda z premývania KNO₃ použila namiesto čistej vody na opätovnú prípravu KNO₃.

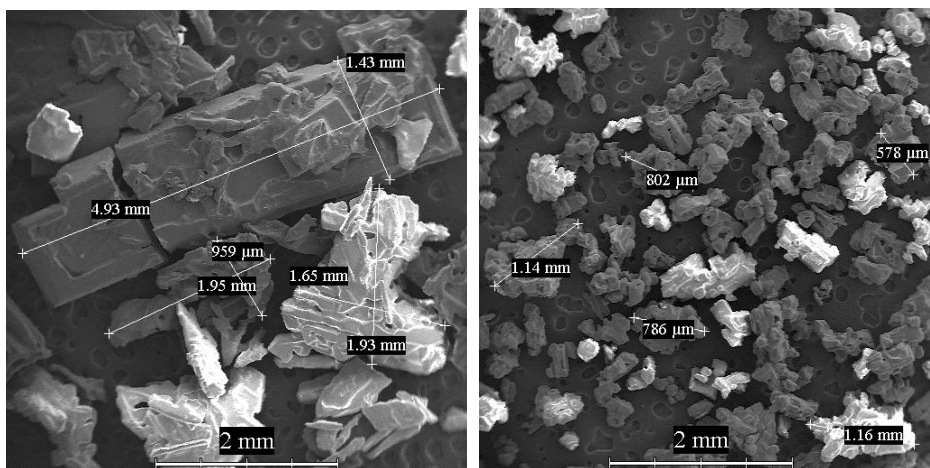
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na základe experimentov sa navrhla schéma procesu výroby KNO₃ (obr. 3). Kým pri teoretickom výpočte sa mala dosiahnuť využiteľnosť draslíka 86 %, v experimentoch sa využiteľnosť pohybovala v rozmedzí (82 – 85) %, čo možno pokladať za veľmi dobrú zhodu. Najdôležitejším krokom celej výroby je spôsob kryštalizácie a následné premývanie. Kryštalizácia produktu musí prebiehať počas miešania, aby kryštály KNO₃ boli malé a mali dobré tokové vlastnosti (obr. 4). V takomto prípade sa dosiahla aj veľmi nízka koncentrácia chloridov v produkte (pod 0,23 hm. %).

IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo



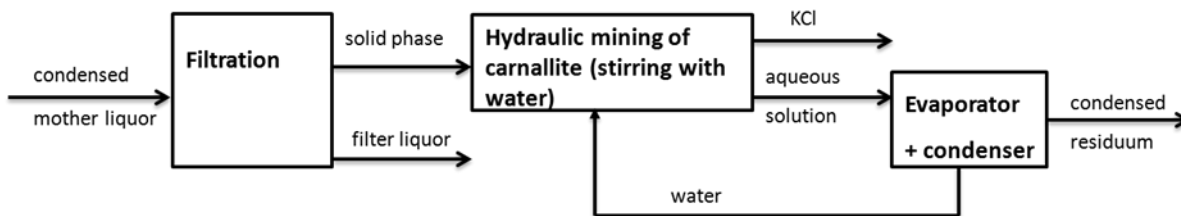
Obr. 3) Schéma procesu výroby KNO₃.



a)

b)

Obr. 4) Kryštály KNO₃ získané (a) bez miešania, (b) miešaním.



Obr. 5) Schéma spracovania sekundárnych produktov z výroby KNO₃.

Pri takomto spôsobe výroby zostáva ešte veľké množstvo sekundárnych produktov: tuhý karnalit a matečný lúh zostávajúci po odfiltrovaní karnalitu. Na ich spracovanie sa navrhla nasledovná schéma (obr. 5): karnalit sa spracuje na spätné získanie KCl a matečný lúh sa upraví na lepšie skladovanie.



1. vzorka

2. vzorka

Obr. 6) Vzorky pripraveného materiálu na báze Sorelovho cementu z roztoku po kryštalizácii KNO_3

Princípom spracovania karnalitu je jeho rozplavovanie vodou. Z fázového diagramu [8] vyplýva, že po pridaní určitého množstva vody sa dá dosiahnuť rozpustenie karnalitu a kryštalizácia KCl . Experimentálne sme zistili, že takýmto spôsobom spracovania sa dá spätne získať až 80 % KCl z karnalitu. Po jeho opätovnom použití ako suroviny pre výrobu KNO_3 sa využiteľnosť draslíka zvýši na viac ako 95 %.

Lúh po odfiltrovaní karnalitu sa dá použiť na viacero účelov. Keďže ako hlavnú zložku obsahuje chlorid horečnatý, dal by sa použiť na zimnú údržbu. Tiež sa dá použiť ako súčasť NPK. V takomto prípade je vhodné ho skôr skladovať v tuhom stave. Experimentálne sme

IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo

zistili, že prídavok už 1 hm. % MgO do roztoku, lúh zatuhne. Kvôli problémom s hygroskopickoťou, je však potrebné pridať cca 10 hm. % MgO.

Ďalším spôsobom spracovania lúhu, ktorý sme testovali, je výroba materiálov na báze Sorelovho cementu, čo je oxochlorido horečnatý cement vhodný pre výrobu dosák pre stavebníctvo. Tento lúh má nasledujúce zloženie: 11,73 % MgO, 1,88 % CaO, 2,61 % K₂O, 2,40 % N (ako dusičnany), 17,93 % Cl⁻. Realizovali sme niekoľko sérií experimentov s cieľom pripraviť tento materiál. Druhou základnou surovinou (pridáva sa k MgCl₂ v pomere cca 7:1) je MgO. Použili sme kaustický magnezit CCM 85, ktorý je na Slovensku dostupný za rozumnú cenu. Jeho zloženie je nasledovné: min. 83 % MgO, max 5,5 % CaO, max. 7,7 % Fe₂O₃, max. 1% SiO₂. Dôležitá je aj granulometria, ktorá však bola udaná len orientačne. Ako ukázali naše experimenty, granulometria MgO má zásadnú dôležitosť, zatiaľ čo znečistenie materiálu sa ukázalo ako málo významné. Výsledky sú uvedené na obr. 6. Analyzovala sa aj tvrdosť vzoriek. Tvrdosť podľa Vickersa sa stanovila z diagonály vrypov, ktoré boli štvorcového tvaru. Tvrdosť svetlejšej vzorky (označená ako vzorka 2), ktorá je jemnozrnnejšia, je cca 15 HV. Tmavšia vzorka (označená ako vzorka 1) je hrubozrnnejšia. Jej tvrdosť je podobná ako u predošlej vzorky, ale niektoré miesta mali tvrdosť dvojnásobnú. Daná tvrdosť zodpovedá približne tvrdosti výrobkov betónu z Portlandského cementu.

ZÁVER

Navrhnutá schéma sa počas experimentov preukázala ako stabilná, otestovalo sa 21 cyklov. Využitelnosť draslíka z KCl sa pri recyklácii KCl rozplavením karnalitu zvýši až na 95 %. Sekundárne produkty výroby sa dajú použiť buď na zapracovanie do NPK alebo na výrobu materiálu podobnému Sorelovmu cementu.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0387-10 a vďaka finančnej podpore grantu VEGA 1/0101/14.

LITERATÚRA

- [1] Phosphorus and Potassium (1965) 19, 31
- [2] Phosphorus and Potassium (1969) 41, 40
- [3] Žúžiová A., Khandl V. a Plančík M. Chemický priemysl 38/63 (12) 643–646 (1988)
- [4] Matveeva K.R. and Kudryashova O.S. Russian Journal of Inorganic Chemistry 54 (12) 2079–2082 (2009)
- [5] Oddelenie anorganickej technológie, Interné výskumné správy, STU Bratislava (1973-1976)
- [6] Danielik V., Fellner P., Jurišová J., Králik M., Phase diagram of the Reciprocal System K⁺, Mg²⁺//Cl⁻, NO₃⁻ – H₂O, Journal of Molecular Liquids, 191 (2014) 111–115.
- [7] Danielik V., Fellner P., Jurišová J., Králik M., Int. Conf. On Chemical Technology - ICCT 2013, 8. – 10. 4. 2013, Mikulov, C22
- [8] Ullmann's encyclopedia of Industrial Chemistry, Potassium Compounds, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p. 22, 2005, doi:10.1002/14356007.a22 039

NÍZKOTEPLTNÉ TAVENINY PRE VÝROBU HLINÍKA – ELEKTRICKÁ VODIVOSŤ

Ján Híveš¹

Abstrakt

Meranie elektrickej vodivosti nízkotavitelných tavenín na báze kryolitu s vysokým obsahom AlF_3 (mólový pomer $\text{NaF(KF)} / \text{AlF}_3$ je 1,2) sa realizovalo metódou impedančnej spektroskopie so striedavým elektrickým signálom s malou amplitúdou v oblastiach vysokých frekvencií. Zloženie tavenín bolo 55 mol % NaF a 45 mol % AlF_3 bez a s prídavkom 2 hm. % Al_2O_3 , 55 mol % KF a 45 mol % AlF_3 bez a s prídavkom 2 hm. % Al_2O_3 . Konduktivitu v týchto systémoch možno popísať Arrheniovou rovnicou v tvare :

$$\kappa = A e^{-B/T}$$

kde κ predstavuje konduktivitu ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), T teplotu (K), A ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) a B (K) sú konštanty pre meraný systém.

ÚVOD

Priemyselná výroba hliníka sa v súčasnosti realizuje tzv. Hall-Héroultovým procesom [1]. Kryolit (Na_3AlF_6) je hlavnou zložkou priemyselného elektrolytu, pretože má vysokú schopnosť rozpúšťať oxid hlinitý. V elektrolyte sa nachádza ešte aj AlF_3 , CaF_2 , a ďalšie prímеси za účelom modifikácie vlastností elektrolytu potrebných pre vylučovací proces. Nové typy „inertných“ materiálov umožňujú nahrádzať uhlíkové materiály použité v technológii výroby Al. Pomocou TiB_2 sa modifikuje zloženie katódových materiálov, inertné elektródy (presnejšie povedané nespotrebovávajúce sa elektródy) sú predmetom výskumu anódových materiálov. Nízka teplota elektrolytu je veľmi výhodná hlavne z hľadiska inertných anód. Rozpustnosť oxidovej vrstvy na povrchu anódy významne klesá s klesajúcou teplotou. Pre kovové anódy sa rýchlosť oxidácie znižuje o rád pri znížení teploty o 100 °C. Použitie nízkoteplotných elektrolytov však prináša problém nízkej rozpustnosti elektroaktívnej látky – oxidu hlinitého. Beck [2] navrhuje riešenie v podobe suspenzného elektrolyzéra, kde sa prebytok Al_2O_3 udržiava v suspenzii. Toto umožňuje použitie nízkoteplotných elektrolytov s vysokým obsahom AlF_3 pri teplotách okolo 750 °C, kedy je rozpustnosť Al_2O_3 cca 3 hm. %. Fyzikálno-chemické vlastnosti (hustota, povrchové napätie, viskozita, elektrická vodivosť) nízkoteplotných elektrolytov sú preto predmetom súčasného výskumu. V tejto práci sa venujeme meraniu elektrickej vodivosti nízkoteplotných elektrolytov vhodných pre výrobu hliníka.

Hlavným problémom merania elektrickej vodivosti vo fluoridových taveninách je stabilita materiálu vhodného pre konštrukciu vodivostnej cely. Tento materiál má mať vysoký elektrický odpor, musí byť rozmerovo stály za vysokých teplôt a ani nesmie reagovať s taveninou. Pyrolytický BN spĺňa všetky tieto predpoklady a preto je to najčastejšie používaný konštrukčný materiál [3-5]. Predchádzajúce merania elektrickej vodivosti boli často realizované v kovových celách, kde meraná hodnota odporu bola menej ako 1 Ω a polarizačné efekty na elektródach predstavovali významný problém pri meraní [6].

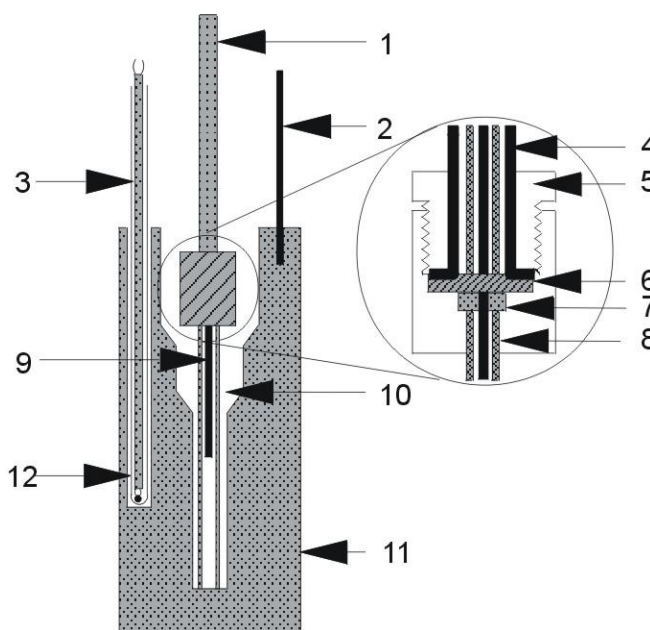
¹ Ján Híveš, prof., Ing., PhD., ÚAHTM FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 BA, jan.hives@stuba.sk

Nové techniky merania s pohyblivými elektródami [7,8] významne zvýšili presnosť a reprodukovateľnosť meraní. Prehľad o meraní elektrickej vodivosti tavenín na báze kryolitu možno nájsť v monografii [1].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Aparatúra

Aparatúra na meranie elektrickej vodivosti tavenín je na obrázku 1. Cela pozostáva z pyrolytickej BN trubičky (8) (Sintec Keramik, UK) Ø (5 / 6) mm, dĺžky 100 mm. Grafitový téglik (11) s priemerom 53 mm a výškou 120 mm sa použil ako elektróda. Wolfrámová elektróda (9) s krúžkom s nehrdzavejúcej ocele (7) uložená v BN trubičke (8) bola použitá ako druhá elektróda. Téglik obsahoval 13 g vzorky taveniny a bol umiestnený v laboratórnej peci s kontrolovanou atmosférou (argón 99,996 %). Teplota sa merala s Pt-Pt10Rh termočlánkom (3).



Obr. 1) Prierez meracou celou; 1,4 – trubka z nehrdzavejúcej ocele, 2 – kontaktný prívod, 3 – termočlánok, 5 – BN telo elektródy, 6 – BN izolačná podložka, 7 – podložka, 8 – pyrolytická BN trubička, 9 – wolfrámová elektróda, 10 – tavenina, 11 – grafitový téglik, 12 – slinutý Al₂O₃.

Impedance/Gain-Phase Analyser firmy Solartron bol použitý na meranie impedančných spektier, sínusový signál mal amplitúdu 10 mV, meralo sa vo frekvenčnom rozsahu 1-100 kHz, a v tomto rozsahu sa zaznamenalo 60 experimentálnych bodov. Konduktivitu taveniny možno vypočítať podľa vzťahu

$$\kappa = \frac{C}{R_{el}} \quad (1)$$

IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo

kde κ je elektrická konduktivita taveniny ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), C je vodivostná konštanta cely ($25,1 \text{ cm}^{-1}$), a R_{el} je meraný odpor elektrolytu (Ω). Podrobnosti môže čitateľ nájsť v literatúre [9].

Chemikálie

NaCl (puratronic, 99,999 %, J&M)
NaF (p.a., Merck)
KF (p.a., Merck)
AlF₃ (sublimované, min. 99,8 %)
 γ -Al₂O₃ (p.a., Merck)

Všetky chemikálie boli sušené počas niekoľkých hodín pri teplote 600 °C. KF bolo sušené 24 hodín vo vákuovej sušiarňi pri teplote 400 °C.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Sústava NaF – AlF₃ a NaF – AlF₃ – Al₂O₃

Zloženie základnej pracovnej zmesi bolo 55 mol % NaF a 45 mol % AlF₃. Ďalšia zmes sa testovala s prídavkom 2 hm. % Al₂O₃. Pracovná teplota bola v intervale 705 °C až 800 °C. Konduktivitu v týchto systémoch možno popísať Arrheniovou rovnicou v tvare :

$$\kappa = A e^{-B/T} \quad (2)$$

kde κ predstavuje konduktivitu ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), T teplotu (K), A konštantu ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) a B konštantu (K) pre meraný systém.

Na obr. 2 sú znázornené experimentálne údaje konduktivity (každý bod reprezentuje priemernú hodnotu zo 4-7 meraní) ako funkcie teploty v NaF-AlF₃ systéme „1“ a NaF-AlF₃-Al₂O₃ systéme „2“. Čiary sú vypočítané podľa rovnice (2), hodnoty konštánt A a B sú uvedené v Tabuľke 1.

Tab. 1) Hodnoty konštánt A and B rovnice (2) pre NaF – AlF₃ – Al₂O₃ systém.

System NaF - AlF ₃ / mol %	Prídavok Al ₂ O ₃ / wt %	A / $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	B / K	Tep. rozsah / °C
55 - 45	0	(4,000±0,008)	(1171±20)	715 - 800
55 - 45	2	(3,950±0,011)	(1192±18)	705 - 795

Sústava KF – AlF₃ and KF – AlF₃ – Al₂O₃

Zloženie základnej pracovnej zmesi bolo 55 mol % KF a 45 mol % AlF₃. Ďalšia zmes sa testovala s prídavkom 2 hm. % Al₂O₃. Pracovná teplota bola v intervale 660 °C to 748 °C.

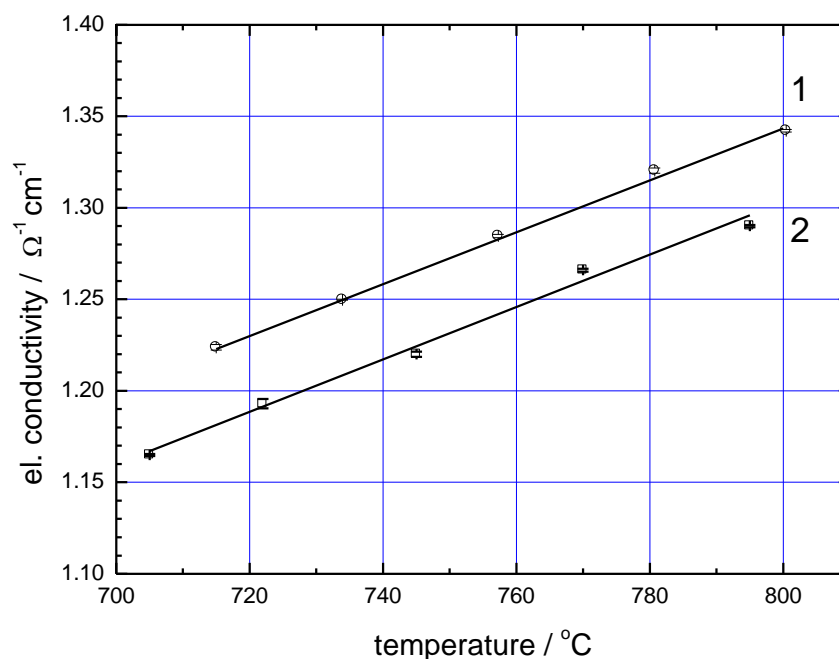
Na obr. 3 sú znázornené experimentálne údaje konduktivity (každý bod reprezentuje priemernú hodnotu zo 4-7 meraní) ako funkcie teploty v KF-AlF₃ systéme „1“ a KF-AlF₃-Al₂O₃

IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo

systeme „2“. Čiary sú vypočítané podľa rovnice (2), hodnoty konštant A a B sú uvedené v Tabuľke 2.

Tab. 2) Hodnoty konštant A and B rovnice (2) pre KF – AlF₃ – Al₂O₃ systém.

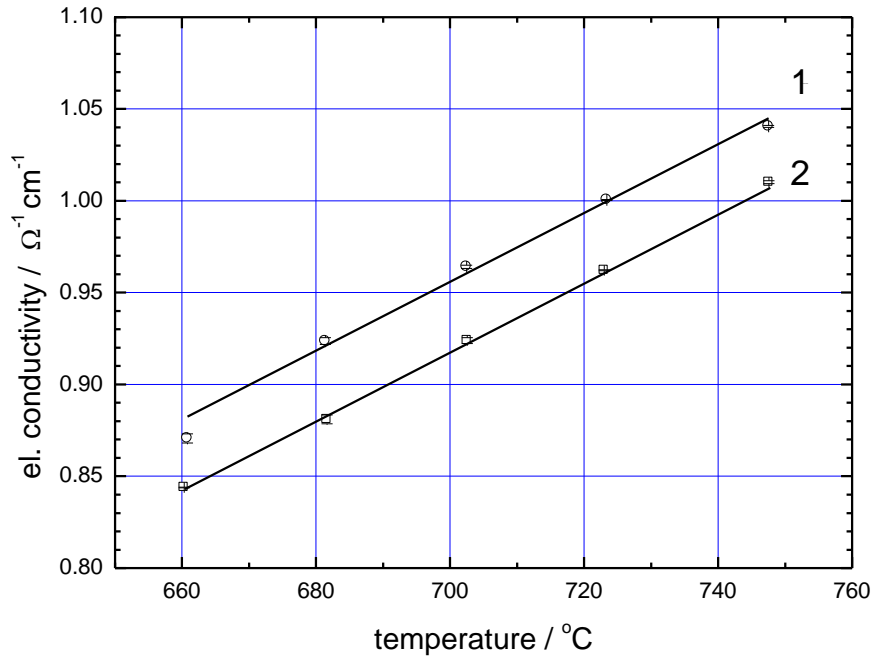
System KF - AlF ₃ / mol %	Prídavok Al ₂ O ₃ wt %	A / $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	B / K	Tep. rozsah / °C
55 - 45	0	(6,458±0,007)	(1859±21)	660 - 748
55 - 45	2	(6,365±0,009)	(1888±20)	660 - 748



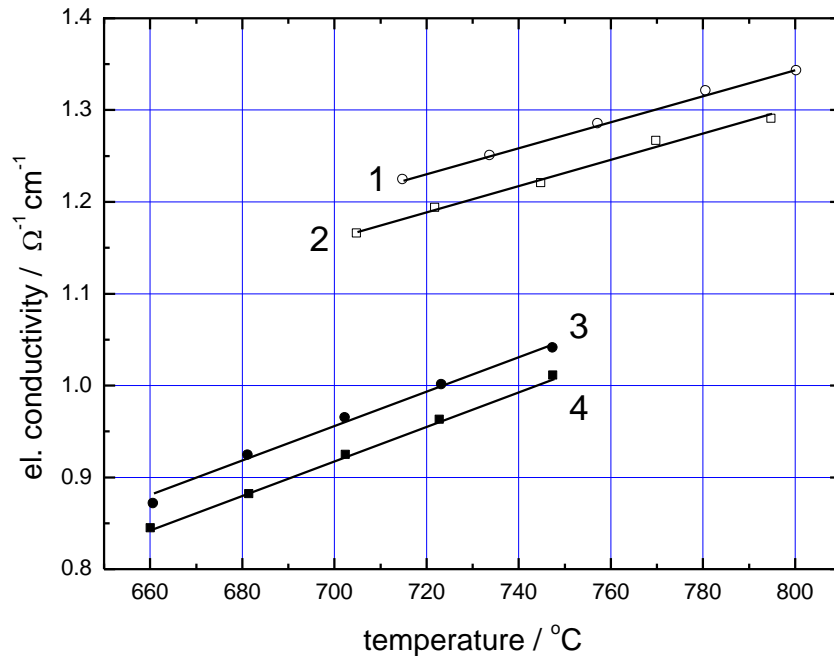
Obr. 2) El. konduktivita v systéme NaF – AlF₃ – Al₂O₃ ako funkcia teploty a zloženia. „1“ - 55 mol % NaF - 45 mol % AlF₃, „2“ – tá istá zmes plus 2 hm. % oxidu hlinitého, symboly – experimentálne údaje, čiary – rovnica (1).

Na obr. 4 sú znázornené konduktivity pre oba systémy NaF „1,2“ a KF „3,4“. KF systém má nižšiu vodivosť ako NaF systém, prídavok oxidu hlinitého znižuje konduktivitu v oboch systémoch. Konduktivita meraných systémov pri teplote 750 °C, ktorá je uvažovaná ako pracovná teplota elektrolytu je uvedená v Tabuľke 3.

IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo



Obr. 3) El. konduktivita v systéme KF – AlF₃ – Al₂O₃ ako funkcia teploty a zloženia. „1“ - 55 mol % KF - 45 mol % AlF₃, „2“ – tá istá zmes plus 2 hm. % oxidu hlinitého, symboly – experimentálne údaje, čiary – rovnica (2).



Obr. 4) El. konduktivita v systémoch NaF – AlF₃ – Al₂O₃ a KF – AlF₃ – Al₂O₃ ako funkcia teploty a zloženia. „1“ - 55 mol % NaF - 45 mol % AlF₃, „2“ – tá istá zmes plus 2 hm. % oxidu hlinitého, „3“ - 55 mol % KF - 45 mol % AlF₃, „4“ – tá istá zmes plus 2 hm. % oxidu hlinitého, symboly – experimentálne údaje, čiary – rovnica (2).

IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo

Tab. 3) Konduktivita meraných systémov pri teplote 750 °C.

NaF / mol %	AlF ₃ / mol %	Al ₂ O ₃ / hm. %	konduktivita / Ω ⁻¹ cm ⁻¹
55	45	0	1,274 ± 0,007
55	45	2	1,232 ± 0,009
KF / mol %	AlF ₃ / mol %	Al ₂ O ₃ / hm. %	konduktivita / Ω ⁻¹ cm ⁻¹
55	45	0	1,045 ± 0,007
55	45	2	1,012 ± 0,008

ZÁVER

Doterajšie merania elektrickej konduktivity tavenín na báze kryolitu [5,9,10] sú limitované minimálnou teplotou 820 °C a zložením základnej zmesi (NaF/AlF₃ mólový pomer 1.5). Rovnica (2) nám umožňuje výpočet konduktivity týchto typov zmesí do teploty 720 °C pre „kyslé“ taveniny (NaF/AlF₃ mólový pomer 1.22). Konduktivita v systéme KF – AlF₃ – Al₂O₃ (KF/AlF₃ mólový pomer 1.22) bola doteraz neznáma. Rovnica (2) nám umožňuje výpočet konduktivity pre systém KF – AlF₃ – Al₂O₃ v teplotonome rozsahu 660 °C až 748 °C.

Elektrická konduktivita bežného elektrolytu pre výrobu Al, ktorý má zloženie Na₃AlF₆ + 11 hm. % AlF₃ + 5 hm. % CaF₂ + 3 hm. % Al₂O₃ pri 950 °C je 2,130 Ω⁻¹ cm⁻¹ [5]. Konduktivity oboch meraných systémov NaF i KF pri 750 °C sú oveľa nižšie. V prípade ich použitia môžeme očakávať zvýšenie straty napätia na vrstve elektrolytu medzi elektródami o 100 %. Tento fakt môže byť čiastočne eliminovaný znížením medzielektrodovej vzdialenosti, prípadne znížením prúdového zaťaženia elektrolyzéra. Elektrická konduktivita môže byť tiež zvýšená pridaním LiF, ak nám to technológia umožňuje.

POĎAKOVANIE

Tento príspevok vznikol vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci projektu VEGA 1/0543/15.

LITERATÚRA

- [1] J. Thonstad, P. Fellner, G.M. Haarberg, J. Híveš, H. Kvande and Å. Sterten, Aluminium Electrolysis, 3rd ed., Aluminium-Verlag, Düsseldorf, Germany, 2001, p. 115-121.
- [2] T.R. Beck, Light Metals 1994, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, USA, 1994, 417.
- [3] J.D. Edwards, C.S. Taylor, A.S. Russell and L.F. Maranville, J. Electrochem. Soc. 99 (1952) 527.
- [4] G.D. Robbins, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 813.
- [5] J. Híveš, J. Thonstad, Å. Sterten and P. Fellner, Metall. Mater. Trans. 27B (1996) 255.
- [6] G.J. Janz and R.P.T. Tomkins, J. Phys. Chem. Ref. Data 17 (1988) Suppl. 2. 232.
- [7] X. Wang, R.D. Peterson and A.T. Tabereaux, Light Metals 1992, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, USA, 1992, 481.
- [8] K.B. Kim and D.R. Sadoway, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 1027.
- [9] J. Híveš, J. Thonstad, Å. Sterten and P. Fellner, Electrochim. Acta 38 (1993) 2165.
- [10] P. Fellner, O. Kobbeltvedt, Å. Sterten and J. Thonstad, Electrochim. Acta 38 (1993) 589.

VYUŽITIE NOVÝCH METÓD PRI ŠTÚDIU DIELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ KERAMICKÝCH A SILIKÁTOVÝCH MATERIÁLOV

Marián Janek¹

Abstrakt

Terahertzová spektroskopia v časovej doméne reprezentuje pomerne novú metódu využiteľnú na systematické štúdium dielektrických vlastností keramických a silikátových materiálov. Princíp techniky je založený na využití fotooptických spínačov na báze nízkoteplotného polovodiča GaAs, pričom elektrické pole THz žiarenia je detegované koherentne. Využitie tejto techniky súvisí s dostupnosťou moderných zariadení ako sú výkonné lasery pracujúce v pulznom móde s dĺžkou trvania pulzov cca 100 fs. Dostupnosť takéhoto zariadenia, však umožňuje získať frekvenčné závislosti študovaných materiálov v ďalekej infračervenej oblasti. Ako príklad sú v tejto práci prezentované výsledky dielektrických vlastností vybraných vrstevnatých zlúčenín - pyrolitického bórnitridu, a silikátov zo skupiny kaolinitu.

ÚVOD

Keramické a silikátové materiály sa využívajú ako izolátory a dielektriká nielen pri konvenčných elektrotechnických aplikáciách, ale aj pri mnohých špeciálnych využitíach ako okienka Geiger–Müllerových počítačov, Klystrónových trubiciach, mikrovlnných okienkach, zariadeniach využívajúcich röntgenové žiarenie, transmisných kondenzátoroch, v bolometroch, v počítačových, televíznych a telekomunikačných súčiastkach vyžadujúcich vysokú kvalitatívnu úroveň a ďalších medicínskych, strojárnských a jadrových aplikáciách. Pri diagnostike kvality takýchto materiálov a ich vlastností sa v posledných rokoch neustále rozvíjajú a vylepšujú všetky dostupné experimentálne či testovacie techniky a zároveň sa vyvíjajú nové. Jednou z pomerne nových techník je aj terahertzová spektroskopia v časovej doméne (THz- TDS, z anglického názvu „terahertz time-domain spectroscopy“).

Rozvoj tejto techniky súvisí aj s rozšírením vysoko výkonných laserov pracujúcich v pulznom móde s dĺžkou trvania pulzov cca 100 femtosekúnd (fs) v pokročilom fyzikálnom a materiálovom výskume. Najväčšou výhodou tejto experimentálnej techniky, je spôsob detekcie emitovaného terahertzového (THz) žiarenia. Elektrické pole THz žiarenia je možné s pomocou využitia fs laserov detegovať koherentne, čím sa stáva dostupná nielen informácia o zmene intenzity žiarenia, ale aj o zmene jeho fázy po prechode sledovaného žiarenia vzorkou. Takéto usporiadanie potom prakticky umožňuje bohatú spektrálnu analýzu, ale zároveň aj časové rozlíšenie študovaných spektroskopických informácií.

¹Marián Janek ,Doc, Ing, PhD., FChPT STU, Radlinského 9, marian.janek@stuba.sk

Pri použití techniky THz-TDS je možné získať z jedného merania pozadia a vzorky (vz) frekvenčnú závislosť komplexného refrakčného indexu materiálu $\tilde{n}_{vz} = n_{vz} - i\kappa_{vz}$. Reálna časť tohto komplexného čísla reprezentuje index lomu vzorky n_{vz} , imaginárna časť κ_{vz} , vyjadruje jej tzv. absorpčný index. Za priaznivých okolností je možné z týchto dvoch meraní získať aj hrúbku absorbujúceho prostredia l , teda hrúbku vzorky. Absorpciu žiarenia možno vyjadriť častejšie používaným absorpčným koeficientom α_{vz} , ktorý súvisí s kruhovou frekvenciou použitého žiarenia ω , rýchlosťou svetla vo vákuu c , resp. s jeho vlnovou dĺžkou λ nasledovne: $\alpha_{vz} = 2\omega\kappa_{vz}/c = 4\pi\kappa_{vz}/\lambda$. Ak je známa frekvenčná závislosť indexu lomu a absorpčného indexu, potom použitím Maxwellových vzťahov vieme získať frekvenčnú závislosť komplexnej dielektrickej permitivity materiálu $\tilde{\epsilon}_{vz} = \epsilon_{1,vz} - i\epsilon_{2,vz}$, pričom: $\epsilon_{1,vz} = n_{vz}^2 - \kappa_{vz}^2$, a $\epsilon_{2,vz} = 2n_{vz}\kappa_{vz}$. Reálna časť dielektrickej permitivity $\epsilon_{1,vz}$ charakterizuje polarizovateľnosť materiálu a postup žiarenia s danou frekvenciou do jeho vnútra. Imaginárna časť predstavuje tzv. stratový faktor $\epsilon_{2,vz}$, ktorý vyjadruje schopnosť materiálu absorbovať elektromagnetické žiarenie pri danej frekvencii. Množstvo energie ktoré materiál pohlcuje zo žiarenia pri danej kruhovej frekvencii ω a intenzite E je možné vyjadriť pomocou vzťahu $P = \omega\epsilon_0\epsilon_{2,vz}|E|^2/2$, kde ϵ_0 zodpovedá dielektrickej permitivite vákuu.

Keramické a silikátové materiály sa bežne používajú ako izolátory a dielektriká v najrozmanitejších elektrotechnických aplikáciách. THz-TDS reprezentuje jedinečnú metódu ktorá umožňuje porovnávanie týchto materiálov z pohľadu ich dielektrických vlastností pri THz frekvenciách. Tento fakt bol hlavnou motiváciou pre štúdium dielektrických vlastností vybraných keramických a silikátových materiálov prezentovaných v tejto práci.

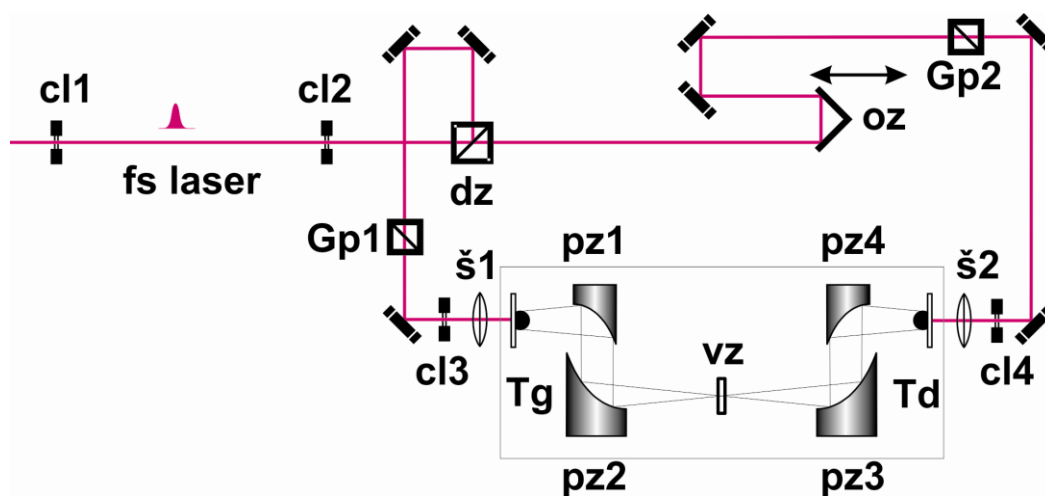
THz-TDS EXPERIMENT

Na merania v THz oblasti sme použili zariadenie skonštruované ako vlastný prototyp v Medzinárodnom Laserovom Centre v Bratislave, ktorého zjednodušená schéma je zobrazená na obrázku 1. Ako generátor a detektor žiarenia boli použité fotooptické spínače na báze nízkoteplotného polovodiča GaAs. Tieto spínače boli modulované ~80 fs dlhými laserovými pulzmi, generovanými pomocou titánom dopovaného zafíru (CDP TiF50, Moskva, Ruská Federácia). Titánom dopovaný zafír bol čerpaný pomocou kontinuálneho lasera Coherent Verdi s výkonom 5W pri vlnovej dĺžke 532 nm. Generátor THz žiarenia bol osvetľovaný fs laserovými pulzmi so stredným výkonom 12 mW a THz detektor so stredným výkonom 7 mW, s centrálnou vlnovou dĺžkou ~800 nm. GaAs generátor na povrchu ktorého je povrchová štruktúra vytvorená zlatými vodičmi, bol navyše polarizovaný symetricky modulovaným napätím s hodnotou 18 V s frekvenciou 15 kHz.

Pri takomto experimentálnom usporiadaní je generované THz žiarenie lineárne polarizované, keďže elektrické pole modulujúce generátor je orientované kolmo od jedného zlatého vodiča k druhému [1]. THz žiarenie je zároveň emitované v pulzoch ktoré sú limitované životnosťou elektrónovo-dierových párov generovaných použitých laserom v polovodiči. Zmenou pozície oneskorovacieho prvku zabudovaného do dráhy laserového zväzku je možné zabezpečiť zmenu dĺžky dráhy a tým aj rozdiel v čase pri ktorom dopadá pôvodný fs pulz rozdelený na časť určenú pre detektor voči časti určenej pre generátor. Pri meraní napätia/prúdu generovaného na detektore pomocou „lock-in“ zosilňovača (SR830

DSP, Stanford Research Systems, USA), dochádza priamo k meraniu závislosti intenzity elektrického poľa THz pulzu, ktorý spôsobil zmenu detegovaného napätia/prúdu.

Všetky merania sa uskutočnili pri laboratórnej teplote udržiavanej pomocou klimatizačného zariadenia na $21.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$. Počas merania sa vzorky vo forme platničiek vkladajú kolmo do THz zväzku, pričom sa meria identická vzorka pri rôznom uhle jej natočenia resp. po jej otočení o 90° , ak je účelom merania získať stredné hodnoty indexu lomu a absorpčného indexu v prípade neizotropných materiálov.[2] Na získanie frekvenčnej závislosti indexu lomu a absorpčného indexu sme použili iteráciu z fixného bodu ktorú pre tento typ výpočtov navrhol Withayachumnankul a kol. [3].



Obr. 1) Schematické znázornenie vlastného prototypu THz spektrofotometra s využitím femtosekundového lasera (cl = clona, dz = delič zväzku, oz = oneskorovacie zariadenie, Gp = Glanova prizma, š = šošovka, pz = parabolické zrkadlo, vz = vzorka, Tg = THz generátor, Td = THz detektor).

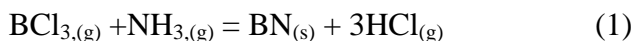
POUŽITÉ MATERIÁLY

Vrstevnaté silikáty skupiny kaolinitu

Prakticky čistý kaolinit z primárneho ložiska Bayern–Oberpfalz v okolí Hirschau, Nemecko (ďalej označovaný ako KBO), s idealizovaným štruktúrnym vzorcom $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, bol premytý redestilovanou vodou a použitý na ďalšie spracovanie. Halloyzit z primárneho ložiska Biela Hora (ďalej označovaný ako HBH) v lokalite Michalovce na východe Slovenska –, bol chemicky upravený za účelom odstránenia železitých zlúčenín pomocou citrátového pufru a ditioničitanového roztoku, resp. prírodných humínových látok ich oxidáciou pomocou peroxidu vodíka. Výsledné chemické zloženie halloyzitu sa blížilo idealizovanému štruktúrnemu vzorcu $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4-x}\text{H}_2\text{O}$. Oba minerály sa použili na prípravu ich interkalovaných modifikácií, pričom sa interkalovali pomocou octanu draselného (KAc) a dimetylsulfoxidu (DMSO), ďalej označených ako KBO-KAc/KBO-DMSO resp HBH-KAc/HBH-DMSO. Pripravené interkaláty sa použili na merania v THz oblasti po ich zlisovaní do samonosných tabletiiek. Bližšie detaily ohľadom charakterizácie pripravených interkalátov uverejnil Zich a kol.[4].

Pyrolytický bór nitrid

Pyrolytický bór nitrid použitý v tejto práci bol syntetizovaný z plynných reaktantov BCl_3 a NH_3 , pri tlaku cca 100 Pa a teplote 1900°C , podľa reakčnej schémy vystihnutej rovnicou:



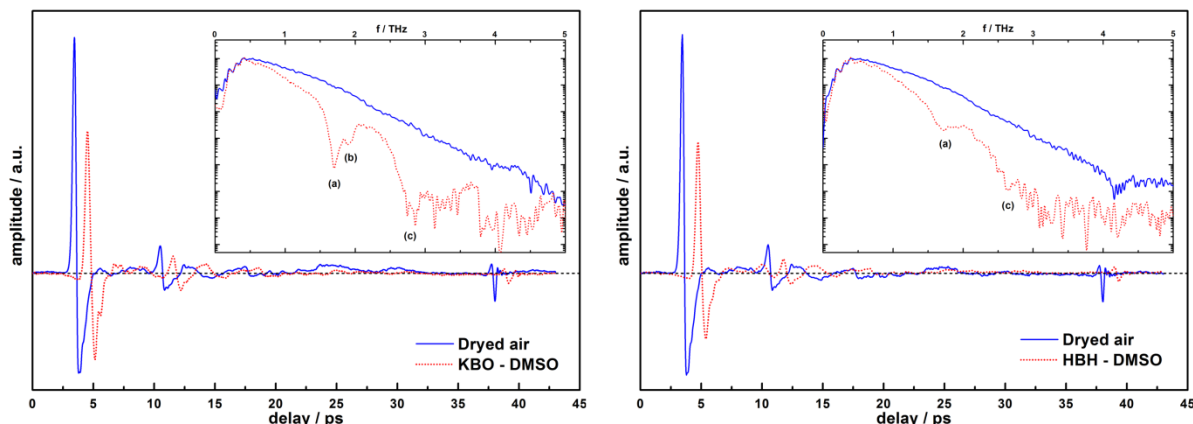
Termodynamické výpočty Gibbsovej reakčnej energie potvrdili, že za daných experimentálnych podmienok môže byť očakávaná 100%-ntná konverzia východiskových reaktantov za použitia argónu ako nosného plynu a dvojnásobného stechiometrického množstva NH_3 . Depozícia BN sa uskutočnila na povrch izostatického grafitu počas 24 h tak, aby vznikla dostatočne hrubá vrstvička materiálu vhodného na ďalšiu charakterizáciu. Deponovaný BN sa odlúpil z grafitu pomocou skalpela, jeho jedna časť sa použila na merania v THz oblasti bez ďalšej chemickej úpravy, podobne ako zvyšná časť, ktorá sa podrvila na prášok v achátovej miske a priamo použila na merania fyzikálnych a spektrálnych vlastností.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vrstevnaté silikáty Kaolinit a Halloyzit

Typické THz pulzy získané v časovej doméne počas experimentu uskutočnenom vo vysušenom vzduchu, ktorý bol zároveň referenčným pozadím pri meraní vzoriek KBO a HBH ako aj ich interkalátov sú zobrazené na obrázku 2. Ako vidno z tohto obrázku, prítomnosť materiálu v dráhe THz zväzku spôsobila jednak posun hlavného píku THz pulzu ako aj zníženie jeho intenzity. Posun píku súvisí s oneskorením signálu THz žiarenia, ktoré musí prejsť cez študovaný materiál s indexom lomu ktorý je vyšší ako index lomu použitého pozadia. Zníženie intenzity píku zasa odzrkadľuje pokles intenzity žiarenia v dôsledku jeho absorpcie prostredím, ktorého absorpčný index je väčší ako absorpčný index pozadia použitého počas experimentu. Ak uskutočnime Fourierovu transformáciu (Fast Fourier Transformation – FFT) THz pulzu, získame výsledné spektrum daného materiálu resp. pozadia vo frekvenčnej doméne. Výsledok takejto transformácie je pre ilustráciu vložený ako zmenšené obrázky na obrázkoch 2. Porovnaním spektra pozadia spolu so spektrom študovaného materiálu, získame zodpovedajúce spektrum v ďalekej infračervenej oblasti.

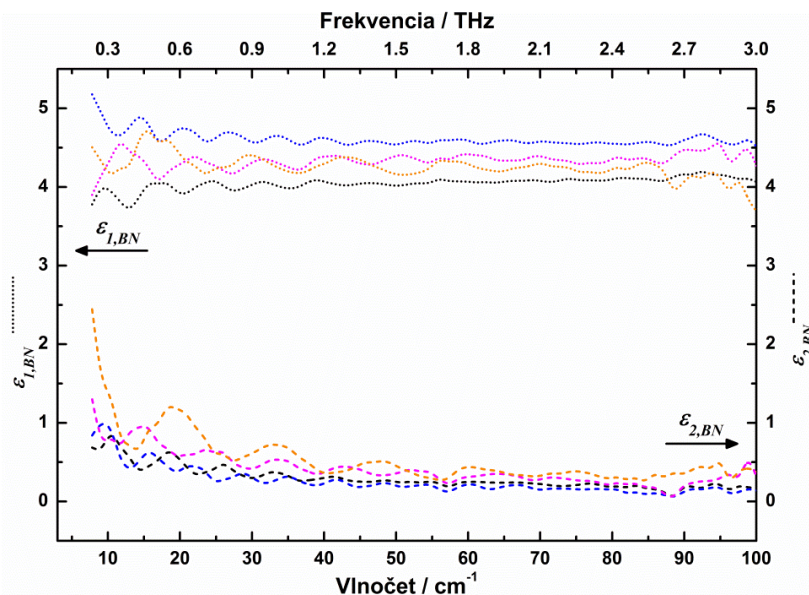
Ako vidno z obrázku 2, spektrá vysušeného vzduchu majú užitočný analytický signál s pomerom signál/šum lepším ako 10:1 v rozsahu 0.2 až 3.0 THz ($6.7\text{--}99.9\text{ cm}^{-1}$) avšak rozsah 0.2 až 2.4 THz ($6.7\text{--}79.9\text{ cm}^{-1}$) sa dokonca vyznačuje vynikajúcim pomerom signál/šum lepším ako 100:1. Po vložení materiálu do dráhy THz zväzku dochádza k rýchlejšiemu ubúdaniu intenzity pulzu a teda k dynamickému ubúdaniu rozsahu užitočného signálu, v závislosti od hrúbky materiálu použitého na charakterizáciu. Ako vidno z obrázku 2, interkaláty vzoriek KBO a HBH s molekulami DMSO vykazujú zúžený rozsah užitočného signálu v rozsahu 0.2 až 2.7 THz ($6.7\text{--}89.9\text{ cm}^{-1}$). Zaujímavou črtou spektier oboch interkalátov je, že na nich možno badať absorpčné pásy interkalovaných molekúl DMSO, ktoré sa nachádzajú v obmedzenom prostredí kaolinitových medzivrstiev. Podobné absorpčné pásy atómov nachádzajúcich sa v obmedzenom prostredí kryštálovej mriežky boli pozorované aj pre atómy S a Te v hosťovkách vrstevnatých mriežkach GaSe [6,7].



Obr. 2) Znáznorenie detegovaného THz pulzu v suchom vzduchu a vybranom interkaláte KBO a HBH s DMSO; vložené obrázky predstavujú zodpovedajúce spektrá vo frekvenčnej oblasti po uskutočnení Fourierovej transformácie.

Pyrolytický bórnitrid

Získané hodnoty indexov lomu pyrolytického BN v oblasti THz frekvencií sú porovnateľné s údajmi dostupnými v literatúre[7 - 9]. Prepočítané priemerné hodnoty reálnej časti dielektrickej permitivity jednotlivých vzoriek, spolu s ich štandardnými odchýlkami pri frekvencii 2.0 THz (66.6 cm^{-1}) boli nasledovné: (1) 4.070 ± 0.013 ; (2) 4.572 ± 0.020 ; (3) 4.368 ± 0.033 ; and (4) 4.250 ± 0.036 . Týmto hodnotám zodpovedajú nasledovné imaginárne časti dielektrickej permitivity: (1) 0.231 ± 0.019 ; (2) 0.182 ± 0.029 ; (3) 0.315 ± 0.028 ; a (4) 0.369 ± 0.043 .



Obr. 3) Znáznorenie závislosti komplexnej dielektrickej permitivity štyroch vzoriek BN od frekvencie/vlnočtu v ďalekej IČ oblasti.

V rámci zistených chýb merania, možno tieto hodnoty považovať za významne rozdielne. Zobrazujú veľmi malé rozdiely v dielektrických vlastnostiach študovaných vzoriek BN, ktoré vyplývajú z rozdielov ich mikroštruktúry. Táto súvisí s chemizmom a reaktivitou primárnych

IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo

častíc BN v procese ich depozície pri nízkom tlaku a vysokej teplote. Hodnoty indexov lomu jednotlivých vzoriek zároveň korelovali ($R=0.942$) s polovičnou šírkou pásov zodpovedajúcich rovinnej valenčnej vibrácii väzieb B–N hexagonálneho BN v Ramanových spektrách pri 1368 cm^{-1} , čím nepriamo potvrdili predpoklad o rozdieloch v mikroštruktúre jednotlivých skúmaných vzoriek.

ZÁVER

Z uvedených údajov vyplývajú možnosti systematického štúdia nielen dielektrických vlastností keramických a silikátových materiálov ale zároveň aj ich spektrálna charakterizácia v ďalekej infračervenej oblasti. Dielektrické vlastnosti materiálu závisia od príspevku všetkých zložiek študovaného systému. Uvádzané výsledky poukazujú na vysokú citlivosť metódy, ktorá sa takto stáva nástrojom na zisťovanie rozdielov mikroštruktúry tuhých látok.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla vďaka podpore grantovej agentúry MŠVVaŠ SR VEGA 1/0690/15.

LITERATÚRA

- [1] K. Reimann, Table-top sources of ultrashort THz pulses. Reports on Progress in Physics 70, 1597–1632 (2007).
- [2] E.E. Wahlstrom, Optical Crystallography. John Wiley & Sons, Inc., New York (1960).
- [3] W. Whitayachumnankul, B. Ferguson, T. Rainsford, S.P. Mickan and D. Abbott, Material parameter extraction for terahertz time-domain spectroscopy using fixed-point iteration. Pp. 221231 in: Photonic Materials, Devices, and Applications (G. Badenes, D. Abbott and A. Serpengu \ddot{u} tzel, editors). Proceedings of the SPIE, 5840, Bellingham, Washington, USA (2005a); W. Whitayachumnankul, B. Ferguson, T. Rainsford, S.P. Mickan and D. Abbott, Simple material parameter estimation via terahertz time-domain spectroscopy. Electronics Letters, 41, 800–801, (2005b).
- [4] D. Zich, T. Zacher, J. Darmo, V. Szöcs, D. Lorenc and M. Janek, Far-infrared investigation of kaolinite and halloysite intercalates using terahertz time-domain spectroscopy, Vibrational Spectroscopy, 69, 1–7, (2013).
- [5] S.A. Ku, C.W. Luo, Yu.M. Andreev, G. Lanskie, Comment on “GaSe $_{1-x}$ S $_x$ and GaSe $_{1-x}$ Te $_x$ thick crystals for broadband terahertz pulses generation” [Appl. Phys. Lett. 99, 081105 (2011)] Appl. Phys. Lett. 100, 136103–136111, (2012).
- [6] M.M. Nazarov, S.Yu. Sarkisov, A.P. Shkurinov, O.P. Tolbanov, GaSe $_{1-x}$ S $_x$ and GaSe $_{1-x}$ Te $_x$ thick crystals for broadband terahertz pulses generation. Appl. Phys. Lett. 99, 081105-1-3,(2011).
- [7] A. J. Gatesman, R. H. Giles, and J. Waldman, “Submillimeter Optical Properties of Hexagonal Boron Nitride,” J. Appl. Phys., 73 3962–3966 (1993).
- [8] M. Naftaly, J. Leist, and R. Dudley, “Investigation of Ceramic Boron Nitride by Terahertz Time-Domain Spectroscopy,” J. Europ. Ceram. Soc., 30 2691–2697 (2010).
- [9] 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).

RAPID SINTER PRESSING

Zuzana Kováčová¹, E. Neubauer², M. Kitzmantel², E. Bača¹

ABSTRACT

This paper presents a new sintering technique being able to densify powder in time frame of seconds to minutes. Rapid Sinter Pressing (RSP) uses a permanently heated die and it is suitable for producing the materials where the high densification is required. A cold pre-compacted sample is located into the hot die and sintered for 10-90 seconds under pressures reaching 200 MPa. This technology is a fast processing technique and especially of interest for high volume applications.

INTRODUCTION

The consolidation processes are in general classified as pressureless sintering, hot pressing, spark plasma sintering (SPS)/field assisted sintering (FAST), microwave sintering and laser sintering. Sintering behaviour and final properties of dense bodies are influenced by powder characteristics such as particle morphology, surface impurities, particle size distribution and processing parameters such as operating temperature, applied pressure, holding time, environment, heating rate, etc. [1].

Pressure assisted techniques are used for compaction of materials which are difficult to densify and for components where full densification is necessary.

Conventional hot pressing techniques are used since many years. This technology is characterized by a rather long processing cycle in the range of several hours and with typically heating/cooling rates limited to approx. 10-20 K/min (for large plates). The technology is applied mainly for pressing of larger parts (e.g. sputtering targets, armour ceramics etc.) and is open to a big number of materials since most of the used conventional hot pressing devices are able to operate up to temperatures of 2200°C or even more. Due to the limitations in heating rates and cooling rates the cycle times by using this process are rather long (typically in order of 6 – 12 hours, or even more).

Within the past years a new type of hot pressing technique (spark plasma sintering/field assisted sintering or similar technologies) came up. The process uses a pulsed DC or AC for direct heating of a graphite pressing die. This process allows realizing heating/cooling rates of several 100 K/min. Some hundred devices are already in operation. The additional effect of pulsed current (“plasma”) is still not explained in a comprehensive way. There are studies that the presence of spark plasma discharge confirmed [2] but also denied [3].

¹ FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak republic, zuzana.kovacova@stuba.sk

² RHP-Technology GmbH, Forschungs- und Technologiezentrum, A-2444 Seibersdorf, Austria

A more simply straight forward fabrication method, which also allows high heating rates – compared to conventional hot pressing – is the direct heated hot pressing process. Many of these devices are in operation in the diamond tool industry for many years with maximum operation temperature of 1200/1400°C. Since some years equipment with possibilities to reach temperatures of 2400 became available with the possibility to manufacture plates with size of up to 300 mm.

The latest developments includes hybrid systems which combine a direct heating/SPS with additional conventional heating system (e.g. by resistance heating or induction heating). Using these methods especially a high uniformity for the processing of large plates can be obtained in combination with a fast processing [4]. Most of the above-mentioned manufacturing technologies take place under vacuum or inert gas, and usually pressing dies made of graphite.

Significantly faster methods for compaction of powders and green compacts under pressure and temperature taking place in a few seconds are currently only described in the literature or in the prototype stage available such as the Spark Plasma Compaction (SPC), electro discharge sintering (EDS) or FAST2 method [5-7]. These technologies allow a very fast heating of powder in a die using the discharge of a capacitor or a direct current. However, sintering techniques described above are not suitable for mass production of materials.

The RSP method uses a technology, which was introduced in the past few years for the production of diamond tools for grinding, drilling and cutting applications. Currently, the technology is not yet widespread and limited to only a few material systems. This paper describes results to use this compaction technology in other areas than the diamond tool industry.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Figure 1 shows the processing steps of RSP including four stages: The pre-compacted green part (Step 1) is inserted in the permanently hot pressing die by an automatic handling system (Step 2). After applying the pressure of 150 – 300 MPa (depending on the used temperature) the powders are densified within seconds (Step 3) followed by ejection of the densified part (Step 4). The used compaction pressure is significantly higher as used in the standard hot-pressing graphite tools.

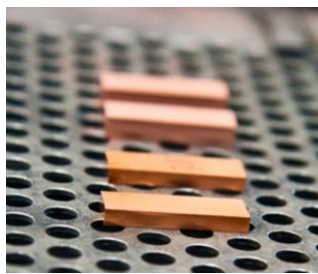
The compaction process is completed in a few seconds and thanks to the automatic handling system between 100 and 200 parts can be produced per hour. This rapid consolidation is possible because the pressing die is kept permanent at sintering temperature. While in the case of conventional hot pressing/direct hot pressing the pressing die is heated and cooled for each densified part and thus resulting in longer cycle time, the RSP technology is more energy efficient. In this case just a small sample volume needs to be heated up and the cooling of the compacted part takes place outside of the pressing die resulting in a significant reduction in the cycling time.

For the densification experiments dendritic copper powder was used with a particle size of <45 micrometer. Since copper powder (especially dendritic powder) can be cold compacted very well, samples were cold pressed without the addition of pressing aids. The size of the samples was 20 mm in diameter and the compaction was made at a pressure of 200 MPa. The green density achieved on the copper samples was 55%. Then cold-pressed

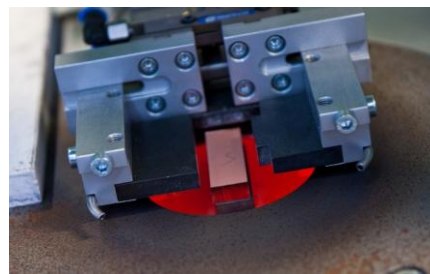
IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo

parts were protected with a boron nitride coating in order to avoid a sticking of the compacted sample on the pressing die or the punches during rapid sinter pressing.

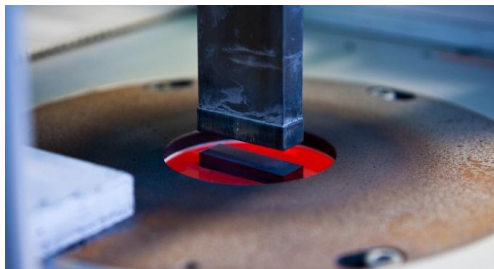
For the rapid sinter pressing of the cold compacted samples the pressing die was heated with a Kanthal heating element up to the required temperature (900-980 ° C) and after reaching the test temperature and a subsequent stabilization period (approximately 15 minutes), the cold-pressed parts were inserted by an automatic handling system. Subsequently, the compaction pressure has been applied within a few seconds, and maintained for a defined hold time. Within the performed compaction experiments the following parameters were varied: temperature, pressure and holding time.



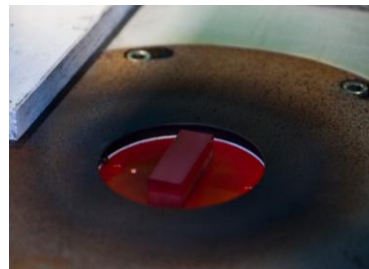
Step 1: Pre-compacted powders



Step 2: Positioning of the green part



Step 3: Densification



Step 4: Ejection

Fig. 1. Processing steps of rapid sinter pressing

DISSCUSSION AND CONCLUSIONS

Highly dense copper samples (densification level of >99,5%) were prepared by the RSP technology in less than 10 seconds if temperatures above 900°C and a compaction pressure of 100 MPa is applied. The impact of the processing under ambient conditions is actually a topic of further investigations.

Finally it can be concluded that the RSP method offers a suitable technique for the very rapid densification of metals as well as metal matrix composites. The fast consolidation offer numerous chances and possibilities such as:

- Higher densities for materials which are difficult to sinter compared to standard sintering methods
- Possibility to design microstructure in a certain way due to fast densification

IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo

- Possibility to combine densification with rapid quenching process
- Possibility to reduce the time for material design
- Economic manufacturing of large series due to a high degree of automatisaton

The actual limitations of the RSP Technology can be summarized as follows:

- The device operates under ambient conditions (air/flowing gas) which is a problem for some materials
- Process requires high temperature pressing dies; actually processing temperature is limited to maximum of 1.000 °C due to limitations in the pressing die
- Limitation in size with actual equipment (actual limit is max. 30 mm diameter or parts with size up to 35 mm x 35 mm)

LITERATURE

- [1] SONBER, J.K. – SURI, A.K.: Synthesis and consolidation of zirkonium diboride: review. In: *Advances in Applied chemistry*, 2011, vol. 110, p. 321-334.
- [2] ZHANG, Z.-H. – LIU, Z.-F. – LU, J.-F. – SHEN, X.-B. – WANG, F.-Ch. – WANG, Y.-D.: The Sintering Mechanism in Spark Plasma Sintering – Proof of the Occurrence of Spark Discharge. In: *Scripta Materialia*, 2014, vol. 81, p. 56-59.
- [3] HULBERT, D. M. – ANDERS, A. – ANDERSSON, J. – LAVERNIA, E. J. – MUKHERJEE, A. K.: A Discussion on the Absence of Plasma in Spark Plasma Sintering. In: *Scripta Materialia*, 2009, vol 60, p. 835-838.
- [4] KESSEL, K.U.: Rapid Sintering of Novel materials by FAST/SPS – Further Development to the Point of an Industrial Production Process with High Cost Efficiency. February 2010, www.fct-systeme.de/.../FCT-Sintered-Materials.pdf.
- [5] ORRU, R.: Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. In: *Materials Science and Engineering*, 2009, 63, p. 127-287.
- [6] KNOESS, W.: Spark Plasma Consolidation, Proceedings of PM 2004 Word Congress, 17-21. Oct. 2004, Vienna.
- [7] SCHÜTTE, P.: Electro Discharge Sintering as a process for rapid compaction in PM Technology, Proceedings EURO PM Kopenhagen October 2009, CD ROM.

PENOBETÓNY S OBJEMOVOU HMOTNOSŤOU POD 200 kg.m⁻³

Eva Kuzielová¹, Ladislav Pach²

Abstrakt

Penobetón pripravovaný na stavbách je ľahčený materiál, ktorý sa v stavebníctve s úspechom používa už približne pol storočie [1]. Technológia procesu výroby je jednoduchá. Technická pena sa mieša s cementovou kašou, ktorá okrem cementu môže obsahovať aj čiastočne aktívne zložky (napr. popolček, mletá troska) a neaktívne zložky (jemný piesok). Táto technológia sa bežne používa bez znalosti základných procesov, ktoré zabezpečujú stabilitu čerstvého penobetónu. Zatiaľ čo v prípade penobetónov s vyššími objemovými hmotnosťami (OH nad 350 kg m⁻³), ktoré sa komerčne vyrábajú najviac, je tento prístup postačujúci, v prípade penobetónov s veľmi nízkymi objemovými hmotnosťami (pod 200 kg m⁻³) je znalosť procesov prebiehajúcich na fázovom rozhraní vzduch/kvapalina a následne vzduch/tuhá látka/kvapalina kľúčová.

ÚVOD

Vo všeobecnosti možno výrobu penobetónu zhrnúť do nasledovných bodov:

1. Príprava technickej peny (TP) - napenenie zmesi penotvorného činidla (surfaktantu) s časťou zámesovej vody. Pena je krátkodobo stabilizovaná znížením povrchovej energie systému pomocou adsorpcie povrchovo aktívnych látok na povrch bublín (Obr. 1).
2. Zmiešanie peny s cementovou kašou - stabilizácia peny cementovými časticami, ktorá prebieha v dvoch po sebe nasledujúcich krokoch:
 - adsorpcia amfifilných molekúl polárnymi skupinami na povrch cementových častíc;
 - adsorpcia čiastočne hydrofóbných častíc na medzifázové rozhranie vzduch/kvapalina.
3. Transformácia mokrej peny na suchú penu - samovoľné vytvrdzovanie hydratačnými reakciami cementových častíc s vodou, ktoré vedie ku konečnej stabilizácii systému.

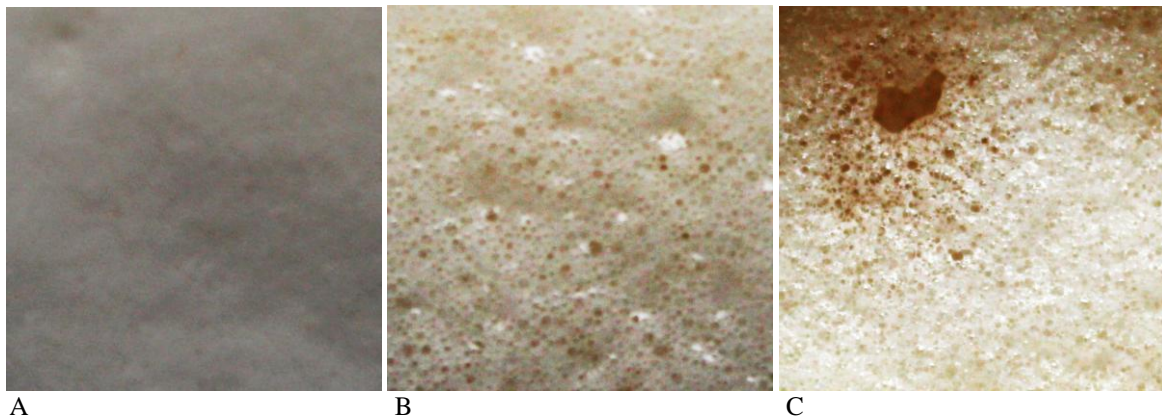
Pri príprave penobetónov sa v praxi využívajú syntetické rovnako ako proteínové penotvorné látky. Ich mechanizmus zachytávania a stabilizácie plynnej fázy vo forme bublín sa vzájomne líšia. Penotvorná prísada FN1 vybraná v prezentovanej práci je široko používaná a patrí do proteínovej skupiny. Okrem zníženia povrchového napätia a vytvárania rozhraní medzi bublinami, stabilizujú proteínové činidlá vzduchové bubliny aj prostredníctvom vodíkových väzieb medzi molekulovými skupinami [2].

¹ Eva Kuzielová, Ing. PhD., USTARCH SAV, Dúbravská cesta 9, 845 03 Bratislava, eva.kuzielova@savba.sk
, FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, eva.kuzielova@stuba.sk

² Ladislav Pach, Ing. CSc., FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, ladislav.pach@stuba.sk

IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo

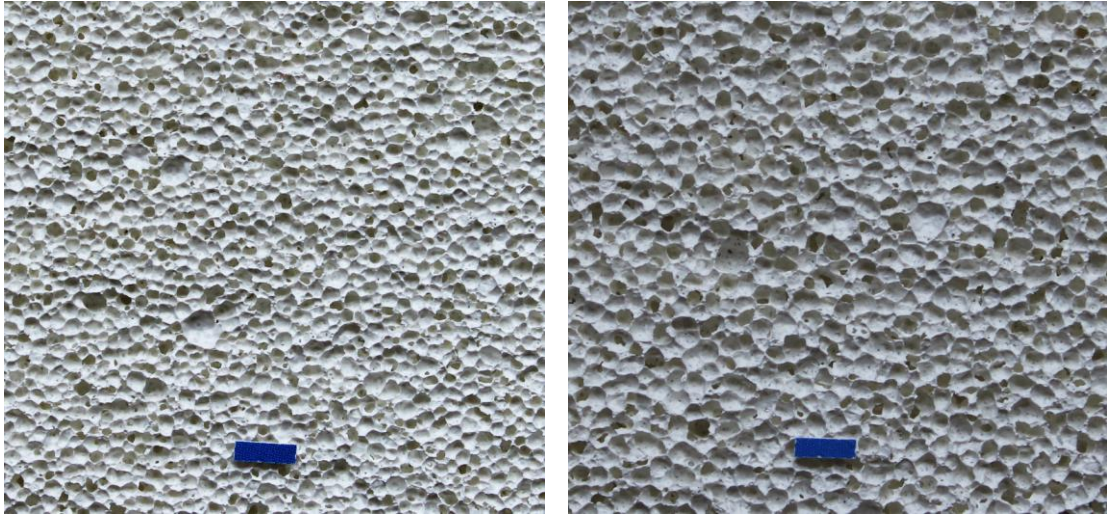
V porovnaní so surfaktantami dokážu čiastočne hydrofóbne tuhé častice (v prípade, že kontinuálnou fázou je voda) vhodnej veľkosti stabilizovať peny na dlhý čas (niekoľko dní). Vynikajúca stabilita je následkom oveľa vyššej energie spojenej s nevratnou adsorpciou tuhých častíc na fázovom rozhraní vzduch/kvapalina [3]. Tieto tuhé častice sú schopné premostiť povrchy filmov. Stabilita peny je významne zvýšená stabilizáciou hrubých rovnovážnych filmov (tzv. Pickering stabilizácia), spomalením drenáže následkom upchatia Plateau-ových kanálikov a zastavením hrubnutia bublín [4]. Na stabilitu pien majú silný vplyv koncentrácia, hydrofóbny charakter, tvar a veľkosť tuhých častíc [5].



Obr. 1 Degradácia technickej peny s $OH = 71 \text{ g l}^{-1}$ v závislosti od času. A - čerstvo pripravená pena, B – po 20 min, C –po 30 min od prípravy.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pri zmiešaní cementovej kaše s technickou penou sa molekuly surfaktantu nachádzajú na povrchu bublín v organizovanom zoskupení a čiastočne v kvapaline ako individuálne molekuly a micely. V procese vzájomného zmiešavania sa voľné molekuly adsorbujú na povrch cementových častíc. Čiastočne hydrofobizované častice vhodnej veľkosti, tvaru a zmáčanlivosti sa lokalizujú na povrchu bublín, odkiaľ vytlačujú do roztoku individuálne molekuly surfaktantu. V tomto procese sa teda na povrch bublín usadzujú čiastočne hydrofobizované a rozmerovo vhodné cementové častice. Molekuly surfaktantu, ktoré sú v systéme ako nadbytočné, obaľujú ďalšie častice cementu. Adsorpcia surfaktantov na povrch cementových častíc je z hľadiska konečnej stabilizácie penobetónov negatívna, pretože spomaľuje hydratačné reakcie, a teda aj tvrdnutie penobetónu. V prípade penobetónov s vyššími objemovými hmotnosťami je inhibičný účinok penotvorných činidiel menej výrazný. V systéme je v tomto prípade cementových častíc tak veľa, že adsorbované molekuly surfaktantu na ich povrchoch ovplyvňujú hydratačné procesy len nepatrne. Iná situácia nastáva pri nízkych OH penobetónu (pod 200 kg m^{-3}). Nedostatočné zníženie koncentrácie surfaktantu v systéme by spôsobilo také zabrzdenie tvrdnutia skeletu, ktoré by viedlo ku kolapsu peny. So znižovaním OH penobetónu je teda potrebné upraviť aj obsah surfaktantu v systéme (Obr. 2).



Obr. 2 Mikroštruktúra penobetónov s $\text{OH} = 160 \text{ kg m}^{-3}$, ktoré boli pripravené s rôznym množstvom FN1: A - 0,35 hm % FN1 v TP (pevnosť v tlaku 0,14 MPa), B - 0,42 hm % FN1 v TP (pevnosť v tlaku 0,15 MPa). Dĺžka značky je 5 mm.

ZÁVER

Stabilita penobetónov s veľmi nízkymi objemovými hmotnosťami (pod 200 kg m^{-3}) je výrazne ovplyvnená inhibičným účinkom surfaktantov spomaľujúcim rýchlosť hydratačných reakcií. Okrem vhodného pomeru cement - surfaktant je úspešná príprava takýchto penobetónov podmienená aj vhodnou OH technickej peny a vodným súčiniteľom cementovej kaše.

POĎAKOVANIE

Autori vyjadrujú poďakovanie VEGA za financovanie grantu č. 1/0526/15.

LITERATÚRA

- [1] VALORE, R.C. Cellular concrete part 1 composition and methods of production, ACI j; 50:773-96 (1954).
- [2] LI, S.J.W. <<http://www.lvchuangjz.com/jzsz/212.html>>.
- [3] HIEMENZ, P.C., RAYAGOPALAN, R. Principles of Colloid and Surface Chemistry, 3rd edition, Marcel Dekker Inc, New York, 1997, ISBN 0-8247-9397-8.
- [4] JIN, H., ZHOU, W., CAO, J., STOYANOV, S.D., BLIJDENSTEIN, T.B.J., DE GROOT, P.W.N., ARNAUDOV, L.N., PELAN, E.G. Super stable foams stabilized by colloidal ethyl cellulose particles, Soft Matter 8 (2012) 2194-2205.
- [5] HOROZOV, T.S. Foams and foam films stabilised by solid particles, Current Opinion in Colloid & Interface Science 13 (2008) 134-140.

METÓDA EBSD A MOŽNOSTI JEJ APLIKÁCIE V SILIKÁTOVEJ CHÉMII

Ján Lokaj¹

ABSTRAKT

Metóda EBSD (Electron backscatter diffraction), tiež známa ako späťne rozptýlená Kikuchiho difrakcia (BKD), je mikroštruktúralna - kryštalografická technika používaná v SEM na meranie kryštalografickej orientácie. V tejto metóde dopadá stacionárny elektrónový lúč na naklonenú kryštalickú vzorku a difraktované elektróny vytvárajú difrakčný vzor na fluorescenčnej obrazovke. Tento difrakčný vzor je typický pre kryštalovú štruktúru a orientáciu oblasti vzorky, z ktorej bol tento vzor generovaný. Poskytuje absolútnu kryštalografickú orientáciu sub-mikrónového rozlíšenia. Je to jeden z najúčinnějších nástrojov pre mikroštruktúralnu charakteristiku látok

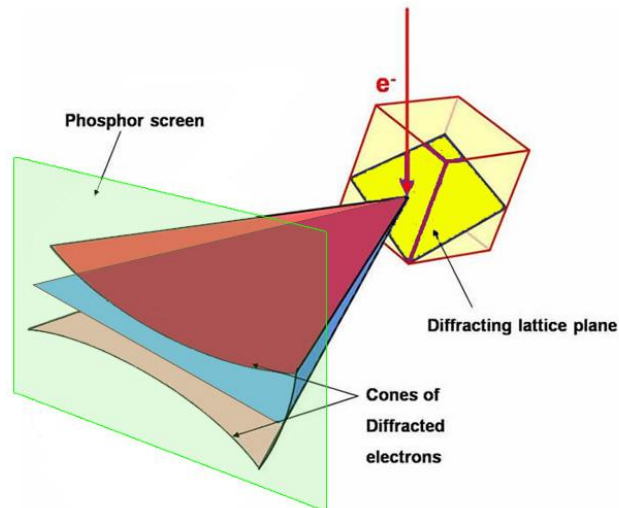
ÚVOD

Metóda EBSD sa dá použiť na indexovanie a identifikáciu siedmich kryštalografických systémov a aplikuje sa napr. na zisťovanie orientácie a veľkosti zŕn, identifikáciu fázového zloženia, fázovej transformácie atď. Má široké využitie v rôznych oblastiach priemyslu a vedy, napr. v štúdiu kovov, keramiky, tenkých filmov, geológie, polovodičov, supravodičov a pod. Principiálne systémové komponenty pri tejto metóde sú:

1. Fluorescenčná obrazovka, na ktorú dopadajú elektróny zo vzorky a vytvárajú na nej difrakčný vzor
2. CCD kamera s optikou, aby bolo možné pozorovať difrakčný vzor
3. Počítačová jednotka na ovládanie jednak polohy vzorky, zberanie údajov na ich ďalšie využitie, na vy/za- súvanie detektora, aby jeho použitie neprekážalo využívaniu SEM.

Elektrónový lúč sa nasmeruje do bodu, v ktorom sa robí analýza, pod uhlom približne 70° relatívne k normále dopadajúceho elektrónového lúča v SEM (Obr. 1).

¹Ján Lokaj, Prof. Ing. CSc., FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, jan.lokaj@stuba.sk

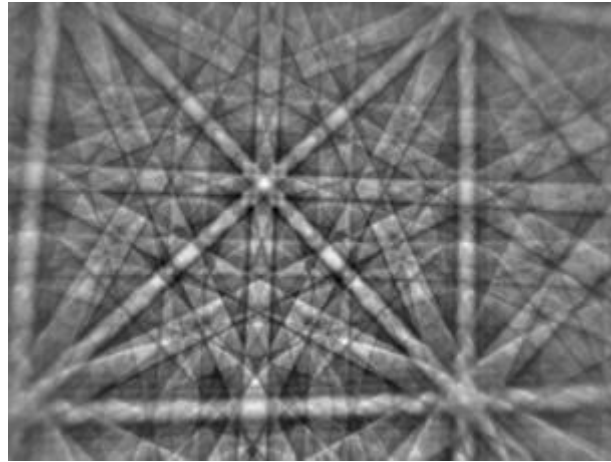


Obr. 1

Mechanismus, ktorým sa vytvárajú difrakčné vzory je relatívne komplikovaný, ale nasledovný model dobre popisuje jeho principiálne črty. Atómy v skúmanom materiály sú neelasticky rozptyľované a určitá časť elektrónov s malou stratou energie vytvára divergentný zdroj elektrónov blízko povrchu vzorky. Niektoré elektróny dopadajú na kryštalografické atómové roviny pod uhlom, ktorý spĺňa Braggov zákon:

$$n \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (1)$$

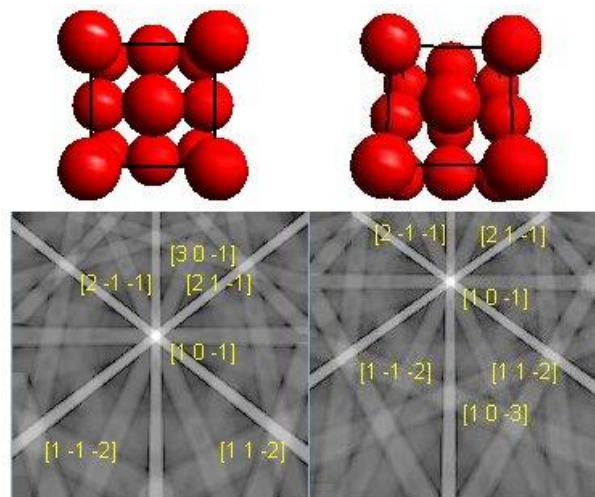
kde n je celé číslo, λ je vlnová dĺžka elektrónov, d je medzirovinná vzdialenosť difraktujúcej roviny, a θ je uhol dopadu elektrónov na difraktujúcu rovinu. Tieto elektróny sú difraktované a vytvárajú sadu párov kužeľov s veľkým vrcholovým uhlom, ktorý odpovedá každej difraktujúcej rovine. Ak sa obraz vytvorí na fluorescenčnej obrazovke, tak oblasti zvýraznenej elektrónovej intenzity medzi kužeľmi vytvoria charakteristické Kikuchiho pásy difrakčného vzoru spätne rozptýlených elektrónov (Obr. 2).



Obr. 2 Kikuchiho obraz

INTERPRETÁCIA DIFRAKČNÉHO VZORU

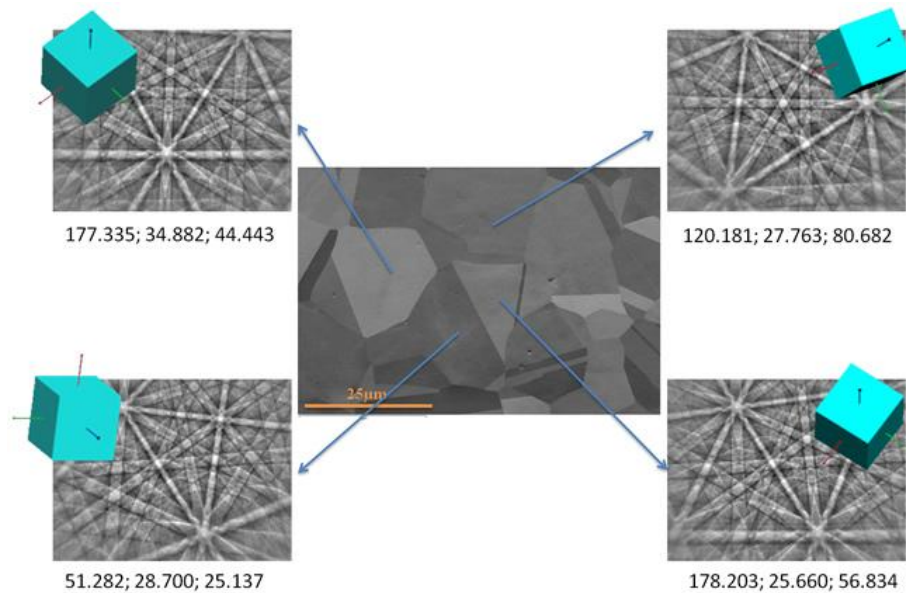
Centrá čiar Kikuchiho obrazcov odpovedajú projekcii difraktujúcich rovín na fluorescenčnú obrazovku. A teda každý Kikuchiho pás sa dá indexovať Millerovým indexom difraktujúcej kryštalografickej roviny ktorá ho vytvára. Každý bod na fluorescenčnej obrazovke odpovedá priesečníku kryštálového smeru na obrazovke (Obr.3)



Obr. 3. Zmeny v orientácii kryštálu majú za následok posun difrakčného vzoru

Orientácia kryštálu sa vypočíta z polohy Kikuchiho pásu počítačom a spracuje sa na základe digitalizovaného difrakčného obrazu zaznamenaného CCD kamerou

BODOVÁ ANALÝZA

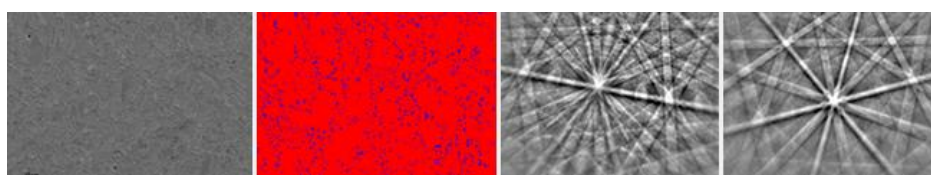


Obr. 4

V bodovej analýze sa elektrónový lúč umiestni do bodu, v ktorom sa bude robiť analýza, zaznamená sa difrakčný obraz a vypočíta sa orientácia kryštálu (Obr. 4)

FÁZOVÁ ANALÝZA

EBSD sa da využiť aj na rozlíšenie kryštalograficky rozdielnych fáz porovnaním medzirovinných uhlov meraných z difrakčného vzoru s vypočítanými uhlami možných fáz a vysektovaním tých, ktoré najlepšie vyhovujú daným kritériám (best fit). Obrázok 5 ukazuje separáciu Ti-alfa a Ti- beta fáz v Ti64. Ti alfa je hexagonálna a Ti beta je BCC štruktúra. Fázová mapa ukazuje, že 94.5% vzorkovej plochy je Ti- alfa a 5,5 % je Ti- beta



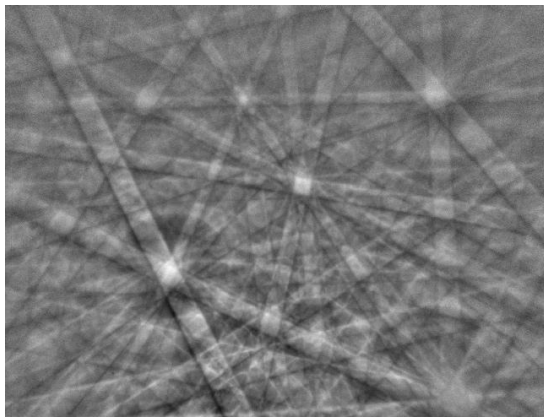
Obr. 5

IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo

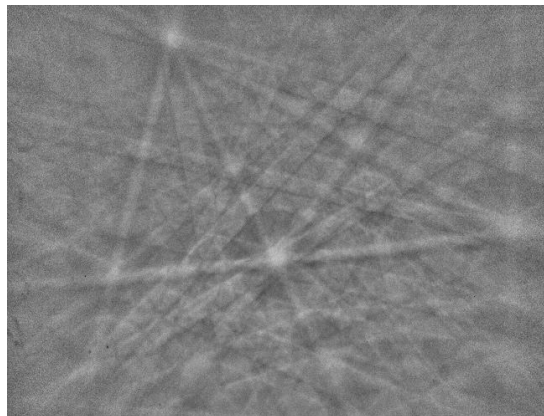
Veľmi často sa využíva kombinácia EBSD a EDS mikroanalýzy. Stáva sa totiž, že vo vzorke sú prítomné viaceré fázy s rôznym chemickým zložením a preto je táto kombinácia potrebná na ich diskrimináciu. Integrácia oboch metód je pohodlným a vhodným riešením, nakoľko EDS spektrá a EBSD sa dajú získať simultánne a kvantifikáciou prvkov sa vyhľadávajú databázy možných fáz a urobí sa taká kombinácia, aby sa výsledky čo najlepšie zhodovali.

Príklady EBSD obrázcov

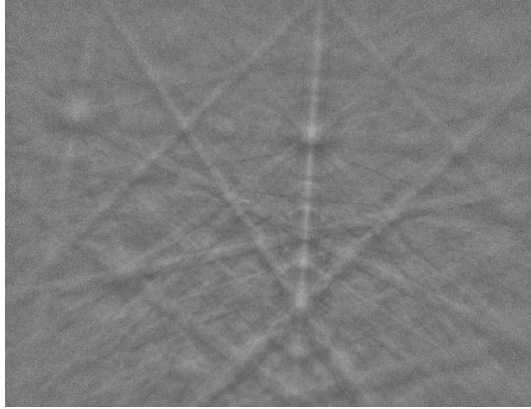
1. Alumina



1. SiO₂- quartz



3. $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ Beryl



ZÁVER

- Pomocou EBSD je možné získať mapu orientácie kryštálu skanovaním elektrónového lúča po celej vzorke a analyzovaním difrakčného vzoru vytvoreného v každom bode
- Táto mapa orientácie kryštálu odhalí mikroštruktúru vzorky a zároveň umožní meranie distribúcie veľkosti zŕn a ich lokalizovanie vo vzorke
- Pomocou merania individuálnej orientácie kryštálov je možné zviditeľniť kryštalografickú textúru alebo preferované orientácie
- EBSD sa dá použiť aj na rozlíšenie kryštalograficky rozdielnych fáz, ukázať ich polohu, zastúpenie a preferované orientácie.
- Kombinácia SEM a EBSD sa dá rozšíriť aj na 3D analytickú techniku

LITERATÚRA

- [1] Practical Scanning electron microscopy: J. I. Goldstein, H. Yakowitz, Plenum Press New York 1975. ISBN-13: 978-1461344247
- [2] Scanning electron microscopy and microanalysis, Third edition, 2007: Joseph Goldstein et.al., ISBN-13: 978-0306472923
- [3] Oxford Instruments SEM and EBSD analysis 2015

HLINITANOVÉ SKLÁ S GELENITOVOU MATRICOU S PRÍDAVKOM Bi, Ni A Cr

Melinda Majerová¹, Anna Prnová², Robert Klement², Milan Parchoviansky², Katarína Haladejová², Jozef Kraxner², Dušan Galusek²

Abstrakt

Pre výrobu nedopovaných a dopovaných hlinitanových skiel na báze gelenitu ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) bola použitá plameňová syntéza. Pri dopácií sa použili Bi, Ni a Cr, ako potenciálne aktívne dopanty. V prvom kroku boli pripravené práškové prekursor s vhodným zložením reakciou v tuhej fáze. Sklá boli pripravované vo forme sklenených mikroguličiek tavením práškových prekurozov v $\text{CH}_4\text{-O}_2$ plameni a následným chladením roztavených mikro-kvapiiek destilovanou vodou. Pripravené sklenené mikroguličky boli charakterizované pomocou optického mikroskopu, SEM, RTG a fotoluminiscenčnou spektroskopiou. Pripravili sa sférické transparentné častice, avšak vo väčšine prípadov obsahujú istý podiel kryštalických fáz. Z RTG difrakčnej analýzy vyplýva, že mikroguličky obsahujú okrem gelenitu aj SiO_2 , Ca_2SiO_4 , CaCO_3 a mayenit. Pripravené sklenené mikroguličky predbežne nevykazujú fotoluminiscenčné vlastnosti.

ÚVOD

Neustále zvyšujúce sa náklady na energiu viedli k intenzívnemu výskumu nových materiálov a technológií. Veľmi významným krokom bol vývoj energeticky úsporných svetelných zdrojov. Existujú rôzne úsporné svetelné zdroje, z ktorých najefektívnejšie sú LED diódy. Pri výrobe LED diód sú potrebné luminiscenčné materiály, tzv. anorganické fosfory, ktoré sú kľúčovým materiálom svetielkujúcej časti LED diód. V súčasnosti väčšina anorganických fosforov obsahuje významné množstvo prvkov vzácnych zemín. Avšak použitie prvkov vzácnych zemín v poslednej dobe ohrozuje bezproblémovú výrobu LED diód, v dôsledku prudkého nárastu cien, ich nedostatku na trhu a obmedzených surovinových zdrojov.

Je dobre známe, že ióny prechodných kovov vykazujú širokopásmovú emisiu v infračervenej oblasti vlnových dĺžok v dôsledku d-d prechodov. Z tohto vyplýva, že možným riešením nedostatku prvkov vzácnych zemín je ich náhrada prvkami prechodných kovov.

Hlinitanové sklá s vysokým obsahom Al_2O_3 vykazujú dobré mechanické vlastnosti (najmä tvrdosť [1]) približujúce sa hodnotám polykryštalickej korundovej keramiky. Tieto sklá majú vysoký elastický modul [2], vysoký index lomu [3], výbornú odolnosť voči korózií [4,5] a vynikajúce optické vlastnosti [6]. Vykazujú tiež vyššiu chemickú a tepelnú odolnosť. V dôsledku nižších fonónových energií vykazujú ako luminiscenčné materiály nižšie straty neradiačnými prechodmi ako klasické kremičitanové sklá [3]. Navyše sú transparentné v UV

¹ Ústav Merania, Slovenská Akadémia Vied, Dúbravská cesta 9, 842 19 Bratislava, umermmaj@savba.sk

² Vitrum Laugaricio, Centrum kompetencie skla, Spoločné pracovisko Úach SAV, TnU AD a RONA, a.s. Študentská 2, 911 50 Trenčín

IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo

oblasti a umožňujú prijať vyššie koncentrácie opticky aktívnych dopantov ako monokryštály podobného zloženia[7, 8, 9].

Hlinitanové sklá sú však ťažko tavitel'né a majú vysoký sklon ku kryštalizácii, preto ich príprava vyžaduje vysoké teploty tavenia a vysoké rýchlosti chladenia. Existujú rôzne metódy, pomocou ktorých sa úspešne podarilo vyrobiť hlinitanové sklá, napr. metóda splat quenching, bezkontajnerové taviace metódy, ťahanie sklenených vlákien a príprava sklenených mikroguličiek.

Prezentovaná práca sa zaoberá prípravou a štúdiom skiel so zložením identickým so zložením minerálu gelenit($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$), ktoré môžu byť potenciálne použité pri výrobe LED diód, ako hostiteľské matrice pre opticky aktívne dopanty, vďaka svojej vysokej fyzikálnej a chemickej stabilite. Existuje viacero prác, ktoré popisujú luminiscenčné vlastnosti gelenitu aktivované dopácou iónmi vzácnych zemín[10, 11, 12, 13, 14].

Na výrobu gelenitových skiel boli použité rôzne metódy. Moesgaard a Yue vo svojej práci [15] použili metódu prudkého chladenia taveniny (melt-quench process). Sklá boli syntetizované tavením zmesi v $\text{Pt}_{90}\text{Rh}_{10}$ téglíkoch v komorovej peci na vzduchu. Pre získanie homogénneho skla bolo potrebné tavenie realizovať v dvoch stupňoch. V prvom kroku bola tavenina chladená vo vode, kým v druhom kroku bola tavenina ochladená vyliatím na grafitovú platňu. V práci [16] gelenitové sklo pripravili tavením čistých reagentov pri 1700°C v grafitovom téglíku v elektrickej peci. Čisté gelenitové sklo ako aj gelenitové sklá dopované prídavkom Co, Eu, Cr, a Th boli pripravené zmiešaním východiskových materiálov (CaCO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , Eu_2O_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ a ich následnou kalcináciou pri 1100°C [17]. Pripravená zmes sa potom izostaticky lisovala pri tlaku 270MPa a spekala pri 1350°C . Po spekaní boli tabletky pomleté a presitované (- veľkosť zrn < 80 μm). Výsledný prášok bol roztavený vo vodíkovo-kyslíkovom plameni a kvapky taveniny sa chladili na hliníkovej platni. Podobným postupom boli pripravené aj sklá v systéme akermanit-gelenit [18]. Na prípravu gelenitovej keramiky a skla použili autori [19] nový postup, ktorý sa skladá z tepelného spracovania silikónovej živice, do ktorého sa prekuzory CaO a Al_2O_3 vnášajú vo forme nanočastíc.

Vplyv iónov prechodných kovov na vlastnosti uvedených systémov je v súčasnosti málo preskúmaný.

V tomto príspevku sa nedopované a dopované gelenitové sklené mikroguličky pripravili plameňovou syntézou v kyslíkovo-metánovom plameni. Zloženie pripravených sklenených mikroguličiek je uvedené v tabuľke 1.). Základné fyzikálne vlastnosti pripravených sklenených mikroguličiek sú zhrnuté v tomto článku.

Tab. 1) Zloženie pripravených sklenených mikroguličiek

Vzorka	Mol. %					
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Bi	Ni	Cr
G	50,00	25,00	25,00	-	-	-
GBi1	Zachovaný molárny pomer CaO/Al ₂ O ₃ /SiO ₂			0,50	-	-
GNi1				-	0,10	-
GCr1				-	-	0,20

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

V prvom kroku sa pripravili práškové prekurzory reakciou v tuhej fáze z vysokočistých práškov CaCO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , Bi_2O_3 , NiO a Cr_2O_3 . Východiskové prášky vo vhodnom množstve boli navážené a homogenizované v achátovom mlyne v izopropylalkohole a následne sušené pod IČ lampou. Po homogenizácii nasledovala dvojstupňová kalcinácia pri $650^\circ\text{C}/4\text{hod.}$ v žihacích téglikoch. Ďalším krokom bolo predreagovanie práškov v Pt tégliku po dobu 4 hodiny pri 1000°C (– nedopované) a 1150°C (– dopované prášky). Predreagované prášky boli znova pomleté a presitované cez $40\mu\text{m}$ polyetylénové sito. Sklené mikroguličky sa pripravili dávkovaním práškového prekurzora do $\text{CH}_4\text{-O}_2$ plameňa s teplotou okolo 2200°C , kde sa častice prášku roztavili. Kvôli dosiahnutiu vyššej chladiacej rýchlosti sa roztavené častice sprchovali jemne rozprášenou destilovanou vodou a odvádzali cez predchladič a chladič do zbernej nádoby. V zbernej nádobe sa častice sedimentovali potrebný čas a následne sa odseparovali. Po odseparovaní sa mikroguličky vyžihali v peci po dobu 1 hodiny pri teplote 650°C , aby došlo k odstráneniu prípadných organických nečistôt vzniknutých možným nedokonalým spaľovaním metánu.

Základné informácie o morfológií pripravených mikroguličiek boli získané optickým mikroskopom (Nikon Eclipse ME 600) v prechádzajúcom svetle pri zväčšení 100 - 500x. Podrobnejšie informácie boli získané pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie JEOL 7600f pri urýchľovacom napätí 20kV. Sklené mikroguličky sa prilepili na hliníkový držiak pomocou vodivej grafitovej pásky a iónovo pokovili vrstvičkou zlata. Na stanovenie fázového zloženia práškových prekurzorov ako aj sklenených mikroguličiek sa použila RTG difrakčná prášková analýza. Na meranie sa použil difraktometer Panalytical Empyrean (Panalytical, Eindhoven, Holandsko) s Cu katódou s vlnovou dĺžkou RTG žiarenia $\lambda = 1,5405\text{\AA}$ v rozsahu 2Θ uhlov $10\text{-}80^\circ$. Difrakčné záznamy sa vyhodnotili pomocou programu HighScore Plus s použitím databázy COD (Crystallographic Open Database). Fotoluminiscenčné spektrá boli zaznamenané spektrometrom Fluorolog FL3-21 (Horiba Jobin Yvon). Ako excitačný zdroj sa použila Xe lampa s výkonom 400W.

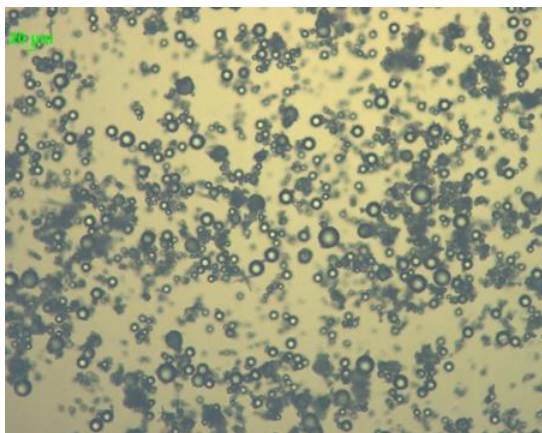
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky štúdia morfológie pripravených mikroguličiek pomocou optického mikroskopu (OM) sú uvedené na Obr. 1 – nedopované sklo a na Obr. 2 – dopované mikroguličky s Bi. Prvotnú informáciu o tom, či sa práškový prekurzor úplne pretavil v plameni dostávame z OM.

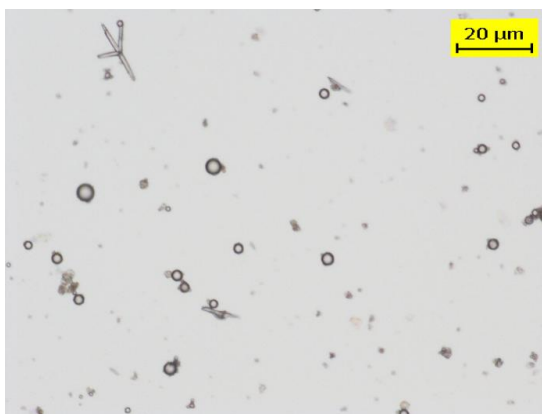
Z obrázkov vidieť, že výsledkom plameňovej syntézy sú sférické transparentné častice s pomerne širokou distribúciou priemerov. Vo vzorkách sa však nachádzajú aj nepretavené alebo čiastočne natavené častice, resp. častice, ktorých morfológia naznačuje ich kryštalický charakter.

Ako vidieť z fotografií mikroguličiek nasnímaných pri väčšom zväčšení pomocou SEM (Obr. 3 a Obr. 4), nepodarilo sa dopované mikroguličky pripraviť amorfnom stave. Na obrázkoch 3 - A, 3 - B a 4 vidieť mikroguličky s mikroštruktúrnymi črtami (fazetami), ktoré naznačujú, že pôvodný prášok prekurzora nebol dôkladne pretavený, prípadne, že mikroguličky pri chladení čiastočne skryštalizovali. Na obrázku 4 - B vidieť natavený prášok

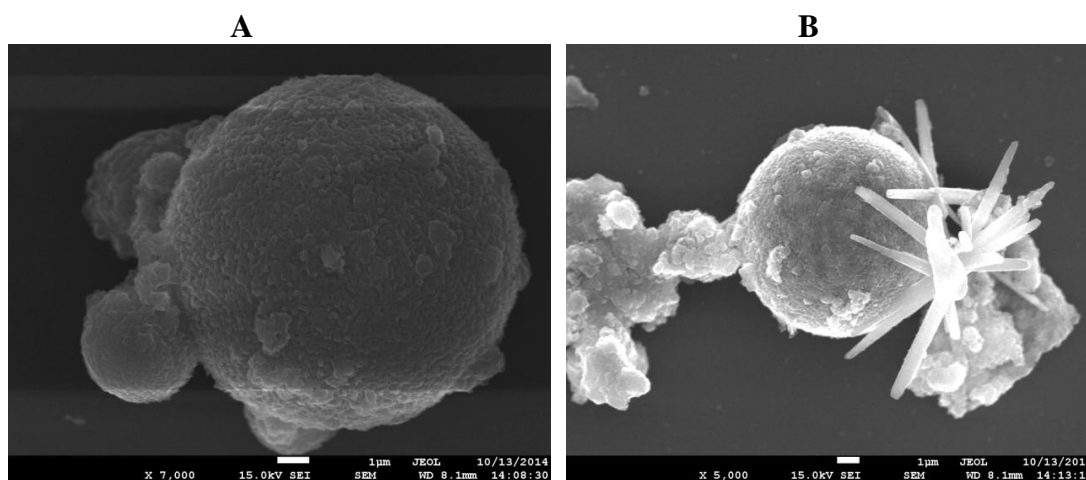
s vyvinutými kryštálmi.



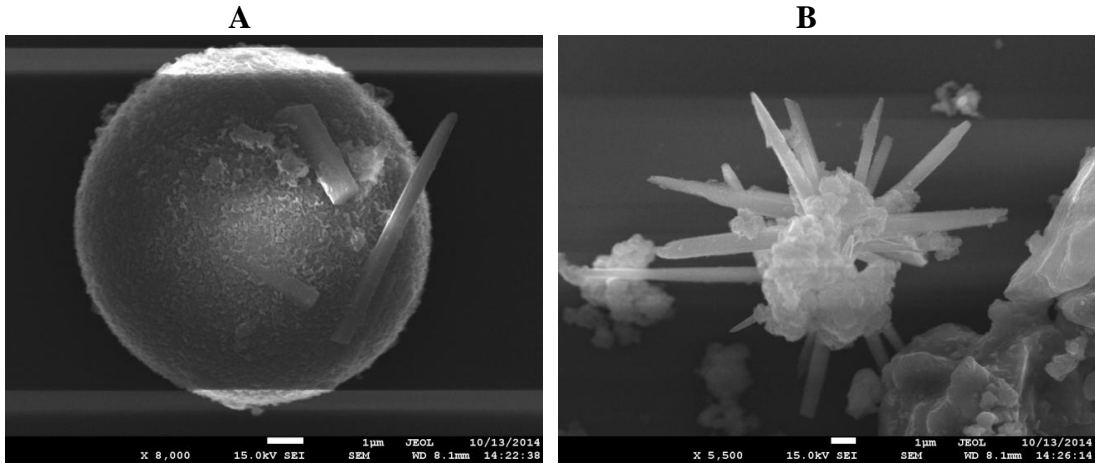
Obr. 1) OM: Snímka z optického mikroskopu nedopovaných gelenitových mikroguličiek



Obr. 2) OM: Snímka z optického mikroskopu gelenitových mikroguličiek dopovaných prídavkom Bi

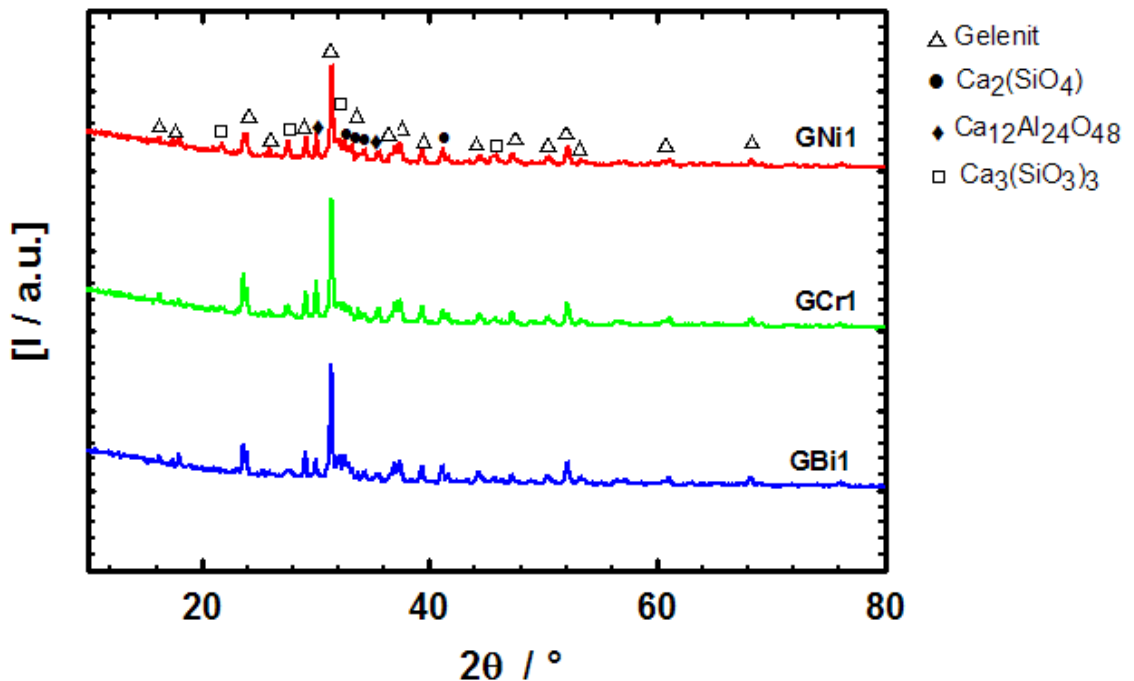


Obr. 3) SEM snímky: gelenitových mikroguličiek dopovaných prídavkom A - Bi, B – Cr



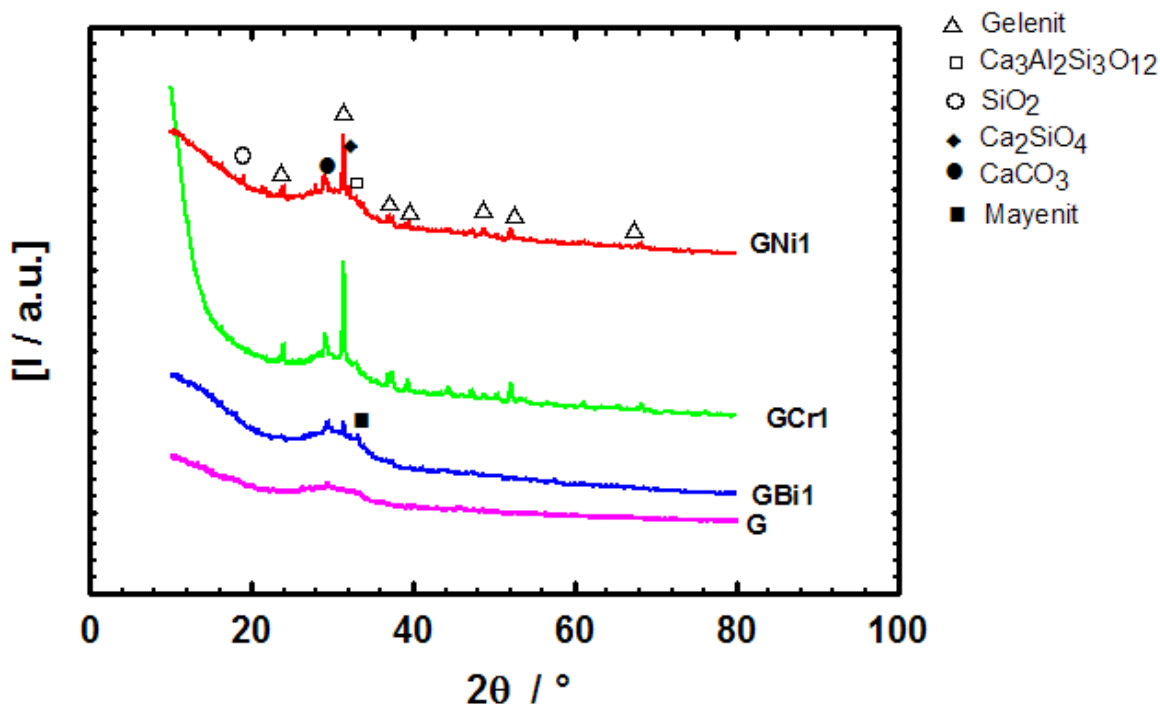
Obr. 4) SEM snímky gelenitových mikroguličiek dopovaných prídavkom Ni, A – mikrogulička s kryštalickou fázou, B – natavený prášok s vyvinutými kryštálmi.

Výsledky RTG difrakčnej analýzy dopovaných práškových prekurzorov poskytujú dôležitú informáciu a fázovom zložení samotného materiálu. Fázy identifikované v jednotlivých vzorkách sú spolu s prislúchajúcimi symbolmi zosumarizované v Obr. 5. Difrakčný záznam obsahuje relatívne veľké množstvo píkov prislúchajúcich rôznym fázam. Dôvodom môže byť nedostatočné premiešanie vstupných surovín a tým aj nedostatočné prereagovanie jednotlivých zložiek v prekurzorovom prášku, alebo nevhodné podmienky kalcinácie a predreagovania.



Obr. 5) RTG difrakčný záznam dopovaných prekurzorových práškov

Informáciu o miere kryštalitiny, resp. amorfности pripravených mikroguličiek, poskytla ich analýza pomocou RTG difrakčnej fázovej analýzy. Z pripravených vzoriek ani jedna nebola úplne RTG amorfna. Zaujímavé je, že len nedopované mikroguličky sú takmer úplne RTG amorfne. Dopované vzorky obsahovali vyššie podiely kryštalických fáz. Zistenie dôvodov pozorovaných rozdielov medzi dopovanými a nedopovanými mikroguličkami budú náplňou ďalších experimentov. Fázy identifikované v jednotlivých vzorkách sú zosumarizované na Obr. 6.



Obr. 6) Výsledky RTG difrakčnej fázovej analýzy nedopovaných a dopovaných mikroguličiek

Z nameraných fotoluminiscenčných spektier vyplýva, že pripravené mikroguličky predbežne nevykazujú fotoluminiscenčné vlastnosti. Príčinou bude pravdepodobne vysoký obsah kryštalických fáz v pripravených vzorkách.

ZÁVER

V práci sa podarilo pripraviť hlinitanové sklené mikroguličky s gelenitovou maticou. Mikroguličky sa pripravili plameňovou syntézou nedopované, ako aj dopované prídavkom Bi, Ni a Cr. Práškové prekursor pre plameňovú syntézu boli pripravené reakciou v tuhej fáze. Pripravené mikroguličky sú transparentné vo viditeľnej oblasti spektra, avšak vo väčšine prípadov obsahujú istý podiel kryštalických fáz. Príčinou môže byť nedostatočné premiešanie vstupných surovín a tým aj nedostatočné prereagovanie, nevhodne nastavené podmienky kalcinácie ako aj predreagovania. Pripravené sklené mikroguličky predbežne nevykazujú fotoluminiscenčné vlastnosti.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola finančne podporená grantom SAS-NSC JRP 2012/14, a VEGA 1/0631/14. Publikácia vznikla v rámci projektu „Centrum excelentnosti pre keramiku, sklo a silikátové materiály“ ITMS kód 262 201 20056, v rámci Operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regiónálneho rozvoja.

LITERATÚRA

- [1] J. Kohli, J.E. Shelby, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 39
- [2] I. Podznyakova a kol., *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 2038-2044
- [3] P. Vomacka, O. Babushkin, *J. Eur. Ceram. Soc.* 15 (1995) 921-928
- [4] E.M. Erbe, D.E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 2708
- [5] M.A. Sainz, M.I. Osendi, P. Miranzo, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 1712
- [6] S.L. Lin, C.S. Hwang, *J. Non-Cryst. Solids* 202 (1996) 61
- [7] A. Prnová, A. Domanická, R. Klement, R. Kraxner, M. Polovka, M. Pentrák, D. Galusek, P. Šimurka, J. Kozánková, *Optical Materials* 33 (2011) 1872-1878
- [8] A. Haliaková, A. Prnová, R. Klement, D. Galusek, Wei-Hsing Tuan, *Ceramics International* 38 (2012) 5543-5549
- [9] A. Domanická, R. Klement, A. Prnová, K. Bodišová, D. Galusek, *Ceramics International* 40 (2014) 6005-6012
- [10] P. Yang a kol., *Journal of Luminiscence* 135 (2013) 206-210
- [11] P.L. Boulanger, J.L. Doualan, S. Girard, J. Margerie, R. Moncorge, B. Viana, *Journal of Luminiscence* 86 (2000) 15-21
- [12] N. Kodama, Y. Tanii, M. Yamaga, *Journal of Luminiscence* 87-89 (2000) 1076-1078
- [13] P. Yang, X. Yu, H. Yu, T. Jiang, D. Zhou, J. Qiu, *Journal of Rare Earths* 30 (2012) 1208-1212
- [14] V.C. Teixeira, P.J.R. Montes, M.E.G. Valerio, *Optical Materials* 36 (2014) 1580-1590
- [15] M. Moesgaard, Y. Yue, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 867-873
- [16] A. Marotta, A. Buri, G.L. Valenti, *J. of Materials Science* 13 (1978) 2483-2486
- [17] A. Malecki, R. Gajerski, S. Labus, B. Prochovska-Klisch, J. Oblakowski, *J. Non-Cryst. Solids* 212 (1997) 55-58
- [18] A. Malecki, A.M. Lejus, B. Viana, D. Vivien, R. Collongues, *J. Non-Cryst. Solids* 170 (1994) 161-166
- [19] E. Bernardo, L. Fiocco, A. Prnová, R. Klement, D. Galusek, *Optical Materials* 36 (2014) 1243-1249

DEVELOPMENT OF CEMENT COMPOSITES FOR APPLICATION IN BOREHOLES

Martin T. Palou^{1,2}, Vladimír Živica¹, Eva Kuzielová^{1,2}, Michala Užáková¹

Abstract

Simultaneous Thermal Analysis (DTA and TG), Mercury Intrusion Porosimeter (MIP) and Scanning Electronic Microscope (SEM) were applied to two fiber-reinforced cement composites cured in autoclave at 0.3, 1.2 and 2.0 MPa for 24, 72 and 168h. Based on the results of thermal analysis, three processes occurred during hydrothermal curing. The first one consists of primary hydration reaction leading to the formation of C-S-H, C₃AH₆ and AH₃. The second one is the process characterized by partial decomposition or interaction of primary products. The last one is the carbonation of some hydrate products. Hydrothermal pressure can enhance the compressive strength, but can also lead to their decrease over time. The MIP study has revealed an existence of bimodal pore size distribution that the intensity and position depend on the hydrothermal curing conditions

INTRODUCTION

During the last few years a large effort has been made to develop suitable cementing materials with required engineering properties to support the severe hydrothermal conditions at geothermal well depth [1,2]. The development of these cement materials for cementing geothermal dwells was inspired and adopted from conventional oil and gas ones, but specific underground conditions of geothermal sources are more severe for cementing materials, as geothermal sources are indeed, significantly quite different in nature from oil and gas ones as reported by Kalousek [2] and Gaurina-Medimurec [3]. For this propose, hydroceramic composites based on CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O have been developed by Meller *et al.*[4] and Hidalgo *et al* [5]. Cement materials have been cured over a range of temperatures (200 to 300 °C). The most common designation consists of chemically bond water as OH and H₂O found in CASH system at 200 °C and 300 °C.

In work [1], new fiber-reinforced composites containing Portland cement, High alumina cement, silica fume (or partially replaced by Blast furnace slag) and basalt fibers are explored for an eventual application in condition of high hydrothermal pressure (temperature). The hydration of calcium aluminate cement alone has been intensively studied in the past [7-8]. There are the common findings that the nature of hydrated products depends on temperature at which the reaction occurs. Following chemical scheme illustrate the chemical products formed at different temperatures:

- CA as the main phase reacts with water to form hexagonal CAH₁₀ and AH₃ at temperatures below 20 °C.
- Its hydration at 25 °C leads to the formation of C₂AH₈
- C₃AH₆ and AH₃ are formed when hydration occurs at temperature over 30 °C.

¹ Institute of Construction and Architecture, SAS, Dúbravská 9, 845 03 Bratislava 45, Slovak Republic, martin.palou@stuba.sk

² FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo

The combined effects of humidity and temperature (pressure) upon blended Portland cement and calcium aluminate cement have not been fully understood. It can generally be expected, that higher temperatures in a moisture environment can accelerate the direct formation of C_3AH_6 without the conversion effect of CAH_{10} and C_2AH_8 . Therefore, compressive strength can increase, at least it can remain stable over time. Also, carbonation can easily occur under hydrothermal conditions.

The present investigation was undertaken to explore the influence of hydrothermal curing of 0.3, 1.2 and 2.0 MPa at 24, 72 and 168h upon the hydration reaction, microstructure, compressive strength and stability of fiber-reinforced cement composites. Two fiber-reinforced cement composites were prepared (A and B) and their composition is reported in Table 1.

EXPERIMENTAL PART

Experimental work was performed using High Alumina Cement "Gorkal 70" from Cement plant Gorka Trzebinia, Poland. Chemical, mineralogical and other physical characteristics are given by the Company and reported in [1]. Starting materials and their composition are reported in Table 1. Water with dispersed fiber reinforcement was properly homogenized in a mixer. The pressure of 0.3 MPa (150 °C), 1.2 MPa (180 °C) and 2.0 MPa (220 °C) and the duration of autoclaving were 24h, 72h and 168h. SEM (TESLA BS 300), Mettler Toledo TGA/DSC STRA system, MIP Quantachrome Poremaster 60GT were used.

Table 1 Composition of fiber-reinforced cement composites (wt. %)

	Composition of the mixture composite (wt. %)				BF ratio
	Cement	HAC	SF	BFS	
Sample A	54	23	23	-	0.01
Sample B	54	23	14	9	0.01

RESULTS AND DISCUSSION

Thermal analysis of Sample A after curing in autoclave

Numerous experimental results using DTG and TG (Fig.1 and Fig.2) of composites cured under different hydrothermal conditions have revealed that the endothermic peak between 50 °C and 150 °C characterizes the thermal decomposition of calcium silicate hydrates (C-S-H). These products were formed by the hydration reaction of Portland cement in the fiber-reinforced composites. The main influence of pressure is evidenced by a duplex peak between 200 °C and 350 °C characterizing the thermal decomposition of AH_3 and C_3AH_6 . It is evident that pressure supports the C_3AH_6 formation in detriment of AH_3 . These two products result from the hydration of HAC. Two endothermic peaks appear in the temperature range of 500 °C to 700 °C characterizing the presence of products like $C_3AH_{1.5}$ and different forms of calcium carboaluminate hydrates.

The intensity of the endothermic peak at 680°C is proportional to hydrothermal pressure and therefore it gives evidence of carbonation under hydrothermal curing. Also, the weak endothermic peak at 950 °C results from the thermal decomposition of $CaCO_3$ formed by reaction between $Ca(OH)_2$ and CO_2 during autoclaving. Referring to these results, it is clear that during the first 24h of curing, pressure accelerates the formation of C_3AH_6 (300 °C),

$C_3AH_{1.5}$ (550-650 °C) from the partial decomposition of C_3AH_6 by hydrothermal pressure, carbonation of calcium aluminate hydrates (680-720 °C) and also formation of $CaCO_3$ (900-950 °C).

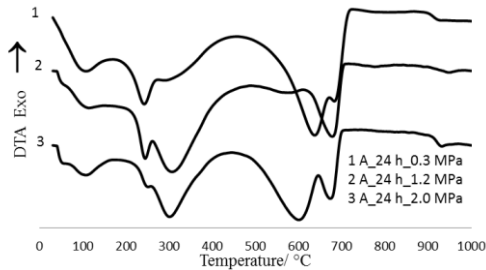


Fig.1 DTA curves of Samples A after 24h curing at 0.3, 1.2 and 2.0 MPa.

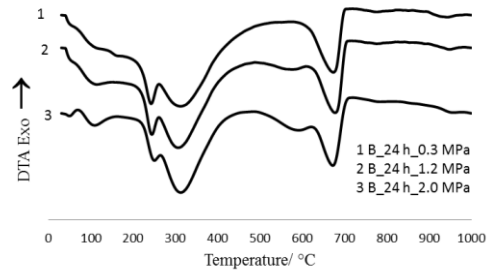


Fig.2 DTA curves of Samples B after 24h at 0.3, 1.2 and 2.0 MPa.

Compressive strength tests

The results of the test measurements of the compressive strength of composites are illustrated in Figs. 3 and 4. Hydrothermal regimes of 0.3 and 1.2 MPa are friendly towards fiber-reinforced composite A, while 2.0 MPa causes the depletion after 72 hour curing. The decrease of compressive is a normal phenomenon for composites used as geothermal binders to protect dwells against the severe hydrothermal condition during the exploitation of geothermal energy. The change in compressive strength with curing period of fiber-reinforced composite B is illustrated in Fig.4. After 72h of curing, 1.2 and 2.0 MPa-pressure cause the decrease of compressive strength, while it increases exponentially at 0.3 MPa. The depletion of compressive strength can be explained by the curves of particle size distribution PSD depicted in Figs. 5 and 6.

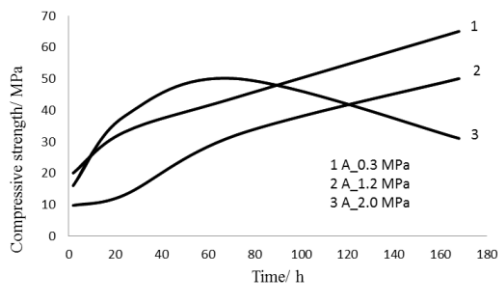


Fig. 3 Compressive strength development of fiber-reinforced composite A cured at different hydrothermal pressure

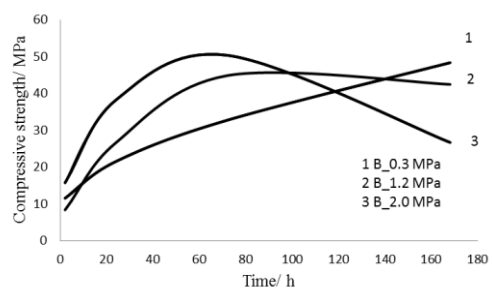


Fig. 4 Compressive strength development of fiber-reinforced composite B cured at different hydrothermal pressure.

Pore structure analysis by MIP

The changes in PSD curves with curing period at 2.0 MPa gives a clear evidence of the influence of time upon the stability of pore structure. The performance of pore structures is proved by the shifted first bimodal peak towards finer pore size, then the depletion of pore structure after 168h curing occurs. These results are in agreement with the increase and decrease of compressive strength depicted in Figs 3,4.

SEM analysis

SEM observation of fiber-reinforced composite A proves an evidence of a very dense matrix, what may be due to CSH gel surrounding basalt fibers. The basalt fiber is stable and does not present any sign of destruction. After 72h of autoclaving of B, SEM displays a neat of fine CSH crystals join and hidden calcium aluminate hydrate. The micrograph of sample cured at 2.0 MPa during 168h evidences the presence of pores and some signs of structure degradation due to the action of hydrothermal pressure.

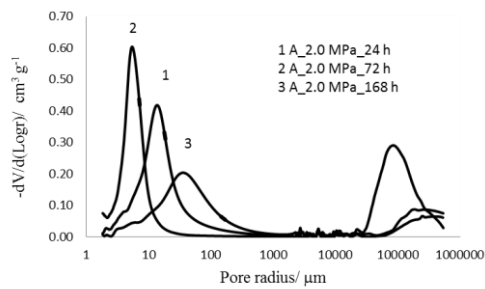


Fig 5 The pore size distribution of fiber-reinforced composites A cured in autoclave at 2.0 MPa during 24, 72 and 168h.

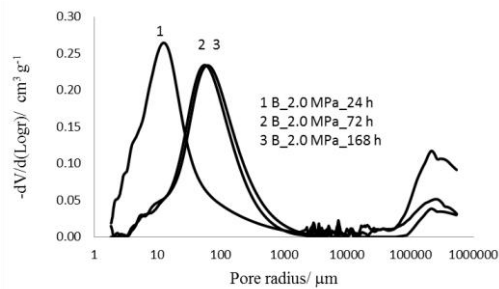


Fig. 6 The pore size distribution of fiber-reinforced composites A cured in autoclave at 2.0 MPa during 24, 72 and 168h

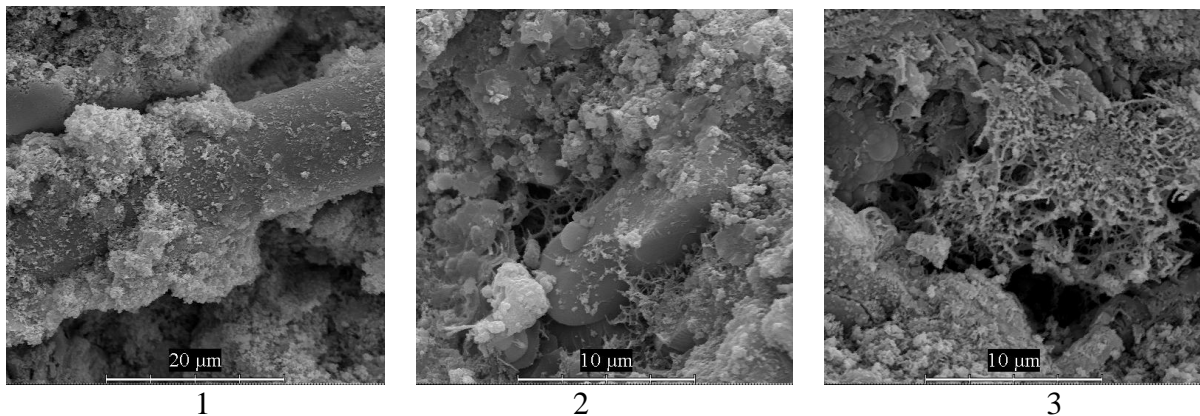


Fig. 7 SEM micrographs of sample A cured at 2.0 MPa for 24h(1), 72h(2) and 168h(3).

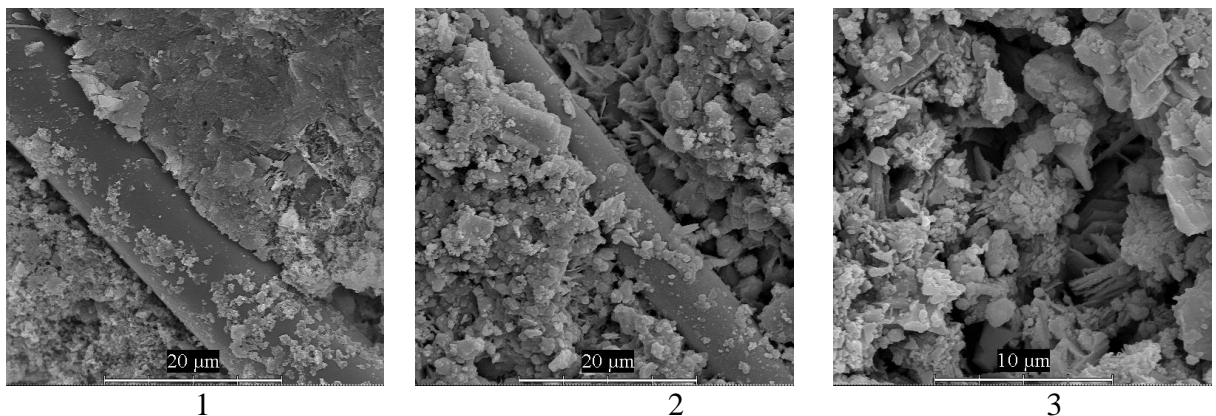


Fig. 8 SEM micrographs of sample B cured at 2.0 MPa for 24h(1), 72h(2) and 168h(3).

CONCLUSION

Thermal analysis, mercury intrusion porosimetry and microstructure analysis of two fiber-reinforced binder composites cured in laboratory autoclave at 0.3, 1.2 and 2.0 MPa during 24h, 72h and 168h have revealed three main processes that occur during hydrothermal curing.

1. Chemical process leading to the formation of hydrated products like C-S-H, C_3AH_6 and AH_3 occurs preferentially at lower pressure and at earlier period of hydrothermal curing. Secondary reaction of C_2ASH_8 formation from C-S-H and AH_3 occurs at later curing period under higher pressure.
2. Physical process of partial thermal decomposition of C_3AH_6 into $C_3AH_{1.5}$ at later curing period and preferentially at higher pressure. This decomposition render vulnerable the sample to carbonation.
3. Physico-chemical process due to the enhanced effect of CO_2 under hydrothermal condition. Carbonation occurs rapidly in an environment with high temperature and high humidity. C_3AH_6 is partially carbonated, while $C_3AH_{1.5}$ was fully transformed into carbonate product. Another physico-chemical process is the effect of crystallization pressure due the nucleation and crystal growth of phases formed in hardened binder paste.

The formation of new phases like gehlenite hydrate resulting from reaction between CSH and AH_3 is supported by increasing pressure and curing time, while at lower pressure and at earlier beginning of curing time, AH_3 converts to C_3AH_6 through reaction with time CA. The formation of new phases in hardened pastes can enhance the porosities by crystallization pressure and this leads to the depletion of compression strength.

REFERENCES

1. Palou MT, Bágel E. Preparation and properties of cementitious composites for geothermal applications. Chem Pap, 2012; 66(9): 881-90.
2. Kalousek GL. Development of Cement for Geothermal Wells. Final Report, Work Performed For The Division of Geothermal Energy Us. Department Of Energy Washington, D.C. 1979.
3. Gaurina-Medimurec, N, Matanovic, D, Krklec, D.. Cement slurries for geothermal wells cementing. Rudarsko-geološko-naftni zbornik (1994) 6, 127-134.
4. Meller N, Hall, C, Kyritsis K, Giritat G. Synthesis of cement based $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ (CASH) hydroceramics at 200 and 250 °C: Ex-situ and in-situ diffraction. Cem Concr Res; 2007, 37: 823-33.
5. Hidalgo A, Garcia JL, Alonso MC, Fernández L, Andrade C. Microstructure development in mixes of calcium aluminate cement with silica fume or fly as. J Therm Anal Calorim. 2009; 92(2): 335-45.
6. Matusinović, T, Vrbos, N, Šipušić, J. Rapid setting and hardening calcium aluminate cement materials. Zement-Kalk-Gips International. 2005; 5: 72-79.
7. Sugama T, Weber L, Brothers LE. Sodium-polyphosphate-modified fly as/calcium aluminate blend cement: durability in wet, harsh geothermal environment. Mater Lett. 2000; 44: 45-53
8. Kula, TM, Meiser MD, Tressler RE. Curing temperature and humidity effects on the strength of an aluminous cement. Cem Concr Res. 1980; 4(10): 491-7.

DEGRADÁCIA DENTÁLNEJ KERAMIKY NA BÁZE ZrO₂

Veronika Reháčková¹, Eva Smrčková,¹, Eva Kuzielová¹

Abstrakt

Cieľom práce bolo získať informácie o degradácii dentálneho materiálu na báze ZrO₂, vyvolanej pôsobením dvoch korózných roztokov, 4 % kyseliny octovej a suchého bieleho vína v teplotnom intervale 37 °C a 60 °C. Sledovala sa mikrotvrdosť a zmeny mikroštruktúry a fázového zloženia materiálu IPS e.max[®] ZirCAD. Materiál bol v modelových roztokoch a pri zvolených teplotách ponechaný po dobu 1 až 5 mesiacov.

Kľúčové slová: korózna odolnosť, dentálny keramický materiál, oxid zirkoničitý

ÚVOD

Okrem žiaruvzdorných materiálov patria medzi dôležité oblasti využitia materiálov na báze oxidu zirkoničitého aj dentálne aplikácie. Napriek vysokej pevnosti, tvrdosti, lomovej húževnatosti a chemickej odolnosti ZrO₂ dochádza niekedy k zlyhávaniu z neho vyrobených zubných náhrad. Dôvodom je tzv. nízkoteplotná degradácia ZrO₂, počas ktorej sa transformuje metastabilná tetragonálna fáza na monoklinickú. Transformácia je ovplyvnená najmä teplotou, prítomnosťou vody, pary a telových tekutín. Ďalším faktorom môže byť pH v ústnej dutine. Novodobé stravovacie návyky zahŕňajú v porovnaní s minulosťou vo väčšej miere konzumáciu kyslých potravín vrátane nápojov [1].

Nízkoteplotná degradácia ZrO₂ je pomerne dobre diskutovanou a študovanou témou, avšak v literatúre absentuje dostatok informácií o jej vplyve na mechanické vlastnosti implantátov. Dôvodom je fakt, že vplyv nízkoteplotnej degradácie sa pri teplotách ústnej dutiny považuje za zanedbateľný. Jedným z cieľov tejto práce je preto objasniť vplyv pH a teploty v ústnej dutine na mikrotvrdosť ako jednu z dôležitých vlastností materiálov používaných v stomatológii. Študovaný bol ytriom stabilizovaný oxid zirkoničitý – materiál s obchodným názvom IPS e.max[®] ZirCAD. Odolnosť materiálu bola skúšaná v 4 % roztoku kyseliny octovej a bielom víne (Rulanské biele). Použité boli dva teplotné režimy: 37 °C (telová teplota) a 60 °C (optimálna teplota konzumácie teplých nápojov) [2].

Roztok kyseliny octovej (4 %) bol zvolený na základe normy STN EN ISO 6872:2008-12 (85 6354), ktorá pojednáva o skúškach pre stomatologickú keramiku. V norme určená teplota 80°C sa po predbežných skúškach nahradila nižšími teplotami, ktoré vhodnejšie simulujú teplotu v ústnej dutine. Kyselina octová patrí do skupiny často používaných potravinárskych kyselín. Ako ďalší modelový, bežne konzumovaný nápoj kyslého charakteru, bolo aplikované víno. Biele víno bolo použité kvôli vyššej kyslosti v porovnaní s vínami inej farby a tiež kvôli tomu, že sa radí medzi najčastejšie konzumované a degustované druhy vína [3].

Okrem mikrotvrdości meranej Vickersovou indentačnou metódou sa sledovali fázové zmeny (RTG) a mikroštruktúra povrchu (REM).

¹ FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

BIOKERAMIKA NA BÁZE ZrO_2

Keramické materiály na báze oxidu zirkoničitého sa vďaka svojej biokompatibilite a dobrým mechanickým vlastnostiam ukázali ako vhodné materiály na výrobu zubných protéz, od výroby jednotlivých koruniek až po tvorbu zubných mostíkov s počtom 14 jednotiek.

Výhody zubných protéz z oxidu zirkoničitého sú: vynikajúca estetika, presnosť uloženia korunky, vysoká priepustnosť svetla, možnosť individuálneho obnovenia farby zubov, úplná absencia kovu, výborná biokompatibilita, extrémne vysoká pevnosť, hypoalergénnosť a netoxičita. V porovnaní s kovovými protézami majú protézy z oxidu zirkoničitého nižšiu tepelnú vodivosť, čo má za následok menšiu interakciu s nervami.

Vzhľadom k vysokej svetelnej priepustnosti a možnosti zafarbenia protézy vo farbe prirodzených zubov pacienta, dáva oxid zirkoničitý umelému chrupu prirodzený vzhľad. Keďže protézy neobsahujú kov, neobjavujú sa na ich povrchu v blízkosti ďasien tmavé škvrny (dôsledok korózie kovov) a tiež nedochádza k ich poškodeniu či nevratnej zmene. Vysoká tvrdosť a hustota oxidu zirkoničitého umožňuje odolávať žuvacím silám v rôznych častiach ústnej dutiny.

OXID ZIRKONIČITÝ

Oxid zirkoničitý (ZrO_2) je biela kryštalická polymorfná látka, ktorá sa v závislosti od teploty vyskytuje v troch rôznych modifikáciách: monoklinická (m) pri bežnej teplote, tetragonálna (t) nad teplotou 1170 °C, a (c) kubická nad teplotou 2370 °C. Fázové prechody sú vratné a vo voľných kryštáloch sú spojené s expanziou objemu. V prípade prechodu z kubickej na tetragonálnu formu (c→t) je zmena objemu asi o 0,5 %, pri prechode z tetragonálnej na monoklinickú (t→m) o asi 4 % [4]. Spekané výrobky z čistého oxidu zirkoničitého sa môžu pri chladení rozpadnúť kvôli napätiu generovanému expanziou objemu spojenou s t → m transformáciou. V druhej polovici roka 1970 bol v oblasti keramiky na báze ZrO_2 zaznamenaný ďalší pokrok. Rieth a Gupta vyvinuli tzv. yttriom stabilizovaný oxid zirkoničitý (Y-TZP). Išlo o jednofázový a jemne zrnitý materiál (s priemernou veľkosťou zŕn 0,3-0,5), ktorý obsahoval 2 - 3 mol % oxidu yttritého (Y_2O_3). Y-TZP má dnes široké využitie ako biokeramický materiál.

V roku 1990 bol francúzskou spoločnosťou Ceramiques Desmarquest (St. Gobain) Y-TZP zavedený do klinickej praxe. Ytritý tetragonálny polykryštalický oxid zirkoničitý (Y-TZP) sa používa na výrobu hlavíc ako súčasť totálnych náhrad bedrového kĺbu, v zubnom lekárstve ako súčasť koreňových výplní, ortodontických či zubných implantátov.

Mechanické vlastnosti ZrO_2

Možná zmena mechanických vlastností oxidu zirkoničitého súvisí s polymorfizmom jeho kryštálovej štruktúry. Rozhodujúci význam majú najmä prítomnosť metastabilnej t-fázy a jej transformačná schopnosť, ktorá výrazne závisí od veľkosti častíc a zŕn. Je ovplyvnená aj množstvom a chemickou povahou prímiesí. Správanie materiálov na báze ZrO_2 súvisí s výberom keramického prášku - veľkosť častíc a zŕn, tiež množstvo a chemická povaha prímiesí, jeho spracovanie, konsolidácia a spekanie. Okrem toho musia mať koncoví užívatelia

na pamäti, že oxid zirkoničitý je metastabilný materiál, ktorý je citlivý nielen na podmienky spracovania, ale aj na prostredie, v ktorom sa používa [5].

Dentálne materiály sú v ústnej dutine vystavené širokému rozmedziu hodnôt pH a teploty. Chemická stabilita je teda základným predpokladom pre ich použitie. Podľa Anusavice [6] patrí keramika medzi najodolnejšie dentálne materiály.

V experimentálnej časti tejto práce sa používali produkty IPS e.max[®] ZirCAD. Dodávajú sa ako pedspekané bloky ytriom stabilizovaného oxidu zirkoničitého (Y-TZP) určené pre ďalšie spracovanie CAD/CAM technológiou. Mikroštruktúra blokov je veľmi porézna. Porozita predstavuje okolo 50 % a pevnosť materiálu je veľmi nízka, čo ale dovoľuje jeho ľahké spracovanie. Po opracovaní materiálu do požadovaného tvaru technológiou CAM nasleduje zhutnenie materiálu spekaním. Dosahuje sa požadovaná pevnosť a lomová húževnatosť. Konečná hustota predstavuje 99,5 % teoretickej hustoty.

NÍZKOTEPLTNÁ DEGRADÁCIA (LTD)

Transformácia tetragonálneho ZrO_2 na monoklinickú formu v rozsahu teplôt 150 °C až 400°C spôsobuje v $ZrO_2 - Y_2O_3$ materiáloch škodlivé starnutie. Ak sa $ZrO_2 - Y_2O_3$ materiál vystaví prítomnosti vodnej pary, tá reaguje s ytriom za vzniku malých (20 nm až 50 nm) zhlukov kryštálov hydroxidu ytříteho ($\alpha-Y(OH)_3$). Predpokladá sa, že vzniká monoklinické jadro (ochudobnené o Y_2O_3) a na povrchu vzniká tetragonálna zrnitá štruktúra.

Mechanické vlastnosti tvrdenej keramiky oxidu zirkoničitého závisia od existencie metastabilnej tetragonálnej fázy a jej schopnosti transformovať sa na monoklinickú formu.

Vývoj vysoko húževnatej keramiky viedol k zvýšenému využitiu ytriom stabilizovaného tetragonálneho oxidu zirkoničitého (Y-TZP) v klinických aplikáciách [7]. Zubné náhrady z Y-TZP keramiky sú tvorené z jemných častíc priemernej veľkosti 0,2 - 0,5 μm pripravených z prášku ZrO_2 s obsahom 1,75-3,5 mol.% (3,5- 8,7 hm.%) Y_2O_3 . V závislosti na zložení, čase a teplote výpalu môže Y-TZP keramika obsahovať rôzne množstvá tetragonálnej alebo kubickej fázy [8, 9].

LTD môže zapríčiniť zdrsnenie povrchu, spôsobiť zníženie tvrdosti a pevnosti Y-TZP náhrady aj keď v prípade zubnej náhrady z keramiky na báze oxidu zirkoničitého nebol zaznamenaný žiaden pokles pevnosti v ohybe [10]. T-m fázová transformácia sa v procese LTD šíri pomaly z povrchu do celého objemu a môže ovplyvniť mechanické vlastnosti materiálu.

KORÓZIA KERAMICKÉHO MATERIÁLU VPLYVOM pH

Narastajúca konzumácia nápojov s vysokým obsahom organických kyselín spôsobuje v súčasnosti zvýšený výskyt korózných defektov prirodzených zubov ako aj ich dentálnych náhrad, čo sa prejavuje zvýšenou kazivosťou a nadmerným mechanickým opotrebovaním. Aj preto sa v posledných rokoch prejavuje zvýšený záujem o skúmanie mechanizmov korózie zubov a ich umelých náhrad zhotovených z dentálnych materiálov [11-19].

Zubná korózia sa výrazne dotýka aj vinárov a degustátorov vín, ktorí ich ochutnávajú týždenne aj 200 druhov. Pri ochutnávke víno často počas dlhšej doby zadržávajú v ústach, čo postačuje na chemický atak zubnej skloviny [12, 13]. resp. dentálnej náhrady. Obsah

IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo

organických kyselín [20] vo vínach sa prejavuje vysokým korozívnym potenciálom vína, ktoré tak môže mať pH v rozmedzí 3-3,8 [20-24].

Po strate prirodzených zubov je dôležité čo najrýchlejšie nahradiť chýbajúce časti chrupu zubnými náhradami alebo implantátmi. V minulosti sa používali najmä porcelánové materiály, ktoré však boli kvôli ich krehkosti vytlačené sklokeramickými a keramickými materiálmi (napr. polykryštalický korund, TZP - ZrO_2 stabilizovaný pomocou Y_2O_3). Materiály s vysokým obsahom sklenej fázy podliehajú podobne ako prírodný dentín a sklovina v ústnej dutine korózii, a to tým rýchlejšie čím je vyššia acidita slín [25].

Cieľom práce bolo preukázať, či v teplotnom intervale 37°C až 60 °C dochádza k zmene mikroštruktúry, fázového zloženia a mechanických vlastností syntetického dentálneho materiálu IPS e.max[®] ZirCAD vyvolanej v dôsledku pôsobenia kyslého kvapalného prostredia a posúdiť koróznú odolnosť testovaného materiálu pri zvolených experimentálnych podmienkach.

EXPERIMENTÁLNE PODMIENKY

Statický test syntetického keramického materiálu sa vykonal pri teplotách 37°C a 60°C, kedy sa nechali na vzorky dentálneho materiálu počas 1 až 5 mesiacov pôsobiť roztok 4% kyseliny octovej s hodnotou pH = 2,5 alebo suché biele víno s hodnotou pH = 3,2. Teplota 37 °C bola zvolená preto, že zodpovedá teplote ľudského tela, teplota 60 °C je optimálnou teplotou pri servírovaní teplých nápojov, ako je čaj či káva [2].

Fázové zloženie vzoriek sa sledovalo v mesačných intervaloch pomocou rtg difrakčnej analýzy na difraktometri STOE THETA-THETA s CoK_{α} žiarením a citlivým lineárne pozičným detektorom.

Na vzorkách s preukázanými zmenami vo fázovom zložení sa stanovila mikrotvrdosť Vickersovou indentačnou metódou. Pre porovnanie bola stanovená aj mikrotvrdosť pôvodnej vzorky IPS e.max[®] ZirCAD, ktorá nebola vystavená pôsobeniu korózných médií a zvýšených teplôt.

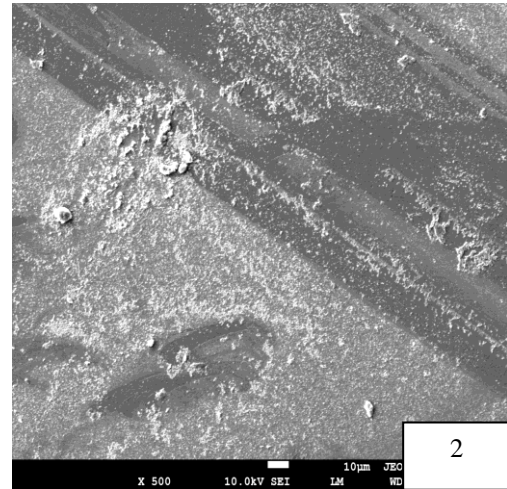
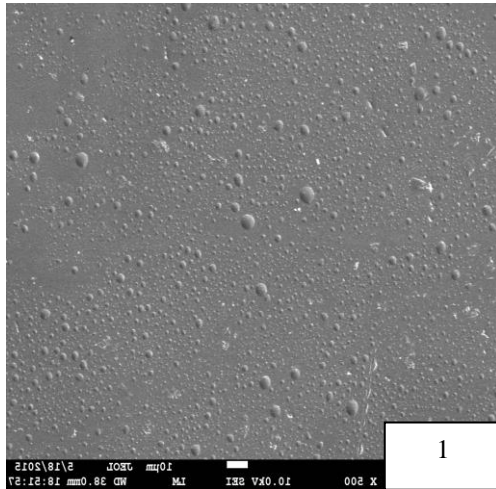
Mikroštruktúra povrchu vybraných vzoriek sa sledovala pomocou elektrónového mikroskopu JEOL 7500F.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Sledovanie mikroštruktúry povrchu a fázového zloženia vzoriek

Na základe obrázkov č. 1 a č.2 z REM možno konštatovať, že zvýšenie teploty korózneho prostredia kyseliny octovej, aj napriek takmer polovičnej dĺžke uloženia spôsobilo výraznú zmenu na povrchu materiálu.

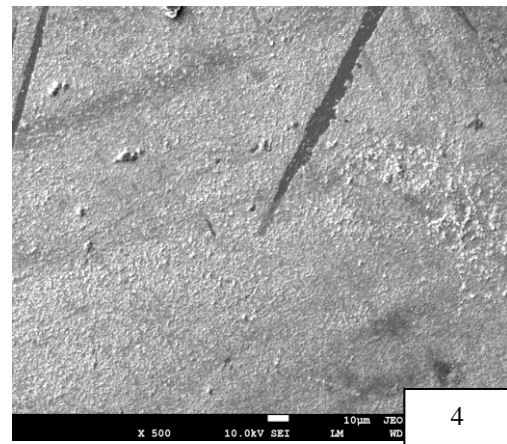
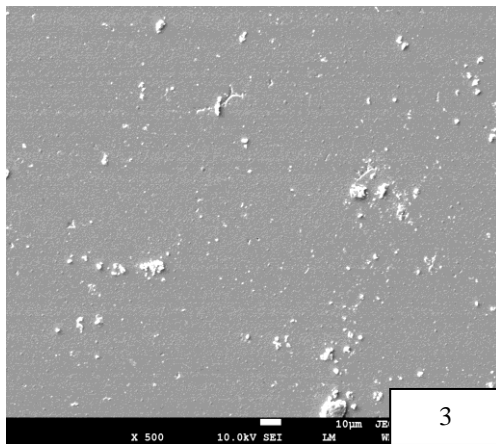
IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo



Obrázok č. 1: Povrch vzorky uloženej 5 mesiacov v kyseline octovej, 37°C, 500x

Obrázok č. 2: Povrch vzorky uloženej 3 mesiace v kyseline octovej, 60°C, 500x

Pri zväčšení 500x možno na povrchu materiálu pozorovať tenkú vrstvičku, čo zodpovedá aj výsledkom RTG fázovej analýzy, kde sa za týchto podmienok uloženia (60°C, 3 mesiace v 4% kyseline octovej) začína objavovať nová fáza s $d_{hkl}=2,047$ ($2\theta=51,836$) veľmi nízkej intenzity.

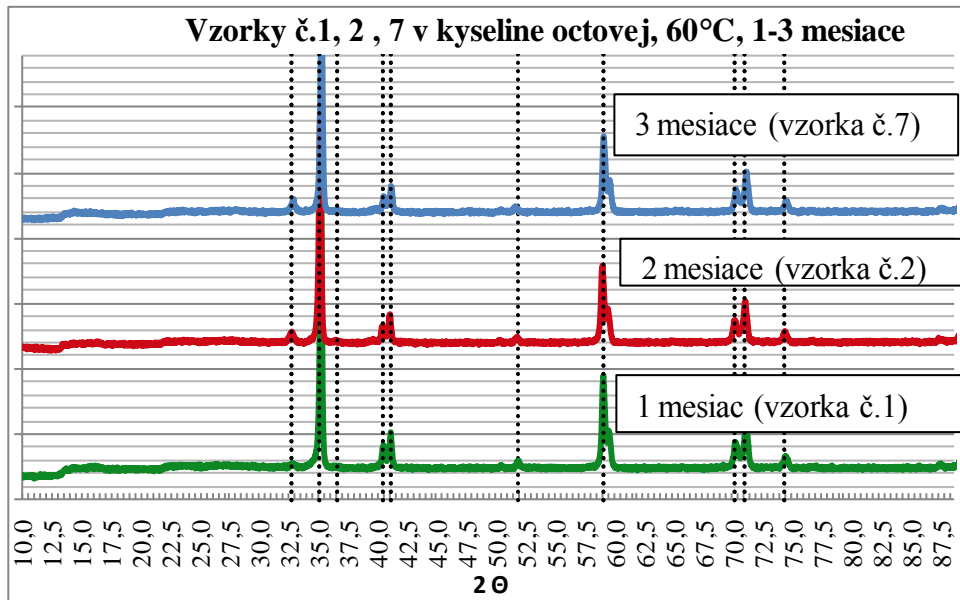


Obrázok č. 3 Povrch vzorky uloženej 5 mesiacov vo víne, 37°C, 500x

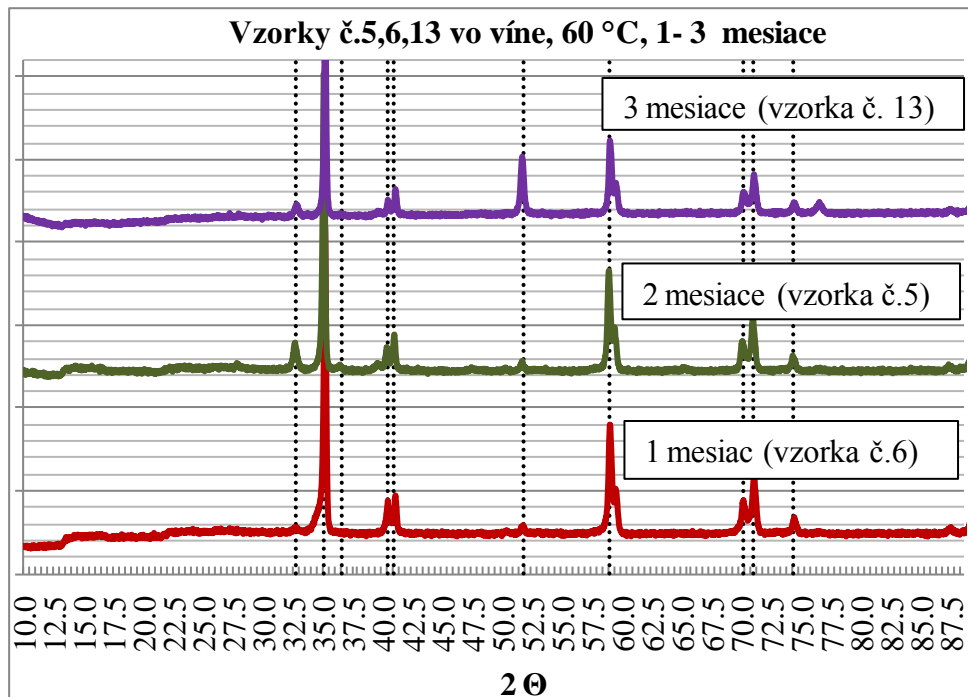
Obrázok č. 4: Povrch vzorky uloženej 3 mesiace vo víne, 60°C, 500x

Na povrchu vzorky uloženej vo víne pri rovnakej teplote a dĺžke pôsobenia (obrázok 4) je vznikajúca vrstvička kompaktnejšia. Na RTG zázname tejto vzorky je intenzita difrakcie s $d_{hkl}=2,047$ ($2\theta=51,836$) vyššia a vyskytuje sa aj ďalšia s $d_{hkl}=1,4413$ ($2\theta=76,721$).

IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo



Obrázok č. 5 RTG záznamy vzoriek uložených v kyseline octovej.



Obrázok č. 6 RTG záznamy vzoriek uložených v bielom víne.

IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo

Zmeny vo fázovom zložení vzorek

Uloženie v 4% kyseline octovej

Pri teplote 37 °C, sa za dobu uloženia 5 mesiacov nezaznamenala výraznejšia zmena vo fázovom zložení vzorek. Pri zvýšení teploty z 37°C na 60°C možno na rtg zázname vzorky uloženej jeden mesiac v koróznom roztoku pozorovať vznik novej fázy. Intenzita difrakcie pri $d_{hkl} = 3,1633$ ($2\theta = 32,78$), mierne narastá s dobou uloženia (1-3 mesiace). Uvedená difrakcia zodpovedá monoklinickej fáze ZrO_2 , ktorá sa s začína v nepatrnom množstve objavovať už aj pri teplote 37°C.

Uloženie vo víne

Pri vzorkách uložených v suchom bielom víne sa pri teplote 37°C a dobe uloženia 5 mesiacov pozoroval nárast monoklinickej modifikácie ZrO_2 . Závažným faktorom zmien vo fázovom zložení materiálu je teplota.

Mikrotvrdosť vzoriek

Mikrotvrdosť vzoriek s dobou uloženia dlhšou ako 3 mesiace sa stanovovala metódou podľa Vickersa spolu na 10 vzorkách (na dvoch respektíve troch vzorkách uložených za rovnakých podmienok), pričom sa každá vzorka premerala v ôsmich rôznych bodoch. Z nameraných hodnôt sa pre rovnaké podmienky uloženia vypočítala priemerná hodnota mikrotvrdoosti a smerodajná odchýlka. Hodnoty sú uvedené v tabuľke č.1.

Tabuľka č.1: Priemerné hodnoty mikrotvrdoosti pre vybrané vzorky

teplota [°C]	médium	doba uloženia	č.vzorky	Hv [GPa]	Smerodajná odchýlka
60	kyselina octová	3 mesiace	2	12,622	
			1	12,516	
			7	12,083	
PRIEMER				12,407	0,148
60	víno	3 mesiace	13	12,335	
			6	12,491	
PRIEMER				12,413	0,129
37	víno	5 mesiacov	10	12,680	
			4	12,299	
			9	12,612	
			11	11,860	
PRIEMER				12,363	0,116

Z uvedených výsledkov vyplýva, že v teplotnom intervale 37°C až 60°C sa nepreukázala závislosť mikrotvrdoosti od teploty pôsobiaceho korózneho roztoku.

ZÁVER

Na základe získaných výsledkov možno konštatovať, že

- v dentálnom materiáli na báze ZrO_2 , stabilizovanom 3 mól. % Y_2O_3 , dochádza v teplotnom intervale $37^\circ C$ až $60^\circ C$ počas pôsobenia kyslých korózných roztokov (pH v rozmedzí 2,5 až 3,2) k modifikačnej premene z tetragonálnej na monoklinickú formu, ktorá je spojená s objemovou zmenou a môže ovplyvniť jeho mechanické vlastnosti,
- obsah monoklinickej fázy súvisí s teplotou a dobou pôsobenia korózneho roztoku; pôsobením 4 % roztoku kyseliny octovej pri teplote $37^\circ C$ sa nepatrné množstvo monoklinickej fázy objavuje už po mesačnom pôsobení; obsah monoklinickej fázy sa s dobou uloženia pri tejto teplote výrazne nemení. Zvýšenie teploty túto premenu podporuje,
- vo vzorkách uložených v prostredí vína s hodnotou $pH = 3,2$ sa pri teplote $37^\circ C$ a dobe pôsobenia 5 mesiacov zaznamenal väčší rozsah modifikačnej premeny t- ZrO_2 na m- ZrO_2 než v 4% roztoku kyseliny octovej s $pH = 2,5$,
- zvýšenie teploty podporuje modifikačnú premenu t \rightarrow m ZrO_2 ,
- v súlade s literatúrou možno zmeny fázového zloženia vysvetliť nízkoteplotnou degradáciou (LTD), i keď táto sa v literatúre opisuje až od teploty $150^\circ C$,
- zmeny mikroštruktúry povrchu vzoriek súvisia so vznikom tenkej povrchovej vrstvičky, zatiaľ nešpecifikovaného zloženia, ktorej nárast ovplyvňuje teplota uloženia,
- vplyv pH hodnoty korózných roztokov sa jednoznačne nepotvrdil,
- korózna odolnosť testovaného dentálneho materiálu IPS e.max[®] ZirCAD sa za sledovaných podmienok ukázala ako veľmi vysoká.

Táto práca vznikla s podporou APVV projektu Mechanizmy korózie a mikromechanické vlastnosti dentálnych materiálov, identifikačné číslo APVV-0218-11.

LITERATÚRA

1. BROWN, F.- DILLER, K.R. Calculating the optimum temperature for serving hot beverages. In *Elsevier*, 2007.
2. DERBYSHIRE, D. Wine-tasting: it's junk science., 2013.
<http://www.theguardian.com/lifeandstyle/2013/jun/23/wine-tasting-junk-science-analysis> (citované 11.12.2014)
3. MAZÁNEK, J. et al. Dentální implantologie. 2006.
<http://zdravie15.cz/clanek/priloha-lekarske-listy/dentalni-implantologie-173944> (citované 18.1.2015)
4. KJAJEVIĆ, L. et al. Fabrication of ZrC/SiC, ZrO₂/SiC and ZrO₂ powders by carbothermal reduction of ZrSiO₄. In *Processing and Application of Ceramics*. 2011.
5. RUFF, O., EBERT, F., STEPHEN, E. Contributions to the ceramics of highly refractory materials: II, System Zirconia-Lime. In *Z Anorg Allg Chem*, 1929.
6. ANUSAVICE, K. J. Degradability of dental ceramics. In *Adv Dent Res*. 1992.
7. RIETH, P.H., REED, J.S., NAUMANN, A.W. Fabrication and flexural strength of ultra-fine grained yttria-stabilised zirconia. In *Bull Am Ceram Soc*, 1976.
8. MATSUI, K. et al. Isothermal sintering effects on phase separation and grain growth in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal. In *J Am. Ceram Soc*, 2009.
9. PAPANAGIOTOU, H.P. et al. In vitro evaluation of low-temperature aging effects and

IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo

- finishing procedures on the flexural strength and structural stability of Y-TZP dental ceramics. In *J Prosthet Dent*, 2006.
10. CHOWDHURY, S. et al. Accelerating aging of zirconia femoral head implants: change of surface structure and mechanical properties. In *J. Biomed Mater Res Pt B*, 2007.
 11. ATTIN, T. Et al. Correlation of microhardness and wear in differently eroded bovine dental enamel. In *Arch. Oral Biol.*, 1997.
 12. EISENBURGER, R.P. et al. Comparative study of wear of enamel induced by alternating and simultaneous combinations of abrasion and erosion in vitro. In *Caries Res.*, 2003.
 13. BARBOUR, M.E. et al. Human enamel dissolution in citric acid as a function of pH in the range 2.30 < or = pH < or = 6.30 - a nanoindentation study. In *J. Oral Sci.*, 2003.
 14. BARTLETT, D. The implication of laboratory research on tooth wear and erosion. In *Oral Dis*, 2005.
 15. BEIRAGHI, S. et al. Effect of calcium lactate in erosion and *S. mutans* in rats when added to Coca-Cola. In *Ped Dent.*, 1989.
 16. GRANDO, L.J. et al. In vitro study of enamel erosion caused by soft drinks and lemon juice in deciduous teeth analysed by stereomicroscopy and scanning electron microscopy. In *Caries Res*, 1996.
 17. MAIR, L.H. et al. Wear: mechanisms, manifestations and measurement, report of a workshop, In *J. Dent.*, 1996.
 18. IRELAND, A.J. et al. An investigation into the ability of soft drinks to adhere to enamel. In *Caries Res.*, 1995.
 19. FERGUSON, M.M. et al. Enamel erosion related to winemaking. In *Occup Med (Lond)*, 1996.
 20. WIKTORSSON, A.M. et al. Erosive tooth wear: prevalence and severity in Swedish winetasters. In *Eur J Oral Sci*, 1997.
 21. GRAY, A. et al. Wine tasting and dental erosion. Case report. In *Aust Dent J*, 1998.
 22. TOUYZ, L.Z. et al. The acidity (pH) and buffering capacity of Canadian fruit juice and dental implications. In *J Can Dent Assoc*, 1994.
 23. MEURMAN, J.H. et al. Pathogenesis and modifying factors of dental erosion. In *Eur J Oral Sci*, 1996.
 24. HENCH, L.L. et al. Ceramics, glasses and glass-ceramics. Biomaterials science. An introduction to materials in medicine. In *Ratner BD*, 1996.
 25. STEVENS, R. R. et al. Engineering properties of zirconia, Engineered materials handbook. Volume 4. Ceramics and glasses, American Society for Testing and Materials, 1991.

PRELIMINARY STUDY OF THE ZrO₂ BASED DENTAL CERAMIC CORROSION

Eva Kuzielová¹, Eva Smrčková¹

Abstract

Corrosion of ZrO₂ based dental material was initiated by the 4 % water solution of acetic acid and the temperature of 80 °C. The effectivity of the presented corrosion tests was assessed with regard to the XRD and ICP AES analysis and Vickers micro-hardness testing.

INTRODUCTION

Recently, the dentists face the failure of not only the natural teeth but also the failure of the high toughness dental materials. Even though only few information related to the mechanical properties of dental materials and their time dependence on corrosion can be found in the literature. The presented study focused on the corrosion of yttrium-stabilized ZrO₂ based polycrystalline dental ceramics - IPS e.max[®] ZirCAD. Its mechanical properties can be strongly influenced by the low temperature degradation (LTD), i.e. tetragonal to monoclinic phase transformation [1]. This degradation takes place at relatively low temperatures (65 °C – 300 °C) and it is accompanied with severe cracking and degradation of material's strength [2].

Although some corrosion tests are already standardized, it's necessary to design tests especially for dental materials which would reflect conditions in the mouth (and dietary habits) and which allow to evaluate them using available analysis methods.

EXPERIMENTAL

IPS e.max[®] ZirCAD (Ivoclar Vivadent, Lichtenstein) belonging to the 3Y-TZP dental ceramics (containing 3 mol. % of yttrium) was used for presented corrosion tests. Blocks of sintered IPS e.max[®] ZirCAD material were cut into the samples with dimensions of 10 x 10 x 1.5 mm and polished.

First corrosion test of IPS e.max[®] ZirCAD was performed according to the international standard: STN EN ISO 6872:2008-12 (85 6354). Washed and dried specimens were placed in the 4 % water solution of acetic acid and stored at 80 °C for 16 h. Particular volume of the corrosive solution was calculated upon the size of the samples. In parallel, the same tests without ceramic specimens were carried out providing the eluate labeled as a blank. Subsequent corrosion tests were realized by using the same corrosion conditions however the time of testing was prolonged from 1 up to 12 weeks.

Corrosion was assessed with reference to its phase and Vickers micro-hardness changes (VICKERS HARDNESS TESTER Tester FV-1, loading of 1 kg). The following analyses were used: ICP AES (determination of the elements contents released into the corrosive

¹ Eva Kuzielová, Ing. PhD., FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, eva.kuzielova@stuba.sk

¹ Eva Smrčková, Ing. PhD., FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, eva.smrckova@stuba.sk,

solutions; ICP atomic emission spectrometer Vista MPX (VARIAN), equipped with V-groove nebuliser and MK11 spray chamber) and XRD (detecting of the phase composition of exposed surfaces; STOE theta/theta diffractometer, Siemens Germany; CoK α radiation, $\lambda = 0.179026$ nm, operating at 40 kV and 30 mA).

RESULTS AND DISSCUSION

XRD patterns of selected samples are shown in Fig. 1. Phase transformation of tetragonal to monoclinic form of ZrO₂ was detected already after 1 week of immersion. Prolongation of corrosion time led to the progressive transformation and reflected in the decrease of Vickers micro-hardness (Tab. 1). Although the decrease of micro-hardness values with the time of corrosion does not appear as significant when compared with the values reported for human teeth (e.g. 3.1 – 3.8 GPa for enamel, [3]), it is necessary to awake the required and expected lifetime of materials for dental restoration applications.

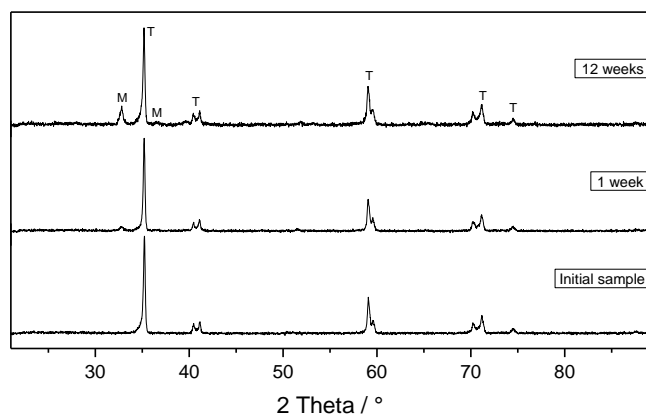


Fig. 1) XRD patterns of IPS e.max[®] ZirCAD surfaces reflecting tetragonal to monoclinic transformation caused by corrosive environment of 4 % acetic acid and temperature of 80 °C

Tab. 1) The dependence of Vickers micro-hardness values on the time of corrosion

Time of corrosion	initial sample	16 h	1 week	12 weeks
Vickers micro-hardness / GPa	12.56 ± 0.10	12.50 ± 0.03	12.36 ± 0.15	12.05 ± 0.14

According to the results of ICP AES (Tab. 2), dissolution of both, yttrium and zirconium ions was exhibited. Yttrium released in the corrosive solution more quickly than zirconium. Release of yttrium and zirconium depends on the temperature and pH of used solutions in vitro. Li et al. [4] proved the release of yttrium ions within the first hours of immersion in saline and lactic acid solutions also at the temperature of 37 °C. Zirconium was detected only in the solution with low pH at the mentioned temperature.

Stability of 3Y-TZP ceramics against phase transformation is strongly affected by the presence of cubic form of ZrO₂. Although it was not possible to determine unequivocally the diffraction maxima of the cubic phase by the used XRD instrument (on the surface of the samples), its presence is expected in the studied material. Yttrium is in such cases not distributed homogenously but it concentrates in the cubic grains [5]. This in turn leads to a depletion of yttrium in the neighboring tetragonal grains. These grains act as nucleation sites

for tetragonal-to-monoclinic transformation. The processing of 3Y-TZP should be therefore conducted at sufficiently low temperatures to avoid the occurrence of a dual cubic - tetragonal microstructure, but sufficiently high temperatures to obtain fully dense materials. According to Chevalier et al. [5], the most suitable sintering temperature to process aging resistant 3Y-TZP lies between 1400 °C and 1450 °C.

Tab. 2) The amount of Zr and Y released from samples into the solutions as a function of the corrosion time

Time of corrosion	Zr / mg l ⁻¹ cm ⁻²	Y / mg l ⁻¹ cm ⁻²
Initial sample	-	-
16 h	-	-
1 week	0.00034	0.00347
12 weeks	0.00683	0.06346

CONCLUSION

Combined effect of the 4 % acetic acid and the temperature of 80 °C was sufficient to induce phase transformation of yttrium stabilized ZrO₂ dental material at early times of corrosion tests. First sign of tetragonal to monoclinic transformation of ZrO₂ was revealed by XRD already after 1 week of immersion. At the same time, release of Zr and Y into the corrosive solution was confirmed by ICP AES analysis. Negative impact of LTD on the mechanical properties was displayed by the decrease of Vickers micro-hardness values. Presented study revealed LTD in relation to the long - term stability of IPS e.max[®] ZirCAD material. The impact of LTD on the mechanical properties of this ZrO₂ based material is investigated at lower temperatures that better simulate the natural environment of the human mouth.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by courtesy of the grant APVV-0218-11.

REFERENCES

- [1] CHEVALIER, J, DROUIN, J.M. Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (8) (1999) 2150-2154.
- [2] CATTANI-LORENTE, M., SCHERRER, S.S., AMMAMM, P., JOBIN, M., ANSELM WISKOTT, H.W. Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic, *Acta Biomaterialia*, 7 (2011) 858-865.
- [3] WIECZOREK, A., LOSTER, J., RYNIOWICZ, W., RYNIOWICZ, A.M. Dentinogenesis imperfecta: hardness and Young's modulus of teeth, *Acta of Bioengineering and Biomechanics*, 15 (3) (2013) 65-69.
- [4] LI, J., LIU, Y, HERMANSSON, L., SÖREMARK, R. Evaluation of biocompatibility of various ceramic powders with human fibroblasts in vitro, *Clinical Materials*, 12 (1993) 197 – 201.
- [5] CHEVALIER, J., DEVILLE, S., MÜNCH, E., JULLIAN, R., LAIR, F. Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol % yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis, *Biomaterials*, 25 (2004) 5539–5545.

COMPARISON OF DIFFERENT PREPARATION METHODS FOR Ce/Mn DOPED SILICATE PHOSPHORS

P. Veteška¹, D. Galusek¹, S. H. Lin², S. J. Shih², C. T. Yeh³, W. H. Tuan³

Abstract

The rare earth elements (REE) are routinely used as activators in luminescence materials' synthesis. During the years, several preparation methods for inorganic REE-based phosphors have been introduced, including solid-state synthesis, sol-gel methods, flame synthesis and spray pyrolysis.

With increase in their price, the meaning of previously used transition element dopants can be on the rise. However, the proper coordination of transition elements atoms within the lattice is crucial to their luminescent properties – the defects can significantly decrease the luminescence activity of TE phosphors. The first, but not last criteria for such materials is to have uniform element distribution within the sample, so the precursors can react properly and form the desired phase composition.

INTRODUCTION

The rare earth elements (REE) are routinely used as activators in luminescence materials' synthesis. During the years, several preparation methods for inorganic REE-based phosphors have been introduced, including solid-state synthesis, sol-gel methods, flame synthesis and spray pyrolysis. The proper coordination of transition elements atoms within the lattice is crucial to their luminescent properties– the defects can significantly decrease the luminescence activity of TE phosphors. So far, very few have dealt with the comparison of the advanced synthesis methods like spray pyrolysis and sol-gel and when done even so, they have usually focused on particle size distribution [1] or the functional properties of samples and not on the homogeneity of the prepared powders.

In this work we studied the influence of preparation route on the properties of manganese-doped luminescence materials with the åkermanite-based matrix with nominal composition $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ($x=0; 1$) using $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ as optically active doping agents. Several methods for the synthesis of samples have been employed, including solid state synthesis, sol-gel synthesis and spray pyrolysis.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

The desired manganese and cerium content within samples was 1,5 and 1,0 mol % respectively.

¹ Peter Veteška, Ing., FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, peter.veteska@stuba.sk

¹ Dušan Galusek, prof. Ing. DrSc., FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
dusan.galusek@stuba.sk

²Department of Materials Science and Engineering, NTUST, #No.43, Sec. 4, Keelung Rd., Da'an Dist., Taipei City 106, Taiwan

³Department of Materials Science and Engineering, NTU, No.1, Sec.4, Roosevelt Rd., Taipei 10617, Taiwan

IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo

The sol-gel (SG) samples have been prepared by modified Pechini method (MPM) used in our previous work [2]. The solution of corresponding nitrates has been mixed thoroughly and subsequently the citric acid and ethylene glycol have been introduced into solution. The resulting solution was left to react at 85°C for 3 hours. Afterwards the gel was evaporated at 120°C for 16 hours and subsequently calcined for 2x6 hours at two temperatures (800°C and 1000°C) to remove organic residue.

The spray pyrolysis (SP) samples were prepared by mixing corresponding nitrates and TEOS and subsequential pyrolysis of ultrasonified solution in glass tube furnace (Figure 1). The samples were calcined afterwards at 1000°C for 3 hours to remove possible nitrate and organic residue.

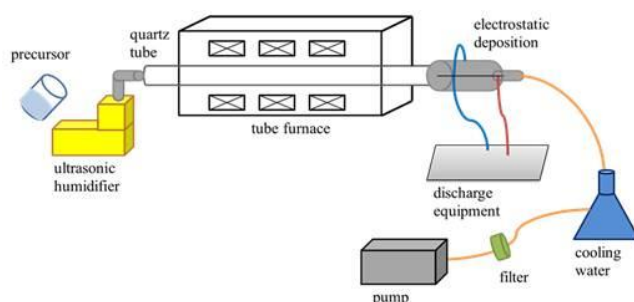


Figure 1: Schematic of spray pyrolysis apparatus, as shown in [3]

The solid state reaction samples (SSR) were prepared by ball-milling of carbonate and oxide precursors for 10 hours and subsequential calcination at 1000°C for 3 hours. All three types of samples were homogenized by planetary ball-milling to exclude influence of possible macroscopic defects upon the analysis. Due to the design of our previous experiments, the solid state reaction samples were doped with manganese only. This does not obscure the comparison, as is still possible to compare the homogeneity of main components.

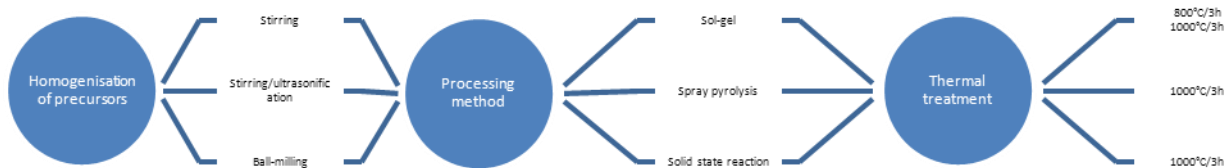


Figure 2: Scheme of utilized preparation methods

Analysis

The samples were analysed by energy-dispersive X-ray spectroscopy on JEOL JSM-7600 F/EDS/WDS/EBSD. Standard deviations (Table 1) have been calculated for respective element content within all samples.

IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo

Table 1: Standard deviation of mean element contents in atomic % for Ca(16,7) Mg(8,33) Si(16,7) O(58,3) and Sr(16,7) Mg(8,33) Si(16,7) O(58,3)

	O	Mg	Si	Ca	Mn	Ce
Ca-akermanite (SG)	1,7998	1,6137	3,9529	4,3555	0,1541	1,0365
Ca-akermanite (SP)	0,1806	1,2416	0,3446	1,1932	0,3453	0,1970
Ca-akermanite (SSR)	4,4186	20,2998	8,8381	9,8570	1,3088	N/A
	O	Mg	Si	Sr	Mn	Ce
Sr-akermanite (SG)	1,6105	0,8591	3,3143	4,0218	0,1018	0,2327
Sr-akermanite (SP)	0,1145	0,2617	0,2198	0,4085	0,1332	0,1072
Sr-akermanite (SSR)	3,6781	16,8382	7,3544	5,5883	0,6471	N/A

The average value of each respective element was calculated as well; however, for the sake of homogeneity comparison it is not necessary to compare the average values, as the standard deviation characterizes values within one sample only.

DISSCUSSION AND CONCLUSIONS

The comparison of deviations shows, that samples prepared by means of spray pyrolysis have the lowest difference of element composition within sample. Although also being solution-based, the sol-gel method yields slightly worse results. This may be due to the ultrasonication during initial stage of spray pyrolysis, ensuring better TEOS/water mixing.

According to these results, the spray pyrolysis appears to be the method-of-choice when high homogeneity of prepared samples is required and TEOS is used as silica source. Due to the high price of TEOS alternatives, this seems to be the most efficient way to prepare akermanite-based phosphors.

ACKNOWLEDGEMENT

The support of Slovak Technical University's Young Researchers Support Programme project 1369 –AkerGlass and the project SAS-NSC JRP-2012/14 is gratefully acknowledged.

LITERATURE

- [1] M. Erol, O. Sancakoglu, M. Yurddaskal, S. Yildirim, E. Celik, A Comparison on Physical, Structural, and Photocatalytical Properties of TiO₂ Nanopowders Produced Using Sol-Gel and Flame Spray Pyrolysis, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 10 (2013), pp. 931–938
- [2] A. Prnová, K. Bodišová, R. Klement, Preparation and characterization of Yb₂O₃–Al₂O₃ glasses by the Pechini sol–gel method combined with flame synthesis, *Cer. Int.*, Vol. 40, Iss. 4, (2014), pp. 6179-6184
- [3] National Taiwan University of Science and Technology. Method for preparing silver particles and core-shell silver particles. Inventors: SHIH Shao-ju, CHIEN I-Chen, WU Yu-Hsuan. United States patent application. US2015010769 (A1). 08.01.2015

POSSIBILITY OF ETTRINGITE FORMATION FROM METAKAOLIN CONTAINING BLENDED CEMENTS

Matúš Žemlička¹, Eva Kuzielová², Martin T. Palou²

Abstract

The present study reports the possibility of preferential formation of ettringite when aluminosilicates are added to the blended cements. For this purpose a model system, comprising metakaolin, lime and gypsum, were selected and studied in relation to the phase changes investigated by DTA and XRD.

INTRODUCTION

Nowadays, one of the most often applied supplementary cementitious materials is metakaolin. Metakaolin, owing to its pozzolanic activity, is very reactive and consumes portlandite (which does not contribute to the strength and durability of concrete) by formation of additional binding phases (C-S-H, C₄AH₁₃, C₃AH₆ and C₂ASH₈) [1]. In addition to mentioned phases it should be also considered the formation of ettringite (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂ · 26 H₂O). In the present systems ettringite arises by the reaction of Al₂O₃ from metakaolin (or other pozzolans) with sulfate bearing compounds (such as gypsum) in aqueous environment containing calcium ions [2]. The rate of this reaction is even higher than the formation rate of ettringite deriving from the reaction between calcium sulfate sources and clinker minerals C₃A and C₄AF [3].

EXPERIMENTAL

Compositions of mixtures prepared from limestone (Rohožník, Slovakia, calcinated 1 h at 1100 °C), metakaolin L₀₅ (Mefisto, České lupkové závody, Czech Republic), gypsum (Spišská Nová Ves, Slovakia) and water (40 wt. %) are shown in Fig. 1. According to the metakaolin / lime ratios were samples divided into five series.

XRD (STOE theta/theta diffractometer, Siemens Germany; CoK α) and DTA (TGA/DSC – 1, Mettler Toledo; 10 °C min⁻¹; synthetic air) analysis were performed after 7 days of curing at 50 °C.

¹ FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, matus.zemlicka@stuba.sk

² OHR USTARCH SAV, Dúbravská cesta 9, 845 03 Bratislava, eva.kuzielova@savba.sk

IX. celoštátny odborný seminár SILITECH 2015
29. máj 2015, Gabčíkovo

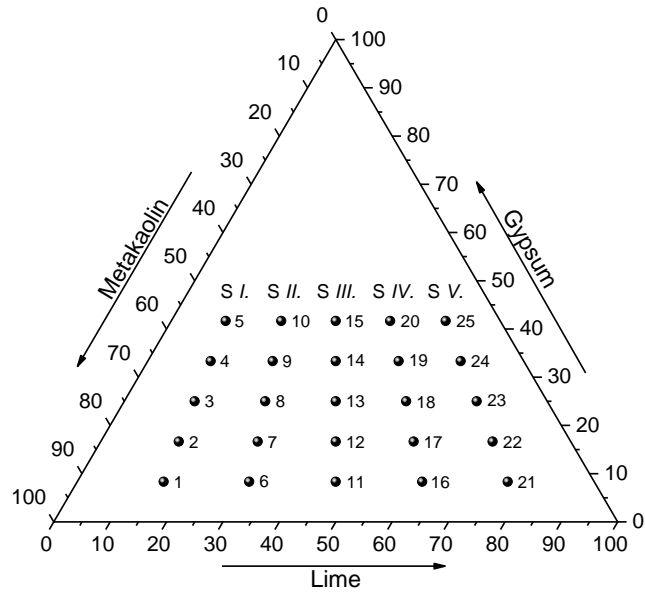


Fig. 1) Labeling of samples prepared from ternary compositions (wt. %).

RESULTS AND DISCUSSION

The XRD patterns and DTA curves of samples from Series III are shown in Fig. 2 and Fig. 3, respectively. The XRD patterns and DTA curves of samples from Series III are shown in Fig. 2 and Fig. 3, respectively.

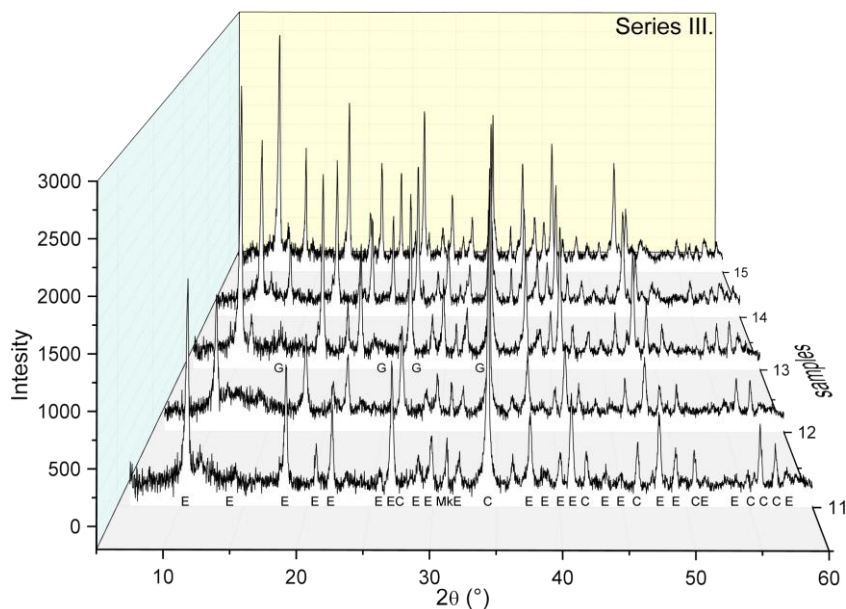


Fig. 2) XRD patterns of samples from Series III. Abbreviations: E – ettringite, Mk – metakaolin, P – portlandite, C – calcite, G – gypsum.

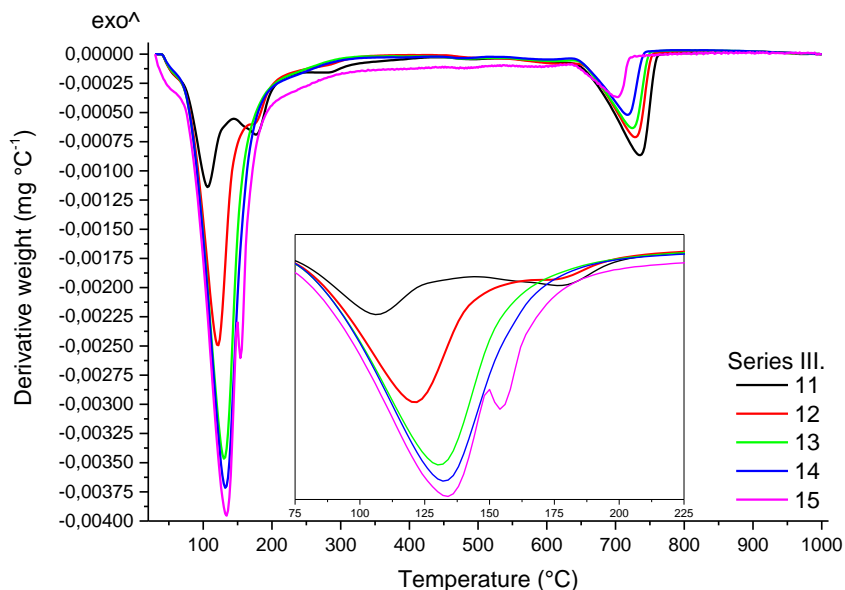


Fig. 3) DTA curves of samples from Series III.

The XRD patterns and DTA curves of samples from Series III are shown in Fig. 2 and Fig. 3, respectively. Ettringite and calcite were detected in all the samples. Quantity of hydration products depend on the relative proportions of input materials. When the equal amounts of metakaolin and lime were used to prepare samples, 8.3 wt. % of gypsum was sufficient to initiate ettringite formation prior to other hydration products. Preferential formation of CSH and CASH phases in the systems with higher or lower metakaolin / lime ratio was accompanied by substantial carbonation. XRD supported by thermal analyses revealed that also unreacted gypsum was detected at its lower initial amounts when compared with the samples prepared with metakaolin / lime ratio equals to 1.

CONCLUSION

According to the presented results it can be deduced that the presence of aluminosilicates (such as metakaolin) and calcium sulfates in blended cements can eventuate in the preferential formation of ettringite. Formation of required CSH and CASH binding phases can be attained by appropriate adjustment of initial compounds amounts.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by courtesy of the Slovak grant agency VEGA no. 2/0082/14.

REFERENCES

- [1] KRAJČI, L., JANOTKA, I., PUERTAS, F., PALACIOS, M., KULLIFFAYOVÁ, M. *Ceram-Silikaty* 57 (1), 74 (2013).
- [2] RAHHAL, V., TALERO, R. *Constr. Build. Mater.* 53, 674 (2014).
- [3] TALERO, R. *Cement Concrete Res.* 26 (8), 1277 (1996).



Sklo ostáva sklom

Trvalá udržateľnosť v spoločnosti Vetropack

Skupina Vetropack sa zaviazala k dodržiavaniu „modelu troch pilierov“ trvalej udržateľnosti a dôsledne dbá na svoju ekonomickú, ekologickú a sociálnu zodpovednosť. V tomto zmysle je pre skupinu Vetropack trvalá udržateľnosť viac než len vzor strategického myslenia, je to základný postoj a tým aj neoddeliteľná súčasť každého kroku riadenia.

Sociálna zodpovednosť

Nosnými piliermi sociálnej udržateľnosti v spoločnosti Vetropack sú: dodržiavaný kódex správy a riadenia podniku (Corporate Governance), záväzný, transparentný a jasne formulovaný etický kódex, komplexná ochrana zdravia a bezpečnosť práce, participatívny spôsob riadenia integrovaný do procesu rozhodovania a plnenie sociálnych požiadaviek pracovníkov – nezávisle od sídla podniku.

Trvalo udržateľné hospodárenie

Trvalá udržateľnosť a dlhodobý charakter ekonomického úspechu sa vzájomne podmieňujú. Napríklad energetická účinnosť a šetrné zaobchádzanie so zdrojmi umožňujú úspory nákladov, ktoré sú z prevádzkovo-ekonomického hľadiska nevyhnutné pre existenciu v konkurenčnom prostredí. Ekonomický úspech je nevyhnutným predpokladom na vytváranie finančných zdrojov pre investície – také, ktoré koncernu opäť zabezpečujú kvalitu, ochranu životného prostredia a konkurencieschopnosť.

Bez hraníc

Trvalo udržateľné myslenie a konanie v rámci skupiny Vetropack nepozná žiadne hranice. Úlohou pre celú skupinu je neustály proces zlepšovania, ktorý sa tiež zameriava na potreby zákazníkov. Pretože aj vo funkcii obchodného partnera a dodávateľa hrá trvalá udržateľnosť vo všetkých aspektoch hlavnú rolu.

Ekonómia sa stretáva s ekológiou

Recyklácia skla v spoločnosti Vetropack

Sklo je odolné, nepriepustné, hygienické, tvárne, estetické a prírodné. Preto ostáva jedinečným obalovým materiálom na nápoje a potraviny, liečivá a parfumy. Jednou z dôležitých vlastností skla je jeho opätovná použiteľnosť. Sklo sa pohybuje na 100 % v uzavretom materiálovom kolobehu. Vďaka recyklácii klesá spotreba energie pri výrobe skla v spoločnosti Vetropack o viac ako 20 %.

Zákazníci dávajú dnes prednosť výrobkom šetrným voči životnému prostrediu. Sklo jednoznačne prekonáva ostatné obalové materiály, pretože sa vynikajúco hodí na opätovné použitie a zhodnotenie. Výroba skla si vyžaduje vysoké teploty okolo 1 600 °C a tým je energeticky náročná. Kvôli rastúcim cenám za energiu a záväzku zo strany energeticky náročných priemyselných odvetví prispievať k dodržaniu cieľov v oblasti ochrany klímy sa recyklácia skla stáva stále dôležitejšou.

Priekopníčka v recyklácii skla. Spoločnosť Vetropack začala vo Švajčiarsku s opätovným využitím vyzbieraného skla už v sedemdesiatych rokoch 20. storočia. V šiestich krajinách, v ktorých má skupina Vetropack svoje sklárne, zbiera podnik sám alebo v spolupráci s odbornými subjektmi použité sklo a priváza ho na recykláciu. Uvedomelé zaobchádzanie so surovinami je dôležitým základným prvkom ekologickej udržateľnosti a použitím sklenených črepov sa navyše ušetrí energia potrebná na tavenie.

Recyklácia šetrí zdroje surovín

Opätovné zhodnocovanie použitého skla počas niekoľkých desaťročí výrazne zlepšilo bilanciu vplyvu výroby skla na životné prostredie: vďaka recyklácii skla v kombinácii s technologickými inováciami sa

podarilo priemyslu obalového skla znížiť produkciu emisií a odpadových látok v priebehu ostatných 25 rokov o výrazných 75 %. Toto číslo súvisí s tým jednoduchým faktom, že použité sklo sa dá roztaviť s menším množstvom energie ako primárne suroviny – recyklácia teda výrazne znižuje energetickú náročnosť.

Recykláciou skla sa šetrí energia potrebná na tavenie

Súvislosť medzi podielom použitého skla a úsporou energie je lineárna: na 10 % použitého skla sa ušetrí 3 % energie a o 7 % sa zníži tvorba emisií CO₂.

Skutočný kolobeh

Sklo sa dá bez ujmy na jeho kvalite ľubovoľne často roztaviť a opätovne využiť. Vetropack preto dôsledne vsádza na recykláciu vo všetkých svojich sklárňach. Črepy sú dnes v celej skupine zďaleka najdôležitejšou surovinou pri výrobe skla.

Rohodujúca je farba

Opätovné zhodnotenie použitého skla šetrí zdroje surovín a energiu a znižuje tvorbu emisií CO₂. Rohodujúca je separácia vyzbieraného skla, pretože na výrobu bezfarebného skla sa môžu použiť len črepy zo skla bezfarebného. Podiel použitého skla vo výrobe sa preto mení podľa farby vyrábaného skla.

Podiel črepov vo výrobe skla podľa farby vyrábaného skla

Podiel použitého skla sa v spoločnosti Vetropack pohybuje od 40 % pri bezfarebnom až po 90 % pri farbe feuille morte.

Výhody recyklácie skla v skratke

- Sklo je vysoko kvalitný obalový materiál, ktorého likvidácia je trvalo vyriešená.
- Spotrebitelia sú z väčšej časti zbavení starostí s likvidáciou použitých obalov zo skla.
- Recyklácia skla znižuje množstvo komunálneho odpadu.
- Nižšia spotreba primárnych surovín a energie ako aj nižšia tvorba emisií škodlivých látok a nižšie množstvo odpadu šetrí životné prostredie.
- Recyklácia poskytuje pracovné príležitosti.

Čo je nové?

Pri doterajších predhrievačoch taveniny, ktoré sú k dispozícii, sa muselo, okrem iného, použiť aspoň 60 % sklenených črepov. Pri novej metóde môže byť použitie črepov podstatne flexibilnejšie. To umožňuje používať túto technológiu v celej skupine. Pretože nie vždy je na každom pracovisku k dispozícii dostatočné množstvo črepov, aby sa dalo permanentne primiešavať aspoň 60 % k surovinám. Ich možné použitie kolíše vždy podľa farby skla.

Rýchlejšie tavenie. Predhrievanie sklárskeho kmeňa – ten tvoria suroviny ako kremičitý piesok, sóda, vápenec, dolomit, živec – a starého skla horúcimi dymovými spalinami z taviacej vane sú ideálnou cestou k úspore energie a zníženiu emisií CO₂. Ak je zmes teplá, taví sa potom rýchlejšie. Technici spoločnosti Vetropack Nemšová vyvinuli v úzkej spolupráci s podnikom Binder predhrievač taveniny najnovšej generácie a úspešne ho využíva vo svojom závode ako pilotné zariadenie.

Odľahčené sklo – sofistikovaný úžitok. Technológia odľahčeného skla garantuje sklené obaly s tenkými stenami, ktoré sa čo do stability a pevnosti nemusia báť porovnania s bežnými obalmi zo skla. Zachované tiež zostávajú všetky ekologické výhody skla. Odľahčené sklo je 100 % recyklovateľné a správa sa tiež absolútne neutrálne voči svojmu obsahu. Nižšia hmotnosť navyše znamená úsporu nákladov na prepravu.

Tvrdené sklo – jednoducho pevné. Výrobca sklárskych strojov Emhart Glass a spoločnosť Vetropack zavádzajú do výroby novú technológiu na výrobu tepelne tvrdého obalového skla. Nový proces tvrdenia umožňuje značné zvýšenie odolnosti voči rozbitiu alebo zníženie hmotnosti. V praxi sa používa ľubovoľná vyváženosť týchto dvoch vlastností. Tvrdené sklené obaly je možné recyklovať rovnako ako bežné obalové sklo.

Z lásky k životnému prostrediu. Zníženie hmotnosti, ktoré je možné vďaka technológii odľahčeného skla alebo jeho tepelného tvrdenia, znamená viacnásobný efekt úspory, z ktorého profituje naše životné prostredie. Spotrebuje sa menej surovín a zaobchádza sa šetrne s prírodnými zdrojmi. Podstatne nižšia spotreba materiálu a vysoký podiel použitého skla ako druhotnej suroviny zaistí zároveň výrazne nižšie emisie CO₂.

Spotrebiteľia prednosti skla poznajú

Stále viac spotrebiteľov dáva prednosť zdraviu, kvalite a ohľaduplnosti voči životnému prostrediu pred pohodlnosťou a sklo považuje za najbezpečnejší obal. Podľa prieskumu až 88 % európskych spotrebiteľov dôveruje sklu, pokiaľ ide o zdravie. Sú presvedčení, že sklo uchováva chuť a výživnú hodnotu potravín tak ako žiadny iný obalový materiál.

(Zdroj: Štúdia medzinárodnej spoločnosti pre prieskum trhu TNS na žiadosť Európskej únie výrobcov obalového skla (FEVE) v auguste a septembri 2010. Respondenti: 9 500 spotrebiteľov z 19 krajín.)

Vetropack: najvyššia kvalita pre vaše hodnoty

Skupina Vetropack patrí k popredným európskym výrobcom obalového skla. V siedmich závodoch vo Švajčiarsku, Rakúsku, Českej republike, Chorvátsku, na Slovensku a Ukrajine zamestnáva 3 000 ľudí. V sklárňach certifikovaných podľa ISO 9001 a FSSC 22000 (Food Safety System Certification) stojí 16 taviacich vaní s výrobnou kapacitou 4 000 ton obalového skla denne.

Sklo pre najnáročnejších. Skupina Vetropack dodáva svojim zákazníkom z nápojového a potravinárskeho priemyslu sklené obaly zodpovedajúce tým najvyšším nárokom. Tie spoľahlivo chránia nápoje a potraviny a adekvátne presadzujú na trhu ako výrobok, tak i jeho marketingovú stratégiu. Služby spoločnosti Vetropack siahajú od návrhu obalu cez výrobu a logistiku až po technické poradenstvo.