

Slovenská silikátová vedecko-
technická spoločnosť

SILIKÁTNIK 2006

Obsah

Predslov	3
Igor ŠTUBŇA – Anton TRNÍK – Gabriel VARGA: DEHYDROXYLÁCIA KAOLINITU – KRÁTKY PREHĽAD	4
Gabriel VARGA – Anton TRNÍK: ŠTRUKTÚRA KAOLINITU A METAKAOLINITU	11
Pavol Šajgalík, Zoltán Lenčేశ: NEOXIDOVÁ KERAMIKA	20
Ján Tabak: NOVÉ LOŽISKO NÍZKO TAVITEĽNÝCH KERAMICKÝCH SUROVÍN NA LOKALITE TRSTENÉ PRI HORNÁDE	30
Eva Smrčková: PRAKTICKÁ REALIZÁCIA VÝSLEDKOV DOSIAHNUTÝCH PRI RIEŠENÍ DIPLOMOVEJ PRÁCE	33
Zápisnice Výboru SSiVTS	35
Program akcií na rok 2007	44

Predslov

Vážení členovia Slovenskej silikátovej vedecko-technickej spoločnosti,

dovoľujeme si Vám predložiť, aj keď s oneskorením, už tretie číslo Silikátnika.

Tvar a tvár našej ročenky je vo vývoji a preto Vás prosíme o zhovievavosť. Chceli by sme vytvoriť časopis, ktorý by naši členovia radi čítali, aby ich obohacoval a bol zdrojom nielen vedeckých, ale aj technologických informácií. Isto nie je tento cieľ málo ambiciózny, ale veríme, že sa nám postupne podarí dosiahnuť úroveň, ktorá osloví našich členov a samozrejme aj širšiu „silikátnickú“ verejnosť.

Silikátnik bude vydávaný ako elektronický časopis, ktorý bude dostupný v pdf formáte na webovej stránke spoločnosti, samozrejme pre členov, ktorí nemajú prístup k internetu ho budeme distribuovať v tlačenej forme.

Predkladané číslo obsahuje tri odborné publikácie, ktoré prístupnou formou približujú vlastnosti prírodných hydrosilikátov ako aj konštrukčných keramických materiálov. Jeden príspevok predstavuje nové ložisko na východnom Slovensku a ďalší je elegantným príkladom toho, ako vhodne zameraná diplomová práca môže pomôcť vyriešiť technologický problém.

Informačná časť sa venuje zápisniciam ako aj programu spoločnosti na rok 2007.

Vážení členovia, kolegovia a kolegyne,

na záver by sme Vás chceli poprosiť o spätnú väzbu, o Vaše pripomienky, kritiku, respektíve námety pre Silikátnik roku 2007, ktorý sa začína tvoriť v týchto dňoch.

prof. RNDr. Pavol Šajgalík, DrSc.
predseda SSiVTS

DEHYDROXYLÁCIA KAOLINITU – KRÁTKY PREHĽAD

Igor ŠTUBŇA, Anton TRNÍK, Gabriel VARGA

Katedra fyziky, Univerzita Konštantína Filozofa, A. Hlinku 1, 949 74 Nitra,
Slovensko,
istubna@ukf.sk

1 Úvod

Napriek tomu, že reakcie v kaolinite počas jeho ohrevu sú študované mnoho rokov pomocou rôznych techník (XRD, DTA, TG, TDA, plynová chromatografia, elektrónová mikroskopia, IČ spektroskopia), nejasnosti o dehydroxylácii stále pretrvávajú. Proces uvoľňovania OH skupín zo štruktúry kaolinitu doteraz nie je úplne pochopený. Vytváranie metakaolinitu a jeho štruktúra taktiež ostávajú čiastočne nejasné a tiež nie je jednoznačne ustanovený mechanizmus dehydroxylácie [1].

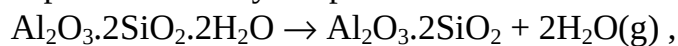
2 Kaolinit

Teoretický vzorec kaolinitu je $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, iné vzorce sú $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Al}_2\text{O}_7\text{Si}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ktoré reprezentujú molekulovú hmotnosť 258.071. Kaolinit má 1:1 vrstvovú štruktúru zostavenú z SiO_4 tetraedrických vrstiev a $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$ oktaedrických vrstiev (alebo vyjadrených iným spôsobom z vrstiev $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ a vrstiev $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$) s pseudohexagonálnou symetriou [2]. Vrstvy sú tvorené rovinami, ktoré sú obsadené nasledovne: $\text{O}_6 - \text{Si}_4 - \text{O}_4 - (\text{OH})_2 - \text{Al}_4 - (\text{OH})_6$. Morfológia kaolinitových kryštálov je doštičková. Os c kaolinitového kryštálu je kolmá na bazálnu rovinu. Kryštalická sústava je triklinická, priestorová grupa je P1 a mriežkové parameter sú: $a = 0.515 \text{ nm}$, $b = 0.895 \text{ nm}$, $c = 0.740 \text{ nm}$, $\alpha = 91,68^\circ$, $\beta = 104,87^\circ$, $\gamma = 89,9^\circ$ [3]. Ideálna bunka štruktúry kaolinitu je elektricky neutrálna a jej kryštalochemický vzorec je $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ a teoretické zloženie vyjadrené cez oxidy je 46.64 % SiO_2 , 39.60 % Al_2O_3 and 13.96 % H_2O [4]. Štruktúra kaolinitu je znázornená v mnohých učebniciach a článkoch, napr. [1, 4, 10].

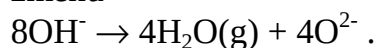
3 Dehydroxylácia

Je všeobecne prijaté, že dehydroxylácia začína pri teplote $\sim 450^\circ\text{C}$, hoci jej prvé príznaky identifikované zmenou mechanických [5] a elektrických

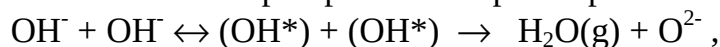
vlastností [6] kaolínu (alebo surovej porcelánovej zmesi) a tiež hmotnostným úbytkom pri izotermických ohrevoch ukazujú, že začiatok dehydroxylácie je posunutý k teplote ~420 °C. Chemická rovnica dehydroxylácie môže byť napísaná niekoľkými spôsobmi:



alebo berúc do úvahy, že v elementárnej bunke je 8 OH skupín, ktoré prekonajú zmenu



Interakcii OH skupín predchádza pravdepodobne ich aktivácia, potom



kde (OH*) je aktivovaný stav [10].

Pri dehydroxylácii vodná para odnáša 13.96 % hmotnosti stechiometrického kaolinitu. Toto vedie k zníženiu špecifickej objemovej hmotnosti kaolinitu z 2.64 g/cm³ na 2.51 g/cm³ a k zvýšeniu pórovitosti z ~45 % na ~50 % [7] a tiež k zväčšeniu špecifického povrchu o ~5 m²/g [8].

Dehydroxylácia prebieha na hraniciach fáz. Mechanizmus dehydroxylácie zahrňuje transport OH⁻ skupín k fázovému rozhraniu, potom reakciu medzi týmito skupinami na rozhraní a nakoniec transport produktu – molekúl H₂O na okraj kryštálu. Rýchlosť dehydroxylácie je daná najpomalším z týchto procesov. Bolo zistené že ním je difúzia molekúl H₂O medzi vrstvami kaolinitu [4 - 13]. Podľa tohoto dehydroxylácia je riadená difúziou. Modely D2 (difúzia vo valci) a D3 (difúzia v guli) uspokojuvito fitujú experimentálne výsledky získané metódou TGA. Modelu D2 sa dáva prednosť, pretože tvar kaolinitového kryštálu je bližší k plochému valcu s radiálnym smerom difúzie pomedzi vrstvy. Aktivačná energia dehydroxylácie pre stupeň konverzie $0 < \alpha < 0.65$ je 140-190 kJ/mol H₂O v závislosti od defektov kryštalickej mriežky. Čím je mriežka defektnejšia a tiež čím sú kryštály menších rozmerov tým je menšia aktivačná energia, ktorá môže klesnúť až na 100 kJ/mol H₂O [4, 9, 14]. Autori práce [4] predpokladajú, že dehydroxylácia je heterogénny process a to z toho dôvodu, že nie každé miesto kryštálu má rovnakú pravdepodobnosť reakcie. Reakcia je iniciovaná na defektoch a tie nie sú rozložené rovnomerne. Kinetika dehydroxylácie preto závisí od hustoty defektov. Ďalej bolo stanovené, že rýchlosť dehydroxylácie klesá s rastom parciálneho tlaku pár H₂O [12, 13, 17, 18].

Existujú však aj experimentálne dôkazy, že dehydroxylácia je reakcia prvého poriadku. Brindley a Nakahira prišli k tomuto záveru cez izotermickú TGA [19] a Anthony and Garn cez chromatografickú plynovú analýzu [17, 18]. Títo autori zistili, že dehydroxylácia je takouto reakciou, ak molekuly H₂O môžu unikať bez prekážok a jej rýchlosť je úmerná špecifickému povrchu kaolinitu. Dehydroxylácia je tiež považovaná za reakciu prvého poriadku v prehľadovom článku [20].

V nasledujúcom príklade je dehydroxylácia skúmaná pomocou XRD analýzy počas izotermického ohrevu pri teplotách 450, 480, 495, 510 and 540 °C. Ako bude spomenuté, stupeň usporiadania na veľké vzdialenosti sa stáva menším s postupom dehydroxylácie. Stupeň konverzie α bol posudzovaný podľa výšky vybraného intenzívneho píku (002). Chemické zloženie práškovej vzorky z kaolínu Kaznějov bolo 53.08 hm.% SiO₂, 31.81 hm.% Al₂O₃, 0.72 hm.% Fe₂O₃, 0.23 hm.% TiO₂, 0.22 hm.% CaO, 0.77 hm.% MgO, 0.90 hm.% K₂O, a 0.30 hm.% Na₂O. Na obr. 1 sú ukázané výsledky týchto analýz. Dehydroxylácia môže byť opísaná modelom F1 (reakcia prvého poriadku) a tiež modelom D2 (reakcia riadená difúziou vo valci). Porovnanie experimentálnych hodnôt s teoretickými priebehmi F1 a D2 ukazuje, že mechanizmus dehydroxylácie nemôže byť opísaný jediným modelom v celom teplotnom intervale. Podľa modelu D2 bola vypočítaná aktivačná energia 190.4 kJ/mol H₂O.

MacKenzie [21] predpokladal, že pre dehydroxyláciu sú možné dva mechanizmy – homogénny aj nehomogénny. Pri homogénnom mechanizme molekuly H₂O sa vytvárajú reakciou medzi najbližšími OH skupinami a migrujú kryštálom. Dôsledkom je porušenie kryštalickej mriežky. Pri nehomogénnom mechanizme sa predpokladá protismerná migrácia iónov H⁺, Al³⁺ a Si⁴⁺ medzi blízkymi oblasťami kryštálu. Z oblastí odkiaľ odchádzajú ióny H⁺ sa stráca voda a stávajú sa mikropórmi. Kontinuita štruktúry sa zachováva v druhých oblastiach, ktoré získavajú štruktúru metakaolinitu. Tento mechanizmus dobre vysvetľuje vznik mikropórovitosti. Mechanizmus dehydroxylácie bol podrobne študovaný v [22] a bolo zistené, že mechanizmus je nehomogénny pri teplotách nižších ako 455 °C. Väčšinou sa však mechanizmus dehydroxylácie považuje za homogénny.

Ďalší názor na dehydroxyláciu je založený na skutočnosti, že 2/3 OH skupín v oktaedrickej vrstve sú na povrchu a 1/3 OH skupín je vo vnútri vrstvy. Je logické predpokladať, že na uvoľnenie týchto OH skupín treba rôzne aktivačné energie [4, 16]. Uvoľnenie vonkajších OH skupín prebehne pri teplotách 420 – 600 °C a vnútorných pri teplotách 850 – 950 °C. Dehydroxylácia sa tak stáva dvojstupňovým procesom. Odhadnutá aktivačná energia vysokoteplotného stupňa je ~56 kJ/mol H₂O [25, 26, 27]. Aj keď je dvojstupňovosť dehydroxylácie teoreticky možná, experimentálne sa pomocou TGA nepotvrdzuje.

4 Metakaolinit

Výsledkom dehydroxylácie je nová fáza nazývaná metakaolinit. Počas tejto reakcie, ako ukazujú záznamy XRD, reflexie vyšších poriadkov s postupujúcou dehydroxyláciou strácajú intenzitu a miznú v šume. Toto kedysi

viedlo k názoru, že metakaolinit je amorfný, teraz prevládol názor, že metakaolinit má štruktúru s usporiadaním na krátku vzdialenosť [1, 2, 23, 24]. Strata reflexií vyššieho poriadku indikuje, že sa vytvára štruktúra s množstvom porúch prerušovaním nestabilných väzieb. Výsledkom je nižší stupeň usporiadanosti. Kaolinit sa nerozrušuje úplne, metakaolinit si ponecháva vrstvovú štruktúru a tvar pôvodného kaolinitového kryštálu. Prvý pokus zostaviť kryštalografický model metakaolinitu urobili Brindley and Nakahira, [23, 24], ktorí navrhli ideálnu usporiadanú mriežku kaolinitu. Metakaolinit si zachováva mriežkové parameter a , b od kaolinitu, ale c parameter sa stráca, čo sa prejavuje rozmytím XRD záznamu. Oktaedrická vrstva sa mení oveľa viac ako tetraedrická. Zostatkové kyslíky a vakantné aniónové miesta sa preskupia tak, aby sa znížila energia mriežky. V smere osi c sa dvojvrstva kaolinitu skrúti o 0.63 nm, čo bolo zistené z porovnania objemovej hustoty kaolinitu a metakaolinitu. Predpokladaná štruktúra metakaolinitu neobsahuje nijaké OH skupiny. Nedávna práca [2] predpokladá preskupenie kyslíkov a vakantných miest tak, aby sa zvýšila stabilita štruktúry. Táto prestavba sa vyznačuje moduláciou štruktúry v smere osi c v metakaolinite s periódou 0.14 nm.

Nový model štruktúry metakaolinitu navrhol MacKenzie a kol. pomocou počítačovej simulácie a nukleárnej magnetickej rezonancie [19]. Tento model predpokladá existenciu 11-12 % reziduálnych OH skupín zabudovaných do Al-O vrstiev.

Ďalší pohľad na metakaolinit ponúka práca [28]. Asi 22 % objemu kryštálu sa pozmení únikom molekúl H_2O , čím sa zmenší parameter c z hodnoty 0.713 nm na 0.556 nm, pričom parametre a , b s nezmenia. Experimentálne však bola zistená hodnota $c = 0.685$ nm. Tento nesúhlas bol riešený pomocou modelu metakaolinitu ako štruktúry s vysokou koncentráciou polarizovaných vakancií. Takáto štruktúra je nestabilná s nadbytkom energie mriežky. Táto energia sa uvoľní v exotermickom procese pri teplote 950 °C, keď sa štruktúra zmrští o ~20 % a metakaolinit sa zmení na novú fázu.

5 Záver

Štúdium dehydroxylácie kaolinitu nehl'adiac na roky výskumu a množstvo výsledkov stále ostáva zaujímavým objektom. Nové metódy a prístroje posúvajú naše vedomosti o tomto procese a pomáhajú budovať stále ucelenejšiu predstavu o dehydroxylácii a štruktúre metakaolinitu.

K dnešnému dňu môžeme zhrnúť nasledovné fakty o dehydroxylácii:

- dehydroxylácia začína pri teplote ~420 °C;
- vodná para odnáša 13.96 % hmoty stechiometrického kaolinitu;
- špecifická objemová hmotnosť kaolinitu klesne z 2.64 g/cm³ na 2.51 g/cm³, pórovitosť sa zvýši o ~5 % a špecifický povrch sa zvýši o ~5 m²/g;

- dehydroxylácia prebieha na fázovom rozhraní. Jej rýchlosť závisí od koncentrácie defektov, čím je defektov viac, tým je rýchlosť dehydroxylácie vyššia a reakcia sa začína pri nižšej teplote.;
- aktivačná energia dehydroxylácie pre stupeň konverzie $0 < \alpha < 0.65$ je 140-190 kJ/mol H₂O v závislosti od veľkosti a defektnosti kryštálov. Čím sú kryštály menšie a obsahujú viac defektov, tým je menšia aktivačná energia, ktorá môže klesnúť až na 100 kJ/mol H₂O;
- rýchlosť dehydroxylácie je tiež ovplyvňovaná parciálnym tlakom vodných pár, ktorý spomaľuje reakciu;
- nie je jednoznačne ustálené, či dehydroxylácia prebieha podľa homogénneho, alebo nehomogénneho mechanizmu;
- dehydroxylácia môže byť opísaná modelom F1, (reakcia prvého poriadku) aj modelom D2 alebo D3 (reakcia riadená difúziou). Porovnanie experimentálnych hodnôt s teoretickými modelmi F1 a D2 (alebo D3) ukazuje, že dehydroxylácia nemôže byť opísaná jediným mechanizmom v celom teplotnom intervale.

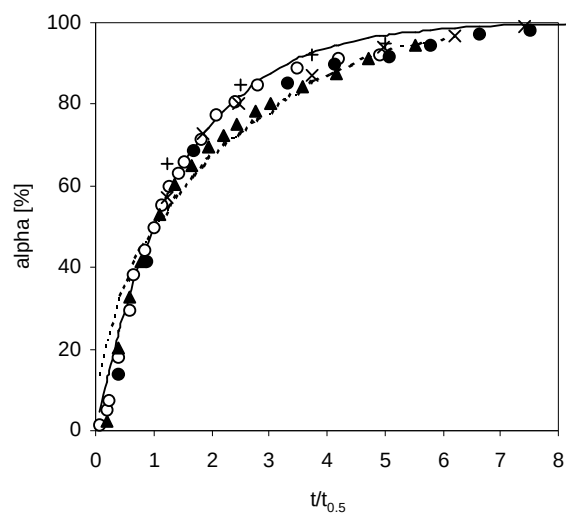
Pod'akovanie. Táto práca bola podporená grantom VEGA 1/1379/06. Autori ďakujú keramickému záводу CERAM Čab za dovoľenie publikovať experimentálne výsledky uvedené na obr. 1 Tieto výsledky boli získané pre závod Dr. I. Horváthom (Ústav anorganickej chémie SAV Bratislava).

Literatúra

- [1] Chin-Yi Chen – Wei-Hsing Tuan: Evolution of mullite texture on firing tape-cast kaolin bodies. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **85**, 2002, N5, 1121-1126
- [2] Sujeong Lee – Youn-Joong Kim – Hi-Soo Moon: Energy-filtering electron microscopy (EF-TEM) study of a modulated structure in metakaolinite represented by a 14 $\circ$ modulation. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **86**, 2003, N1, 174-176
- [3] Iqbal, Y. – Lee, W.E.: Microstructural evolution in triaxial porcelain. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **83**, 2000, N12, 3121-3127
- [4] Čičel, B. – Novák, I. – Horváth, I.: *Mineralogy and crystallochemistry of clays*. SAV, Bratislava 1981
- [5] Kozík, T. - Štubňa, I.: Mechanical strength of the ceramic material in the dehydroxylation temperature region. *Silikáty*, **25**, 1981, N3, 237-241
- [6] Kozík, T. et al.: The temperature dependence of the electric conductivity of unfired porcelain mixture. *Ceramics-Silikáty*, **36**, 1992, N2, 69-72
- [7] *Knovel International Critical Tables, Physics, Chemistry and Technology*. (1st electronic edition, 2003)
www.knovel.com/knovel/databook/pdf/735/44927_05.9pdf
- [8] Norton, F.H.: *Fine ceramics – technology and applications*. McGraw-Hill Book Co., New York 1970 (s. 240-243)

- [9] Horváth, I.: Sedlec kaolinite dehydroxylation kinetics. In: *Proc. 7th Conf. Clay Mineral. and Petrol.* Karlovy Vary, 1976, 121-127
- [10] Hanykýř, V. - Kutzendoerfer, J.: *Technologie keramiky*. Silis Praha a Vega Hradec Králové, 2000
- [11] Hanykýř, V. – Maryška, M. – Bouška, P. – Pume, D.: Vznik keramického střepu a jeho stárnutí. *Silika*, **14**, 2004, č. 5-6, 130-135
- [12] Brindley, G.W. – Sharp, J.H. – Patterson, J.H. – Narahari, B.N.: Kinetics and mechanism of dehydroxylation process, I. temperature and vapor pressure dependence on dehydroxylation of kaolinite. *The Amer. Mineralogist*, **52**, 1967, N1-2, 201-211
- [13] Toussaint, F. – Fripiat, J.J. – Gastuche, M.C.: Dehydroxylation of kaolinite, I, kinetics. *J. Phys. Chem.*, **67**, 1963, N1, 26-30
- [14] Horváth, I. – Kranz, G.: Thermoanalytic study of the high-temperature dehydration of kaolins with different degree of the order. *Silikáty*, **24**, 1980, N2, 149-16
- [15] Sánchez-Soto, P. et al.: Effects of dry grinding on the structural changes of kaolinite powders. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **83**, 2000, N7, 1649-1657
- [16] Pampuch, R.: Infrared study of thermal transformation of kaolinite and the structure of metakaolin. *Prace mineral.*, **6**, 1966, 53-70
- [17] Garn, P.D. – Anthony, G.D.: The questionable kinetics of kaolin dehydroxylation. *J. Thermal Analysis*, **1**, 1969, N1, 29-33
- [18] Anthony, G.D. – Garn, P.D.: Kinetics of kaolinite dehydroxylation. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **57**, 1974, N3, 132-135
- [19] Brindley, G.W. – Nakahira, M.: Kinetics of dehydroxylation of kaolinite and halloysite. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **40**, 1957, N10, 346-350
- [20] Carty, W.M. – Senapati, U.: Porcelain – raw materials, phase evolution, and mechanical behavior. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **81**, 1998, N1, 3-20
- [21] MacKenzie, K.J.D.: Feats of clay, or mineral chemistry revisited. *Chemistry in New Zealand*, 1978, N3, 8-12
- [22] Switch, P.R.: Mechanism for the dehydroxylation of kaolinite, dickite and nacrite from room temperature to 455 °C. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **69**, 1986, N1, 61-65
- [23] Brindley, G.W. – Nakahira, M.: The kaolinite-mullite reaction series: I, A survey of outstanding problems. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **42**, 1959, N7, 311-314
- [24] Brindley, G.W. – Nakahira, M.: The kaolinite-mullite reaction series: II, Metakaolin. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **42**, 1959, N7, 314-318
- [25] Kiselev, I.M.: Firing of kaolin and investigation of fired products. PhD thesis stored in ONIITECHIM, Čerkassy, 1978, No. 1762178
- [26] Živanović, B. – Janović, O.: Dehydroxylation of kaolinite. *Hem. Ind.* **32**, 1978, N8, 512-516
- [27] Poppe, L. – Gabor, M. – Wajand, J. – Szabó, Z.: Two-step dehydroxylation of the kaolinite. In: *Proc. 1st Symp. Thermal Anal.*, Salford 1976, 332-335

[28] Freund, F.: Kaolinite-metakaolinite, a model of a solid with extremely high lattice defect concentration. *Ber. Deutsche Keram. Ges.*, **44**, 1967, N4, 5-13



obr. 1 – Konverzia kaolinit → metakaolinit v závislosti od redukovaného času.

o – 450 °C, ▲ – 480 °C, ● – 495 °C, × – 510 °C, + – 540 °C,
 — model F1, - - - model D2

ŠTRUKTÚRA KAOLINITU A METAKAOLINITU

Gabriel VARGA, Anton TRNÍK

Univerzita Konštantína Filozofa v Nitre, Tr. A. Hlinku 1, 94901 Nitra,
gvarga@ukf.sk

Abstrakt: V práci je uvedený súčasný pohľad na štruktúru kaolinitu a metakaolinitu. Štruktúra kaolinitu je po dlhoročnom výskume v podstate pochopená a známa. Kaolinit je tvorený z SiO_4 tetraedrických vrstiev a z oktaedrických $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$ vrstiev, ktoré sa striedajú v pomere 1:1. Štruktúra metakaolinitu, fázy vzniknutej z kaolinitu ohrevom pri teplotách vyšších ako 420°C , je doteraz nejasná, čo je spôsobené absenciou XRD reflexií, ktoré by sa dali jednoznačne priradiť metakaolinitu. Nateraz sa ustálil názor o metakaolinite ako kryštále s vysokou koncentráciou porúch. Metakaolinit si ponecháva dvojvrstvovú štruktúru a tvar pôvodného kryštálu kaolinitu.

1. Úvod

Výraz „kaolín“ pochádza z čínskeho slova Kao-ling (Vysoký Kopec), čo je meno hory neďaleko mesta Ťing-te, kde bol kaolín prvýkrát ťažený. Prvé vzorky kaolínu do Európy priniesol Francúzsky jezuitský mních Pere d'Entrecolles na začiatku 18. storočia [1-3]. Kaolín - je mäkká biela zemina na ohmat suchá. Je konečným produktom zvetraných prahornín – žuly, ruly a porfýru. Tieto sopečné horniny sa skladajú zo živca, kremeňa a sľudy. Kaolín býva znečistený zvyškami nerozloženej materskej horniny a preto sa musí čistiť plavením.

Základnou substanciou kaolínu je minerál kaolinit. Kaolinit je čistý vodnatý kremičitan hlinitý. Je to najvýznamnejší ílový minerál. Má pomerne stále chemické zloženie a dobré fyzikálne vlastnosti pre keramickú výrobu. Je plastický, počas schnutia sa málo zmrašťuje, je žiaruvzdorný, taví sa pri teplote 1750°C . Po vypálení má bielu farbu [2, 4].

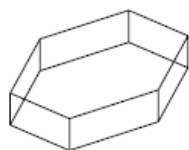
Kaolín, resp. hliny s obsahom kaolínu sú základnou surovinou pre keramický a priemysel, pre tehliarske a hrnčiarske výrobky. Plavený kaolín, spolu so živcami a kremičitým pieskom sú suroviny pre výrobu porcelánu, elektroporcelánu, obkladačiek a dlaždíc. Na základe kaolínu a Al_2O_3 sa vyrábajú šamotové žiaruvzdorné materiály. Kaolin takisto využívajú aj iné priemyselné odvetvia, napr. medicína, papiernictvo, kozmetika, ropný priemysel [2, 5-7].

Výskum štruktúry a rôznych fyzikálnych vlastností kaolínu sa prebieha celé desaťročia. Za toto dlhé obdobie sa nahromadilo množstvo poznatkov o štruktúre a vlastnostiach tohto minerálu. V tejto práci podávame krátky opis a

výber obrázkov štruktúry kaolinitu a metakaolinitu z doterajších výsledkov ich skúmania.

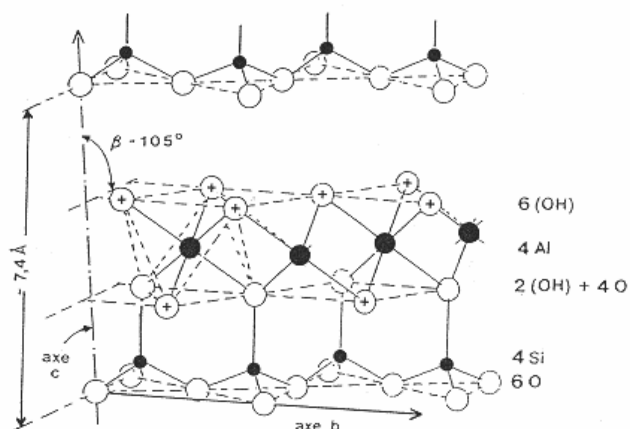
2 Štruktúra kaolinitu

Kaolin je zmes minerálov, kde okrem hlavnej zložky kaolinitu môže byť ešte nakrit, dikit, montmorillonit, illit, chlorit, anauxit a attapilgit. Tieto zložky sa líšia od seba štruktúrou vrstiev [8]. Teoretický vzorec kaolitu je $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (používa sa aj $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), čo predstavuje molekulovú hmotnosť 258.071 g/mol. Zloženie podľa oxidov je 46.64 % SiO_2 , 39.60 % Al_2O_3 a 13.96 % H_2O . Kaolinit pozostáva z pseudohexagonálnych, triklinických kryštálikov s diametrom 0.2–10 μm s húbkou 0.7 nm a s hustotou 2.6 g/cm³, obr. 1 [8-11].



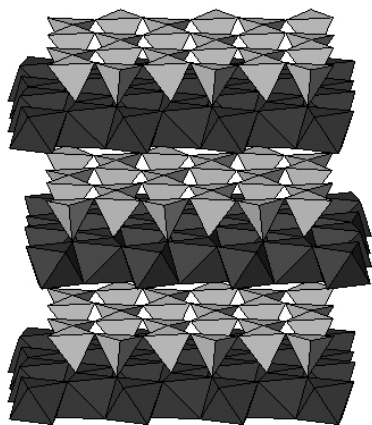
Obr. 1. - Základný tvar kaolinitového kryštálu

Kaolinit má štruktúru pozostávajúcu z SiO_4 tetraedrických vrstiev a z oktaedrických $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$ vrstiev (v inom vyjadrení: $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ vrstvy a $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$ vrstvy) v pomere 1:1 s pseudohexagonálnou symetriou (12). Tieto vrstvy pozostávajú z plôch s obsadením $\text{O}_6 - \text{Si}_4 - \text{O}_4 - (\text{OH})_2 - \text{Al}_4 - (\text{OH})_6$. Morfológia kryštálov kaolinitu je rovinného typu. Kryštalický systém kaolinitu je triklinický, priestorové rozloženie je P1 a parametre mriežky sú $a = 0.515 \text{ nm}$, $b = 0.895 \text{ nm}$, $c = 0.740 \text{ nm}$, $\alpha = 91.68^\circ$, $\beta = 104.87^\circ$, $\gamma = 89.9^\circ$ [10, 13].

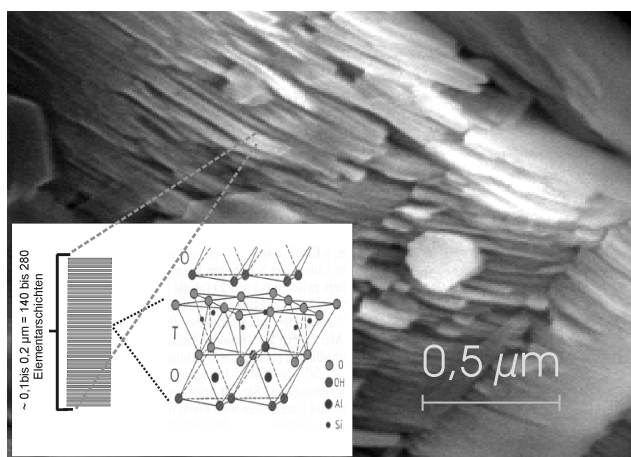
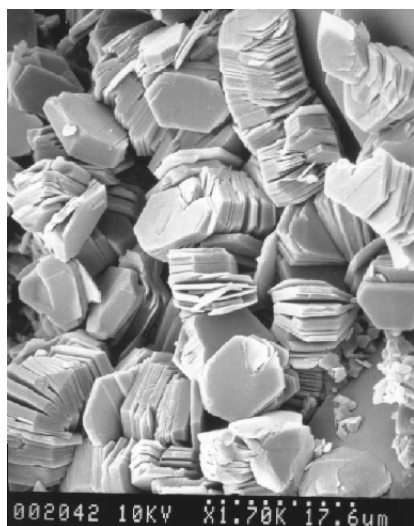


Obr. 2 - Štruktúra kaolinitu

Prvú štruktúru kaolinitu navrhli Brindley a Nakahira v 30-tych rokoch dvadsiateho storočia. Doplnená o kryštalografické údaje je znázornená na obr. 2, kde vidno že štruktúra kaolinitu je vrstvomá. Striedanie vrstiev je ukázané na obr. 3. Vrstvy k sebe priliehajú tesne, takže medzi ne sa nedostávajú molekuly vody.



Obr. 3 - Striedanie tetraedrických (svetlé) a oktaedrických vrstiev (tmavé)



Obr. 4 - Pohľad na kryštály kaolinitu. V pravo je zobrazená elementárna bunka [14, 15]

Reálny kryštál obsahuje defekty. Ich hustota má dôležitý význam pre termálnu stabilitu kaolinitu. Kaolinit s nižšou hustotou defektov je stabilnejší a jeho dehydroxylácia prebieha pri vyšších teplotách [10].

3 Dehydroxylácia kaolinitu

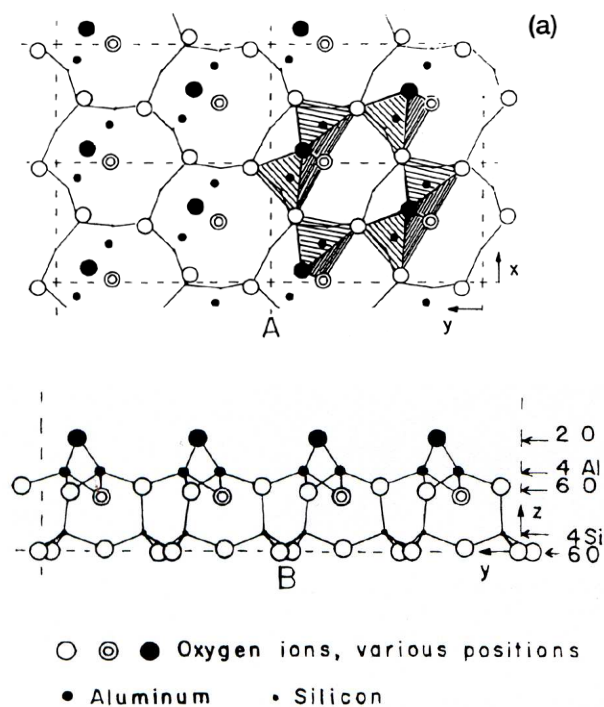
Je to reakcia rozkladu kaolinitových kryštálov na čiastočne neusporiadanú štruktúru, ktorá prebieha pri ohreve kaolinitu. Táto zmena je sprevádzaná miernym zmenšením veľkosti vzorky a zväčšením jej pórovitosti [16]. Prvé príznaky dehydroxylácie identifikované zmenou mechanických [17], elektrických vlastností [18] kaolinitu a tiež hmotnostným úbytkom pri izotermických ohrevoch ukazujú, že začiatok dehydroxylácie je pri ~ 420 °C. Jedna z možných zápisov chemickej rovnice dehydroxylácie je

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}).$$

Pri dehydroxylácii odnáša vodná para 13.96 % hmotnosti stechiometrického kaolinitu. Toto vedie k zníženiu špecifickej objemovej hmotnosti kaolinitu z 2.64 g/cm^3 na 2.51 g/cm^3 a k zvýšeniu pórovitosti z ~ 45 % na ~ 50 % [19] a tiež k zväčšeniu špecifického povrchu kaolínovej vzorky o $\sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ [16].

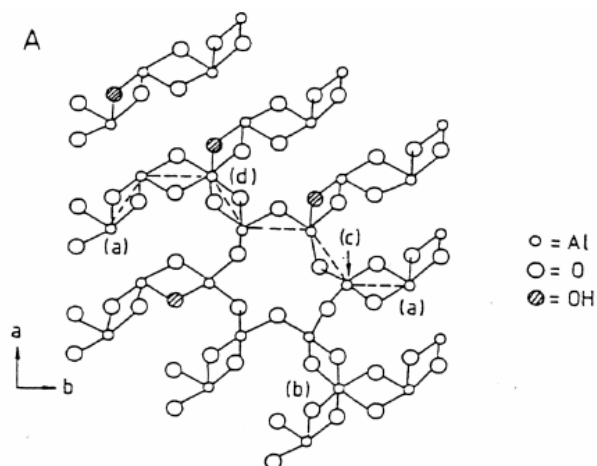
Výsledkom dehydroxylácie je nová fáza nazývaná metakaolinit. Počas tejto reakcie, ako ukazujú záznamy XRD, reflexie vyšších poriadkov s postupujúcou dehydroxyláciou strácajú intenzitu a miznú v šume. To kedysi viedlo k názoru, že metakaolinit je amorfný, no teraz prevláda názor, že metakaolinit má štruktúru s usporiadaním na krátku vzdialenosť [12, 20-22]. Strata reflexií vyššieho poriadku indikuje, že sa vytvára štruktúra s množstvom porúch prerušovaním nestabilných väzieb. Výsledkom je nižší stupeň usporiadanosti. Kaolinit sa nerozrušuje úplne, metakaolinit si ponecháva vrstvomú štruktúru i tvar pôvodného kaolinitového kryštálu podľa obr. 1, 4. Prvý pokus zostaviť kryštalografický model metakaolinitu urobili Brindley and Nakahira [21, 22], ktorí navrhli ideálnu usporiadanú mriežku, obr. 5. Metakaolinit si zachováva mriežkové parametre a , b od kaolinitu, ale parameter c sa mení, čo sa prejavuje rozmytím XRD záznamu. Oktaedrická vrstva sa mení oveľa viac ako tetraedrická. Zostatkové kyslíky a vakantné aniónové miesta sa preskupia tak, aby sa energia mriežky znížila. V smere osi c sa dvojvrstva kaolinitu skráti o 0.63 nm , čo bolo zistené porovnaním objemovej hustoty kaolinitu a metakaolinitu. Predpokladaná štruktúra metakaolinitu na obr. 5 neobsahuje nijaké OH skupiny.

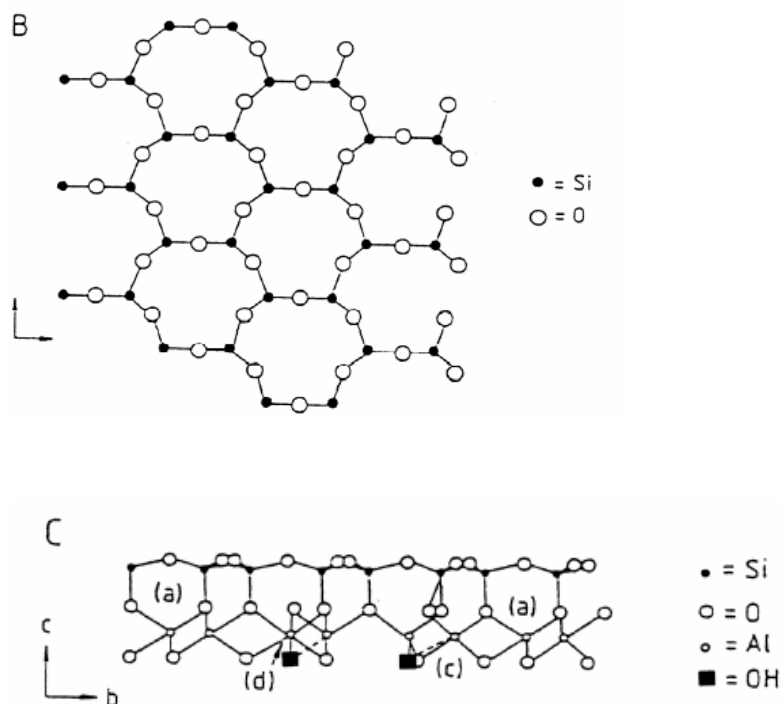
Ak by metakaolinit mal štruktúru podľa obr. 5, t.j. pravidelnú, táto mala by sa prejaviť reflexiami na záznamoch XRD. Ako bolo spomenuté vyššie, toto nepozorujeme, preto obr. 5 musíme pokladať za idealizáciu. Na obr. 5(a) sú nakreslené väzby medzi iónmi mriežky v tvare lomených čiar. Podľa Coulombovho zákona však elektrostatické sily medzi iónmi (čo sú väzbové sily) musia ležať na spojnici iónov. V skutočnosti táto štruktúra je vysoko poruchová a možno aj deformovaná.



Obr. 5 - Štruktúra metakaolinitu navrhnutá Bridleym a Nakahirom

Iný model štruktúry metakaolinitu navrhol MacKenzie a kol. pomocou počítačovej simulácie a nukleárnej magnetickej rezonancie [23]. Tento model predpokladá existenciu 11 až 12 % reziduálnych OH skupín zabudovaných do Al-O vrstiev. Táto štruktúra je znázornená na obr. 6. Táto štruktúra predpokladá dvojstupňovosť dehydratácie, kde v druhom stupni, pri vyšších teplotách by uniklo práve zvyškových 11-12 % OH skupín. Termické analýzy však nepotvrdzujú dvojstupňovosť dehydratácie.





Obr 8: Modely metakaolinitu podľa MacKenzieho

Ďalšie opisy štruktúry metakaolinitu navrhnuté inými autormi sú len slovné. Vychádzajú z predpokladov, že dehydroxylácia je buď homogénna [10] alebo heterogénna [24] reakcia, ale sú aj názory, že obe reakcie môžu prebiehať naraz [10, 21]. Kinetika dehydroxylácie závisí od defektov hustoty, t.j. čím dokonalejšia vzorka, tým je väčšia teplota dehydroxylácie.

MacKenzie [25] predpokladal, že pre dehydroxyláciu sú možné dva mechanizmy – homogénny aj nehomogénny. Pri homogénnom mechanizme sa molekuly H_2O vytvárajú reakciou medzi najbližšími OH skupinami a migrujú kryštálom. Dôsledkom je porušenie kryštalickej mriežky. Pri nehomogénnom mechanizme sa predpokladá protismerná migrácia iónov H^+ , Al^{3+} a Si^{4+} medzi blízkymi oblasťami kryštálu. Z oblastí, odkiaľ odchádzajú ióny H^+ , sa stráca voda a stávajú sa mikropórmí. Kontinuita štruktúry sa zachováva v iných oblastiach, ktoré získavajú štruktúru metakaolinitu. Tento mechanizmus dobre vysvetľuje vznik mikropórovitosti.

Práca [26] predpokladá preskupenie kyslíkov a vakantných miest tak, aby sa zvýšila stabilita štruktúry. Táto prestavba sa vyznačuje moduláciou štruktúry metakaolinitu v smere osi c s periódou 0,14 nm.

Ďalší pohľad na metakaolinit ponúka práca [27]. Asi 22 % objemu kryštálu sa pozmení únikom molekúl H_2O , čím sa teoreticky zmenší parameter c z hodnoty 0.713 nm na 0.556 nm, pričom sa parametre a a b nezmenia. Experimentálne však bola zistená hodnota $c = 0.685$ nm. Tento nesúhlas bol riešený pomocou modelu metakaolinitu ako štruktúry s vysokou koncentráciou polarizovaných vakancií. Takáto štruktúra je nestabilná s nadbytkom energie

mriežky. Táto energia sa uvoľní v exotermickom procese pri teplote 950 °C, keď sa štruktúra zmenší o asi 20 % a metakaolinit sa zmení na spinelovú fázu [28].

4 Záver

Štruktúra kaolinitu je po dlhoročnom výskume v podstate pochopená a známa. Kaolinit je tvorený z SiO_4 tetraedrických vrstiev a z oktaedrických $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$ vrstiev, ktoré sa striedajú v pomere 1:1. Štruktúra metakaolinitu, fázy vzniknutej z kaolinitu ohrevom pri teplotách vyšších ako 420 °C, je doteraz nejasná, čo je spôsobené absenciou XRD reflexií, ktoré by sa dali jednoznačne priradiť metakaolinitu. Nateraz sa ustálil názor o metakaolinite ako kryštále s vysokou koncentráciou porúch. Metakaolinit si tiež ponecháva dvojvrstvovú štruktúru a tvar pôvodného kryštálu kaolinitu.

PodĎakovanie: Táto práca bola podporená grantom VEGA 1/3179/06.

Použitá literatúra

- (1) <http://62.1911encyclopedia.org/K/KA/KAOLIN.htm>
- (2) <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc231.htm#2.2.2>
- (3) <http://cs.wikipedia.org/wiki/Kaolin>
- (4) <http://lenivy.chemik.sk/12/keramickematerialy.doc>
- (5) <http://www.georgiamining.org/Kaolin/kaolin.htm>
- (6) F. H. NOTRON: Fine Ceramics – Technology and Applications, McGraw-Hill Book Company, 1970, ISBN: 74-90016
- (7) http://www.nanomineral.info/MH_eng.htm
- (8) <http://www.chemicaland21.com/industrialchem/inorganic/KAOLIN.htm>
- (9) <http://europa.eu.int/eur-lex/sk/dd/docs/2001/32001L0030-SK.doc>
- (10) ČÍČEL, B. – NOVÁK, I. – HORVÁTH, I.: *Mineralogy and crystallochemistry of clays*. SAV, Bratislava 1981
- (11) <http://webmineral.com/data/Kaolinite.shtml>

- (12) SUJEONG LEE – YOUN-JOONG KIM – HI-SOO MOON: Energy-filtering electron microscopy (EF-TEM) study of a modulated structure in metakaolinite represented by a 14 O modulation. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 86, 2003, N1, 174-176
- (13) IQBAL, Y. – LEE, W.E.: Microstructural evolution in triaxial porcelain. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 83, 2000, N12, 3121-3127
- (14) <http://www.arenisca.com/kaolinite.gif>
- (15) http://www.nanomineral.info/MH_dt.htm
- (16) NORTON, F.H.: *Fine ceramics – technology and applications*. McGraw-Hill Book Co., New York 1970
- (17) KOZÍK, T. - ŠTUBŇA, I.: Mechanical strength of the ceramic material in the dehydroxylation temperature region. *Silikáty*, 25, 1981, N3, 237-241
- (18) KOZÍK, T. et al.: The temperature dependence of the electric conductivity of unfired porcelain mixture. *Ceramics-Silikáty*, 36, 1992, N2, 69-72
- (19) *Knovel International Critical Tables, Physics, Chemistry and Technology*. (1st electronic edition, 2003), www.knovel.com/knovel/databook/pdf/735/44927_05.9pdf
- (20) CHIN-YI CHEN – WEI-HSING TUAN: Evolution of mullite texture on firing tape-cast kaolin bodies. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 85, 2002, N5, 1121-1126
- (21) BRINDLEY, G.W. – NAKAHIRA, M.: The kaolinite-mullite reaction series: I, A survey of outstanding problems. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42, 1959, N7, 311-314
- (22) BRINDLEY, G.W. – NAKAHIRA, M.: The kaolinite-mullite reaction series: II, Metakaolin. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42, 1959, N7, 314-318
- (23) BRIDLEY, G.W. – NAKAHIRA, M.: Kinetics of dehydroxylation of kaolinite and halloysite. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 40, 1957, N10, 346-350
- (24) SUITCH, P.R.: Mechanism for the dehydroxylation of kaolinite, dickite and nacrite from room temperature to 455 °C. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 69, 1986, N1, 61-65
- (25) MACKENZIE, K.J.D.: Feats of clay, or mineral chemistry revisited. *Chemistry in New Zealand*, 1978, N3, 8-12

- (26) SUJEONG LEE – YOUN-JOONG KIM – HI-SOO MOON: Energy-filtering electron microscopy (EF-TEM) study of a modulated structure in metakaolinite represented by a 14 $\circ$ modulation. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 86, 2003, N1, 174-176
- (27) FREUND, F.: Kaolinite-metakaolinite, a model of a solid with extremely high lattice defect concentration. *Ber. Deutsche Keram. Ges.*, 44, 1967, N4, 5-13
- (28) HANYKÝŘ, V. - KUTZENDRFER, J.: *Technologie keramiky*. Silis Praha a Vega Hradec Králové, 2000

NEOXIDOVÁ KERAMIKA

Pavol Šajgalík, Zoltán Lenčes

Ústav anorganickej chémie SAV

Do tejto skupiny patria hlavne nitridy, karbidy, boridy. Neoxidové keramické materiály majú vyššiu pevnosť pri vysokých teplotách v porovnaní s oxidovou keramikou. Tieto materiály majú vyššiu tepelnú vodivosť a nižší koeficient tepelnej rozťažnosti ako oxidy z čoho vyplýva ich lepšia odolnosť voči tepelným rázom. Z toho dôvodu sú v praxi aplikované hlavne ako vysokoteplotné konštrukčné materiály. Nevýhodou je ich nižšia oxidačná odolnosť.

Z neoxidovej keramiky najširšie uplatnenie v praxi, predovšetkým v špeciálnych oblastiach strojárenského a elektrotechnického priemyslu majú nitridy a karbidy.

Karbidy

Karbidy možno rozdeliť do troch základných skupín:

- Iónové karbidy* (tvoria ich kovy I, II, III skupiny a lantanoidy)
- Kovalentné karbidy* (SiC a B_4C , ktoré sa vyznačujú vysokou tvrdosťou, tepelnou a chemickou stabilitou)
- Intersticiálne karbidy*, ktoré existujú v širokom stechiometrickom rozsahu a tvoria ich väčšinou prechodové prvky (Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, W, Mo, atď.)

Z hľadiska použitia karbidov ako konštrukčného materiálu možno iónové karbidy zanedbať, lebo sú chemicky nestále a silne hygroskopické (napr. Al_4C_3 , Mg_2C_3 , CaC_2). Spomedzi intersticiálnych karbidov najrozšírenejšie uplatnenie v technickej praxi majú WC a TiC, kým z kovalentných karbidov SiC a B_4C .

Karbid kremíka - SiC

Syntetický SiC ako prvý pripravil Acheson v 19. storočí karbotermickou redukciou SiO_2 . Vynikajúce abrazívne vlastnosti SiC boli čoskoro zistené a preto sa donedávna používal „iba“ ako brúsny materiál. Od začiatku sedemdesiatich rokov, kedy sa podarilo zhutniť SiC prídavkom bóru a uhlíka sa záujem výskumných pracovísk o SiC výrazne zvýšil. Karbid kremíka sa stal jedným z hlavných kandidátov na konštrukčné aplikácie vďaka svojej výbornej vysokoteplotnej pevnosti, odolnosti voči vysokoteplotnému tečeniu (creepu), dobrej odolnosti voči oxidácii, oteru a korózii. Niektoré fyzikálne vlastnosti SiC sú uvedené v tabuľke 1. Hutný SiC sa pripravuje spekaním v tuhej fáze alebo v prítomnosti kvapalnej fázy pri teplotách okolo 1850 - 2500°C, žiarovým lisovaním, reakčným spekaním (RBSC = Reaction Bonded Silicon Carbide),

zrážaním z plynnej fázy resp. pestovaním monokryštálov pre špeciálne polovodičové aplikácie.

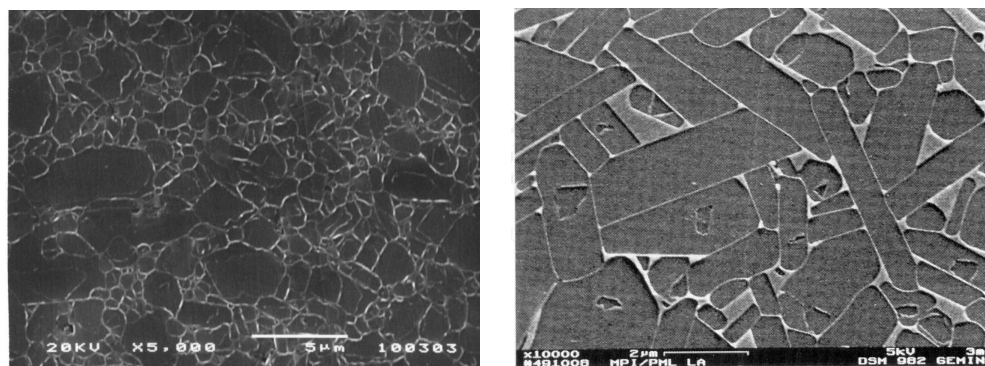
Tabuľka 1. Vybrané fyzikálne vlastnosti SiC.

Hustota	g.cm^{-3}	3,21
Disociačná teplota	$^{\circ}\text{C}$	2300
Youngov modul pružnosti	GPa	400-450
Pevnosť v ťahu	MPa	500
Poissonové číslo		0,16
K_{IC}	$\text{MPa.m}^{1/2}$	2,5 - 4,0
Tvrdosť	GPa	20 - 27
Tepelná rozťažnosť	10^{-6} K^{-1}	4,5
Tepelná vodivosť	W(mK)^{-1}	90 – 120*
Merný odpor	$\Omega \text{ cm}$	10^5
Max. teplota použitia	$^{\circ}\text{C}$	2100

* pre SiC monokryštál 490 W(mK)^{-1}

Kryštalová štruktúra SiC

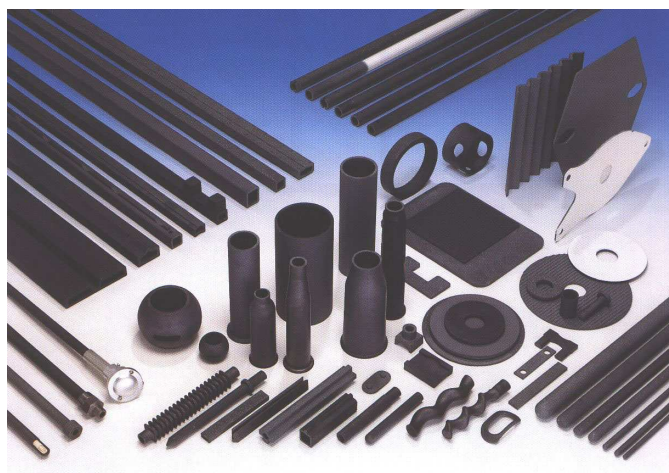
Všetky kryštalické modifikácie SiC majú binárnu tetraedrickú štruktúru: každý atóm kremíka je obkolesený štyrmi atómami uhlíka a obrátene každý atóm uhlíka štyrmi atómami kremíka. Vrstvy uhlíka a kremíka sa striedajú a atómy každej vrstvy obsadzujú obojstranne polovicu tetraedrických dutín. Opakovanie vrstiev nad sebou vedie v najjednoduchších prípadoch pri striedaní ABCABC... ku kubickej štruktúre, označovanej β -SiC, s hranou základnej bunky $a = 0.4358 \text{ nm}$, resp. pri striedaní ABAB... k hexagonálnej štruktúre α -SiC $2H$ s parametrami: $a = 0.3078 \text{ nm}$, $c = 2 \times 0.2518 \text{ nm}$, kde faktor 2 je periódou identity sledu vrstiev v štruktúre. Hustota karbidu kremíka je $3,21 \text{ gcm}^{-3}$. SiC sa



Obr. 1: Mikroštruktúra SiC spekaného za prítomnosti kvapalnej fázy:
a) β -SiC, b) α -SiC.

vyznačuje neobmedzenou rozmanitosťou polytypov. V produktoch pripravených Achesonovou metódou sa najčastejšie vyskytujú hexagonálne polytypy α -SiC 6H, 4H a romboedrický α -SiC 15R. Okrem toho boli pripravené a charakterizované ďalšie polytypy SiC. V súčasnosti ich počet dosahuje viac ako 200.

Možnosti aplikácie SiC ako konštrukčného materiálu boli limitované v dôsledku veľmi nízkej lomovej húževnatosti ($K_{IC} < 3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Určitého zvýšenia lomovej húževnatosti sa dosiahlo fázovou transformáciou $\beta \rightarrow \alpha$, v dôsledku ktorej vznikali predĺžené α -SiC častice (obr. 1). Zistilo sa, že kinetika fázovej transformácie je vyššia za prítomnosti kvapalnej fázy a z toho dôvodu sa v súčasnosti čoraz častejšie používajú rôzne prísady spekania, väčšinou na báze oxidov. Veľké predĺžené α -SiC zrná v mikroštruktúre hutného materiálu prispeli k zvýšeniu lomovej húževnatosti odkláňaním trhliny a jej premostením. Týmto spôsobom sa podarilo zvýšiť lomovú húževnatosť na hodnotu $8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ a rozšíriť tak možnosti použitia SiC ako konštrukčného materiálu. Príklady použitia SiC v strojárskom a leteckom priemysle sú uvedené na obrázku 2.



Obr. 2: Príklady použitia SiC keramiky.

V súčasnosti sa využívajú aj elektrické vlastnosti SiC a používa sa ako polovodič (šírka zakázaného pásma je 2,2 eV pre β -SiC a 3,3 eV pre α -SiC) alebo na výrobu výhrevných elementov s prevádzkovou teplotou do 1800°C .

Karbid bóru – B_4C

B_4C je za diamantom a kubickým BN tretím najtrvrdejším materiálom. Stechiometria karbidu bóru sa môže pohybovať v rozmedzí B_4C až $B_{6.5}C$. Komerčne dostupný B_4C však vždy obsahuje uhlík (grafit). Prítomnosť tejto nečistoty zapríčiniuje pomerne nízku pevnosť spekaného materiálu.

B_4C prášky sa najčastejšie vyrábajú karbotermickou redukciou oxidov bóru v elektrickej peci ($2B_2O_3 + 7C \rightarrow B_4C + 6CO$) alebo priamou reakciou elementov ($4B + C \rightarrow B_4C$). Povlaky a jemné prášky sa vyrábajú zrážaním

z plynnej fázy reakciou BCl_3 (resp. BBr_3 , BH_3 , B_3H_6) a metánu. Hutný B_4C sa pripravuje žiarovým lisovaním pri teplotách $1900\text{--}2200^\circ\text{C}$ vo vákuu alebo argóne. Výroba súčiastok z je finančne veľmi náročná.

Tabuľka 2. Vybrané fyzikálne vlastnosti B_4C .

Hustota	g.cm^{-3}	2,51
Teplota topenia	$^\circ\text{C}$	2450
Youngov modul pružnosti	GPa	445
Pevnosť v ťahu	MPa	480
Poissonové číslo		0,17
K_{IC}	$\text{MPa.m}^{1/2}$	3-3,7
Tvrdosť	GPa	35
Tepelná rozťažnosť	10^{-6} K^{-1}	5,0
Tepelná vodivosť	W(mK)^{-1}	29
Merný odpor	$\Omega \text{ cm}$	0,14

Niektoré vlastnosti B_4C sú uvedené v tabuľke 2, z ktorých sa v praxi najviac využíva nízka špecifická hmotnosť, tvrdosť a oteruvzdornosť. V jadrovej energetike sa používa ako absorbér neutronov. Vo vojenskom priemysle sa používa na ľahké pancierovanie lietadiel a na výrobu nepriestrelných viest, obr. 3.



Obr. 3. Príklady použitia karbidu bóru vo vojenskom priemysle.

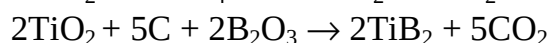
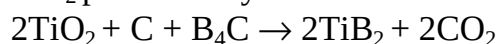
Boridy

Boridy majú väčšinou kovalentnú väzbu, z čoho vyplývajú vysoké hodnoty bodu topenia, elastického modulu a tvrdosti. Okrem toho má veľa boridov výbornú chemickú odolnosť, dobrú elektrickú a tepelnú vodivosť. V praxi sa najviac používa TiB_2 , ZrB_2 a HfB_2 .

Diborid titanu - TiB_2

TiB_2 je veľmi tvrdý materiál s vysokým bodom topenia (Tab. 3), čo ho predurčuje na mnohé aplikácie v praxi. V dôsledku náročnej prípravy však na širšie uplatnenie v priemysle iba čaká.

TiB_2 prášok sa vyrába karbotermickou redukciou TiO_2 :



Čistota prášku závisí od čistoty vstupných materiálov. Hutný TiB_2 sa pripravuje žierovým lisovaním pri teplote 1900°C v argone. Veľmi často sa používajú aj prísady spekania, ako napr. Fe, Ni, Co, C, W a WC. V prípade beztlakového spekania sa ako prísady používajú C+Cr+Fe, pričom touto metódou možno dosiahnuť približne 95% teoretickej hustoty. Vlastnosti TiB_2 sú uvedené v tabuľke 3.

Tabuľka 3. Fyzikálne vlastnosti TiB_2 .

Hustota	g.cm^{-3}	4,52
Teplota topenia	$^\circ\text{C}$	2970
Youngov modul pružnosti	GPa	550
Pevnosť v ťahu	MPa	500-570
Poissonové číslo		0,19
K_{IC}	$\text{MPa.m}^{1/2}$	8
Tvrdosť	GPa	26
Tepelná rozťažnosť	10^{-6} K^{-1}	7.4
Tepelná vodivosť	W(mK)^{-1}	75
Merný odpor	$\Omega \text{ cm}$	$15 \cdot 10^{-6}$

TiB_2 možno kombinovať s ostatnými keramickými materiálmi, ako sú napr. SiC, TiC alebo Al_2O_3 , čím sa dosiahnu lepšie mechanické vlastnosti kompozitu. TiB_2 sa používa na pancierovanie vozidiel, výrobu trisiek, tesnení a rezných nástrojov. TiB_2 má výbornú odolnosť voči roztaveným kovom (vrátane hliníka) a preto sa z neho vyrábajú odparovacie lodičky, taviace tégly a katódy Hall-Heroultovho článku.

Kompozity na báze $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ a $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ sa používajú na výrobu súčiastok raketových motorov a cermet $\text{ZrB}_2\text{-ZrC-Zr}$ na výrobu bioimplantátov. Hexaboridy lantanoidov, napr. LaB_6 sa používajú na výrobu katód elektrónových diel. Boridy môžu byť použité aj ako absorbéry neutronov.

Nitridy

Nitrid kremíka – Si_3N_4

V posledných 40 rokoch sa Si_3N_4 veľmi intenzívne študoval, keďže bol pokladaný za najväčšieho kandidáta na vysokoteplotné konštrukčné aplikácie. Tieto očakávania boli naplnené iba čiastočne v dôsledku nízkej spoľahlivosti keramických výrobkov.

Nitrid kremíka existuje v dvoch kryštalických modifikáciách označovaných α a β . Obe formy sú hexagonálne pričom parameter c $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ je cca dvojnásobný ako v $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. V roku 1999 bol pripravený aj kubický nitrid kremíka ($\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$) za extrémnych podmienok.

$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ je nízokoteplotná a $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ vysokoteplotná modifikácia. Transformácia z α na β fázu si vyžaduje veľkú aktivačnú energiu. V priebehu spekania za prítomnosti kvapalnej fázy k uvedenej transformácii prichádza nad 1600°C . Mechanizmus transformácie $\alpha \rightarrow \beta$ fáz metódou rozpúšťania-reprecipitácie predpokladá, že α sa rozpustí v kvapalnej fáze a β precipituje (najčastejšie heterogénne) z kvapaliny. Najvýznamnejším aspektom v priebehu fázovej transformácie je to, že sa rovnoosé zrná $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ transformujú na predĺžené ihličkovité $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ zrná. Mikroštruktúra $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ je uvedená na obr. 4. V dôsledku zmeny morfológie zŕn je pevnosť a lomová húževnatosť $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ vyššia v porovnaní s α fázou. Niektoré vlastnosti $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ sú uvedené v tabuľke 4.

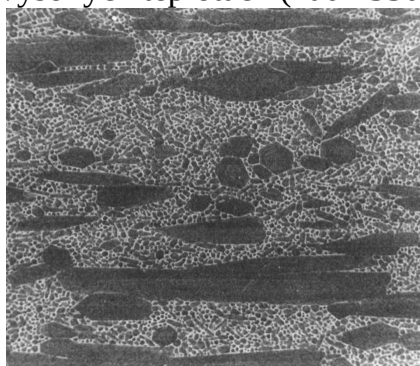
Tabuľka 4. Vybrané fyzikálne vlastnosti $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Hustota	g.cm^{-3}	3,18
Disociačná teplota	$^\circ\text{C}$	1830
Youngov modul pružnosti	GPa	320
Pevnosť v ťahu	MPa	700-1500
Poissonové číslo		0,26
K_{IC}	$\text{MPa.m}^{1/2}$	5-10
Tvrdosť (HV)	GPa	16*
Tepelná rozťažnosť	10^{-6} K^{-1}	3,1
Tepelná vodivosť	W(mK)^{-1}	20-180
Merný odpor	$\Omega \text{ cm}$	10^{12}
Max. teplota použitia	$^\circ\text{C}$	1500

*HV($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$)= 16 GPa, HV($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$)= 21 GPa

Vlastnosti výrobkov z Si_3N_4 sa výrazne líšia podľa obsahu α či β fázy. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ má vyššiu tvrdosť (HV = 21 GPa), kým β modifikácia vyššiu pevnosť a lomovú

húževnatosť. Z tohto dôvodu má širšie uplatnenie v praxi β - Si_3N_4 . Konečné fázové zloženie produktu možno ovplyvniť teplotou spekania a obsahom prísad. Výrobky z Si_3N_4 sa pripravujú beztlakovým spekaním alebo žiarovým lisovaním za prítomnosti kvapalnej fázy pri teplote 1750-1800°C. Ďalším spôsobom je reakčné spekanie výliskov z kremíkového prášku v atmosfére dusíka (RBSN = Reaction Bonded Silicon Nitride). Si_3N_4 pripravený RBSN metódou má horšie mechanické vlastnosti v porovnaní s žiarovo lisovaným materiálom v dôsledku značnej zvyškovej pórovitosti (nad 10%), má však veľmi dobrú odolnosť voči vysokoteplotnému tečeniu, keďže sa na zhutňovanie nepoužívajú spekacie prísady, ktoré mäknú pri vysokých teplotách (nad 1350°C).



Obr. 4: Mikroštruktúra β - Si_3N_4 .

Možnosti aplikácie Si_3N_4 sú uvedené na obr. 5. Ako príklady použitia možno uviesť rezné dosťčky na obrábanie kovov, ložiská, súčasti motorov (ventily, turbodúchadlá), lopatky plynových turbín, raketové trysky, výmenníky tepla, súčasti zvaracích agregátov, difúzne masky, fixačné telieska pre jadrové palivo, keramické nože, atď.



Obr. 5: Možnosti aplikácie Si_3N_4 .

Sialony

□- Si_3N_4 tvorí v rozsiahlom koncentračnom pásme tuhé roztoky s Al_2O_3 , tzv. β -sialony (často označované tiež β'). β' je izoštruktúrny s β - Si_3N_4 a vzniká substitúciou atómov kremíka atómami hliníka so súčasnou výmenou atómov hliníka za atómy kyslíka. Oblasť homogenity tuhých roztokov β' možno popísať vzorcom $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ (pričom $0 < z < 4,2$).

□-sialony (označované α') sú izoštruktúrne s α - Si_3N_4 a vznikajú v sústavách M-Si-Al-O-N, kde M = Li, Mg, Ca alebo Y a všetky prvky vzácnych zemín okrem La a Ce. Prítomnosť uvedených prvkov je nutná na stabilizáciu štruktúry. α -sialony možno popísať obecným vzorcom $\text{M}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$, pričom hodnota x závisí na mocnenstve stabilizujúceho prvku (napr. pre trojmocný Y je hodnota $x = m/3$).

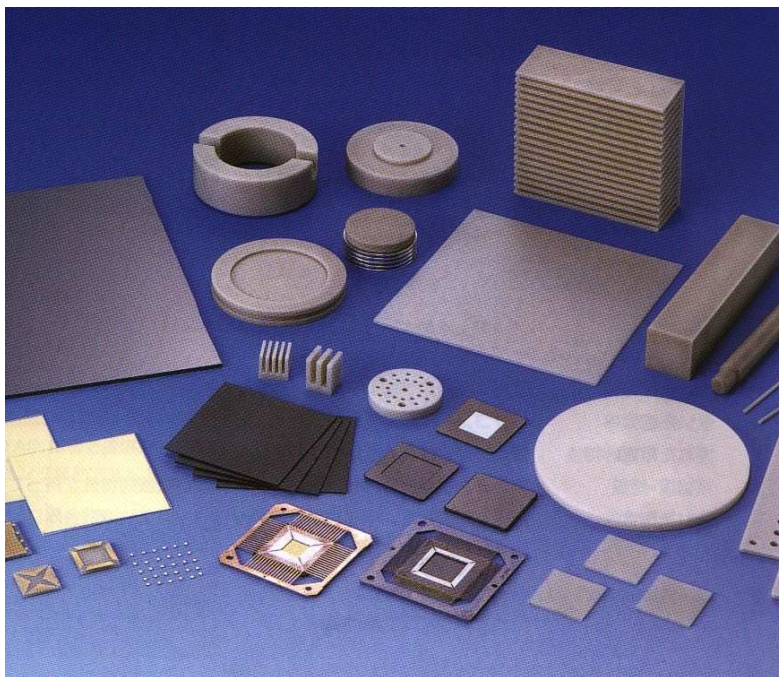
Sialony sa dajú pripraviť beztlakovým spekaním a majú v porovnaní s Si_3N_4 vyššiu oxidačnú odolnosť. Široké uplatnenie majú v metalurgii hliníku (obr. 6).



Obr. 6. Odlievacie formy zo sialonu.

Nitrid hliníka AlN

AlN je zlúčenina s hexagonálnou kryštálovou štruktúrou typu wurtzitu. Atómy hliníka vytvárajú najhustejšie hexagonálne usporiadanie a obsadzujú polovicu tetraedrických polôh obdobného usporiadania atómov dusíka. Obidva druhy atómov sú teda v ekvivalentných polohách a následnosť kladu vrstiev každého druhu atómu Al alebo N je ABABAB... Parametre základnej bunky $a = 0,3114\text{nm}$, $c = 0,4896\text{ nm}$ sa menia v závislosti od obsahu kyslíka (nečistoty).



Obr. 8: Príklady výrobkov z AlN pre elektrotechnický priemysel.

Od roku 1985 sa záujem výskumníkov a konštruktérov o AlN rapídne zvýšil, keďže sa začal používať ako základný substrát v mikroelektronike vďaka dobrým izolačným vlastnostiam a vysokej tepelnej vodivosti (160 W/m.K), obr. 8.

Tabuľka 5. Fyzikálne vlastnosti AlN.

Hustota	g.cm^{-3}	3,26
Disociačná teplota	$^{\circ}\text{C}$	2400
Youngov modul pružnosti	Gpa	310
Pevnosť v ťahu	Mpa	350
Poissonové číslo		0,24
K_{IC}	$\text{MPa.m}^{1/2}$	3,4
Tvrdosť	Gpa	10
Tepelná rozťažnosť	10^{-6} K^{-1}	5,5
Tepelná vodivosť	W(mK)^{-1}	140-180*
Merný odpor	$\Omega \text{ cm}$	10^{15}
Max. teplota použitia	$^{\circ}\text{C}$	2200

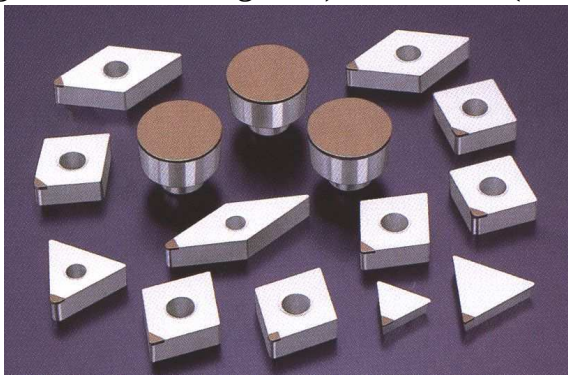
*monokryštál AlN 320 W(mK)^{-1}

Hutný AlN sa pripravuje spekaním pri teplotách $1600\text{-}1900^{\circ}\text{C}$. Jeho vlastnosti sú uvedené v tabuľke 5. I keď sa AlN v poslednej dobe začína používať aj na

výrobu chladičov, jeho dominantné použitie zostáva v elektrotechnickom priemysle (elektrické motory, senzory, vysokofrekvenčné moduly, súčiastky telekomunikačných a výskumných satelitov, vojenský priemysel). Použitie AlN je obmedzené do teploty 800°C v dôsledku silnej oxidácii nad touto teplotou.

Nitrid bóru – BN

BN je izoelektronický s uhlíkom a vyskytuje sa v dvoch štruktúrnych modifikáciách podobných grafitu (hexagonálna štruktúra: h-BN, označovaný tiež „biely grafit“, $\rho = 2,27 \text{ g.cm}^{-3}$) a diamantu (kubická štruktúra: c-BN, $\rho =$



Obr. 9: Rezné nástroje z kubického BN.

3,48 g.cm^{-3}). V prípade h-BN sa využívajú hlavne jej tepelné a elektrické vlastnosti a výborná chemická odolnosť. Vďaka nezmáčavosti väčšinou kovov má široké uplatnenie v metalurgii. Ďalej sa h-BN používa ako vysokoteplotné tuhé mazivo a čiastočné uplatnenie má aj v kozmetike. Kubický c-BN sa vďaka svojej vysokej tvrdości používa ako rezný/abrazívny materiál, obr. 9

Literatúra:

F.L. Riley, „Silicon Nitride Materials“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000) 245-65.

B.H. Mussler, W.C. Jonson, „Advanced Materials and Powders“, *Am. Ceram. Soc. Bulletin*, 6 (2000) 45-56.

S.J. Scheider Jr., et al., „Ceramics and Glasses“, *Engineered Materials Handbook*, ASM, (1991).

Nové ložisko nízko tavitelných keramických surovín na lokalite Trstené pri Hornáde

Ján Tabak

NERAST, Brodno 120, 010 14 Žilina

1. Základné údaje

Ložisko sa nachádza v katastrálnom území Trstené pri Hornáde, východne od obce. Identifikačné číslo katastra je 865 508. patrí do okresu Košice – okolie, kód okresu 806. Základné parametre ložiska na lokalite Trstené pri Hornáde boli zistené z geologickej mapy, prirodzených a umelých odkryvov a overovacích ložiskových vrtov VT-1 až VT-4.

Vlastnú surovinu ložiska tvoria svetlosivé až biele tufitické piesčité íly, ílovité tufitické piesky, a tufitické ílovce až jemne prachovité ílovce. Jedná sa o redeponované jemnozrnné pyroklastické materiály ryolitového vulkanizmu, uložené vo vrchnej časti pestrejšieho súvrstvia vrchného bádenu košickej kotliny.

2. Akostná charakteristika suroviny

Z technologického hľadiska možno surovinu ložiska zaradiť do dvoch skupín. Podstatná časť ložiska je tvorená ryolitovým tufom a zvyšnú časť tvoria nadložné íly.

Technologické vlastnosti uvedených surovín sú ovplyvnené hlavne mineralogickým, chemickým ako aj granulometrickým zložením.

Ich základné technologické parametre sú nasledovné:

Objemová hmotnosť v prirodzenom stave kolíše od 1 154 do 1 412 kg/m³.

Z mineralogického a petrografického hľadiska má predmetná surovina nasledovné zloženie:

amorfná fáza 90 – 95%

plagioklas 2-5%

kremeň 3-5%

sľuda cca 2%

Základná hmota má prevažne popolovitý charakter.

Chemické zloženie suroviny v ložisku je dosť homogénne. Svedčia o tom aj obsahy zisťovaných komponentov, ktoré sa pohybujú v nasledovných intervaloch:

Vid' tabuľka č.1.

Tabuľka č. 1

Analyzované zložky	Výsledky v %		
	od	do	priemer
SiO ₃	71,63	75,03	72,69
Al ₂ O ₃	11,97	14,74	12,22
Fe ₂ O ₃	1,64	2,76	2,11
TiO ₂	0,07	0,26	0,12
CaO	0,90	1,62	1,05
MgO	0,31	0,70	0,50
Na ₂ O	1,24	1,56	1,64
K ₂ O	2,81	4,32	3,91

Z výsledkov rozborov je vidieť, že obsah hlavného farbiaceho kysličníka je pomerne nízky. Na druhej strane obsah alkálií, ktorých obsah je taktiež dôležitý z hľadiska tavenia je dosť vysoký.

Keramicko-technologické vlastnosti predmetnej suroviny boli zistené v prevažne v týchto hodnotách:

<i>Rozrábacia voda %</i>	<i>41-48</i>
<i>Zmraštenie sušením %</i>	<i>6-10</i>
<i>Zmraštenie po výpale na 1050 °C %</i>	<i>12</i>
<i>Zmraštenie po výpale na 1070 °C %</i>	<i>9-12</i>
<i>Hmotnostná zmena pálením na 1050°C %</i>	<i>7</i>
<i>Hmotnostná zmena pálením na 1070°C %</i>	<i>6-7</i>
<i>Nasiakavosť po výpale na 1050°C %</i>	<i>2</i>
<i>Nasiakavosť po výpale na 1070°C %</i>	<i>1-6</i>
<i>Pevnosť ťahu po výpale na 1050°C MPa</i>	<i>40</i>
<i>Pevnosť ťahu po výpale na 1070°C MPa</i>	<i>26-29</i>

V spolupráci s pracoviskom Kermat spol. s r.o. Kalinovo sme testovali vzorky na použitie predmetnej suroviny do glazúr. Vykonanými skúškami bolo potvrdené, že tento typ suroviny vyhovuje na prípravu kameninových glazúr pre glazovanie rúr, sudov, kvetináčov a pod. Použitie samostatnej suroviny nie je možné z hľadiska reologických vlastností a správania sa pri sušení vrstvy

glazúry (podobne ako tufy). Po prídavku 20-30% inej nízko tavitel'nej hliny sa tieto nedostatky odstránia.

V keramickom závode Novoker a.s. Lučenec bolo zistené, že testované vzorky z tohto ložiska sú použiteľné vo väčšine keramických výrobkov s farebným črepom (napr. dlažba, kamenina, strešná krytina, tehliarske výrobky a pod.) ako nízko tavitel'ná zložka hmôt znižujúca nasiakavosť resp. znižujúca teplotu výpalu a zvyšujúca pevnosť črepu vo výpale.

3. Záver

Surovina z predmetného ložiska vyhovuje požiadavkám pre nízko tavitel'né keramické suroviny, na prípravu farebných glazúr, alebo ako tavidlo do keramických zmesí.

Ložisko bolo preskúmané v etape- na úrovni vyhľadávacieho prieskumu.

Výpočtom zásob boli vymedzené dva geologické bloky:

- blok zásob kategórie Z-2 o ploche 7 527 m² a množstve geologických zásob 119 386 ton.
- blok zásob kategórie Z-3 o ploche 23 780 m² a množstve geologických zásob 470 384 ton.

Priemerná hrúbka ložiska je 14,42 m z toho suroviny 13,03m a skrývky 1,39m.

Na ložisku bolo vydané Chránené ložiskové územie. Geologické zásoby keramických surovín z ložiska Trstené pri Hornáde sú evidované od roku 2001 v Bilančných zásobách výhradných ložísk Slovenskej republiky. Surovina z tohto ložiska sa zatiaľ neťaží. Ako správca ložiska je

Nerast - geologické práce Žilina.

Cieľom predmetného príspevku je poskytnúť odbornej, podnikateľskej a verejnej sfére informácie o novom ložisku nízko tavitel'nej keramickej surovine, ktorá je vhodná ako som už uviedol na prípravu farebných glazúr, alebo ako tavidlo do keramických zmesí.

PRAKTICKÁ REALIZÁCIA VÝSLEDKOV DOSIAHNUTÝCH PRI RIEŠENÍ DIPLOMOVEJ PRÁCE

PROBLEMATIKA VODOROZPUSTNÉHO Cr(VI) V SLINKOCH / CEMENTOCH A JEHO VPLYV NA ĽUDSKÝ ORGANIZMUS

Diplomant: Martin Peško, FCHPT STU Bratislava

Vedúca diplomovej práce: Ing. Eva Smrčková, PhD.

Zdrojom chrómu v slinkoch/cementoch môže byť surovinová zmes vrátane korekčných prísad, prípadne opotrebovanie výmuroviek a mlecích telies. V surovinách sa chróm väčšinou vyskytuje vo forme Cr(III), ktorý sa však počas výpalu slinku v oxidačnej atmosfére rotačnej pece môže oxidovať na zdraviu škodlivý Cr(VI) – chrómany. V cementoch rôznych výrobcov sa priemerný obsah vylúhovateľného chrómu pohybuje na úrovni jednotiek až desiatok ppm ($\text{ppm Cr} = \text{mg Cr(VI)} / \text{kg cementu}$).

Chróm sa teda môže v cemente nachádzať buď vo forme chromitých solí, alebo chrómanov. Ak je chróm prítomný ako Cr(III), považuje sa za zdravotne nezávadný - tieto soli sú vo vode prakticky nerozpustné. Zdraviu škodlivá je chrómanová forma. Spôsobuje rôzne kožné ochorenia - takzvaný chrómový ekzém, v odbornej literatúre sa uvádzajú aj potenciálne karcinogénne účinky.

Podľa európskej smernice 2003/53/EC o obmedzení v marketingu a využití cementu s obsahom rozpustného chrómu Cr (VI) vyšším ako 0,0002 % sa ako cementy vyhovujúce požiadavkám tejto smernice označujú cementy, ktoré obsahujú menej ako 2 ppm vodorozpustného Cr(VI).

Doterajšie riešenia zníženia obsahu vodorozpustného Cr(VI) sú založené na pridávaní redukčných prísad – rôzne kryštalohydráty síranu železnatého podľa US patentu č.4572739 alebo medzinárodnej patentovej prihlášky WO84/01942, pridávaním ferosádry podľa medzinárodnej prihlášky vynálezu PCT/SE84/00011/WO 84/02900, síranu a/alebo uhličitanu železnatého – Sideroxu (PCLA Ladce – PV 282 086) pridávaním aldehydov EP 06973280, prípadne lignínsulfónanov EP 0630869 alebo PV 0761 – 94 (SK), do surovínovej múčky, pred mletím cementu, počas alebo po mletí cementu.

Nevýhodou pridávania kryštalohydrátov síranu železnatého je to, že sa pridávajú vo veľkom nadbytku (vzhľadom na teoretickú potrebu), aby došlo k úpnej redukcii Cr(VI) v celom objeme cementu. Problémom je totiž dávkovanie samotného kryštalohydrátu síranu železnatého, ktoré je veľmi obtiažné, pretože uvedený síran má zlé sypné vlastnosti a zliepa sa.

Cieľom diplomovej práce, riešenej na našom pracovisku, bolo experimentálne overiť účinok redukčnej zmesi, ktorá by odstránila horeuvedené problémy a

optimalizovať jej zloženie tak, aby sa znížil obsah vodorozpustného chrómu Cr(VI) v cemente pod hodnotu 2 ppm.

Podstata spôsobu zníženia vodorozpustného chrómu Cr(VI) v cemente spočívala v prídavku aktívnej zmesi na báze prírodného zeolitu a technických hydrátov síranu železnatého (až do 50%) v množstve do 1 hmotn. % - v závislosti od obsahu Cr(VI) v cemente. Prídavok redukčnej zmesi k cementu vyžaduje následnú homogenizáciu. Výhodou je pridávať redukčnú zmes do mlyna počas mletia slinku. Zmes obsahuje okrem redukčnej zložky - kryštalohydrátov síranu železnatého - povrchovoaktívnu prírodnú surovinu – zeolit.

Vhodnou kombináciou uvedených dvoch zložiek je možné znížiť obsah vodorozpustného Cr(VI) účinnejšie, ako samotným síranom železnatým. Ďalšou veľkou výhodou je ľahká manipulácia s touto zmesou, ľahké dávkovanie a možnosť dlhodobého skladovania bez zníženia redukčného účinku.

Z literatúry ako aj technickej praxe je známe, že prídavok zeolitu vzhľadom na svoje pucolánové vlastnosti neovplyvňuje negatívne úžitkové vlastnosti cementu – príkladom môžu byť rôzne zmesné cementy, obsahujúce pucolánové prísady. Množstvá zeolitu vnesené do cementu prostredníctvom redukčnej prísady sú však také malé, že ich vplyv na konečné úžitkové vlastnosti cementov je nemerateľný.

Priemyselná využiteľnosť

Splnenie požiadaviek vyplývajúcich z hygienických predpisov, zakotvených v norme EN – 197 – 1: 2002, Príloha A a v európskej smernici 2003/53/EC o obmedzení v marketingu a využití cementu s obsahom rozpustného chrómu Cr (VI) vyšším ako 0,0002 %, sa stáva nevyhnutnou požiadavkou pre exportné možnosti výrobcov cementu. Aplikácia redukčnej zmesi na báze zeolitu a technického hydrátu síranu železnatého do cementového mlyna k cementovému slinku obsahujúcemu Cr(VI) v množstve prevyšujúcom požiadavky normy zabezpečí zníženie obsahu vodou vylúhovateľného Cr(VI) na požadovanú úroveň. Dávkovanie zmesi sa upraví podľa výsledkov experimentálneho stanovenia Cr(VI) v slinku/cemente, ku ktorému sa zmes pridáva.

Zápisnice Výboru

SLOVENSKÁ SILIKÁTOVÁ VEDECKO-TECHNICKÁ SPOLOČNOSŤ
Kocel'ová 15, Bratislava, 815 94

Zápisnica

**zo Zjazdu Slovenskej silikátovej vedecko-technickej spoločnosti,
ktorý sa uskutočnil 25.10.2006 v Košiciach**

Prítomní: podľa prezenčnej listiny

Program rokovania:

1. Privítanie
 2. Správa o činnosti SSiVTS za rok 2005
 3. Správa o hospodárení za rok 2005
 4. Aktuálny stav členskej základne a odborných skupín
 5. Plán činnosti na rok 2006-2007
 6. Informácia o aktivitách ECerS
 7. Príprava Silikátnika 2007
 8. Rôzne
 9. Posedenie s občerstvením
-
1. Prof. Šajgalík – predseda SSiVTS, privítal pozvaných hostí : p. Prof. K. Tomášeka, dekana Hutníckej fakulty v Košiciach a riaditeľa technického múzea v Košiciach. Ďalej privítal prítomných účastníkov zjazdu.
 2. V správe o činnosti za rok 2005 predseda SSiVTS zrekapituloval uskutočnené akcie, ktoré zrealizovala SSiVTS. Informoval o členstve Silikátovej spoločnosti v Európskej keramickej spoločnosti, kde platí Silikátová spoločnosť členský príspevok vo výške 8 EUR na člena. Informoval o spoluorganizovaní VII. celoštátneho odborného semináru SILITECH v júni 2005. Pri tejto príležitosti bol vydaný zborník, ktorý bol súčasne aj prvým číslom Silikátnika. Silikátnik bol distribuovaný všetkým členom SSiVTS a je prístupný na web

stránke spoločnosti. Informoval aj ocenení, ktoré získal podpredseda SSiVTS Ing. Alexander Molnár, PhD. Ing. Molnár bol ocenený **Striebornou medailou ZSVTS**. V roku 2005 bol zahájený prvý ročník súťaže o najlepšiu diplomovú prácu pre študentov vysokých škôl z problematiky výskumu alebo technológie silikátov. Prvé miesto získal **Bc. Norbert Smekal**, z Katedry keramiky Hutníckej fakulty TU v Košiciach za prácu *Štúdium pevnosti väzby MgO-C žiaruvzdorných materiálov*.

3. Prof. Šajgalík predniesol správu o hospodárení za rok 2005, ktorá bola prijatá bez pripomienok. Správa o hospodárení je dostupná na web stránke spoločnosti, www.sss.sav.sk v priečinku AKTUALITY. Prístup k správe je zabezpečený heslom. Na podnet predsedníčky revíznej komisie RNDr. Dalmy Gyepesovej, CSc., prítomní členovia zjazdu odsúhlasili návrh na rozšírenie revíznej komisie. Nový člen revíznej komisie bude nominovaný z HF TU Košice. Predseda oznámil členom, že Zväz vedecko-technických spoločností vyrovnal dlh voči SSiVTS v hodnote 59 000.- Sk, ktoré ZSVTS dlžil SSiVTS za uskutočnené akcie v uplynulých rokoch.
4. Predseda zrekapituloval aktuálny stav členskej základne, ktorá k dátumu zjazdu pozostáva z 35-tich platiacich individuálnych členov a troch platiacich kolektívnych členov. Stav členskej základne sa tohto roku rozšíril o 7 nových individuálnych členov. Predseda vyzval členov o aktívnejšiu spoluprácu s priemyslom s cieľom získať individuálnych i kolektívnych členov z priemyslu.
5. Predseda zhodnotil činnosť spoločnosti podľa plánu na rok 2006, z ktorého bola väčšina zrealizovaná a to nasledovne:
 - a. Zorganizovanie odborných exkurzií pre študentov.
 - b. Zorganizovanie študentskej súťaže v rámci študentskej odbornej činnosti.
 - c. Zorganizovanie odborných podujatí, seminárov a prednášok podľa požiadaviek členov. Uskutočnené boli dve akcie:
 - i. Prednáška: Dr. Ján Šaroun: Vybrané metódy neutrónového rozptylu a jejich aplikácie v materiálovom výzku.
 - ii. Odborný seminár v rámci ďalšieho vzdelávania pracovníkov silikátového priemyslu. Názov seminára: Kurz termickej analýzy a kalorimetrie. Lektori: Prof. Ing. Peter Šimon, DrSc., Doc. Dr. Martin T. Palou, PhD., RNDr. Milan Drábik, PhD.

- d. Vzhľadom na nezáujem sa odborná exkurzia na výstavu CERAMITEC do Mníchova neuskutočnila.
- e. Silikátová spoločnosť má opäť právo nominovať mladého vedca – výskumníka (veková hranica je 35 rokov) do súťaže o najlepšiu vedeckú prácu na kongres Európskej keramickej spoločnosti, ktorý sa bude konať v Berlíne, 17. – 23. 06. 2007. **Nominovaných účastníkov s názvami prác je nutné oznámiť p. Ing. Smrčkovej do konca roku 2006.** Medzi adeptmi do súťaže môžu byť nielen študenti, ale i vedeckí pracovníci s titulom PhD. Podmienkou je prednáška v anglickom jazyku. Členovia výboru SSiVTS vyberú najlepšieho kandidáta. Európska keramická spoločnosť hradí vložné a pobyt vybraného účastníka.
6. Členovia zjazdu odsúhlasili nasledovný plán činnosti na rok 2007:
- a) VII. Seminár: Príprava keramických materiálov, Herľany 18.- 20. jún 2007, Zodpovední: doc. Kuffa a doc. Plešingerová.
 - b) Advanced Research Workshop Engineering Ceramics 07, Smolenice, 10. – 14. 05. 2007. Zodpovední: prof. Šajgalík a Dr. Lenčేశ.
 - c) Seminár firmy Brucker o využití röntgenovej difrakcie pri štúdiu štruktúry silikátov, dátum bude spresnený po dohode so zástupcom firmy Bruker, Ing. Kordíkom. Zodpovedná: Ing. Smrčková.
 - d) Otvoriť na web-stránke spoločnosti diskusné fórum o potrebách silikátového priemyslu vo vzťahu k akademickej obci, apríl 2007, Zodpovední: Ing. Smrčková, Ing. Harcek a p. Jurová.
 - e) Súťaž adeptov o účasť na kongrese Európskej keramickej spoločnosti v Berlíne, február 2007. Zodpovední: prof. Šajgalík, Ing. Smrčková a p. Jurová.
7. Európska keramická spoločnosť ponúka zvýhodnené podmienky pre vystavovateľov z členských krajín ECerS počas kongresu v Berlíne, 18. - 21.júna 2007. Všetky informácie sú na web-stránke, www.ecers-exhibition.com
- Predseda prof. Šajgalík informoval členov SSiVTS o aktivitách ECerS, ktoré viedli k založeniu Svetovej Keramickej Federácie (ICF), Členovia ICF sú: ECerS, Americká keramická spoločnosť, Japonská keramická spoločnosť a Čínska keramická

spoločnosť. Prvý zjazd ICF sa konal v Montreali, Kanada v júni 2006. SSiVTS zastupoval na zjazde Ing. Dušan Galusek, PhD. Za prezidenta ICF bol zvolený Dr. Nicola Babini z Ústavu pre výskum keramickej technológie, Faenza, Taliansko. Nasledujúce stretnutie sa bude konať 29.06. – 03.07.2007 vo Verone v Taliansku. SSiVTS by mala nominovať svojich členov do výborov konferencie, december 2006. Zodpovední: prof. Šajgalík, Dr. Lenčes.

8. V poradí druhé číslo ročenky Silikátnik 2006, ktorého editorom je Ing. Harcek, nebolo doteraz vydané. Zjazd vyjadril nespokojnosť a uložil Ing. Harcekovi, aby tohtoročné číslo pripravil najneskôr do konca roku 2006 a zverejnil ho na web stránke spoločnosti. Pre členov, ktorí nemajú možnosť k prístupu na internet, bude Silikátnik 2006 rozoslaný poštou. Zodpovední: Ing. Harcek a p. Jurová
V roku 2007 bude vydanie Silikátnika garantované Komisiou pre vzdelávanie, jún 2007. Zodpovední: Ing. Smrčková, doc. Plešingerová a Ing. Súčík.
9. Po diskusii bol prijatý návrh, že sa zjazd v roku 2007 uskutoční počas VII. semináru Príprava keramických materiálov v Herľanoch 18. - 20. júna 2007.
Na záver zjazdu bola pre jeho účastníkov zorganizovaná prehliadka Technického múzea s odborným výkladom.
Predseda SSiVTS ako aj zúčastnení členovia zjazdu vyslovili srdečnú vďaku Doc. Ing. Tarzíciovi Kuffovi, PhD za úspešnú organizáciu zjazdu.

Bratislava: 10.11.2006

Zapísala: A. Jurová

tajomníčka SSiVTS

Prof. RNDr. Pavol Šajgalík, DrSc.
predseda SSiVTS

Zápisnica

z rokovania výboru SSiVTS, ktoré sa uskutočnilo 4. 7. 2006 na ÚACH SAV,
Dúbravská cesta 9, Bratislava

Prítomní: Šajgalík, Lenčes, Harcek, Smrčková,
Ospravedlnení: Staroň, Jurová, Molnár

Hostia: Ing. D. Kordík, zástupca f. Bruker

Program zasadnutia:

1. Privítanie
2. Kontrola plnenia úloh podľa ostatnej zápisnice
3. Správa o hospodárení SSi VTS za rok 2005
4. Príprava Silikátika
5. Rôzne

1. Prof. Šajgalík – predseda SSiVTS privítal členov výboru a hostí na rokovaní a ospravedlnil neúčasť hore menovaných členov výboru.

2. Výbor berie kontrolu plnenia úloh na vedomie s pripomienkami:

a) SSi VTS ako odborný garant výstavy Glassalón, ktorá sa uskutoční na jeseň 2006 v Trenčíne, dá vyrobiť informačný panel o činnosti SSiVTS, ktorý umiestni vo svojom stánku na uvedenej výstave. Výbor ponúka všetkým svojim členom možnosť prezentácie na uvedenej výstave v stánku SSiVTS.

b) 16.6.2006 sa uskutočnil prvý z cyklu seminárov v rámci celoživotného vzdelávania pracovníkov silikátového priemyslu v oblasti výroby a výskumu. Komisia pre výchovu pripraví ďalší odborný seminár, ktorý by sa mal uskutočniť v mesiaci október resp. november s problematikou bud':

a) Štúdium mikroštruktúry anorganických materiálov pomocou ortuťovej porozimetrie a optickej a elektrónovej mikroskopie – odborný garant Prof. RNDr. P. Šajgalík, DrSc., alebo

b) Využitie rtg difrakcie pri výrobe anorganických materiálov – za účasti f. Bruker.

3. Prof. Šajgalík predniesol správu o hospodárení SSiVTS za rok 2005. Výbor rozhodol, že správy o hospodárení budú zverejnené na webe (pod heslom) – od roku 2003.

Výbor sa zaoberal riešením problému zloženia kontrolnej komisie. Výbor prijal rozhodnutie, že do práce kontrolnej komisie je nevyhnutné zapojiť aj členov v HF TU Košice. Poveruje predsedu prerokovať s Doc. Plešingerovou, Ing. Súčikom resp. ostatnými členmi toto rozhodnutie a nominovať člena KK.

4. Pripravované číslo občasníka SSiVTS – SILIKÁTNÍK bude pre členov SSiVTS prístupné na webovej stránke najneskoršie septembri. Zodpovedný: Ing. Harcek. Články zverejnené v tomto čísle je potrebné doručiť p. Jurovej (e-mailom) do konca júla 2006. Niekoľko čísel bude vydaných aj v tlačenej podobe – pre potreby výboru.
5. V rôznom informoval Ing. D. Kordík, zástupca f. Bruker výbor o zámeroch firmy a oznámil členom výboru, že firma pripravuje v mesiaci november odborný seminár o využití rtg-difrakcie pre výrobu cementu: **International Symposium Quantitative Phase and Elemental Analysis in Cement Industry**. Termín akcie: 13. – 15. 11. 2006, Wiesbaden. Kontakt pre záujemcov: Rainer Schmidt, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany, e-mail: rainer.schmidt@bruker-axs.de. Zároveň sa rokovalo o možnosti usporiadať seminár s podobným obsahom pre širší počet záujemcov na Slovensku v rámci cyklu seminárov celoživotného vzdelávania buď v októbri 2006 alebo prvom polroku 2007. Výbor aj v tomto roku ocenil 1 DP cenou SSiVTS. Na ocenenie boli navrhnuté dve diplomové práce:
 - a) Príprava sklokeramiky pre aplikácie v humánnej medicíne – Bc. Daniel Gajdoš, z odd. keramiky, skla a cementu FCHPT STU v Bratislave,
 - b) Štúdium pevnosti väzby MgO-C žiaruvzdorných materiálov – Bc. Norbert Smekal, z katedry keramiky, Hutníckej fakulty TU v Košiciach.

Výbor sa rozhodol udeliť vecnú cenu vo výške 1000.- Sk pre Bc. Norberta Smekala z HF TU v Košiciach.

Vzhľadom na malý počet prác prihlásených do súťaže vyzývame členov, aby Ing. Smrčkovej oznámili adresy fakúlt, s ktorými spolupracujú pri riešení problematiky z oblasti výskumu a výroby silikátových materiálov.

V tejto súvislosti SSiVTS vyzýva výrobné a výskumné organizácie na vypísanie tém pre študentov končiacich inžinierske štúdium na fakultách zaoberajúcich sa relevantnou problematikou (FCHPT STU Bratislava, Hutnícka fakulta Košice, Materiálovo-tech. Fakulta Púchov resp. UPJŠ Nitra), ktoré by boli vhodné na riešenie v rámci vypracovania diplomovej práce. Témy posielajte na adresu Ing. Smrčkovej; e mail: eva.smrckov@stuba.sk do konca septembra 2006.

Zapísala: Ing. Eva Smrčková, PhD.

Prof. RNDr. Pavol Šajgalík, DrSc.
Predseda SSiVTS

SLOVENSKÁ SILIKÁTOVÁ VEDECKO-TECHNICKÁ SPOLOČNOSŤ
Kocel'ová 15, Bratislava, 815 94

Zápisnica

zo zasadnutia Výboru SSiVTS konaného dňa 16.02.2006 na
ÚACH SAV, Dúbravská cesta 9, Bratislava

Prítomní: Prof. RNDr. P.Šajgalík, DrSc., Ing. Eva Smrčková, CSc., Ing. Jozef Staroň, DrSc., Ing. Milan Harcek, Ing. Zoltán Lenčేశ, PhD., Anna Jurová

Ospravedlnený: Ing. Alexander Molnár, CSc.

Program zasadnutia výboru:

1. Privítanie
2. Správa o činnosti SSiVTS za rok 2005
3. Plán činnosti na rok 2006
4. Príprava občasníka Silikátnik
5. Diskusia o vytvorení názvoslovnej komisie
6. Informácia o podieloch
7. Rôzne

1. Predseda SSiVTS Prof. P. Šajgalík, privítal členov výboru a zároveň ospravedlnil p. Ing. A. Molnára, CSc.
2. Správa o činnosti SSiVTS za rok 2005 bude dostupná na web-stránke spoločnosti v priečinku „AKTUALITY“, kde bude uverejnená spolu so zápisnicou zo zasadnutia výboru. Členom, ktorí nemajú možnosť prístupu na internetovú stránku spoločnosti, p. A. Jurová zašle tieto dokumenty poštou. Termín 15.03.2006
3. Na rok 2006 bol schválený nasledovný plán akcií:
 - a) Medzinárodná konferencia: Pece, žiaruvzdorné materiály a izolanty, Vysoké Tatry, Máj 2006. SSiVTS má záujem o spoluorganizáciu konferencie. Podmienky prístúpenia k organizácii konferencie prerokuje Ing. Harcek s doc. Kuffom. Termín 15.03.2006.
 - b) GLASSALON, Trenčín, október 2006, Silikátová spoločnosť, ako každý rok, je odborným garantom výstavy. Po spresnení termínu výstavy Glassalonu, bude pozvánka zverejnená na web-stránke. Zodpovedná: A. Jurová
 - c) Vzdelávanie VŠ a SŠ pracovníkov oblasti technológie silikátov. Termíny, miesto konania a témy pre rok 2006 budú zverejnené na web-stránke spoločnosti. Termín 30.03.2006, Zodpovedná Ing. Smrčková
 - d) Burza tém diplomových prác pre šk.r. 2006/07– výzva na zadávanie tém od výrobných organizácií bude zverejnená aj na webe, kde

bude i kontakt na katedru FCHPT asi by mal byť aj na HF Košice. Burza je pod záštitou p. Ing. Smrčkovej, ktorá sprístupní témy diplomových prác na web-stránke. Termín 31.06.2006

- e) Organizovanie odborných exkurzií pre študentov príslušných špecializácií v podnikoch so zameraním na silikátový priemysel. Zodpovedné: Ing. Smrčková a doc. B. Plešingerová. Termín: druhý polrok 2006
- f) Organizovanie študentských súťaží v rámci študentskej vedeckoodbornej činnosti(ŠVOČ) Najlepšia práca bude odmenená vecným darom. Termín konania ŠVOČ bude uverejnený na webe SSiVTS. Zodpovedná Ing. Smrčková, Termín: 31.04.2006
- g) Organizácia súťaže mladých vedeckých pracovníkov v oblasti silikátov a anorganických materiálov o najlepšiu prácu v angličtine. Víťaz získa nomináciu na medzinárodnú súťaž mladých vedeckých pracovníkov pri príležitosti konania X. výročného stretnutia členov Európskej keramickej spoločnosti ECERS, ktoré sa bude konať v júni 2007 v Berlíne, Nemecko. Nahlásenie kandidátov 31.12.2006. Zodpovedný: Ing. Lenčes
- h) Organizácia odborných podujatí, seminárov a prednášok našich a zahraničných odborníkov podľa požiadaviek výrobcov anorganických spojív, keramiky a žiaruvzdorných materiálov, prípadne ďalších výrobcov. Termín spracovania sylabu je 15.03.2006 a termín vyvesenia na web je 30.03. Zodpovedná Ing. Smrčková.
- i) Zorganizovanie odbornej exkurzie na výstavu CERAMITEC, 10. – 12. októbra do Mníchova pre záujemcov z výskumných a výrobných organizácií silikátového priemyslu. Oznámenie o konaní akcie a podmienky účasti pre členov SSiVTS budú zverejnené na web-stránke. Zodpovedná: Ing. Smrčková, Termín: 31.04.2006
- i) Organizácia Súťaže o najlepšiu diplomovú prácu pre študentov vysokých škôl
z problematiky výskumu, alebo technológie silikátov. Zodpovední: Ing. Smrčková, doc. Plešingerová, prof. Šajgalík, Termín jún 2006
Nultý ročník súťaže prebehol v minulom roku 2005. Prvé miesto získala Ing. Lenka Krajčová, za čo bola odmenená Silikátovou spoločnosťou vecným darom v hodnote 1000., Sk.

4. Príprava Silikátnika

- je poverená skupina KERAMIKA- p. Ing. Harcek

Obsah:

Propagačný materiál o firmách

Odborné články (Staroň, Harcek, Lenčes, Šajgalík, Smrčková)

Priestor v zborníku v rozsahu 15 strán ponúkne firmám za kolektívne členstvo.

Návrh p. Ing. Harceka na štylizáciu zborníka:

- vedecko-technický časopis
- články o technológiách
- články o surovinách
- Sekcie: suroviny, materiály, vedeckotechnické články
- Max 100 výtlačkov a elektronická forma

Termíny:

- 28. február dodať názvy článkov
- 15. máj dodať články

Prvé číslo Silikátnika bude vydané na prelome mesiacov august - september.

5. Diskusia o vytvorení názvoslovnej komisie.

Výbor odsúhlasil zahájenie prác na prekladoch odborných termínov používaných v anglickom jazyku, ktoré nemajú jednoznačný, resp. zaužívaný ekvivalent v slovenskom jazyku. Každý člen Výboru prinesie na nasledujúce zasadnutie výboru 10-15 slov z oblasti, v ktorej je činný.

6. Informácia o podieloch

Predseda informoval o akciách, ktoré boli započítané ako základ na pridelenie podielov. Informácia o získaných finančných prostriedkoch bude zverejnená pre členov SSiVTS, keď bude aktualizovaná zo strany ZSVTS.

7. Rôzne:

Ku dňu 01.05.2006 p. Jurová, zaktualizuje stav členskej základne.

Do konca roku 2006 bude urobená anglická mutácia web-stránky.

Výkaz hospodárenia bude zverejnený pre členov SSiVTS na webovskej stránke na prelome mesiaca marec - apríl.

Ďalšie stretnutie výboru sa bude konať v júni 2006 pri príležitosti štátnic na FCHPT STU v Bratislave.

Zapísala: A. Jurová
tajomník SSiVTS

Overovateľ: Ing. Smrčková, PhD.

Prof. RNDr. Pavol Šajgalík, DrSc.
predseda SSiVTS

Akcie na rok 2007

Plán činnosti na rok 2007:

- a) VII. Seminár: Príprava keramických materiálov, Herľany 18.- 20. jún 2007.
- b) Advanced Research Workshop Engineering Ceramics 07, Smolenice, 10. – 14. 05. 2007.
- c) Seminár firmy Brucker o využití röntgenovej difrakcie pri štúdiu štruktúry silikátov, dátum bude upresnený po dohode so zástupcom firmy Brucker, Ing. Kordíkom.
- d) Otvoriť na web-stránke spoločnosti diskusné fórum o potrebách silikátového priemyslu vo vzťahu k akademickej obci, apríl 2007.
- e) Súťaž adeptov o účasť na kongrese Európskej keramickej spoločnosti v Berlíne, február 2007.