

VEDECKO-VÝSKUMNÉ PROJEKTY NA ODDELENÍ KERAMIKY, SKLA A CEMENTU

D. Galusek

Oddelenie keramiky, skla a cementu, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Bratislava

Úvod. Vedecko-výskumnú činnosť na Oddelení keramiky, skla a cementu je možné veľmi približne rozdeliť do dvoch hlavných oblastí. Prvou je výskum v oblasti anorganických spojív, najmä cementov. Druhou je oblasť progresívnych keramických materiálov, ktorá zahŕňa:

- biomateriály, najmä materiály na báze hydroxyapatitu a kompozitov biokeramika-biopolyméry,
- keramické peny,
- materiály so špecifickými optickými vlastnosťami, ako inverzné opály a fotoluminiscenčné materiály na báze hlinitanov kovov vzácnych zemín,
- materiály so definovanými elektrickými vlastnosťami, ako keramické dielektriká pre pokročilé zdroje neizotermickej plazmy a uhlíkovými nanorúrkami modifikované kompozity na báze Al_2O_3 .

Náplň vedecko-výskumnej činnosti pracoviska sa odráža v štruktúre výskumných grantov, ktoré sa na pracovisku riešia, alebo sú v štádiu schvaľovania, ako aj tém doktorských dizertačných prác, ktoré bezprostredne nadväzujú na riešenie týchto grantov, alebo na grantové úlohy riešené v spolupráci s inými akademickými pracoviskami, najmä Ústavom anorganickej chémie SAV a Centrom kompetencie pre výskum skla Vitrum Laugaricio v Trenčíne. Prehľad riešených alebo podaných výskumných grantov je uvedený v Tabuľke 1.

Neoddeliteľnou súčasťou výskumných aktivít je aj riešenie zákaziek pre priemyselných partnerov, ktorých oddelenie len v roku 2009 riešilo pätnásť.

V nasledujúcom texte prehľadne predstavíme náplň, prípadne najdôležitejšie výsledky riešených grantových úloh.

Tabuľka 1 Prehľad riešených grantových úloh, resp. podaných žiadostí v roku 2010

Ev. číslo	Názov grantu	Zodp. riešiteľ	Obdobie
1/0571/08	Vplyv fosforečnanu trivápenatého a apatitov z alternatívnych palív na zloženie, štruktúru a reaktivitu slinkových minerálov a vlastnosti portlandského cementu.	doc. Ing. Martin Palou, PhD.	2008-2010
2/0076/10	Skelné a keramické materiály s priestorovo usporiadanou štruktúrou	Doc. Ing. Dušan Galusek, PhD.	2010-2011
1/0460/10	Anorganické peny a nové kermické penové materiály	Prof. Ing. Ján Lokaj, DrSc.	2010-2011
1/0934/11	Vývoj bioanorganických a biokompozitných materiálov pre potenciálne aplikácie v medicíne.	doc. Ing. Martin Palou, PhD.	2011-2013

Portlandské cementy. V súčasnosti hľadá cementársky priemysel alternatívne suroviny a alternatívne palivá na čiastočnú náhradu neobnoviteľných prírodných surovín a ušľachtilých palív. Alternatívne palivá a suroviny ale prinášajú nové zložky, ktoré po spaľovaní organickej časti zostávajú viazané v slinkových mineráloch. Na druhej strane ide o najekologickejšiu likvidáciu priemyselných, komunálnych a biologických odpadov bezodpadovou technológiou v cementárskej rotačnej peci za účelom energetického a materiálového zhodnocovania odpadov, vrátane mäsovokostnej múčky. Mäsovokostná múčka pozostáva z organickej časti (kolagén a fibrín) a z anorganickej časti (apatity, fosforečnany vápenaté a uhličitan vápenatý). Po jej tepelnom spracovaní pri teplote vyššej ako 600 °C sa organická časť spaľuje a zostáva popol, ktorého hlavnými komponentmi sú apatity, fosforečnany vápenaté a uhličitan vápenatý. Počas výpalu surovinovej zmesi a mäsovokostnej múčky v cementárskej rotačnej peci môžu tieto komponenty aktívne vstupovať do reakcie so slinkotvornými oxidmi a ovplyvňovať ich reaktivitu, alebo usmerňovať tieto reakcie. Doposiaľ nebol podrobne vyšetrený vplyv týchto anorganických zložiek na kinetiku tvorby slinkových minerálov, ani na stabilizáciu polymorfných slinkových minerálov s potenciálnymi hydraulickými vlastnosťami. Málo sa vie aj o prednostnej distribúcii P₂O₅ z apatitov a fosforečnanov vápenatých v štruktúrach slinkových minerálov.

Náplňou projektu je preto štúdium vplyvu rôznych fosforečných zložiek (apatity a iné vápenaté soli), vnesených do sústavy pri výrobe cementu použitím alternatívnych palív a surovín, na kinetiku tvorby jednotlivých slinkových minerálov (C3S, C2S, C3A, C4AF), na stabilitu vysokoteplotných polymorfných modifikácií C2S a na hydratačné vlastnosti týchto cementových fáz. Projekt sa zaoberá tiež štúdiom zloženia tuhých roztokov slinkových minerálov s apatitmi, štruktúry a mikroštruktúry nových fáz a vyhodnotením vplyvu prídavku rôznych fosforečných zložiek na technologické vlastnosti modelových cementov.

Inverzné opály. V dôsledku usporiadania štruktúry opálov (SiO_2 guľovitých častíc s rozmerom 150-400 nm usporiadaných v plošne centrovanej kubickej mriežke) dochádza k silným optickým interferenčným efektom, podobným tým, ktoré sprevádzajú elektróny v polovodičoch. Vzniká tak optická pásová štruktúra s povolenými a zakázanými pásmi pre fotóny (photonic band gap-PBG). Materiály s PBG, fotonické kryštály, sú zaujímavým kandidátom pre mikroelektroniku a optoelektroniku. Samostatnú kapitolu priestorovo usporiadaných materiálov predstavujú tzv. inverzné opály (i-O), ktorých syntéza zahŕňa prípravu opálov usporiadaním monodisperzných guľovitých častíc, vyplnenie dutín v štruktúre vzniknutého opálu vhodnou látkou a odstránenie pôvodných guľovitých častíc. Na vyplnenie dutín opálu je možné použiť širokú paletu materiálov, napr. kovov, skiel, keramických materiálov, polymérov, organických zlúčenín a iných v závislosti od požadovaných vlastností výsledného i-O. Vzniká tak materiál s usporiadanými prepojenými makropórami, ktorých veľkosť je definovaná veľkosťou pôvodných guľovitých častíc. i-O tiež vykazujú jav PBG v dôsledku usporiadania štruktúry pórov čo v kombinácii s pórovitosťou a vlastnosťami použitého materiálu zvyšuje možnosti ich použitia. V súčasnosti sa skúmajú rôzne aplikácie i-O, napr. v medicíne ako biomateriálov, v energetike pre výrobu batérií a súčastí solárnych článkov, v chemickom priemysle ako senzorov a katalyzátorov, v elektrotechnike ako elektroaktívnych materiálov.

Náplňou projektu riešeného na OKSC je príprava keramických a sklokeramických pórovitých materiálov s usporiadanou trojrozmernou štruktúrou vychádzajúcou zo štruktúry opálu s potenciálnym využitím ako materiálov pre fotonické aplikácie. Skúmané oxidové a neoxidové materiály sa pripravujú z anorganických a organokovových prekursorov metódou sól-gél, príp. priamou pyrolýzou. Sleduje sa vplyv možných východiskových zložiek na prípravu usporiadaných inverzných štruktúr

použitím metód infiltrácie do pripravených opálov. Súčasne sa vyvíja jednoduchší, nekonvenčný postup prípravy inverzných štruktúr bez infiltrácie, t.j. spekaním usporiadaných monodisperzných dutých guľovitých častíc a sleduje sa vplyv použitej metódy prípravy na mechanické, fyzikálne a fyzikálno-chemické vlastnosti výsledného materiálu s ohľadom na možnosti jeho využitia v energetike, chemickom priemysle a elektrotechnike.

Anorganické peny. Problematika riešená v tejto oblasti patrí medzi metodiky prípravy poréznych materiálov priamym speňovaním [1]. Porézny materiál sa pripravuje inkorporáciou plynu do suspenzie alebo kvapaliny. Speňovanie je pomerne dobre známa technológia a je rutinne aplikovaná v priemysle polymérov, pričom pena sa definuje ako systém bublín suspendovaných v matrici. Peny sú energeticky nestabilné v dôsledku vysokej povrchovej energie rozhrania para – kvapalina. Hoci sa na zníženie medzifázovej energie môže použiť povrchovo aktívna látka, stále existuje pomerne veľká hnacia sila destabilizácie peny v dôsledku rastu pórov pri speňovaní. Stabilitu peny možno dosiahnuť rýchlou polymerizáciou systému počas speňovania alebo tesne po nej. Tento proces fixuje štruktúru peny skôr než bunky narastú do veľkosti, ktorá vedie ku kolapsu peny, pretože tekuté peny sú kvôli veľkému povrchu rozhrania plyn kvapalina termodynamicky nestabilné.

Prínosy projektu riešeného na OKSC je možné vidieť v dvoch rovinách: teoretickej aj aplikáčnej. Teoretická oblasť zahŕňa získavanie poznatkov o vlastnostiach koloidných častíc, ktoré umožnia ich samoumiestnenie na rozhraní kvapalina – plyn a tak transformáciu v podstate málo stabilného stavu kvapalina – plyn na stav tuhú látku (koloidné častice) – plyn. Výsledné produkty – vysoko porézne materiály s uzavretými alebo s otvorenými pórami - majú potenciál vykázat nové vlastnosti samostatne alebo ako súčasť zložených materiálov.

V praktickej oblasti sa projekt zameriava na získanie nových ľahkých izolačných materiálov pre stavebné účely v spojitosti s bežnými spojivami ako je portlandský cement, a izolačných materiálov pre vysoké teploty napr. na báze Al_2O_3 . Porézne materiály však nadobúdajú široké uplatnenie aj v iných oblastiach ako je katalýza, adsorpcia a filtrácia. V oblasti aplikácií vo funkcii pokročilých materiálov možno uvažovať o ich použití v kompozitoch napr. s polymérmi, a v konštrukčných materiáloch podobných biokeramike.

Biomateriály. Biomateriály predstavujú materiály syntetického alebo prírodného pôvodu, ktoré po ich operatívnom zavedení organizmus vo vyššej alebo nižšej miere prijíma, pričom tieto materiály plnia dlhodobo vyžadované funkcie, analogické funkciám prirodzenému živému tkanivu. Okrem mechanických vlastností sú najdôležitejšími vlastnosťami biomateriálov biokompatibilita (t.j. akceptovanie implantátu tkanivom, netoxicita a nekarcinogenosť), bioaktivita a zdravotná bezpečnosť. Ideálny implantačný materiál by mal byť totožný s hostujúcim tkanivom. Stále sa preto hľadajú nové biomateriály s lepšími vlastnosťami, ktoré dokáže ľudský organizmus lepšie prijať. Dôležité postavenie medzi bioorganickými materiálmi majú sklá a sklokeramika na báze dikremičitanu dilítneho, resp. nové mnohozložkové sklené a sklokeramické materiály, ktoré svojimi vlastnosťami prevyšujú dispozície binárneho systému. Väčšinou nie sú bioaktívne, ale vynikajú špeciálnymi optickými, mechanickými, termickými a chemickými vlastnosťami. Prídavkom CaO, CaF₂ a P₂O₅ v takom pomere, aby vznikol fluórapatit (Ca₁₀F₂(PO₄)₆) je možné podporiť bioaktivitu týchto implantátov. K ich hlavným rysom potom patrí schopnosť tvorby kostného apatitu a tým rýchlejšia a spoľahlivejšia väzba s kostným tkanivom v prvých fázach hojenia. Cieľom výskumu na OKSC je vývoj bioorganických materiálov na báze skiel a sklokeramik v systéme Li₂O-SiO₂ s prídavkom fluórapatitu pre možné dentálne aplikácie, zlepšenie ich biointegrácie a mechanických vlastností, najmä tvrdosti. Druhým cieľom je vývoj v skupine biomateriálov pozostávajúcich z biokompozitných materiálov na báze nanočastíc hydroxyapatitu a biopolymérov (PVA, Coladerm-glukán, kolagén). Alternatívnymi spôsobmi prípravy je syntéza nanočastíc hydroxyapatitu metódou sôl-gél, príprava suspenzie biopolymérov a jej miešanie s gélom hydroxyapatitu, alebo biomimetická precipitácia častíc hydroxyapatitu na povrchu membrán biopolymérov vo fyziologickom anorganickom roztoku simulovanej telovej tekutiny SBF.

Korundové dielektriká. Súčasné pokusy o nahradenie energeticky náročných a environmentálne problematických výrobných postupov vhodnými alternatívami, vedú k intenzívnej snahe uplatniť v procese povrchových úprav materiálov opracovanie neizotermickou plazmou generovanou elektrickými výbojmi. Preto sa v poslednej dobe systematicky hľadajú vhodné zdroje neizotermickej plazmy pre veľkokapacitnú úpravu materiálov s nízkou pridanou hodnotou, ako sú textilie, papier, umelé a prírodné vlákna, sklo, drevo alebo valcované plechy. Nízka pridaná hodnota týchto materiálov vylučuje

možnosť použitia známych, ale investične náročných, nízkotlakých technológií plazmovej úpravy, ktoré sa masovo využívajú pri výrobe polovodičových súčiastok. Preto sa výskum sústreďuje najmä na opracovávanie plazmou generovanou pri atmosférickom tlaku. Základnou časťou systémov na generáciu tohto tzv. difúzneho koplánárneho bariérového výboja (DKBV) je elektródový systém z tvarovanej keramiky zhotovenej z komerčne dostupného 96% Al_2O_3 pomocou modifikovanej technológie *green-tape casting*. Ďalšiemu zvyšovaniu hustoty výkonu bránia elektro-mechanické obmedzenia súčasného typu elektrokeramiky, konkrétne vysoké dielektrické straty pri frekvenciách nad 20 kHz a pracovné napätie blízke prieraznému napätiu používaného Al_2O_3 . Tieto principiálne obmedzenia nie je možné odstrániť bez vývoja elektrokeramiky novej generácie.

Cieľom výskumu riešeného v rámci projektu dizertačnej práce je vývoj vysoko čistej polykryštalickej korundovej keramiky so submikrometrovou mikroštruktúrou pre elektródové systémy na generáciu DKVB, ako aj štúdium vplyvu dopantov (MgO , TiO_2 ap.) na jej dielektrické charakteristiky.