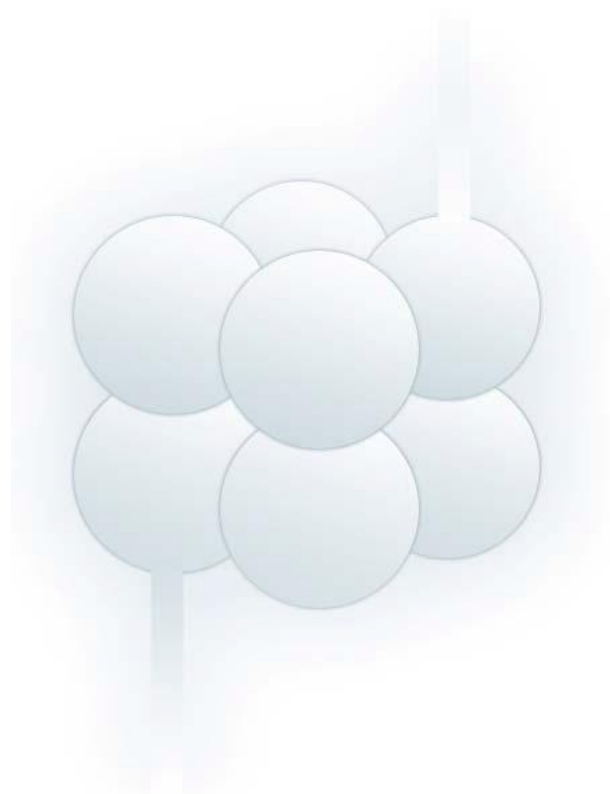




SILIKÁTNÍK

2011

SILIKÁTNÍK 2011

Slovenská silikátová vedecko-technická spoločnosť
Kocel'ova 15, 815 94 Bratislava, Slovensko

Tel: +421-2-594 10 401

Fax: +421-2-594 10 444

http:// www.sss.sav.sk

Editoval /recenzia:

prof. RNDr. Pavol Šajgalík, DrSc.
doc. Ing. Zoltán Lenčéš, PhD.
Anna Jurová

Obsah

Predslov (<i>P. Šajgalík</i>)	4
Keramika v energetickom priemysle (<i>P. šajgalík, Z. Lenčేశ</i>)	5
Keramické nanokompozity (<i>P. Šajgalík a kol.</i>)	14
Informácia o novej knižnej publikácii - Beatrice Plešingerová: „Suroviny pre silikátové technológie a ich vlastnosti“ (<i>K. Jesenák</i>)	39
Informácia o elektronickej knižnej publikácii - Karol Jesenák: „Exkurzia po miestach ťažby a spracovania anorganických nerudných surovín na Slovensku“ (<i>K. Jesenák</i>)	41
Informácia o elektronickej knižnej publikácii - Karol Jesenák: „Pôvod názvov významných minerálov“ (<i>K. Jesenák</i>)	43

Predslov

Vážení členovia Slovenskej silikátovej vedecko-technickej spoločnosti, milí čitatelia Silikátnika,

dostáva sa Vám do rúk, resp. na Vaše webové stránky nové číslo Silikátnika. Je v poradí už ôsme. Silikátnik dosiahol školský vek a verím, že si našiel aj svojich stabilných čitateľov. V minulom roku sme venovali Silikátnik konferencii SILITECH, ktorá už tradične býva odbornou-spoločenským podujatím, na ktorom sa stretávajú „silikátnici“ pochádzajúci z FCHPT STU. Minuloročné číslo bolo aj z tohto dôvodu pomerne obsiahle. Možno aj preto, číslo, ktoré uvádzame teraz, je na počet strán chudobnejšie. Nemyslím si to o obsahu. Obnoviteľné zdroje energie ako aj nanokompozity a nanotechnológie sú témy, ktoré zaujímajú nielen odborníkov, ale sú aktuálne pre každého obyvateľa planéty Zem. Pre nás silikátnikov je dobré vidieť, že aj predmet nášho výskumu – keramické materiály, má k týmto závažným témam čo povedať.

V živote našej spoločnosti bola podstatnou udalosťou roku 2011 medzinárodná konferencia o Príprave keramických materiálov v Herľanoch, počas ktorej sa zišiel aj zjazd našej spoločnosti. Účastníci konferencie ocenili jej vysokú odbornú úroveň a preto aj na tomto mieste patrí poďakovanie organizátorom a zároveň členom našej spoločnosti z Hutníckej fakulty TU Košice.

Prajem príjemné čítanie Silikátnika 2011.

prof. RNDr. Pavol Šajgalík, DrSc.
predseda SSiVTS

Keramika v energetickom priemysle

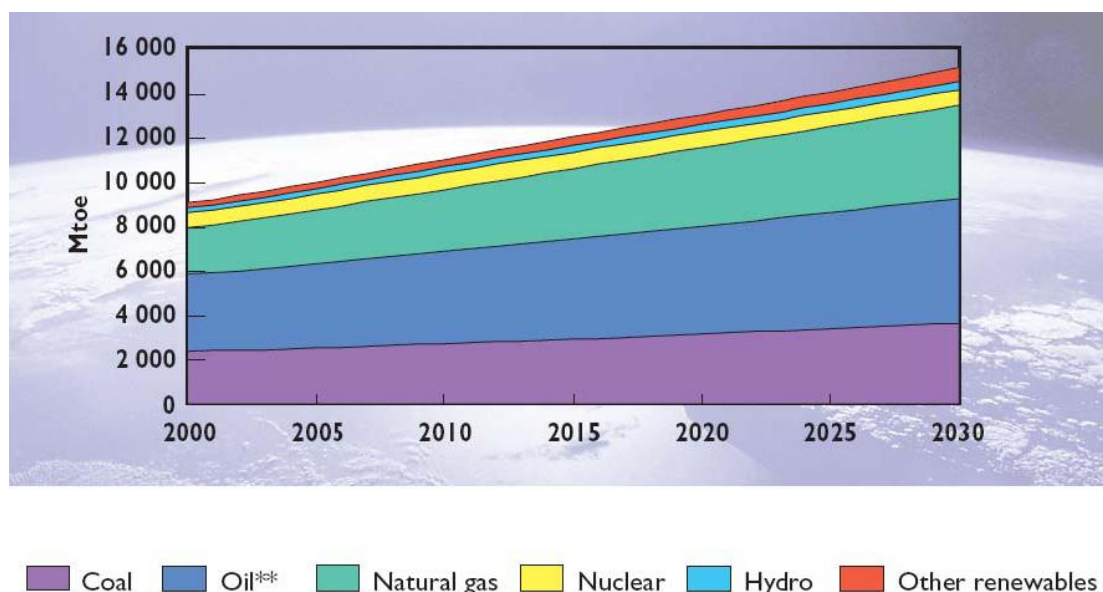
Pavol Šajgalík, Zoltán Lenčes

Ústav anorganickej chémie, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9,
845 36 Bratislava

Úvod

Nedávno publikovaná štúdia od G. Schumachera a kol. [1] s názvom Budúce perspektívy európskeho materiálového výskumu určila tri hlavné oblasti možných aplikácií tzv. nových materiálov. Kľúčovými oblasťami sú *energia*, často spájaná s otázkami životného prostredia, *vyššia kvalita života*, najčastejšie v spojitosti s medicínou a pohodlím každodenného života a *bezpečnosť* v spojení s globálnou hrozbou terorizmu. Problém energie je sférou, ktorou sa musíme vážne zaoberať v dôsledku predpovede jej spotreby v blízkej budúcnosti. Preto sa v posledných rokoch investujú nemalé finančné prostriedky na vývoj nových materiálov a využitie alternatívnych zdrojov energie. Rozsiahly prehľad materiálov určených pre aplikácie v energetike bol publikovaný v Material Research Society Bulletin [2].

Medzinárodná agentúra pre energiu (International Energy Agency - IEA, www.iea.org) vo svojom výročnom odhade energetického trhu (www.worldenergyoutlook.org) predpovedá, že v roku 2030 bude svetová spotreba energie minimálne o 50% vyššia ako v súčasnosti. Čína a India majú svetovo najrýchlejšie rastúce energetické trhy, a preto môžeme predpokladať, že sa v blízkej budúcnosti presunie ťažisko spotreby energie do týchto krajín [3]. Čína a India spolu zodpovedajú za 45%-ný nárast dopytu po primárnej energii. Aby sa mohol udržať nastavený ekonomický rast oboch krajín, ich spotreba elektrickej energie vstúpi na dvojnásobok v rozmedzí rokov 2005-2030 v porovnaní so súčasným stavom. Pritom si musíme uvedomiť, že fosílna palivá – ropa, plyn a uhlie sú aj naďalej najdôležitejšie zdroje energie. Medzi nimi najrýchlejšie rastie spotreba uhlia, práve kvôli dopytu po energii v Číne a Indii. Na obr. 1 je znázornená distribúcia energetických zdrojov, dostupných na spomínaný rast do roku 2030.



Obr. 1. Vývoj celkových svetových energetických zásob v “miliónoch ton ropného ekvivalentu” (Mtoe) [2].

Táto prognóza ukazuje, že uhlie, ropa a zemný plyn sú stále považované za hlavné zdroje energie, ale podiel obnoviteľných zdrojov energie na celkovú spotrebu rastie. Z tohto dôvodu je sústredenie sa materiálového výskumu na vývoj nových materiálov pre produkciu a uskladnenie energie nesmierne dôležité. Výskum a vývoj nových/pokrokových materiálov sa ubera dvoma hlavnými smermi. Prvý je zameraný na vývoj nových materiálov a technológií, umožňujúcich produkciu energie a druhý, možno v súčasnosti ešte dôležitejší, sa sústreďuje na emisné hospodárstvo oxidu uhličitého (CO_2). Predpokladá sa nárast emisií CO_2 súvisiacich s energetikou z 27 Gt v roku 2005 na 42 Gt v roku 2030 – tzn. nárast o 57 %. Očakáva sa, že Čína v roku 2007 predbehne Spojené štáty americké a stane sa svetovým lídrom v emisiách, zatiaľ čo India sa stane tretím najväčším producentom emisií okolo roku 2015. Množstvo emisií na osobu v Číne dosiahne v roku 2030 hodnotu emisií vyprodukovaných krajinami OECD v Európe.

Energia bez CO_2

Emisné hospodárstvo CO_2 je zamerané na jeho zachytávanie a produkciu energie bez CO_2 . Elektrárne vyrábajúce elektrinu produkujú asi 1/3 celkových CO_2 emisií. Mimo toho je CO_2 vedľajší produkt pri výrobe železa, ocele a cementu a tiež sa odstraňuje zo zemného plynu predtým, než sa použije ako palivo. Tieto výrobné procesy sú však vhodné aj na zachytávanie a uskladnenie CO_2 , keďže sú to rozsiahle zdroje na pevnom/stálom mieste, na rozdiel napr. od automobilov, kde môže byť zachytávanie CO_2 emisií problematické. Z fosílnych palív je pre elektrárne najdôležitejší zemný plyn a uhlie. Tieto palivá sa spaľujú za prítomnosti vzduchu. Pri spaľovaní zemného plynu sa vodík z metánu (CH_4) spája s kyslíkom za vzniku vody. Vzduch, používaný na spaľovanie paliva však obsahuje najmä dusík, ktorý prechádza skrz spaľovňu a stúpa do komína. Emisie elektrární obsahujú zvyčajne od 10 do 15% CO_2 pri spaľovaní uhlia a približne 5% pri spaľovaní zemného plynu. V podstate je možné uskladniť všetky plynné spaliny, avšak kapacita skladovacích priestorov by sa zaplnila najmä dusíkom. Efektívne uskladnenie CO_2 znamená, že najprv sa musí oddeliť od ostatných spalín. Možné sú tri stratégie [4]:

- 1) Oddeliť CO_2 po spaľovaní.
- 2) Spaľovať fosílna palivá radšej v kyslíku než na vzduchu, čo vedie ku koncentrovanému CO_2 . V takomto prípade palivo reaguje s kyslíkom a/alebo parou za vzniku oxidu uhoľnatého (CO) a vodíka. CO potom reaguje s väčším množstvom pary a vzniká CO_2 a väčšie množstvo vodíka. Separáciou CO_2 (krok 1) môže byť vodík použitý ako palivo v plynovej turbíne.
- 3) Odstrániť uhlík z paliva pred spaľovaním. V zemnom plyne je palivom metán (CH_4). Pri horení metánu vzniká CO_2 a voda. Odstránením uhlíka pred spaľovaním zostane vodík a produktom spaľovania vodíka je iba voda.

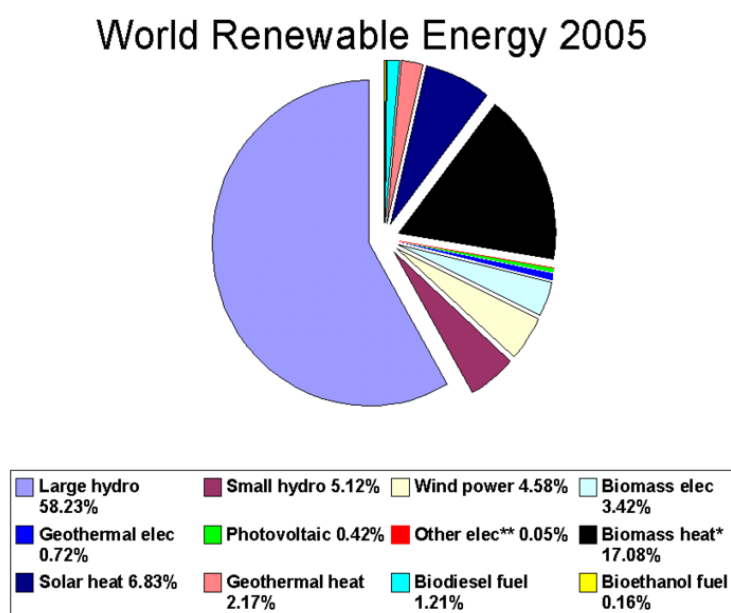
Všetky tri stratégie zvyšujú nároky na separáciu plynu, pretože vyžadujú oddelenie buď CO_2 zo spalín, alebo kyslíka zo vzduchu, alebo oboje. Materiály umožňujúce oddeliť CO_2 zo spalín a/alebo získať kyslík zo vzduchu sú výzvou pre keramický priemysel.

Najpoužívanéjšie keramické peny/vlny pre vysokoteplotnú plynovú filtráciu sú oxid zirkoničitý, oxid hlinitý, mulit, kompozity na báze $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ alebo $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ a karbid kremičitý.

Celosvetovo rastúci dopyt na energiu sústreďuje pozornosť výskumníkov a inžinierov na nové alebo lepšie povedané doteraz nie efektívne využívané zdroje energie. Jedným z najdiskutovanejších sú obnoviteľné zdroje energie.

Obnoviteľné zdroje energie

Na obr. 2 je znázornené rozdelenie obnoviteľných zdrojov energie z roku 2005 [5]. V roku 2006 iba 18 % konečnej celkovej spotreby energie pochádzalo z obnoviteľných zdrojov, vrátane 13 % pochádzajúcich z tradičnej biomasy, ako je spaľovanie dreva. Vodná energia bola ďalším najväčším obnoviteľným zdrojom poskytujúcim 3 %, nasledovaná horúcou vodou/vykurovaním, ktoré prispeli 1,3 %. Iba 0,8 % spotrebovanej energie bolo vyrobené modernými technológiami, ako geotermálna, veterná, slnečná a energia oceánov. Ich potenciál priemyselného využitia je však omnoho širší, presahujúci všetky bežne dostupné/využívané zdroje energie. Technológie obnoviteľných zdrojov bývajú často terčom kritiky, že sú finančne náročné a dočasné, avšak trh s novými technológiami spomenutých zdrojov sa predsa len stále rozrastá. Celosvetovo umiestnená technika, poskytujúca veternú energiu, má kapacitu vyše 100 GW a je rozšírená v krajinách severnej Európy a v USA. Objem výroby fotovoltaického priemyslu dosiahol v roku 2006 viac ako 2000 MW. Fotovoltaické elektrárne sú obzvlášť používané v Nemecku. Tepelné slnečné elektrárne pracujú najmä v USA a Španielsku a najväčšia z nich s výkonom 354 MW je v púšti Mojave. Najväčšie geotermálne zariadenie na svete je v Kalifornii (The Geysers) s menovitým výkonom 750 MW. Brazília má jeden z najväčších programov, týkajúcich sa obnoviteľných zdrojov energie na svete, zahŕňajúci výrobu etanolových palív z cukrovej trstiny. V súčasnosti poskytuje etanol 18% pohonných hmôt krajiny. Etanol sa vo väčšom množstve používa ako palivo aj v USA.



Obr. 2. Svetové obnoviteľné zdroje energie, rozdelenie podľa druhov energie [5].

Veterná energia

Európa je popredný producent veternej energie s 90 %-ným podielom na trhu a v roku 2005 mali v Európe nainštalované veterné elektrárne výkon 34 GW. Spojené štáty americké plánujú v budúcnosti získať 20 % vlastnej spotreby elektrickej energie prostredníctvom veternej energie [6]. Moderné veterné elektrárne však kladú vysoké nároky aj na použité materiály. Napríklad 5MW veterná turbína má rotor priemeru 120 m, a teda vyžaduje materiály s vysokým pomerom pevnosti a hmotnosti. V súčasnosti (2011) sú dokonca v prevádzke zariadenia s priemerom rotora 200 m, pričom hmotnosť „lopatiek“ dosahuje až 50 ton. Množstvo vyrobenej veternej energie rastie so štvorcom priemeru rotora, avšak hmotnosť lopatiek rastie s treťou mocninou priemeru rotora, ak uvažujeme v súčasnosti používané materiály. Lopatky rotora väčšiny turbín sú vyrobené zo sklolaminátu (glass reinforced plastics – GRP) na báze polyesteru, alebo epoxidovej živice. Ďalšími perspektívnymi materiálmi sú plasty spevnené uhlíkovými vláknami, ktoré sa už sporadicky objavujú, avšak sú stále veľmi drahé. V prevádzke je len niekoľko rotorov vyrobených z dreva a vrstiev epoxidovej živice, spevnených uhlíkovými vláknami (tzn. menšie 1,5 MW elektrárne).

Solárna energia

Zdroje slnečnej energie sú obrovské v porovnaní s energetickými potrebami ľudstva [6]. Celková slnečná energia absorbovaná atmosférou Zeme, oceánmi a pevninou je približne 3850 zettajoulov (ZJ) ročne. Celosvetová spotreba energie bola v roku 2004 len 0,471 ZJ.

Fotovoltaiická energia

Fotovoltaika je technológia, ktorá prevádza svetlo priamo na elektrickú energiu. Kvôli zvyšujúcej sa potrebe slnečnej energie sa v posledných rokoch dramaticky zvýšila výroba fotovoltaiických článkov a z nich pospájaných solárnych panelov.

Prvá generácia fotočlánkov pozostávala z veľkoplošného monokryštálu, jednovrstvovej p-n plošnej diódy, schopnej vytvárať využiteľnú elektrickú energiu zo svetelných zdrojov s vlnovou dĺžkou slnečného svetla. Tieto solárne články sa zvyčajne vyrábajú difúznym procesom na kremíkových doštičkách. Fotočlánky prvej generácie (známe tiež aj ako solárne články na báze kremíkových doštičiek) predstavujú viac ako 86 % zemských solárnych článkov na trhu.

Druhá generácia fotovoltaiických materiálov je založená na vypestovaní polovodičovej vrstvy epitaxiálnym rastom na základnej (kremíkovej) doštičke. V roku 2007 bolo mnoho polovodičových materiálov v štádiu skúmania, niektoré z nich sa však už masovo produkovali. Medzi tieto materiály patria: hydrogenizovaný amorfny kremík, polykryštalický kremík, multikryštalický kremík, sulfid a telurid kadmátý, selenid/sulfid Cu-In. Výhodou tenkovrstvovej technológie je redukcia hmotnosti, čo umožňuje montovať panely na ľahké alebo elastické materiály, dokonca aj na textil.

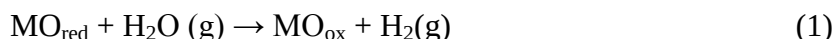
Tretia generácia fotočlánkov je navrhnutá tak, aby boli úplne odlišné od predchádzajúcich polovodičových zariadení, keďže sa nespoliehajú na tradičný p-n prechod na fotogeneráciu nosičov náboja. Pre plošné umiestnenie sa ráta s článkami, ktoré využívajú kvantové javy (quantum dots, quantum ropes - kvantové body, kvantové laná) a zariadenia obsahujúce uhlíkové nanorúrky.

Solárne vodíkové reaktory

Lacná metóda separácie kyslíka a vodíka z vody by mohla byť kľúčovým faktorom zvýšenia efektívnosti produkcie energie a zníženia sprievodných negatívnych ekologických dopadov [8].

Priama termolýza vody za vzniku vodíka (H_2) použitím solárno-tepelného procesu je v blízkej budúcnosti nepravdepodobná, kvôli potrebe veľmi vysokých teplôt, prevyšujúcich 3000 K a nutnosti oddeliť H_2 od O_2 pri týchto teplotách. Avšak o niečo nižšia teplota ($T < 2500$ K) termochemických cyklov na báze ZnO/Zn , Mn_2O_3/MnO , substituovaného oxidu železa, alebo cyklus síra-jód (S-I) poskytuje možnosti ďalšieho vývoja v tejto oblasti. Hoci sú materiály na báze ZrO_2 pomerne dobre preštudované pre procesy na báze oxidov kovov v zmysle ich chemickej kompatibility pri týchto teplotách, otázky ich odolnosti voči tepelným šokom zostávajú nevyriešeným problémom pre ich solárno-tepelné aplikácie. Preto by malo vývojárske úsilie smerovať k navrhnutiu reaktora (na báze ZrO_2), v ktorom by sa minimalizovalo zaťaženie tepelnými šokmi. V prípade reaktorov, kde sa používa grafit na zvýšenie odolnosti oxidovej keramiky voči tepelným šokom je nutné navrhnúť taký tvar, aby sa zabránilo kontaktu chemických látok s grafitom pri vysokých teplotách. Usporiadanie reaktora s fluidnou stenou, kde inertný plyn chráni grafitovú stenu, sa v tomto ohľade javí veľmi sľubným riešením. Nevýhodou je nižšia účinnosť procesu. Pre prípad cyklu S-I do 1800 K sa zdá byť karbid kremičitý vhodným materiálom pre vysokoteplotnú disociáciu H_2SO_4 .

Súčasný stav v oblasti slnečnej chémie na štiepenie vody a produkciu vodíka sa zameriava na tzv. redoxné párové cykly. Sú to dvojstupňové procesy založené na redoxných materiáloch, ktoré môžu pôsobiť ako účinné rozdeľovače vody pri nízkych teplotách. Podľa tejto myšlienky sa v prvom kroku aktivačné redoxné činidlo (zvyčajne redukovaná forma oxidu kovu) oxiduje, tým že zoberie kyslík z vody za vzniku vodíka podľa reakcie (1) uvedenej nižšie. Počas druhého kroku sa oxidovaná forma činidla redukuje a uvoľňuje kyslík, pričom MO_{red} môže byť použitý znova (regenerácia):



Nevýhodou je, že sa vyžaduje dvojstupňový proces, pozostávajúci z rozdeľovača vody a regeneračného kroku (uvoľnenie kyslíka). Výhodou je produkcia čistého vodíka a odstránenie kyslíka v jednotlivých stupňoch, čím sa vyhneme vysokoteplotnej separácii a možnosti vzniku výbušnej zmesi.

Solárny motor

Tepelná energia získaná týmto spôsobom musí byť účinne transformovaná na mechanickú prácu. Na tento účel je výmenník tepla (prijímač) zvyčajne umiestnený v koncentračnom poli žiarenia, v ktorom sú transportné médiá tepla (vzduch, voda, sodík alebo roztavené soli) ohriate slnečným žiarením a slúžia na prevádzku konvenčného termo-mechanického cyklu, (Rankinov, Braytonov alebo Stirlingov). Priame slnečné žiarenie sa môže sústrediť a zbierať rôznymi technológiami koncentrátorov solárnej energie (Concentrating Solar Power - CSP) poskytujúcimi stredný až vysokoteplotný ohrev transportného média. Veľká koncentrácia solárnej

energie sa dosahuje hlavne tromi druhmi systémov optickej konfigurácie využívajúcich parabolické zrkadlá, konkrétne vaňový, vežový a tanierový systém, obr. 3. V praxi bolo dokázané, že uvedené systémy môžu byť použité ako na menšie pilotné jednotky (výkon rádovo MW) ako aj na veľké komerčné solárne tepelné elektrárne (Solar Thermal Power Plants - STPP). Výroba energie koncentrátormi slnečnej energie sa javí ako veľmi životaschopná alternatíva, ktorá by mohla splniť obrovské očakávania na čistú elektrickú energiu.

Ako každý nový spôsob výroby energie, aj slnečno-koncentrátorový spôsob vyžaduje na svoj chod nové materiály. Z konštrukčného hľadiska tanierový/Stirlingový systém zahŕňa dva komponenty: solárny parabolický reflektor, čo je jednoduché parabolické zrkadlo (alebo súbor zrkadiel) a motor Stirlingového typu. Motor pracuje v uzavretom cykle so zásobníkom tepla na akýkoľvek zdroj tepla. Motor Stirlingového typu pracuje so stálym objemom plynu, ktorý nikdy neopúšťa komoru. Striedajúci sa výhrevný/chladiaci cyklus zaisťuje konštantný prívod chladného plynu, ktorý je ohriaty zdrojom tepelnej energie. Plánuje sa konštrukcia zásobníkov tepla z keramických materiálov so špeciálnymi vlastnosťami, ako sú odolnosť voči tepelným šokom a mechanická pevnosť. Vysoké teploty znášajú materiály s vysokým bodom topenia a výnimočnou odolnosťou voči tepelným šokom ako sú napr. kordierit alebo karbid kremičitý (SiC). Obzvlášť SiC vykazuje zvýšenú absorpciu kvôli prirodzene čiernej farbe, ktorá v spojení s jeho vysokou tepelnou vodivosťou umožňuje sústredenie slnečného tepla a účinný ohrev reakčných plynov vo vnútri zásobníka tepla voštinovitej štruktúry (honeycomb).



Obr. 3. Fungujúci prototyp tanierového/Stirlingového systému navrhnutého a inštalovaného v USA.

Palivové články

Palivový článok na báze oxidov (solid oxide fuel cell – SOFC) je zariadenie na elektrochemickú konverziu, ktoré vyrába elektrinu priamo z paliva. Princíp tohto procesu opísal vo svojom článku D. Stöver a kol. Palivové články sú charakterizované ich elektrolytickým materiálom a ako napovedá názov, v SOFC je elektrolyt tuhý oxid, lepšie povedané keramický materiál. Typickým predstaviteľom elektrolytu je YSZ (yttria stabilized zirconia = oxid zirkoničitý stabilizovaný oxidom ytritým) kvôli jeho dobrej iónovej vodivosti. Oxidové palivové články sú určené hlavne na stacionárne aplikácie s výkonom od 100 W do 2 MW. Pracujú pri veľmi vysokých teplotách, zvyčajne medzi 700 až 1000°C.

Energia z biomasy

Rastliny využívajú fotosyntézu na rast a produkciu biomasy. Biomasa môže byť použitá priamo ako palivo alebo na produkciu kvapalného biopaliva. Poľnohospodársky produkované palivá z biomasy, ako napr. bionafta, etanol alebo vylisovaná cukrová trstina (často vedľajší produkt kultivácie cukrovej trstiny) môžu horieť v spaľovacích motoroch alebo parných kotloch. Skúmanie efektívnejších metód premeny biopalív alebo iných palív na elektrinu využitím palivových článkov je oblasť, v ktorej sa v súčasnosti veľmi aktívne pracuje.

Kvapalné biopalivá

Kvapalné biopalivo je buď bioalkohol, ako napr. etanolové palivo, alebo bioolej, ako napr. bionafta a čistý rastlinný olej.

Tuhá biomasa

Tuhá biomasa sa používa zvyčajne priamo ako palivo produkujúce 10-20 MJ/kg tepla. Jej formy a zdroje zahŕňajú palivové drevo, biogénny podiel komunálneho tuhého odpadu, alebo nevyužívaný podiel poľných plodín (slama, atď.). Avšak premena celulózy na etanol si získava tiež veľkú pozornosť. Odhadovaný výnos etanolu zo suchej celulózy je približne 0,2 kg etanolu na 1 kg celulózy.

Využitie kravského trusu ako tuhej biomasy môže byť tiež ekonomické, lebo ten obsahuje ešte stále 2/3 pôvodnej energie masy skonzumovanej kravou.

Bioplyn

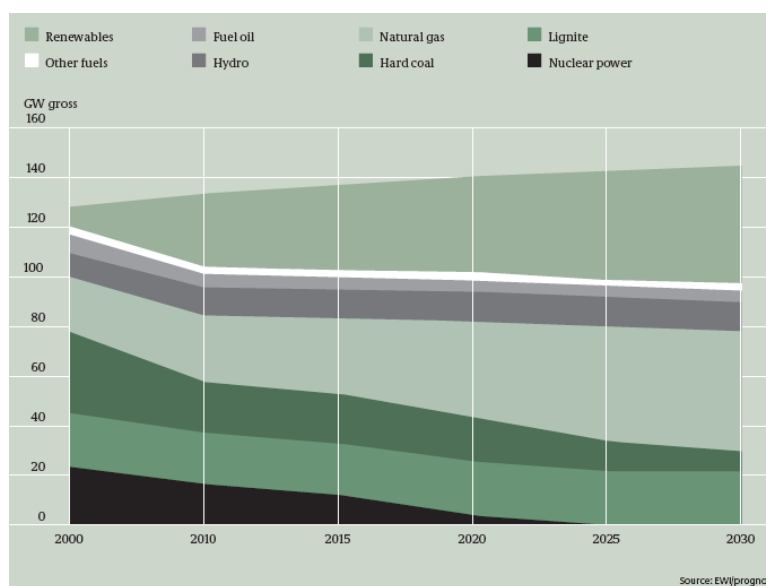
Bioplyn sa ľahko získava z bežných odpadových tokov, akými sú výroba papiera, cukru, odpadové vody, živočíšny odpad, atď. Odpadové toky musia byť navzájom premiešané, čo umožní prirodzenú fermentáciu, produkujúcu metán. Na produkciu elektriny (alebo kombinovanú produkciu tepla a elektrickej energie) sa biomasa premieňa spaľovaním na teplo. Z tepla vzniká para, ktorá poháňa turbínu. V moderných zariadeniach sa biomasa premieňa na vodík, bioplyn alebo metanol, ktoré slúžia na prevádzkovanie palivových článkov. Bežné elektrárne na biomasu majú kapacitu pod 20 MW. Korózia v komorách na biomasu výrazne závisí od obsahu nečistôt v palive, napr. zo slamy sa uvoľňujú alkalické chloridy. Koróziu je možné výrazne znížiť napríklad pridaním síry, ktorá s uhlím reaguje za vzniku sulfidov, ktoré sú menej agresívne v porovnaní s chloridmi. Zníženie korózie je možné aj vstrekaním síranu amónneho, ktorý mení alkalické chloridy na menej korozívne sírany. Vývoj materiálov pre tieto turbíny je výzvou pre keramické materiály, ktoré sú známe svojou vysokou koróznou odolnosťou. Obvyklé materiály testované pre lopatky turbín sú kompozity SiC/SiC a tiež materiály na báze Si₃N₄.

Celková výmera pôdy v Európe je okolo 385 miliónov hektárov (EU-25). Zalesnené oblasti zaberajú 140 miliónov a polia 180 miliónov hektárov. Biomasa pochádzajúca z týchto stromov a obilia môže pokryť 11 % dennej potreby energie. Jediným problémom je to, že na celom svete sa podiel ornej pôdy znižuje s nárastom populácie. Poľnohospodárska produkcia biomasy môže byť problém kvôli produkcii potravín v spojení s klesajúcou rozlohou ornej pôdy. Súčasné správy a predpovede z rozvojových krajín sú alarmujúce. Cena potravín rapídne rastie a v týchto oblastiach hrozí hlad. Z tohto uhla pohľadu sa poľnohospodárska produkcia biomasy nejaví ako vhodné riešenie.

Jadrová energia

Jadrové elektrárne ešte stále patria k producentom elektrickej energie s najnižšími výrobnými nákladmi. Priemerné výrobné náklady 1,72 centov za 1 kWh zahŕňajú náklady na prevádzku a údržbu zariadenia, nákup pohonných hmôt a platby za správu použitého paliva. Ministerstvo energetiky USA predpovedá, že v roku 2030 budú USA potrebovať o 25 % viac elektriny. To je však skromný odhad a okrem toho nižší ako skutočné tempo rastu za posledných päť desaťročí. Pre splnenie tejto požiadavky sa musí v energetickom priemysle investovať 750 miliárd dolárov na elektrárne, enviromentálne technológie a prenosové aj distribučné siete.

Jadrové elektrárne, spolu s klasickými tepelnými elektrárnami na uhlie a plyn, sú ťažnými koňmi výroby elektrickej energie v USA. Jadrové elektrárne produkujú takmer 20 % elektrickej energie USA a môžu pomôcť zvládnuť zvýšený dopyt po elektrickej energii prameniáci z rozpínania americkej ekonomiky a nárastu populácie. V posledných dvoch desaťročiach dosahujú jadrové elektrárne stále vyšší činiteľ využitia pri rovnakom alebo vyššom stupni bezpečnosti. Priemerný činiteľ využitia bol pre jadrové elektrárne v USA v roku 1980 iba 56,3 %, v roku 1990 približne 66 % a v roku 2007 to už bolo 91,8 % [9]. Celosvetovo je v prevádzke 439 jadrových elektrární v 30 krajinách, dodávajúcich 16 % svetovej elektrickej energie a ďalších 35 nových jadrových elektrární v 14-tich krajinách je vo výstavbe. Napriek havárii vo Fukušime sa na jadrovú energetiku spolieha značná časť svetových ekonomických mocností [10]. Na druhej strane v EÚ sú krajiny, ktoré úplne vylúčili využívanie jadrovej energie (Rakúsko) a Nemecko predpovedá jej postupný útlm v horizonte roku 2025 a prudký nárast využívania obnoviteľných zdrojov energie (obr. 4).



Obr. 4. Kapacity elektrární rozdelené podľa zdrojov energií 2000 – 2030, [11].

Zhrnutie

Z vyššie uvedeného výberu potenciálnych zdrojov energie pre blízku budúcnosť je zrejmé, že je nutné vyvinúť nové/pokročilé materiály pre nové technológie výroby elektrickej energie. Medzi tieto materiály patria nanomateriály, biomateriály, materiály na katalýzu a uchovávanie vodíka a materiály na účinnú premenu slnečnej energie na využiteľnú formu. Rozsah vedeckých úloh v oblasti energetiky je ohromujúci a keramická obec by sa mala tohto procesu zúčastniť.

Literatúra

- [1] G. Schumacher et al.: Future Perspectives of European Materials Research, *Matter and Materials* **35** (2007).
- [2] Harnessing Materials for Energy, *MRS Bulletin* **33** [4].
- [3] IEA, World Energy Outlook 2007, China and India Insights, www.worldenergyoutlook.org
- [4] http://www.seed.slb.com/en/scictr/watch/climate_change/capture.htm
- [5] http://en.wikipedia.org/wiki/Renewable_energy
- [6] <http://www.galileoscientific.com/how-a-wind-turbine-works.htm>
- [7] http://en.wikipedia.org/wiki/Solar_energy
- [8] C. Perkins, A.W. Weimer, *International Journal of Hydrogen Energy* **29** [15] (2004) 1587-99.
- [9] <http://www.nei.org/keyissues/reliableandaffordableenergy/>
- [10] <http://www.iaea.org/>
- [11] EWI/Prognos – Study: The Trend of Energy Markets up to the Year 2030, Published by Federal Ministry of Economics and Labour, Communication and Internet Division 10115 Berlin, www.bmwa.bund.de, Issue, May 2005.

Keramické nanokompozity

Pavol Šajgalík¹, Zoltán Lenčoš¹, Miroslav Hnatko¹, Dušan Galusek¹,
Katarína Ghillányová¹, Ján Dusza²

¹ Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava

² Ústav materiálového výskumu SAV, Košice

Úvod

Najnovší vývoj v oblasti materiálového výskumu je zameraný na materiály s veľmi jemnou mikroštruktúrou alebo lepšie povedané na 3D štruktúry s rozmermi niekoľkých nanometrov, ktoré vykazujú odlišné vlastnosti v porovnaní s materiálmi tvorenými stavebnými časticami s veľkosťou v mikrometrovej oblasti. Zvýšená pozornosť sa pri vývoji venuje najmä fyzikálno-chemickým vlastnostiam tejto novej triedy materiálov - nanomateriálov.

Nanomateriály môžeme klasifikovať buď ako nanokryštalické materiály alebo ako nanočastice, pričom nanočastice sa všeobecne považujú za stavebné jednotky nanokryštalických nanomateriálov. Jedným z možných vysvetlení ich výnimočného správania sa je, že majú odlišný pomer povrchu k objemu a špecifický povrch ich stavebných častíc hrá rovnocennú, ak nie dôležitejšiu úlohu ako samotný objem keramiky, na rozdiel od mikromateriálov. Pochopiteľne, ďalším dôležitým faktorom je priestorové usporiadanie stavebných častíc v materiáli, ktoré má za následok rôzne vlastnosti materiálu.

Nanomateriály a nanotechnológie sú rýchlo rozvíjajúce sa oblasti, ktoré zasahujú do veľmi širokého spektra výskumu materiálov a technológií v oblasti chémie, životného prostredia, vedy o materiáloch, mechaniky, elektroniky, magnetizmu, optiky, biológie, medicíny, atď.¹ Napriek tomu, že nanomateriály sú cielene skúmané iba od konca minulého storočia, v priemysle (napr. automobilovom, chemickom, leteckom, energetickom, strojárskom a textilnom) existuje mnoho ich úspešných aplikácií.²

Relatívne široké možnosti aplikácií naznačujú, že ide o veľmi perspektívne materiály. Existuje mnoho techník, ktoré umožňujú prípravu polykryštalických objemových materiálov zo stavebných jednotiek s rozmermi na nano-, resp. submikrometrovej úrovni. Tieto postupy sú v rozhodujúcej miere závislé od druhu vyrábaných materiálov. Napríklad pri príprave kovových nanomateriálov môže byť využitá ich schopnosť deformovať sa. Metóda ECAP (Equal Channel Angular Pressing) sa často používa na prípravu kovových nanomateriálov so špecifickými konštrukčnými vlastnosťami.³ Na druhej strane, na prípravu krehkých keramických materiálov musia byť použité úplne iné spôsoby.

Keramika je špeciálna trieda materiálov so širokou škálou funkcií s rýchlo napredujúcim výskumom a vývojom na nano-úrovni. Výskum je zameraný na hľadanie nových zložení s vylepšenými špecifickými vlastnosťami, optimalizáciu výrobného procesu z hľadiska produkcie keramických súčiastok ekonomickým a ekologickým spôsobom, miniaturizáciu a integráciu keramiky s podobnými resp. úplne odlišnými materiálmi a na lepšie pochopenie správania sa nanomateriálov pomocou počítačového modelovania.^{4,5}

Z výskumu a praxe je známe, že nanokryštalické povlaky s veľkosťou zŕn v oblasti 5 – 100 nm vykazujú vynikajúcu tvrdosť a pevnosť. Výskum v oblasti zmienených povlakov sa orientuje na zlepšovanie technológií povlakovania a použiteľnosti rôznych druhov syntetizovaných nanopráškov. Tieto nanoprášky sa

môžu použiť ako východiskový materiál v prípade tepelných nástrekov, kde môžeme zahrnúť plazmové striekanie a vysokorýchlostné kyslíkové striekanie (HVOF: high-velocity oxygen fuel spraying). Pri tepelnom nástreku dochádza k taveniu častíc, ich rýchlemu chladeniu a konsolidácii v jednom kroku. Bolo zistené, že tepelným nástrekom vytvorené nanokryštalické povlaky so strednou hodnotou tvrdosti majú vyššiu odolnosť voči oteru ako povlaky z mikrokryštalických práškov, vytvorené rovnakou technikou. Vysokorýchlostné kyslíkové striekanie je obzvlášť vhodné na nanášanie hutných nanokryštalických keramických povlakov kvôli nižšej teplote nástreku v porovnaní s plazmovým striekaním. V súčasnosti dovoľuje vysokorýchlostné kyslíkové striekanie vytvorenie nanokryštalického povlaku s nízkou pórovitosťou, vyššou pevnosťou väzby a zvýšenou odolnosťou voči opotrebeniu.

Nanočastice pripravené rôznymi spôsobmi môžu mať rôznu vnútornú štruktúru, ktorá by mohla následne ovplyvniť vlastnosti materiálov, z nich pripravených. Spracovanie nanočastíc do hutného, objemového produktu, resp. príprava povlaku so zachovaním veľkosti zrna na nano úrovni je v praxi veľmi náročné. Kvôli veľkému špecifickému povrchu sú nanočastice vysoko reaktívne a vykazujú silný sklon k aglomerácii. Navyše, počas spracovania pri vysokých teplotách dochádza k výraznému rastu zrn. Keďže výnimočné vlastnosti získavajú nanokryštalické materiály vďaka svojej jemnozrnej mikroštruktúre, je dôležité, aby bola v procese prípravy objemového materiálu zachovaná veľkosť zrna v nanometrovej škále ($d \leq 100$ nm).

Existuje viacero spôsobov prípravy nanopráškov, napr. fyzikálna depozícia z pár (PVD), chemická depozícia z pár (CVD), príprava z aerosólov, metóda sól-gél, suché/mokrú chemickú syntézu, mechano-chemickú syntézu a iné.⁶ Fyzikálna a chemická depozícia z pár sa veľmi často používajú na prípravu tenkých filmov a povlakov.

Objemové keramické nanokompozity sa zvyčajne pripravujú pri vyšších teplotách: pre zachovanie veľkosti stavebných častíc na nano-úrovni museli byť vyvinuté špeciálne postupy. Vývoj nových techník zhutňovania je zameraný na zníženie teploty spekania a na minimalizáciu celkovej doby výdrže počas spekania.

Medzi nízkotepelné spôsoby patrí tvorba keramických nanoštruktúr z polymérnych prekurzorov,⁷ ktorý umožňuje prípravu napr. membrán s navzájom prepojenými monodisperznými pórm. Jedným z nových spôsobov využívajúcich kratší čas zhutňovania je príprava objemových kompozitných materiálov v plazme pomocou rázovej vlny.⁸ Ďalším spôsobom zhutnenia, pútajúcim čoraz väčšiu pozornosť vedcov a výrobcov, je spekanie materiálov v elektrickom poli (field assisted sintering – FAS, podľa niektorých autorov tiež Spark Plasma Sintering – SPS). Shen a kol.⁹ zistili, že existuje kritická teplota, pod ktorou počas SPS nedochádza k rastu zrn. Použitím SPS je preto možné dosiahnuť úplné zhutnenie rôznych typov keramických materiálov bez toho, aby došlo k nežiaducemu rastu nanočastíc. Ďalšou, často používanou metódou zhutňovania keramických materiálov je tzv. dvojstupňové spekanie.¹⁰⁻¹² Podobne ako v prípade SPS, aj táto metóda využíva tzv. kinetické okno, ktoré umožňuje zhutnenie materiálu bez výraznejšieho rastu zrn. Táto metóda sa s úspechom využíva najmä na prípravu oxidovej keramiky.¹⁰

Keramické nanokompozity majú široké možnosti použitia, od medicíny, biológie, farmakológie,¹³⁻¹⁵ až po elektroniku, informatiku¹⁶ a strojárstvo.¹⁷⁻¹⁹

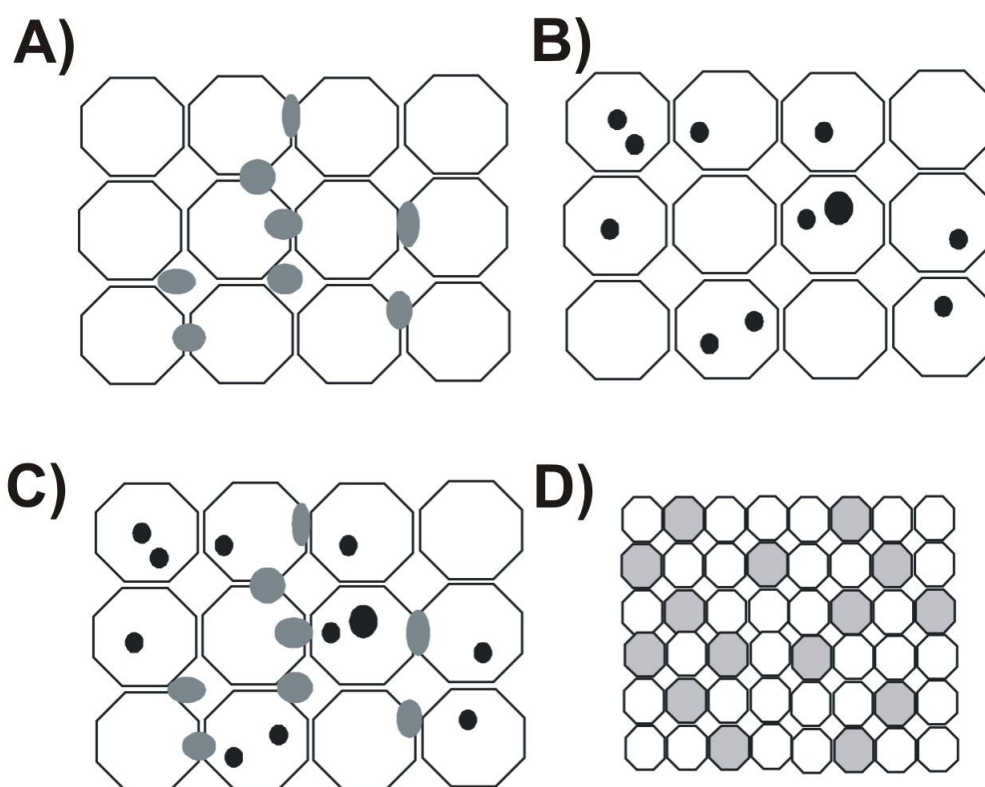
Táto práca sa zaoberá prípravou keramických nanomateriálov pre technické aplikácie a vzťahom medzi nano/mikro - štruktúrou a vlastnosťami.

Keramické materiály a príslušné nano-kompozity

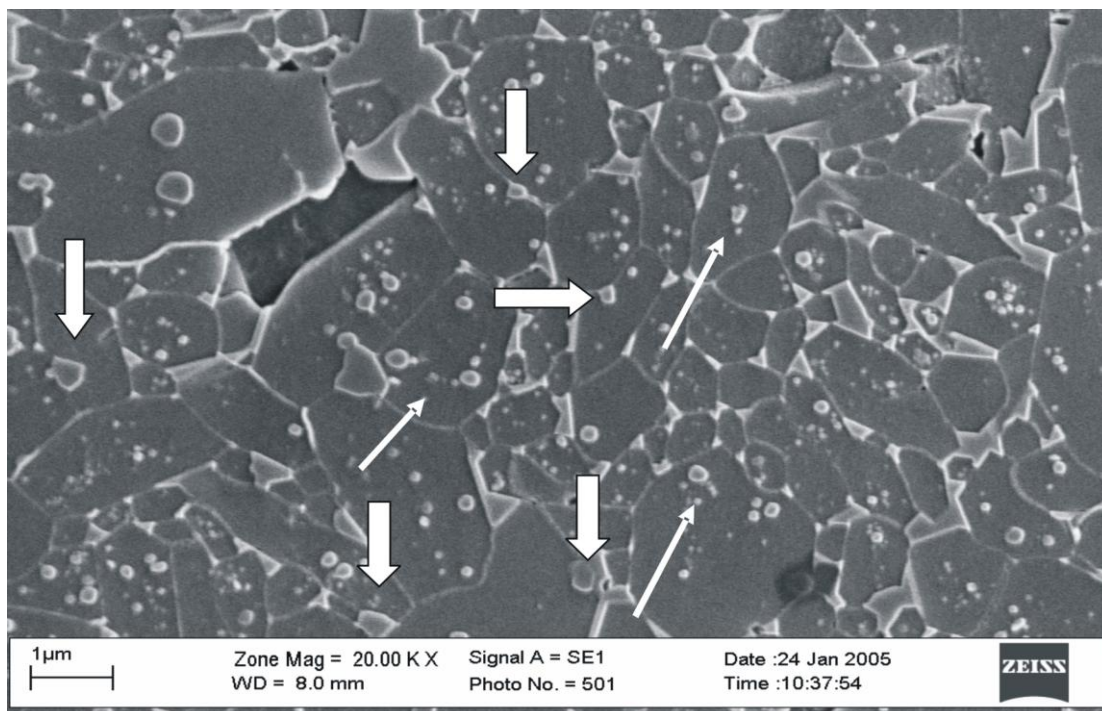
Najčastejšie študovanými keramickými materiálmi a pravdepodobne aj materiálmi s najširšími možnosťami aplikácie sú oxidy, karbidy a nitridy prechodných kovov, všeobecne nazývanými konštrukčná keramika. Hlavnými predstaviteľmi konštrukčnej keramiky sú:

- oxid hlinitý (korund, Al_2O_3)
- oxid zirkoničitý (ZrO_2)
- nitrid kremičitý (Si_3N_4)
- karbid kremičitý (SiC).

Vzájomné priestorové usporiadanie týchto fáz vedie k požadovanej nano/mikro alebo nano/nano štruktúre. Ak berieme do úvahy len usporiadanie dvoch rôznych fáz, potom podľa klasifikácie Niiharu²⁰ rozoznávame 4 triedy materiálov, ktoré sú znázornené na obr. 1.

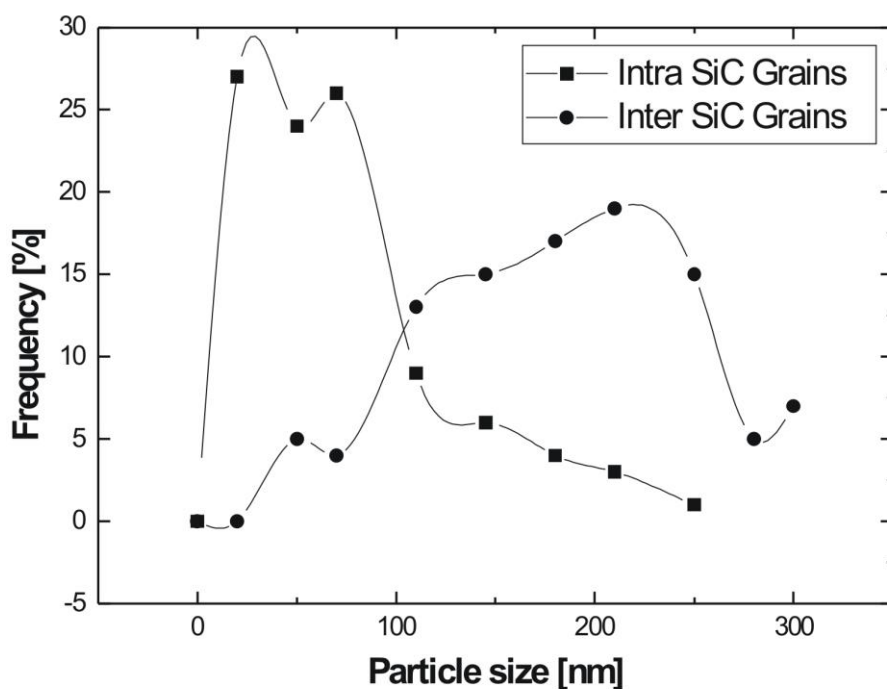


Obr. 1 A) nano/mikro kompozit **inter-typu**, tzn. častice nanometrickej veľkosti sú rozptýlené *na hraniciach zŕn* matrice, pričom zrná matrice majú mikrometrickú veľkosť; B) nano/mikro kompozit **intra-typu**, t.j. častice nanometrickej veľkosti sú rozptýlené *vo vnútri zŕn* matrice, pričom zrná matrice majú mikrometrickú veľkosť; C) **inter/intra-typ** je kombináciou oboch vyššie zmienených štruktúr (tento typ je prevládajúcim typom keramickej nano/mikroštruktúry); D) **nano/nano-typ** sa vyznačuje nanometrickou veľkosťou oboidvoch zložiek kompozitu.



Obr. 2. Charakteristická mikroštruktúra mikrokompozitu na báze Si_3N_4 s SiC nanoinklúziami.

Toto rozdelenie je veľmi formálne a v reálnych keramických nanokompozitoch sú zvyčajne prítomné viac ako dve fázy. Na druhej strane, študované systémy obvykle pozostávajú len z dvoch majoritných komponentov, napr. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$.



Obr.3. Distribúcia veľkosti zŕn intra/inter SiC nanoinklúzií v $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ keramickom kompozite (viď obr. 2).

Spevňujúcou minoritnou fázou v nami študovaných nanokompozitoch je zvyčajne SiC. SiC nanozrná sú zabudované buď do zŕn Al_2O_3 alebo Si_3N_4 matrice, ktorej zrná sú na mikrometrovej úrovni (0,5 – 15 μm) a zvyšné SiC zrná sú rozptýlené na hraniciach zŕn matrice.²¹⁻²⁴ Charakteristická mikroštruktúra mikrokompozitu na báze Si_3N_4 s SiC nano-inklúziami je znázornená na obr. 2. Uvedený nano/mikro-kompozit je typickým príkladom *inter/intra*-typu kompozitu podľa Niiharovej klasifikácie, dlhé tenké šípky ukazujú na *inter* SiC inklúzie, zatiaľ čo malé hrubšie šípky na *intra* SiC inklúzie. Pre tento typ keramických nanokompozitov je charakteristické, že väčšie SiC zrná, so strednou veľkosťou 250 nm sú rozptýlené na hraniciach zŕn a menšie SiC zrná, so strednou veľkosťou 50 nm sa nachádzajú vo vnútri Si_3N_4 zŕn (obr. 3). Veľkostné rozdelenie SiC nanozŕn sa môže meniť v procese prípravy materiálu. Najdôležitejším parametrom, ovplyvňujúcim distribúciu veľkosti SiC zŕn, je spôsob prídavku SiC nanozŕn (vo forme nanoprášku; *in situ* príprava, atď.) a teplotný režim spekania.

Tvorba nanoinklúzií

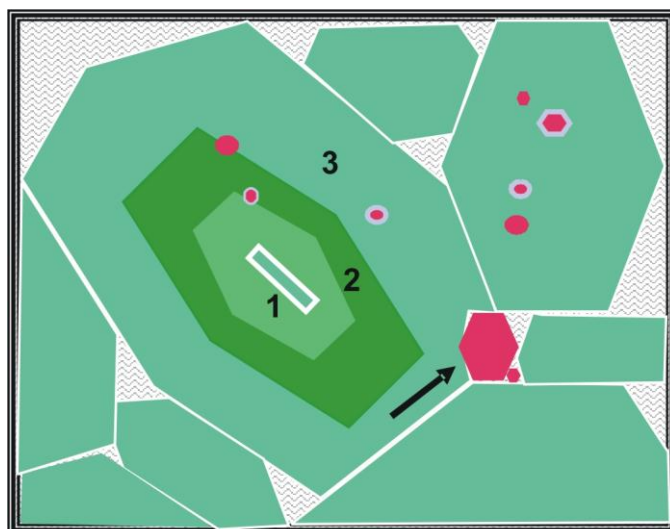
Vývoj nano/mikroštruktúry

Existuje viacero spôsobov tvorby SiC nanozŕn. V zásade sa SiC nanočastice tvoria nasledujúcimi spôsobmi:

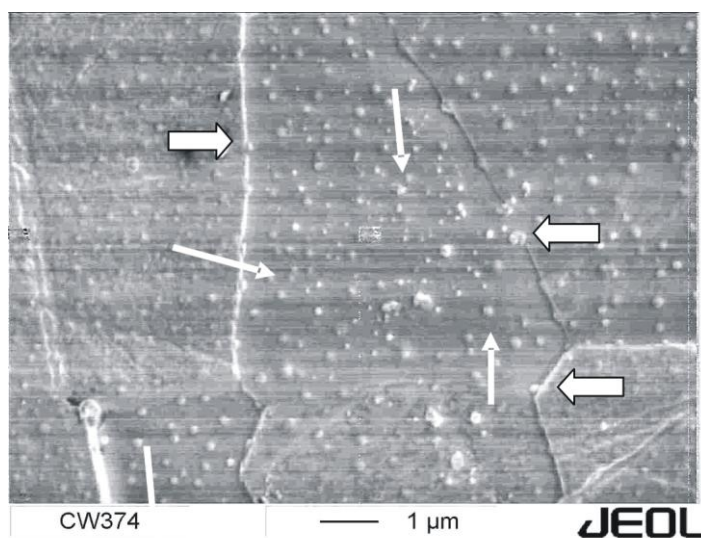
- prídavkom nanokryštalického SiC prášku do východiskovej zmesi;
- rozpúšťaním-reprecipitáciou amorfného SiCN nanokompozitného prášku;
- pyrolýzou pre-keramických prekursorov (napr. polykarbosilánov) pridaných do východiskového prášku;
- *in situ* karbotermickou redukciou SiO_2 prítomného vo východiskovom prášku.

Predtým, ako popíšeme niektoré príklady vzniku SiC nanoinklúzií v Si_3N_4 a Al_2O_3 matrici, objasníme, akým spôsobom sa vyvíja mikroštruktúra.

Ako už bolo spomenuté, vo väčšine prípadov sú menšie SiC nanoinklúzie zabudované do Si_3N_4 alebo Al_2O_3 matrice, ktorej zrná majú mikrometrickú veľkosť, zatiaľ čo väčšie SiC nanoinklúzie sa nachádzajú na hraniciach zŕn alebo v trojných bodoch. Dôvod tohto správania je celkom jednoduchý. SiC nanozrná sú rozptýlené v matrici nitridu kremičitého mikrometrickej veľkosti (obr. 3), pričom počas tepelne aktivovaného zhutňovacieho procesu dochádza k rastu Si_3N_4 zŕn. SiC nanoinklúzie brzdia pohyb hraníc zŕn a tým rast Si_3N_4 zŕn. Na druhej strane, ak sú nanoinklúzie príliš malé (subkritické), energia potrebná na zachytenie inklúzií vo vnútri Si_3N_4 zŕn je nižšia než energia potrebná na rast zrna. Takýmto spôsobom sú malé nanoinklúzie zachytené vo vnútri veľkých Si_3N_4 zŕn (tenké šípky na obr. 2) a veľké nanoinklúzie zostávajú na hraniciach zŕn (hrubé šípky na obr. 2). Tento proces je schematicky znázornený na obr. 4. Čísla 1, 2 a 3 predstavujú časové obdobia rastu Si_3N_4 zrna. Počas tohto procesu sú malé SiC zrná zachytené vo vnútri Si_3N_4 zrna a veľké SiC zrno (označené šípkou na obr. 4) je „uväznené“ na hraniciach zŕn. To je dôvod, prečo je mikroštruktúra nano/mikro kompozitov zvyčajne jemnejšia v porovnaní s mikroštruktúrou ich monolitických náprotivkov.

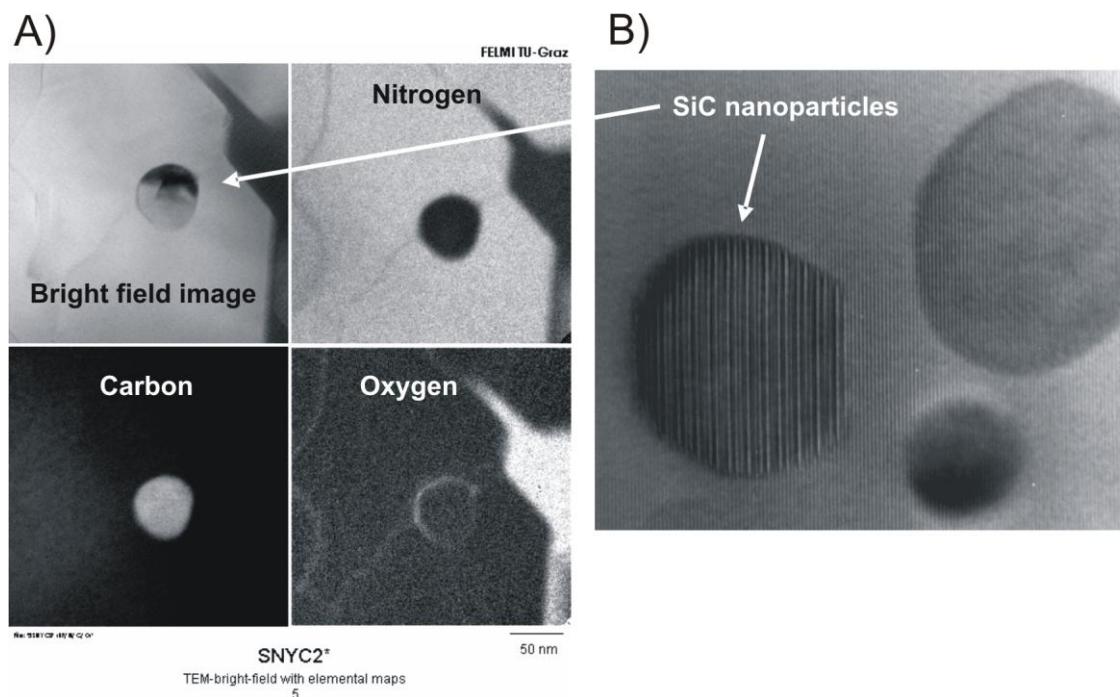


Obr. 4. Rast Si_3N_4 zrn počas procesu zhutňovania.



Obr. 5. Charakteristická mikroštruktúra $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ mikro/nano kompozitu; SiC nanoinklúzie sú na hraniciach zrn a vo vnútri Al_2O_3 zrn.

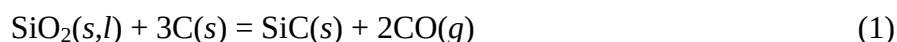
Podobný mechanizmus vývoja mikroštruktúry je prípustný tiež pre nanokompozity na báze Al_2O_3 . Charakteristická mikroštruktúra $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ mikro/nano kompozitu je znázornená na obr. 5, malé šípky ukazujú na intergranulárne SiC inklúzie, zatiaľ čo veľké označujú SiC nanozrná na hraniciach zrn. Prítomnosť nanoinklúzií, či už vo vnútri Si_3N_4 alebo Al_2O_3 mikrozrn, alebo na hraniciach zrn, výrazne ovplyvňuje nielen fázové zloženie a veľkostné rozdelenie častíc, ale aj stav napätosti keramického telesa v dôsledku rozdielnych koeficientov teplotnej rozťažnosti matrice a nanoinklúzií.²⁵



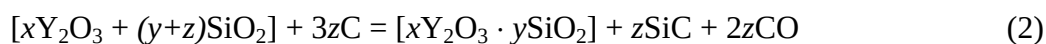
Obr. 6. Dva typy inklúzií v Si_3N_4 zrne: A) SiC inklúzia s medzifázovým rozhraním bohatým na kyslík; B) SiC inklúzia s “čistým” medzifázovým rozhraním.

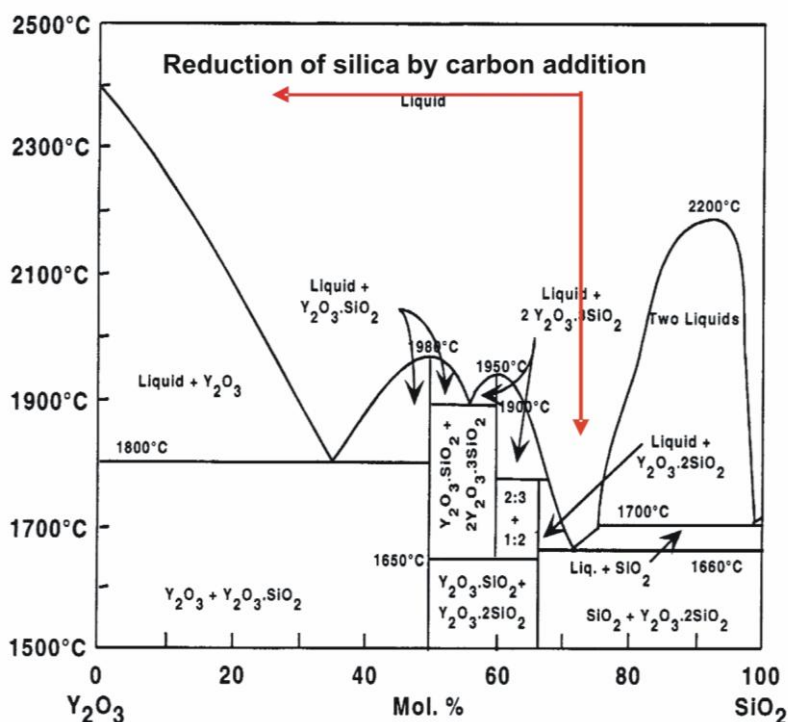
Chémia medzifázového rozhrania

Vo všeobecnosti môžu mať SiC inklúzie, nachádzajúce sa v hostiteľských Si_3N_4 zrnách, dva rôzne typy medzifázového rozhrania: buď je medzifázové rozhranie bohaté na kyslík, alebo ide o “čisté” medzifázové rozhranie medzi Si_3N_4 a SiC.^{26,27} Uvedené typy medzifázového rozhrania sú znázornené na obr. 6. Typ rozhrania úzko súvisí s mechanizmom vzniku inklúzií. V prípade čistého medzifázového rozhrania sa SiC inklúzie tvoria pri teplote zhutňovania kompozitu kryštalizáciou amorfneho SiCN prášku, pridaného do Si_3N_4 východiskového prášku,²⁸ alebo prídavkom nanokryštalického SiC prášku. Vrstvička SiO_2 vždy prítomná na povrchu SiC nanočastíc sa odstráni v redukčnej atmosfére ešte pred spekaním kompozitu. Na druhej strane, SiC inklúzie s medzifázovým rozhraním bohatým na kyslík vznikajú nasledujúcou reakciou:



z kvapaliny, vznikajúcej pri teplote spekania z prísad spekania (napr. Y_2O_3 , Al_2O_3 , atď.) a z SiO_2 , ktorý je vždy prítomný v Si_3N_4 prášku ako hlavná nečistota.²⁹ Medzifázová vrstva bohatá na kyslík na povrchu SiC inklúzie pozostáva z fázy spekacích prísad (napr. Y_2O_3) a SiO_2 , ochudobnenej o množstvo potrebné na tvorbu SiC. Vo všeobecnosti môže byť vyššie uvedená reakcia napísaná týmto spôsobom:

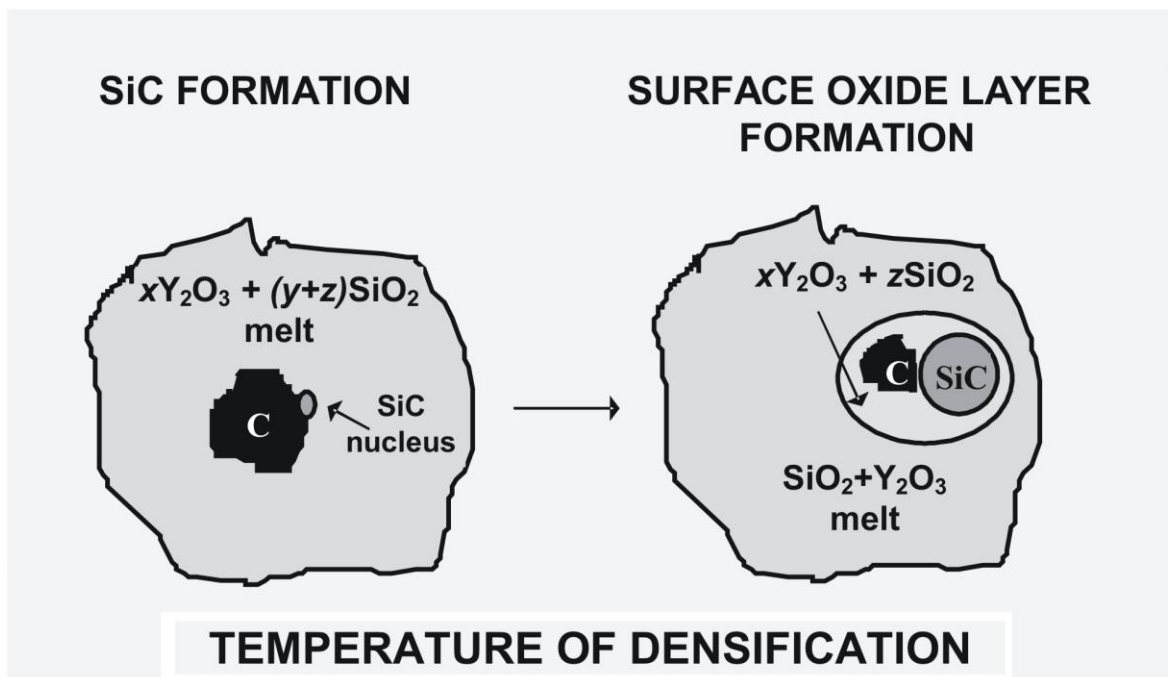




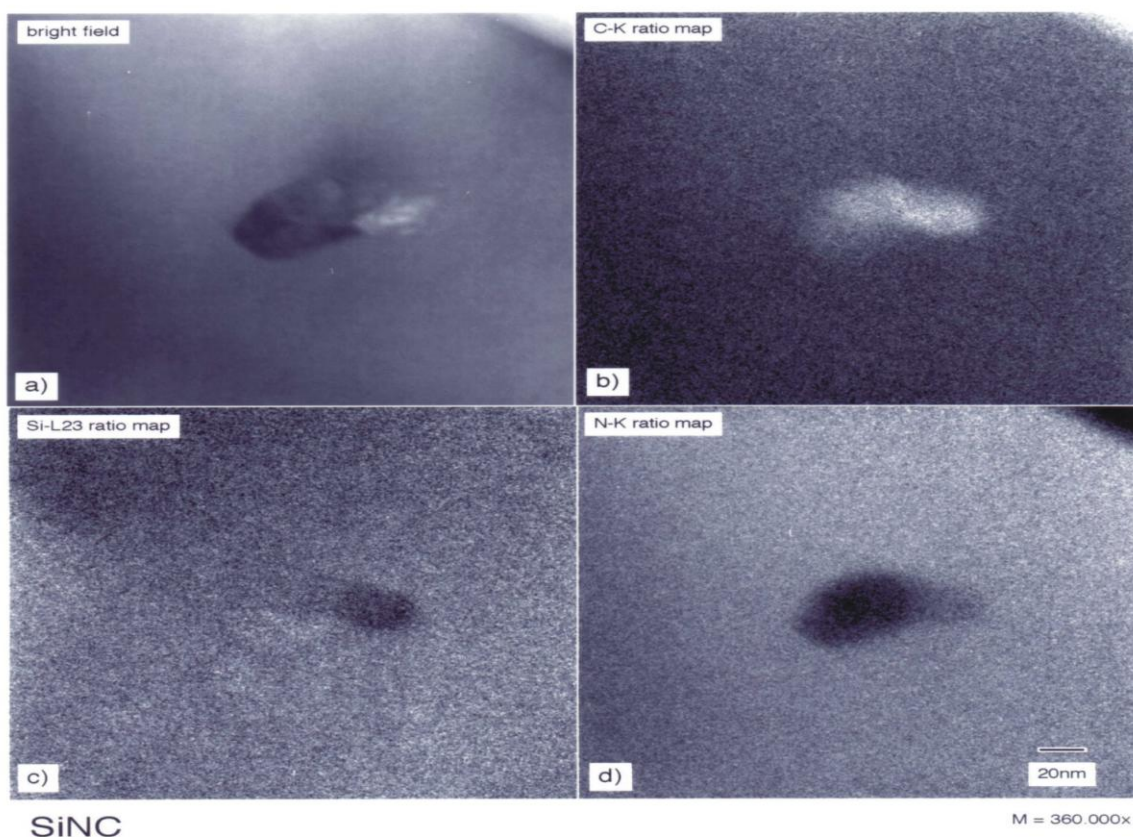
Obr. 7. Binárny rovnovážny diagram $Y_2O_3 - SiO_2$.

Reakčný produkt ($xY_2O_3 \cdot ySiO_2$) môže vykryštalizovať ešte počas spekania pri teplote žiarového lisovania v dôsledku zníženia celkového obsahu pôvodného oxidu kremičitého $(y+z)SiO_2$ o $zSiO_2$. Z binárneho rovnovážneho diagramu, uvedeného na obr. 7 vyplýva, že redukciou SiO_2 (rovnica 2) sa zloženie taveniny posúva doľava, smerom k zloženiu bohatému na Y_2O_3 , ktoré má lepšie žiaruvzdorné vlastnosti (eutektické teploty $T_E \geq 1800^{\circ}C$). Redukcia Y_2O_3 nebola pri teplote spekania pozorovaná.³⁰

Na obr. 8 je reakcia (2) znázornená schematicky. Pôvodný oxid kremičitý $(y+z)SiO_2$ reaguje s uhlíkom za vzniku SiC (obr. 8a). Táto reakcia môže byť ukončená buď v dôsledku vysokého tlaku $CO(g)$ tvoriaceho sa reakciou (2), alebo kryštalizáciou fáz bohatých na oxid ytritý $(xY_2O_3 \cdot ySiO_2)_s$ v dôsledku ochudobnenia taveniny $[xY_2O_3 + (y+z)SiO_2]$ o $zSiO_2$, obr. 8b. V systéme často zostáva nezreagovaný zvyškový uhlík. Mikroštruktúry z TEM na obr.9 znázorňujú situáciu v reálnej vzorke, kde je SiC inklúzia spolu s nezreagovaným uhlíkom uzavretá v hostiteľskom Si_3N_4 zrne mikrometrickej veľkosti. Popísaný mechanizmus tvorby medzifázovej vrstvy bohatej na kyslík medzi SiC a Si_3N_4 je prijateľnejší ako teória, ktorú vypracovali Pan a kol.²⁶ Podľa ich teórie sa zachytená kremičitá tavenina považuje za médium upravujúce medzifázovú energiu medzi hostujúcim SiC a hostiteľským Si_3N_4 zrnom. Odhliadnuc od mechanizmu tvorby medzivrstvy, prevládajúci typ SiC inklúzií (bez, alebo s oxidovou medzivrstvou) má zásadný význam z hľadiska vlastností nanokompozitov.



Obr. 8. Schematické zobrazenie tvorby SiC zŕn karbotermickou redukciou SiO₂.



Obr. 9. Mikroštruktúra z TEM zobrazuje SiC inklúziu spolu s nezreagovaným uhlíkom, zachytených v hostiteľskom Si₃N₄ zrne. a) zobrazenie vo svetlom poli, b) distribúcia uhlíka, c) distribúcia kremíka, d) distribúcia dusíka

V odbornej literatúre je popísaných viacero spôsobov tvorby SiC inklúzií, o niektorých z nich sa zdieľajú nasledujúca kapitola.

Al₂O₃/SiC nanokompozity

Rozsiahle literárne zdroje o tejto téme uvádzajú, že prídavok SiC častíc (SiC_p) alebo whiskrov (SiC_w) k polykryštalickému Al₂O₃ výrazne zlepšujú jeho pevnosť,²⁰⁻³⁵ lomovú húževnatosť,^{25,35-37} odolnosť voči oteru³⁸⁻⁴⁰ a vysokoteplotnému tečeniu⁴¹⁻⁴³ v porovnaní s monolitickým polykryštalickým Al₂O₃.

Po zverejnení priekopníckej práce Niiharu o Al₂O₃/SiC nanokompozite²⁰ sa začala tejto problematike venovať veľká pozornosť. Niiharov koncept nanokompozitov (prídavok nano SiC častíc k mikrokryštalickej Al₂O₃ matici) umožňuje prípravu Al₂O₃/SiC materiálov s pevnosťou v ohybe prevyšujúcou 1 GPa a zvýšenou lomovou húževnatosťou.²⁵ Spevnenie môže byť dôsledkom zjemnenia mikroštruktúry a teda znížením kritickej veľkosti trhliny, alebo v dôsledku mechanizmu zhúževnatenia zapríčineného odklonom trhliny kvôli ťahovým napätiam vznikajúcim v zrnách Al₂O₃ okolo SiC častíc, ako výsledok tepelno-elastického nesúladu.²⁵ Ďalší autori naznačujú aj iné možné vysvetlenia, napr. odstránenie tvorby defektov počas prípravy materiálu a obmedzenie rastu zŕn pri spekaní,^{44,45} zabránenie vytáhovaniu zŕn Al₂O₃ počas povrchovej úpravy a zvýšenie odolnosti voči vzniku povrchových väd,³⁹ zhúževnatenie keramiky s veľmi strmou R-krivkou,⁴⁶ prítomnosť zvyškových povrchových tlakových napätí v dôsledku rôznej teplotnej rozťažnosti Al₂O₃ a SiC^{33, 34, 37} a "zahojenie" trhlín žiňaním.^{33, 48} Napriek vynikajúcemu spevneniu kompozitu v dôsledku pôsobenia SiC nanoinklúzií sa lomová húževnatosť zvýšila len mierne. Výraznejšie zhúževnatenie Al₂O₃ keramiky je možné dosiahnuť napr. prídavkom SiC whiskrov.^{35, 37, 49} Vysoká lomová húževnatosť Al₂O₃/SiC_w kompozitu má za následok tiež jeho zlepšenú odolnosť voči tepelným šokom.^{36, 50}

Sun a kol. publikovali práce o spevňujúcom účinku SiC nanočastíc v Al₂O₃/SiC kompozitoch, ale taktiež o oslabovaní pevnosti zŕn.⁵¹ Na základe ich výsledkov existuje optimálne množstvo SiC nanočastíc (približne 5 obj.% SiC) pre materiál s najvyššou pevnosťou. Pod touto hodnotou nie sú hranice zŕn úplne spevnené (najmä intergranulárny lom) a nad touto hodnotou sú zrná príliš oslabené (najmä transgranulárny lom).

Napriek tomu, že sú mechanické vlastnosti Al₂O₃ kompozitu obsahujúce SiC častice lepšie v porovnaní s monolitickým polykryštalickým Al₂O₃, širšie komerčné využitie kompozitu je obmedzené v dôsledku toho, že v skutočnosti neexistuje lacný a spoľahlivý spôsob umožňujúci prípravu hutného keramického telesa bez defektov, ktoré by obsahovalo homogénne roz distribuované spevňujúce SiC nanoinklúzie.

a) Spekanie kryštalického Al₂O₃ so submikrometrickým kryštalickým SiC v tuhej fáze

Tradičný spôsob prípravy kompozitu pozostáva zo zmiešania Al₂O₃ a SiC prášku vo vhodnom vodnom alebo nevodnom prostredí, sušenia, prípravy surového výlisku a vysokoteplotného zhutňovania. Táto metóda má viacero tienistých stránok, najmä aglomeráciu submikrometrických SiC častíc, nehomogenitu, tvorbu dutín a trhlín. Navyše, manipulácia s SiC whiskrami je zdraviu škodlivá a v priemyselnej výrobe je potrebné sa jej vyhnúť.

b) Spekanie kryštalického Al_2O_3 s prídavkom $SiO_2 + C$

Bolo vyvinutých niekoľko spôsobov, aby sa predišlo vyššie spomenutým ťažkostiam. Problémy s miešaním Al_2O_3 a SiC práškov sa vyriešili *in-situ* syntézou kompozitných práškov karbotermickou redukciou zmesi SiO_2 a Al_2O_3 alebo prírodných hlinítokremičitanov, ako je kaolín,⁵² kyanit⁵³ a andaluzit.⁵⁴ Vhodná úprava reakčných podmienok umožňuje kontrolu obsahu a morfológie SiC frakcie v práškovej zmesi. Aglomerácii, s ktorou sa stretávame počas sušenia suspenzie, je možné sa vyhnúť použitím nových techník sušenia, napr. sušenie vymrazovaním, vymrazovacia granulácia, alebo mokkými tvarovacími technikami, akými sú odlievanie (slip casting, tape casting) a tlaková filtrácia.

Dôkladnou kontrolou podmienok spracovania prášku je možné pripraviť surový výlisok, v ktorom je možné úplne odstrániť zvyškovú pórovitosť voľným spekaním.⁵⁵ V mnohých prípadoch je však voľné spekanie Al_2O_3 kompozitu obtiažne a SiC inklúzie výrazne spomaľujú proces spekania. V takýchto prípadoch musí byť počas spekania aplikovaný tlak, aby sme pripravili hutné teleso. Najrozšírenejšími tlakovými technikami spekania sú žiarové lisovanie a žiarové izostatické lisovanie. To však limituje možnosti výroby zložitejších tvarov, bráni produkcii veľkých sérií výrobkov a významne zvyšuje výrobné náklady.

c) Spekanie kryštalického Al_2O_3 so submikrometrickým kryštalickým SiC v kvapalnej fáze

V snahe obísť žiarové lisovanie na prípravu Al_2O_3 /SiC nanokompozitov, hľadajú sa alternatívne spôsoby na ich zhutňovanie. Najbežnejšie je použitie spekacích prísad. Jeong a kol. pripravili hutné Al_2O_3 /SiC nanokompozity zo zmesi submikrometrického Al_2O_3 a SiC prášku s prídavkom 0,1 hm% MgO voľným spekaním a následným dospekaním za pôsobenia tlaku plynu.⁵⁶ Pripravený nanokompozit mal jemnozrnnú mikroštruktúru a pevnosť v ohybe približne 1 GPa. Prídavok iných prísad spekania (MnO_2 , SiO_2 , alebo CaO , ZnO , SiO_2) umožnil prípravu hutného materiálu voľným spekaním pri teplotách nižších ako 1300 °C, avšak mikroštruktúra výsledného materiálu bola hrubozrnná a obsahovala nehomogenity.⁵⁷

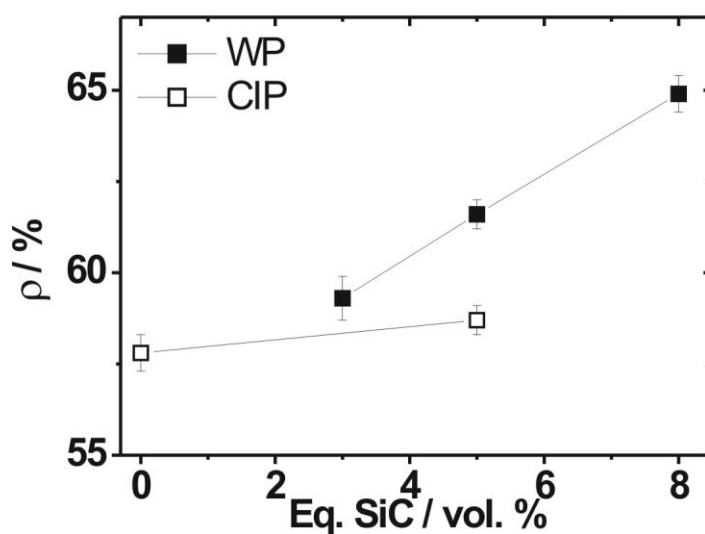
V poslednej dobe boli Al_2O_3 /SiC nanokompozity pripravené metódou sól-gél. Tieto metódy sú zväčša založené na zmiešaní SiC suspenzie s prekursorom Al_2O_3 , ako napr. Al_2O_3 sól,⁵⁸ alebo roztok $AlCl_3$.^{59,60} Výsledný gél sa kalcínuje, drví, situje a následne lisuje. Týmto procesom sa podarilo pripraviť materiály s homogénnou mikroštruktúrou a dobrou distribúciou SiC častíc. Na zhutnenie materiálu však bolo nutné použiť žiarové lisovanie,⁵⁸ alebo metódu SPS (spark plasma sintering).⁵⁹

d) Spekanie kryštalického Al_2O_3 s prídavkom polykarbosilánu

Z netradičných spôsobov prípravy nanokompozitov sa javí byť veľmi perspektívnou tzv. hybridná metóda, založená na použití keramických organokremičitých polymérnych SiC prekursorov, najčastejšie polykarbosilánov.⁶¹⁻⁶⁴ Al_2O_3 častice sa povlakujú rozpusteným polymérom, nasleduje sušenie, polymér sa zosieťuje a následne pyrolyzuje a potom nasleduje samotné zhutňovanie. Tento spôsob umožňuje prípravu nanokompozitu na báze Al_2O_3 s veľmi jemnými SiC časticami (~15 nm), nachádzajúcimi sa buď intra-^{61,62} alebo inter-granulárne⁶³ a s vysokou mechanickou pevnosťou. Nevýhodou je, že na zhutnenie materiálu bolo

nutné použiť žiarové lisovanie na odstránenie zvyškovej pórovitosti. Problémom je aj voľný uhlík, ktorý zhoršuje mechanické vlastnosti. Uhlík sa tvorí z polymérov v podobe polyaromatických štruktúr, ktoré môžu tvoriť v materiáli rozsiahle navzájom prepojené grafénové siete. Tieto však môžu pôsobiť ako zárodočné miesta na tvorbu a kryštalizáciu SiC.⁶⁵ Tento problém čiastočne vyriešili Interrante⁶⁶ a Riedel⁶⁷ syntézou polymérov, ktoré obsahujú po pyrolýze pri 1400-1500 °C len čistý SiC, bez prítomnosti voľného uhlíka. Tieto polyméry sú v súčasnosti už komerčne dostupné.

Tento typ polyméru použili Galusek a kol. na prípravu Al₂O₃/SiC kompozitov zo submikrometrického Al₂O₃ prášku povlakovaného poly(allyl)karbosiľanom lisovaním za tepla a následným beztlakovým spekaním pri 1700-1850 °C.⁶⁸ Táto metóda je použiteľná na tvarovanie keramických surových telies pri zvýšených teplotách, použitím keramického prášku (napr. Al₂O₃) a termoplastov alebo termosetov. Po znížení teploty polymér stvrdne a surové teleso získa požadovanú manipulačnú pevnosť. Polymér zvyčajne pred spekaním úplne vyhorí. Práca sa zaoberá využitím prekeramických polymérov pri príprave kompozitu s Al₂O₃ matricou a submikrometrickými SiC inklúziami, použitím tzv. hybridnej cesty. Použitie lisovania za tepla vedie k vyšším hustotám v porovnaní so studeným izostatickým lisovaním v prípade toho istého zloženia (obr. 10).^{21,68}



Obr. 10. Relatívna hustota surových výliskov pripravených lisovaním za tepla (WP) a studeným izostatickým lisovaním (CIP) z Al₂O₃ prášku povlakovaného polymérom.

Kompozity spekané pri teplote ≥ 1800 °C mali zvyškovú pórovitosť menej ako 4% a ich mikroštruktúra (obr. 11) pozostáva z Al₂O₃ zŕn mikrometrickej veľkosti ($d_{50} < 2$ μm) a homogénne roz distribuovaných nano SiC precipitátov, umiestnených vo vnútri aj medzi zrnami. Vysoká teplota spekania (1850 °C) podporuje vznik intergranulárnych zŕn sekundárnej fázy doštičkového tvaru, ktoré sú väčšinou umiestnené rovnobežne s hranicami zŕn. Namerané mechanické vlastnosti – tvrdosť a lomová húževnatosť kompozitov boli porovnateľné s monolitickým Al₂O₃.

Napriek veľkému množstvu publikovaných prác o $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ nanokompozitoch je proces optimalizácie prípravy a pochopenie ich správania výzvou aj do budúcnosti.

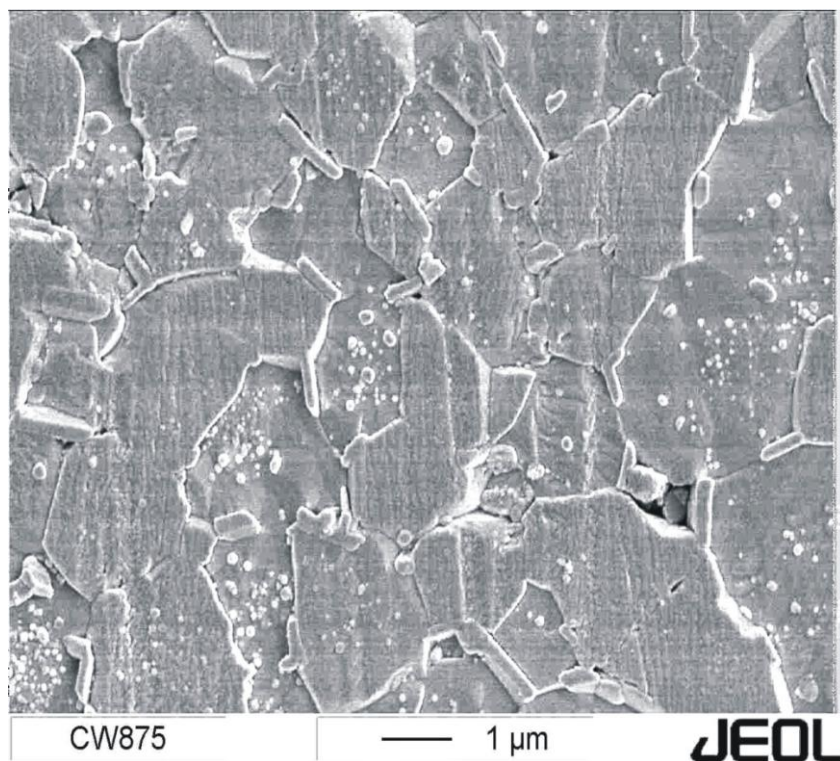
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanokompozity

Podobne ako $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, aj $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozity možno pripraviť viacerými spôsobmi.

a) Spekanie amorfného SiCN prášku

Ako prekursor na prípravu $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$ nano/mikro kompozitu použil Niihara²⁰ kompozitný SiCN východiskový prášok, pripravený chemickou depozíciou z pár. Podobný postup použil aj Lecomte,^{69,70,74} s tým rozdielom, že SiCN východiskový prášok bol pripravený mletím pyrolyzovaného keramického telesa získaného z komerčného polysilazánu NCP200 (Chisso Nichimen Corporation, Japan) alebo CERASET (KiON Corporation, USA).

Keramické materiály pripravené pyrolýzou z prekursorov sú zvyčajne amorfné, obsahujú definovaný podiel Si-N a Si-C väzieb s určitým nadbytkom uhlíka. Teoretické zloženie vykryštalizovaného SiCN prášku pripraveného z NCP200 prekursoru je nasledovné: 67 hm.% Si_3N_4 , 27 hm.% SiC a 6 hm.% voľného uhlíka.²³ Proces kryštalizácie prebieha aj počas spekania prášku za prítomnosti kvapalnej fázy. Rozoznávame dva typy SiC nanoinklúzií, vznikajúcich v tomto type nano/mikro kompozitu. Prvý typ inklúzií vzniká priamou kryštalizáciou z SiCN amorfného východiskového prášku, druhý typ je produktom karbotermickej redukcie SiO_2 z taveniny podľa reakcie (2). To je v zhode s pozorovaniami ďalších autorov.²⁶



Obr. 11. Mikroštruktúra kompozitu Al_2O_3 s 8 obj.% SiC spekaného pri teplote 1800 °C po dobu 5 h.

b) Spekanie kryštalického Si_3N_4 s prídavkom amorfného SiCN prášku

V podstate sa jedná o využitie predošlej metódy na tvorbu SiC inklúzií.⁷¹⁻⁷³ V tomto prípade sa amorfný SiCN prášok pridáva ku kryštalickému $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ východiskovému prášku v obsahu, zaistujúcom tvorbu požadovaného množstva SiC. Kým prvá metóda vedie k zvýšeným hmotnostným stratám počas spekania v dôsledku karbotermickej redukcie SiO_2 a Si_3N_4 , druhý spôsob prípravy $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanokompozitu výrazne rieši tento problém. Dôvodom je to, že obsah amorfného SiCN prášku (a potenciálny zdroj voľného uhlíka) je vo východiskovom prášku výrazne nižší.

c) Spekanie kryštalického Si_3N_4 s prídavkom $\text{SiO}_2 + \text{C}$

Táto metóda je založená na in situ tvorbe SiC inklúzií karbotermickou redukciou SiO_2 podľa reakcií (1) a (2).³⁰ Hlavným problémom, ktorý musíme pri použití tejto metódy prípravy $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ mikro/nano kompozitu brať do úvahy, je tvorba plynného CO. V okamihu, keď spekaný materiál dosiahne štádium uzavretej pórovitosti, pričom reakcia (1) ešte nie je ukončená, zvýšený tlak CO(g) v póroch spôsobí posun reakčnej rovnováhy smerom k reaktantom a zastaví reakciu. V spekanom materiáli zostáva nezreagovaný zvyškový uhlík (obr. 9), ktorý zhoršuje mechanické vlastnosti.

d) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nano/nano kompozit

Wan a kol.⁷⁴ popisujú vo svojej práci prípravu nano/nano kompozitu $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$, pričom ako východiskový prášok bol použitý vysoko-energeticky mletý amorfný SiCN prášok získaný z komerčného polysilazánu CERASET. Materiál bol spekaný žiarovým lisovaním pri relatívne nízkej teplote 1600 °C. V tomto prípade majú obe zložky kompozitu Si_3N_4 aj SiC veľkosť častíc menej ako 100 nm.

Príprava nanokompozitov

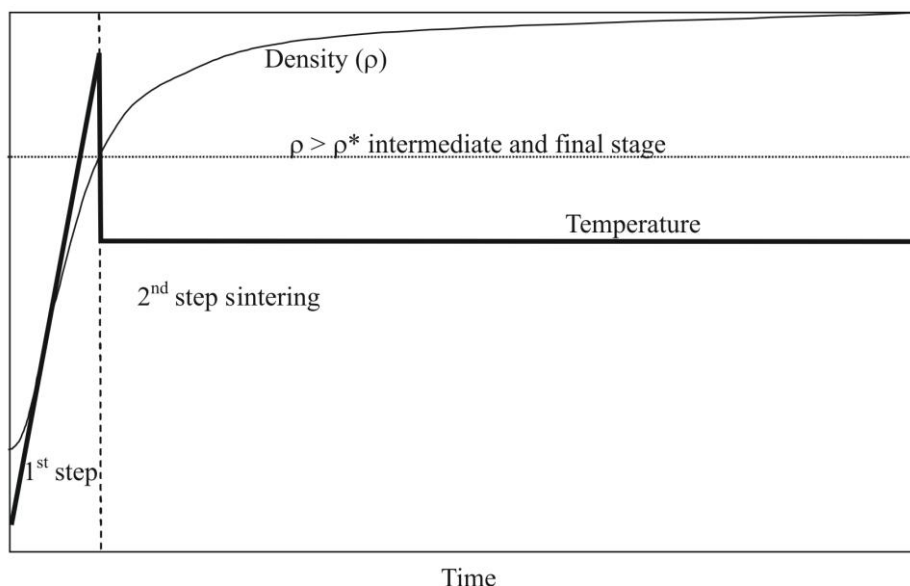
Existuje niekoľko spôsobov prípravy keramických nanokompozitov. V poslednej dobe sú najpoužívannejšie tieto tri:

- dvojstupňové spekanie
- spekanie aktivované elektrickým prúdom (FAST: field assisted sintering technique, SPS: spark plasma sintering)
- *in situ* reakcia počas zhutňovacieho kroku.

Dvojstupňové spekanie

Ide o netradičnú, nedávno vyvinutú metódu voľného spekania, ktoré prebieha v dvoch po sebe nasledujúcich krokoch. Prvý, krátky vysokoteplotný krok pokračuje dlhým, nízokoteplotným krokom.¹⁰ Teplotný profil a zmena hustoty materiálu je schematicky znázornený na obr. 12. Najpozoruhodnejšou črtou tejto metódy je, že v druhom kroku pokračuje zhutňovanie, avšak rast zŕn v záverečnej fáze spekania je úplne potlačený. Použitím dvojstupňového spekania je možné získať nanokryštalickú

hutnú keramiku. Týmto spôsobom Chen a kol.¹⁰ ako vôbec prví pripravili úplne hutný kubický nanokryštalický Y_2O_3 . Vzorka Y_2O_3 , obsahujúca 1 at% Mg, bola spekaná pri teplote 1080 °C na 76% svojej teoretickej hustoty a následne v druhom kroku úplne zhutnená pri teplote 1000 °C po dobu 20 h, pričom výsledná veľkosť zŕn bola 60 nm. Rast zŕn vo finálnom štádiu spekania je potlačený tým, že sa využíva rozdiel v kinetike difúzie a migrácie hraníc zŕn.⁷⁵ Táto metóda sa čoraz častejšie využíva na prípravu rôznych keramických nanomateriálov.⁷⁶⁻⁷⁸



Obr. 12. Teplotný profil a zmena hustoty počas dvojstupňového spekania.

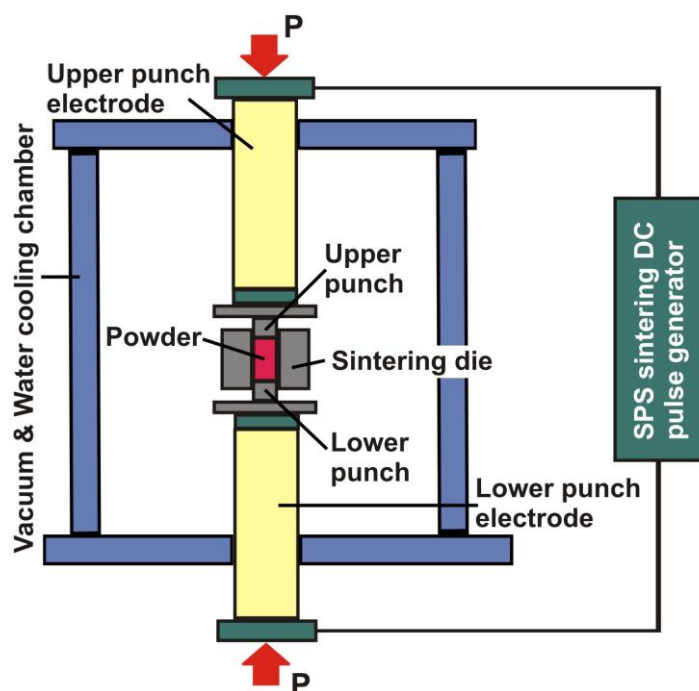
Spekanie aktivované elektrickým prúdom

V odbornej literatúre existuje viacero pomenovaní tejto metódy: spark plasma sintering (SPS), field activated sintering (FAS), pulse electric current sintering (PECS). Najčastejšie sa používa označenie SPS, aj keď tvorba plazmy doposiaľ nebola pozorovaná.

Na spekanie materiálov sa používa vysoký elektrický prúd (2000 – 15000 A), ktorý s definovanou frekvenciou cez (grafitovú) formu a samotnú vzorku. Usporiadanie experimentálneho zariadenia je veľmi podobné žiarovému lisu, obr. 13.

Metóda SPS umožňuje spekanie pri nižšej teplote a v kratšom čase (2-10 min) v porovnaní s konvenčnými metódami. Výsledkom je materiál s jemnozrnnejšou štruktúrou. Podľa teórie sa medzi časticami prášku vytvára náboj s vysokou hustotou elektrickej energie, čo vedie k okamžitému vzniku vysokoteplotnej plazmy a zároveň pri pulzovaní jednosmerného prúdu (dĺžka pulzov je nastaviteľná) dochádza k vytvoreniu tzv. Joulovho tepla.

Zariadenie SPS má viacero výhod v porovnaní s konvenčnými pecami, napr. jednoduché ovládanie, presná kontrola energie spekania a tiež vysoká rýchlosť spekania, vysoká reprodukovateľnosť, bezpečnosť a spoľahlivosť. SPS sa využíva predovšetkým pri príprave nanokryštalických materiálov, ktoré sa ťažko zhutňujú bežnými metódami.

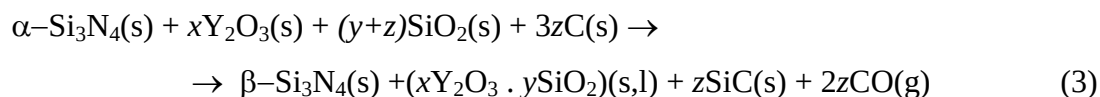


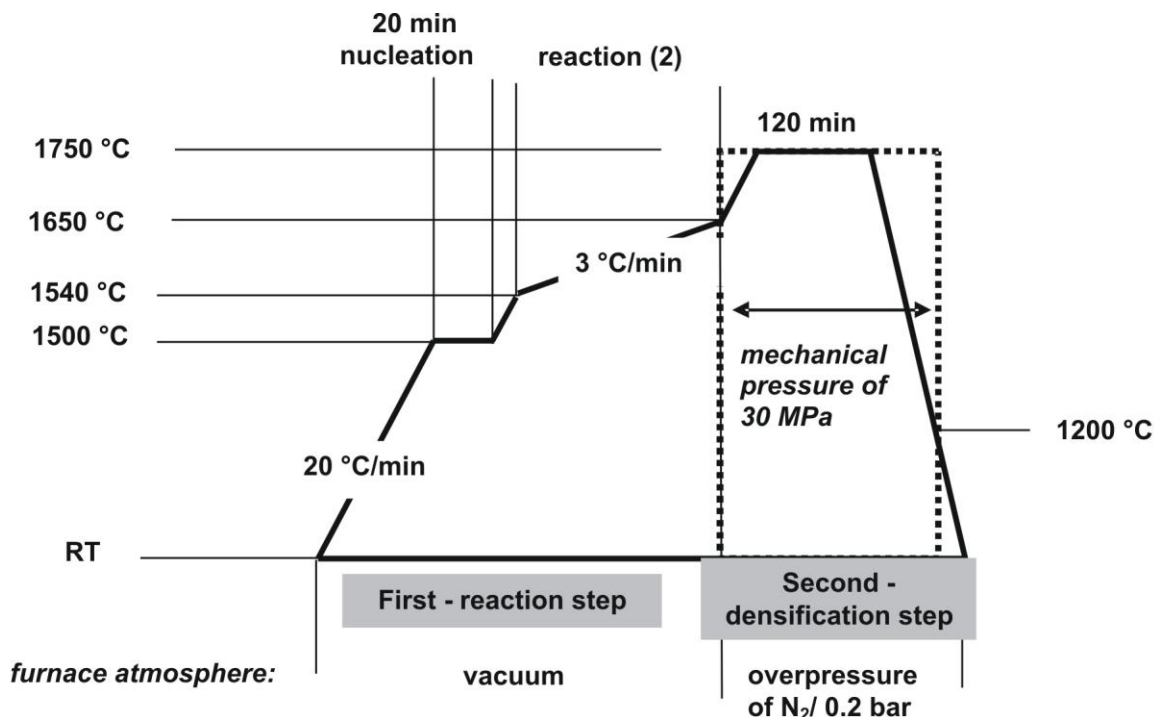
Obr. 13. Schematické zobrazenie SPS zariadenia.

Proces SPS podobne ako dvojstupňové spekanie, môže byť rozdelený podľa teploty na dve samostatné etapy.^{9,79} Pri nižšej teplote T_d (d – densification) prebieha zhutňovanie bez rastu zŕn, zatiaľ čo pri vyššej teplote T_g (g – grain growth) dochádza k rastu zŕn. Metóda SPS/FAST umožňuje zhutnenie vzoriek pri nižšej teplote $< T_g$, a tým prípravu hutného telesa bez badateľného rastu zŕn. Xu a kol.⁸⁰ skombinovali vysokoenergetické mechanické mletie s metódou SPS/FAST, čím získali hutný Si_3N_4 nanokeramický materiál s veľkosťou častíc 70 nm pri teplote 1600 °C.

Reakcia in situ počas zhutňovacieho kroku

Nanoinklúzie v mikroštruktúre môžu vznikáť pri reakciách, ktoré bežia pri zhutňovaní. Pri týchto reakciách zvyčajne vznikajú plynné produkty, a preto musí spekanie prebiehať v dvoch krokoch. V prvom kroku, kedy sa tvoria nanoinklúzie, musí byť reakcia ukončená pred uzavretím otvorenej pórovitosti, kvôli vzniku a odvodu plynných produktov. Druhý krok zaisťuje tvorbu hutného keramického telesa. Ako príklad môžeme uviesť tvorbu SiC inklúzií v matrici Si_3N_4 .²³ Systém, popísaný reakciou (2) sa zhutňuje použitím teplotného a tlakového režimu uvedeného na obr. 14. Východiskovú zmes a prvý krok reakcie môžeme popísať všeobecnou rovnicou:





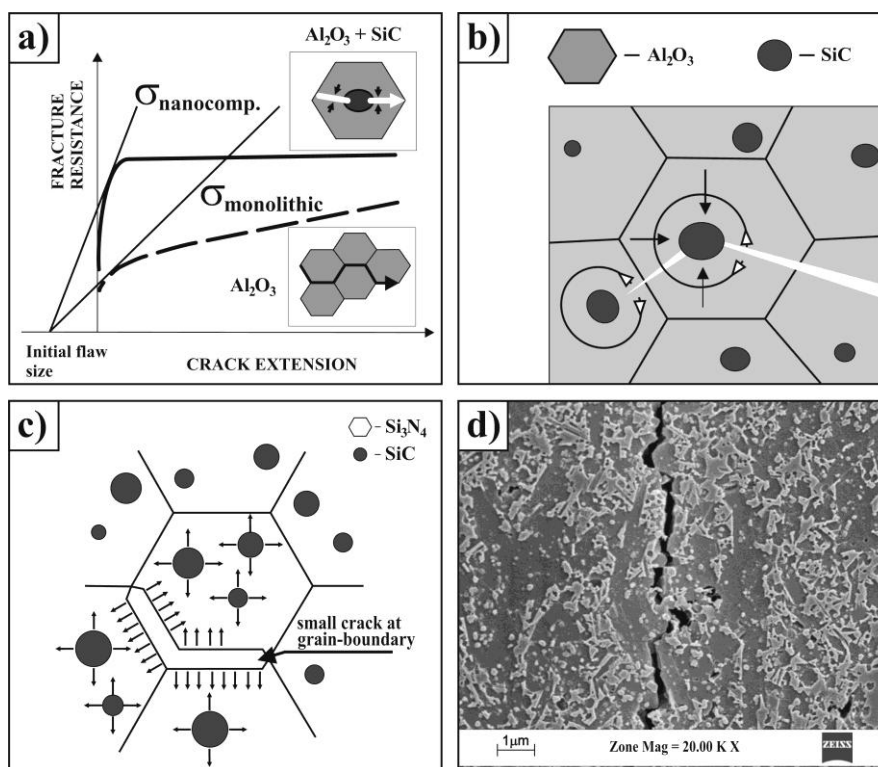
Obr. 14. Schematické zobrazenie režimu spekania v žiarovom lise pri *in situ* tvorbe SiC nanoinklúzií.

Existuje mnoho ďalších príkladov použitia *in situ* prípravy keramických kompozitov. Podobným spôsobom bol pripravený sialon/TiN kompozit, kde TiN bol pripravený *in situ* reakciou TiO_2 s AlN .⁸¹ Ďalším príkladom je príprava (Nb,Ti)C tuhého roztoku v SiC matrici *in situ* reakciou NbC s Ti.⁸²

Vlastnosti keramických nanokompozitov

Spevnenie a zhúževnatenie pri laboratórnej teplote

Najčastejšie študovanými keramickými nanokompozitmi sú $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ nanokompozity. Veľké úsilie sa venovalo porozumeniu úlohy SiC nanoinklúzií v submikrometrickej matrici Al_2O_3 .⁸³ Efekt zhúževnatenia vyvoláva rozdiel v koeficientoch teplotnej rozťažnosti Al_2O_3 a SiC, pričom $\alpha(\text{Al}_2\text{O}_3) > \alpha(\text{SiC})$. Rozdielny priebeh R-kriviek nanokompozitu a monolitického Al_2O_3 zobrazuje obr. 15.⁸³ Tlakové napätia vo vnútri Al_2O_3 zŕn s nanoinklúziami SiC uzatvárajú trhlinu, čím brzdia jej šírenie (obr. 15-b). Správanie sa SiC nanoinklúzií v Si_3N_4 matrici je odlišné. Koeficienty teplotnej rozťažnosti Si_3N_4 a SiC sú v opačnom vzťahu, $\alpha(\text{Si}_3\text{N}_4) < \alpha(\text{SiC})$, a preto sú hranice zŕn okolo Si_3N_4 zŕn pod ťahovým napätím, ako to zobrazuje obr. 15-c. Intergranulárny charakter lomu $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ mikro/nano-kompozitu je na obr. 15-d. Aj keď sa zvýšenie lomovej húževnatosti nanokompozitov na báze Al_2O_3 uvádza ako mierne, alebo žiadne, strmšej a vyššej R-krivke nanokompozitov sa zvyčajne pripisuje zvýšenie ich pevnosti, obr. 15-a.⁸³ V prípade SiC/ Si_3N_4 nano/mikro-kompozitov došlo k zvýšeniu pevnosti z 990 MPa na 1200 MPa s prídavkom 5 hm % SiC nanoinklúzií.²³ Navyše, Weibullov modul vzrástol zo 7 na 19.



Obr. 15. a) Rozdiel v priebehu R-kriviek nanokompozitu a monolitického Al_2O_3 materiálu; b) uzatvorenie trhliny a zabránenie šíreniu sa trhliny vo vnútri Al_2O_3 zŕn s SiC nanoinklúziami; c) hranice zŕn okolo Si_3N_4 zŕn sú pod napätím, pretože $\alpha(\text{Si}_3\text{N}_4) < \alpha(\text{SiC})$; d) intergranulárna povaha lomu v $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ mikro/nano-kompozite.

Tvrdosť

Tvrdosť nano/mikro-kompozitov je zvyčajne vyššia v porovnaní s monolitickými materiálmi.^{23,85-87} Zvýšenie tvrdosti $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ a $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozitov sa vysvetľuje vyššou tvrdosťou SiC nanoinklúzií v porovnaní s matricou. Ako uvádza Chen,⁸⁵ tvrdosť rastie so zvyšujúcim sa podielom SiC nanozŕn. Zjemnenie mikroštruktúry matrice s prídavkom SiC nanočastíc má tiež nezanedbateľný vplyv na zvýšenie tvrdosti, ako to uvádzajú takmer všetky práce o nanomateriáloch. Tento jav sa vysvetľuje pomocou Hall-Petchovho vzťahu.^{88, 89}

Odolnosť voči opotrebeniu

Podobne ako tvrdosť aj odolnosť voči opotrebeniu keramických nanokompozitov je vyššia v porovnaní s príslušnými monolitickými materiálmi.⁸⁵ Koeficient opotrebenia klesá s rastúcim objemovým podielom SiC nanoinklúzií v Al_2O_3 matrici.⁸⁵ Ten istý jav bol nepriamo pozorovaný aj v prípade $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$.⁹⁰ Na druhej strane, objem opotrebenia sa zvýšil s rastom strednej veľkosti zrna Al_2O_3 matrice.⁸⁶ Prevládajúcim mechanizmom opotrebenia v prípade $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ kompozitov je transgranulárny lom v kombinácii s plastickou deformáciou a možným príspevkom tribochemických procesov, zatiaľ čo v čistej keramike na báze Al_2O_3 je prevládajúcim mechanizmom, kontrolujúcim opotrebenie, intergranulárny lom a vylamovanie

zrn.^{85,86} V prípade $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozitov sa za prevládajúci mechanizmus opotrebenia považuje taktiež transgranulárny lom.^{79,90}

Drsnosť povrchu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ nanokompozitov, leštených použitím abrazívneho zrna s veľkosťou 3 μm , mierne klesá s rastúcim objemovým podielom SiC nanozrn a zostáva nezmenená s rastúcou veľkosťou zrn matrice.⁹¹

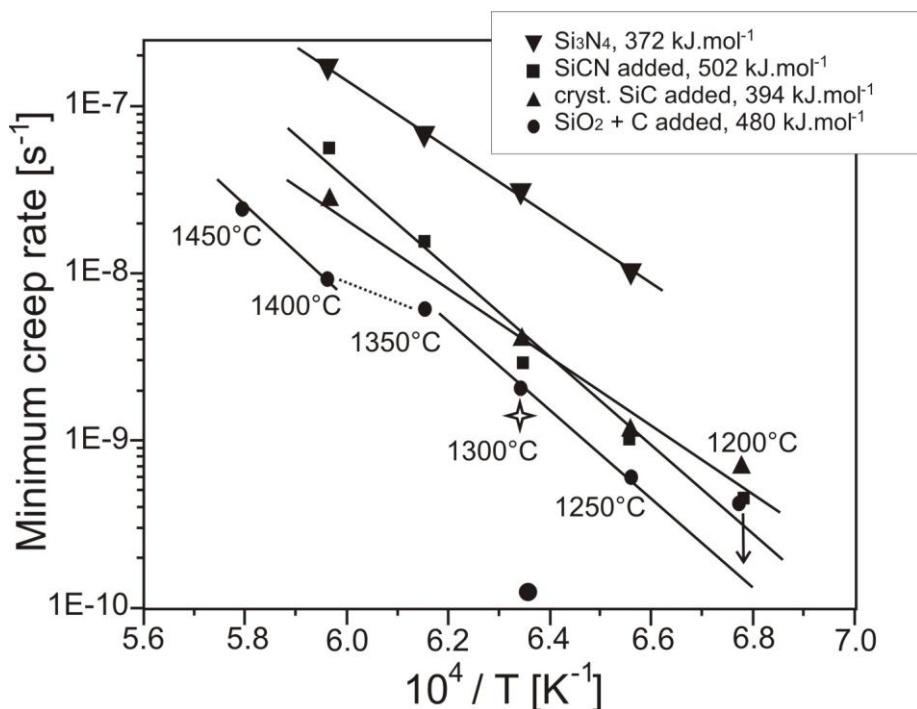
Čo sa týka ďalších vlastností, Bellosi a kol.⁹² pozorovali pokles rýchlosti opotrebenia o 3-4 poriadky v porovnaní s monolitickým Al_2O_3 . Lepšia odolnosť voči opotrebeniu sa pripisuje odolnejšiemu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ rozhraniu, ktoré bráni lomu na hraniciach zrn a vytrhávaniu zrn.⁹¹ Z tohto dôvodu majú $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ mikro/nano kompozity nižší koeficient trenia. Obe vlastnosti sa zdajú byť závislé od veľkosti SiC častíc.

Vysokoteplotné vlastnosti

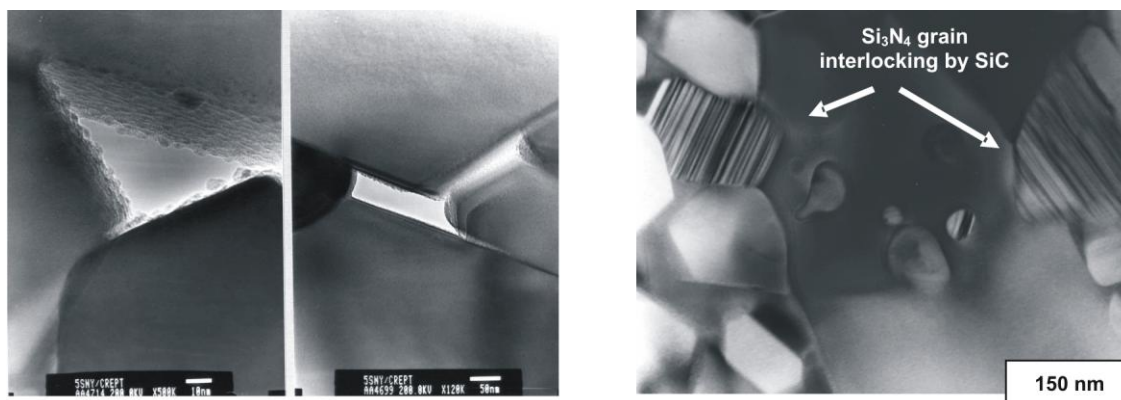
Odolnosť voči vysokoteplotnému tečeniu

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ mikro/nano kompozity

Vo viacerých prácach bolo preukázané, že $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ aj $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanokompozity majú vyššiu odolnosť voči vysokoteplotnému tečeniu v porovnaní v príslušnými monolitmi.^{23,27,74,83,84,93} Podľa dostupnej literatúry je v prípade $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ mikro/nano kompozitu odolnosť voči tečeniu vyššia približne o 3 rády,⁸³ zatiaľ čo u $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ mikro/nano kompozitu sa zvýšila o jeden rád,²³ obr. 16. Rýchlosť tečenia je veľmi citlivá na spôsob, akým sú SiC inklúzie pridávané do kompozitu.⁹³ Vo všetkých prípadoch zobrazených na obr. 16 je množstvo SiC takmer rovnaké, približne 5 hm%. Najvyššiu odolnosť voči tečeniu vykazuje kompozit, v ktorom vznikajú SiC nanoinklúzie *in situ*, podľa reakcie (3). Na obr. 16 je kompozit označený symbolmi ●. Nanokompozity, v ktorých vznikajú SiC nanoinklúzie kryštalizáciou amorfného SiCN (■ na obr. 16), alebo sú pridané vo forme nanokryštalického SiC prášku (▲ na obr. 16) majú odolnosť voči vysokoteplotnému tečeniu vo zvolenom teplotnom intervale veľmi podobnú. Najnižšiu odolnosť voči tečeniu má monolitická keramika na báze Si_3N_4 (▼ na obr. 16). V skutočnosti v oboch prípadoch SiC nanoinklúzie bránia pohybu hraníc zrn. V prípade $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ kompozitu sa považuje difúzia hraníc zrn za hlavný mechanizmus tečenia. Mechanizmus tečenia sa mení na základe exponentu tečenia z kavitácie (napr. v prípade monolitckej Si_3N_4 keramiky, obr. 17-a) na difúzne tečenie v $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanokompozite, ako následok uzamknutia Si_3N_4 zrn SiC inklúziami. Príklad je uvedený na obr. 17-b. Redukciou SiO_2 , ktorý je prítomný vo východiskovom prášku, možno vytvoriť SiC inklúzie reakciami *in situ* a zvýšiť žiaruvzdornosť fázy zostávajúcej na hraniciach zrn.⁹⁴



Obr. 16. Minimálna rýchlosť tečenia nanokompozitov (viď legendu k obrázku): $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanokompozitov ($\bullet$, $\star$) and odpovedajúceho Si_3N_4 monolitu ($\blacktriangledown$) v závislosti od teploty pri zaťažení 100 MPa.



Obr. 17. a) Kavitácia v monolitickej Si_3N_4 keramike, b) difúzne tečenie v $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$ nanokompozitoch, ako následok uzamknutia Si_3N_4 zŕn inklúziami SiC.

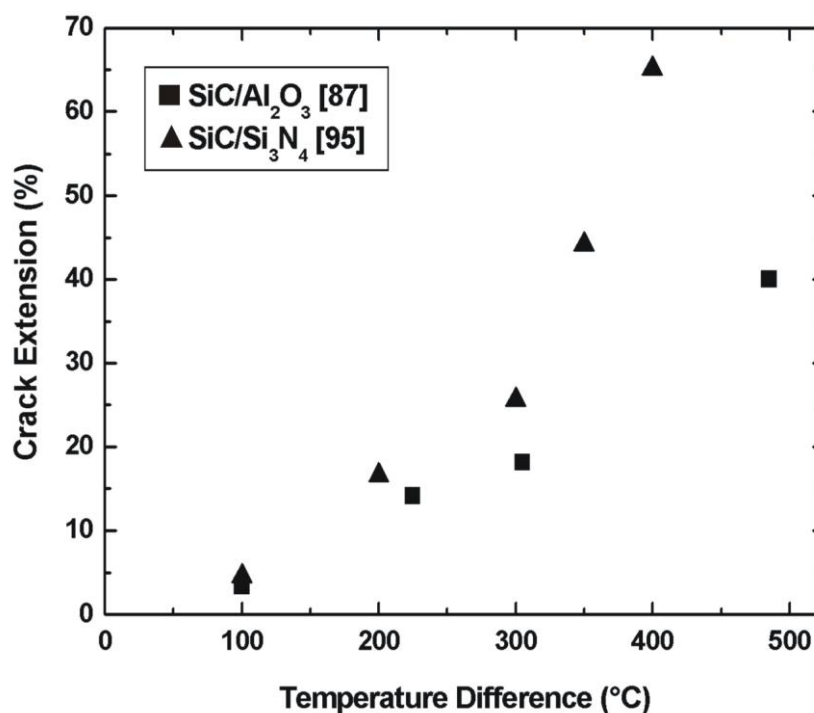
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nano/nano kompozity

O dva rády lepšia odolnosť $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$ nano/nano kompozitov voči vysokoteplotnému tečeniu v porovnaní s odpovedajúcimi mikro/nano kompozitmi (obr. 16 pri 1400 °C), sa pripisuje nižšiemu obsahu prídavkov spekania (1 hm.% Y_2O_3). S vyšším obsahom spekacích prísad (8 hm.% Y_2O_3) sa odolnosť voči tečeniu $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nano/nano kompozitov ($\star$ na obr. 16 pri 1400 °C) znížila približne o jeden rád. Ostatné nano/mikro kompozity a tiež odpovedajúce monolitické Si_3N_4 keramické materiály obsahujú 5 hm % Y_2O_3 . V prípade $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nano/nano kompozitov je určujúcim mechanizmom tečenia rozpúšťanie-reprecipitácia cez sklenú fázu na

hraniciach zŕn. Vysokoenergetickým mletím sa dosiahol podstatný pokles strednej veľkosti častíc s odpovedajúcim nárastom voľného povrchu pôvodného prášku. Východiskový obsah kyslíka bol v pôvodnom prášku konštantný: zvýšenie povrchovej plochy môže spôsobiť nehomogénne rozloženie povrchovej vrstvy bohatej na kyslík vo východiskovom prášku. Žiarovým lisovaním možno pripraviť hutný materiál s nižším obsahom prísad spekania a tým znížiť množstvo skla na hraniciach zŕn na jednotku povrchu hutného $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nano/nano kompozitu. Wan a kol.⁷⁴ zdôrazňujú, že $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nano/nano kompozit obsahuje jednak čisté hranice zŕn a hranice so sklenou fázou. Práve tomuto javu sa pripisuje lepšia odolnosť týchto nanokompozitov voči vysokoteplotnému tečeniu.

Odolnosť voči tepelným šokom keramických nanokompozitov

Odolnosťou keramických nanokompozitov voči tepelným šokom sa zaoberá iba niekoľko prác.^{87,95} Na obr. 18 sú porovnané dva najdôležitešie typy nanokompozitov, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ a $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ má v porovnaní s $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ vyššiu odolnosť voči tepelným šokom. V oboch prípadoch je hustota blízka teoretickej hustote a obsah SiC je približne 5 hm.%. V obidvoch citovaných prácach je odolnosť keramických nanokompozitov voči tepelným šokom vyššia v porovnaní s monolitom. Toto správanie sa pripisuje vyššej tvrdosti a mierne zvýšenej/porovnateľnej lomovej húževnatosti nanokompozitov v porovnaní s príslušnými monolitmi. Na základe výsledkov Maensiri a kol.⁸⁷ je odolnosť voči teplotným šokom závislá tiež od veľkosti častíc Al_2O_3 matrice. Zväčšenie trhliny (obr. 18) sa meralo len na vzorke so strednou veľkosťou zrna $2,8\text{ }\mu\text{m}$. V prípade, že sa stredná veľkosť zŕn Al_2O_3 matrice zvýši na $5,2\text{ }\mu\text{m}$, tak je zväčšenie trhliny po tepelnom šoku ($\Delta T = 300\text{ }^\circ\text{C}$) takmer dvojnásobné.



Obr. 18. Odolnosť nanokompozitov $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$ voči tepelným šokom (indentačná metóda).

Literatúra

- 1) Seal, S., Baraton, M.-I., (2004), *MRS Bulletin* 29, [1], 9-15.
- 2) Grüne, M., Kernchen, R., Kohlhoff, J., Kretschmer, T., Luther, W., Neupert, U., Notthoff, C., Reschke, R., Wessel, H., Zach, H.-G., (2005), in *Nanotechnologie: Grundlagen und Anwendungen*, Fraunhofer IRB Verlag, ISBN 3-8167-6757-5.
- 3) Stoica, G.M., and Liaw, P.K., (2001), *Journal of Materials Online*, March, 36-41.
- 4) Aldinger, F., Baumart, J.F., (2006), *European White Book on Fundamental Research in Material Science*, 26-31.
- 5) Fantozzi, G., Rouby, D., Chevalier, J., Reynaud, P., (2006), *European White Book on Fundamental Research in Material Science*, 32-36.
- 6) Tjong, S.C., Chen, H., (2004), *Materials Science and Engineering*, R 45, 1-88.
- 7) Vanesa, Z., Chan, H., Hoffman, J., Lee, V. Y., Iatrou, H., Avgeropoulos, A., Hadjichristidis, N., Miller, R.D., Thomas, E. L., (1999), *Science*, Vol. 286, 1716-1719.
- 8) Seal S., Kuiry, S.C., Gregorieva, P., Agarwal, A., (2004), *MRS Bulletin*, 29, [1], 16-21.
- 9) Shen, Z., Peng, H., Liu, J., Nygren, M., (2004) *J.Eur.Ceram.Soc.* 24, [12], 3447-3452.
- 10) Chen, I.-W., Wang, X.-H., (2000), *Nature*, 404, 168-171.
- 11) Wang, X.-H., Deng, X.-Y., Bai, H.-L., Zhou, Z., Qu, W.-G., Li, L.-T., (2006), *J.Am.Ceram.Soc.* 89, 438-443.
- 12) Lin, F.H.T., DeJonghe, L.C., Rahaman, M.N., (1997), *J.Am.Ceram.Soc.* 80, 2269-2277.
- 13) Ben-Nissan, B., (2004), *MSR Bulletin*, 29, [1], 28-32.
- 14) Kriven, W.M., Kwak, S.Y., Wallig, M.A., and Choy, J.H., (2004), *MSR Bulletin*, 29, [1], 33-37.
- 15) Jones, J.R., Hench, L.L., (2001), *Material Science and Technology*, Vol. 17, 891-900.
- 16) Brabec, C.J., Nann, T., and Shaheen, S.E., (2004), *MSR Bulletin*, 29, [1], 43-47.
- 17) Shen, Z., Peng, H., Liu, J., Nygren, M., (2004), *J.Eur.Ceram.Soc.*, 24, 3447-3452.
- 18) Shen, Z., Nordberg, L.-O., Nygren, M., Ekstrom T., (1997), in: Babini, G.N., Haviar, M., Šajgalík, P., (Eds.), *Engineering Ceramics'96: Higher Reliability through Processing*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 169-176.
- 19) Peng, H., Shen, Z., Nygren, M., (2002), *J. Mater. Res.* 17, 1136-1142.
- 20) Niihara, K., (1991), *J.Jpn.Ceram.Soc.*, 99, 974-82.
- 21) Galusek, D., Riedel, R., and Balog, M., (2005), *Key Eng. Mater., Fractography of Advanced Ceramics II*, 290, 246-49.
- 22) Šajgalík, P., Hnatko, M., Lenčేశ, Z., (2000), *Key Eng. Mater.*, 175-176, 289-300.
- 23) Šajgalík, P., Hnatko, M., Lofaj, F., Hvizdoš, P., Dusza, J., Warbichler, P., Hofer, F., Riedel, R., Lecomte, E., Hoffmann, M.J., (2000), *J.Eur.Ceram.Soc.* 20, [4], 453-62.

- 24) Balog, M., Šajgalík, P., Hnatko, M., Lenčėš, Z., Monteverde, F., Kečkėš, J., and Huang, J. -L., (2005), *J.Eur.Ceram.Soc.*, Vol. 25, 4, 529-534.
- 25) Šajgalík, P., Hnatko, M., Lenčėš, Z., (2001), in *Ceramic Materials and Components for Engines*, Ed. By Heinrich, G., and Aldinger, F., VILEY-VCH Weinheim-New York-Chichester-Singapore-Toronto, 553-58.
- 26) Pan, X., Mayer, J., Ruhle, M., Niihara, K., (1996), *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, [3], 585 – 90.
- 27) Hnatko, M., Balog, M., Šajgalík, P., (2004), *Key Eng. Mater.*, 264 – 268, 2305-2310.
- 28) Šajgalík, P., Hnatko, M., Lenčėš, Z., Dusza, J., (2002), *Key Eng. Mater.*, 223, 201-208.
- 29) Šajgalík, P., Hnatko, M., Lenčėš, Z., Warbichler, P., Hofer, F., (2001), *Zeitschrift für Metallkunde*, 92, [8], 937-941.
- 30) Hnatko, M., Šajgalík, P., Lenčėš, Z., Salamon, D., Monteverde, F., (2001), *J.Eur.Ceram.Soc.* 21, [16], 2931-35.
- 31) Davidge, R.W., Brook, R.J., Cambier, F., Poorteman, M., Leriche, A., O’Sullivan, D., Hampshire, S., Kennedy, T., (1997), *Br. Ceram. Trans.*, 96, 121-27.
- 32) Perez-Rigueiro, J., Pastor, J.Y., Llorca, J., Elices, M., Miranzo, P., Moya, J.S., (1998), *Acta Mater.*, 46, 5399-411.
- 33) Wu, H.Z., Lawrence, C.W., Roberts, S.G., Derby, B., (1998), *Acta Mater.*, 46, 3839-48.
- 34) Zhao, J., Sterans, L.C., Harmer, M.P., Chan, H.M., Miller, G.A., (1993), *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 503-510.
- 35) Jiang, D.L., Huang, Z.R., (1999), *Key Eng. Mater.*, 159-60, 379-86.
- 36) Collin, M.I.K., Rowcliffe, D.J., (2001), *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 1334-40.
- 37) Akatsu, T., Suzuki, M., Tanabe, Y., Yasuda, E., (2001), *J.Mater.Res.*, 16, 1919-27.
- 38) Davidge, R.W., Twigg, P.C., Riley, F.L., (1996), *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16, 799-802.
- 39) Sternitzke, M., Dupas, E., Twigg, P.C., Derby, B., (1997), *Acta Mater.*, 45, 3963-73.
- 40) Chen, H.J., Rainforth, W.M., Lee, W.E., (2000), *Scripta Mat.*, 42, 555-60.
- 41) De Arellano-Lopez, A. R., Dominguez-Rodriguez, A., Routbort, L., (1998), *Acta Mater.*, 46, 6361-73.
- 42) Deng, Z.-Y., Shi, J.-L., Zhang, Y.-F., Lai, T.-R., Guo, J.-K., (1999), *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 944–52.
- 43) Tai, Q., Mocellin, A., (1999), *Ceram. Int.*, 25, 395-408.
- 44) Carroll, L. Sternitzke, M., Derby, M., (1996), *Acta Metall.*, 44, 4543.
- 45) Stearns, L.C., Harmer, M.P., (1996), *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 3013-19.
- 46) Ohji, T., Jeong, Y.-K., Choa, Y.-H., Niihara, K., (1998), *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 1453-60.
- 47) Chou, I.A., Chan, H.M., Harmer, M.P., (1996), *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 2403-409.
- 48) Thompson, A.M., Chan, H.M., Harmer, M.P., (1995), *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 567-71.
- 49) Homeny, J., Vaughn, W.L., Ferber, M.K., (1987), *Am.Ceram.Soc.Bull.*, 67, 333-38.
- 50) Tiegs, T.N., Becher, P.F., (1987), *J.Am.Ceram.Soc.*, 70, C109-11.
- 51) Sun, X., Li, J.-G., Guo, S., Xiu, Z., (2005), *J. Am. Ceram. Soc.* 88, 1536-43.

- 52) Panda, P.K., Mariappan, L., Kannan, T.S., *Ceram.Int.*, (1999), 25, 467-73.
- 53) Amroune, A., Fantozzi, G., (2001), *J.Mater.Res.*, 16, 1609-13.
- 54) Amroune, A., Fantozzi, G., Dubois, J., Deloume, J.-P., Durand, B., Halimi, R., (2000), *Mater. Sci. & Eng.*, A290, 11-15.
- 55) Stearns, L.C., Zhao, J., Harmer, M.P., (1992), *J.Eur.Ceram.Soc.*, 10, 473-77.
- 56) Jeong, Y.-K., Nakahira, A., Niihara, K., (1999), *J.Am.Ceram.Soc.*, 82, 3609-12.
- 57) Borsa, C.E., Ferreira, H.S., Kiminami, R.H.G.A., (1999), *J.Eur.Ceram.Soc.*, 19, 615-21.
- 58) Xu, Y., Nakahira, A., Niihara, K., (1994), *J.Ceram.Soc.Jpn.*, 102, 312-15.
- 59) Gao, L., Wang, H.Z., Hong, J.S., Miyamoto, H., Miyamoto, K., Nishikawa, Y., Torre, S.D.D.L., (1999), *J.Eur.Ceram.Soc.*, 19, 609-13.
- 60) Wang, H.Z., Gao, L., Guo, J.K., (2000), *Ceram.Int.*, 26, 391-96.
- 61) Su, B., Sternitzke, M., (1995) "A novel processing route for alumina/SiC nanocomposites by Si-polymer pyrolysis" in *IV Euro Ceramics*, Basic Science and Trends in Emerging Materials and Applications, Ed. A. Bellosi, Grupp Editoriale Faenza Editrice S.p.A., Italy Vol. 4, pp. 109-116.
- 62) Sternitzke, M., Derby, B., Brook, R.J., (1998), *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 41-48.
- 63) Sawai, Y., Yasutomi, Y., (1999), *J. Ceram. Soc. Jap.*, 107, 1146-50.
- 64) Narisawa, M., Okabe, Y., Okamura, K., Kurachi, Y., (1999), *Key Eng. Mat.*, 159-160, 101-106.
- 65) Monthieux, M., Delverdier, O., (1996), *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16, 721-37.
- 66) Interrante, L.V., Whitmarsh, C.W., et al. "Hydridopolycarbosilane precursors to silicon carbide: Synthesis, pyrolysis and application as a SiC matrix source", pp. 173-83 in *NATO ASI Series, Vol. 297, Application of Organometallic Chemistry in the Preparation and Processing of Advanced Materials*. Ed. By J.F. Harrod and R.M. Laine. Kluwe Academic Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1995.
- 67) Riedel, R., Gabriel, A., (1999), *Adv. Mater.* 11, 207.
- 68) Galusek, D., Sedláček, J., Riedel, R.: Al₂O₃-SiC composites by warm pressing and sintering of an organosilicon polymer-coated alumina powder, (2007) *J.Eur.Ceram.Soc.*, 27, 2385-2392.
- 69) Lecomte, E., Riedel, R., Šajgalík, P., (1999), in *Werkstoffwoche, Band VII Keramik*, J. Heinrich, G. Ziegler, W. Hermel, H. Riedel. Eds., Wiley-VCH - Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 37-42.
- 70) Zemanová, M., Lecomte, E., Šajgalík, P., Riedel, R., (2002), *J.Eur.Ceram.Soc.*, 22, 2963-68.
- 71) Herrmann, M., Schubert, C., Rendtel, A., and Hübner, H., (1998), *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, [5], 1094-1108.
- 72) Rendtel, A., Hübner, H., Herrmann, M., and Schubert, C., (1998), *J. Am. Ceram. Soc.* 81, [5], 1109-1120.
- 73) Rendtel, P., Rendtel, A., Hübner, H., Klemm, H., and Herrmann, M., (1999), *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, [2], 217-226.
- 74) Wan, J., Duan, R.-G., Gasch, M. J., and Mukherjee, A. K., (2006), *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 274 - 280.
- 75) Wang, X.H., Chen, I-W., (2006), *Sintering of Nanoceramics; Nanomaterials Handbook*, Taylor & Francis CRC Press, 359-381.
- 76) Bodišová, K., Galusek, D., Švančárek, P., and Šajgalík, P., (2007), *J. Am. Ceram. Soc.* 27, 429-436.

- 77) Lee, Y.-I., Kim, Y.-W., Mitomo, M., Kim, D.Y., (2003), *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 1803-1805.
- 78) Wang, X.-H., Chen, P.-L., Chen, I-W., (2006), *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 431–437.
- 79) Kašiarová, M., Rudnayová, E., Dusza, J., Hnatko, M., Šajgalík, P., Merstallinger, A., Kuzsella, L., (2004), *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, [12], 3431-35.
- 80) Xin Xu, Nishimura, T., Hirotsaki, N., Xie, R.-J., Zhu, Y., Yamamoto, Y., and Tanaka, H., (2006), *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, [4], 934–937.
- 81) Lenčoš, Z., Šajgalík, P., Toriyama, M., Brito, M. E., Kanzaki, S., (2000), *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 347-355.
- 82) Balog, M., Šajgalík, P., Hofer, F., Warbichler, P., Fröhlich, K., Vávra, O., Janega, J., Huang, J. -L., (2006), *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, 1259-1266.
- 83) Ohji, T., Nakahira, A., Hirano, T., and Niihara, K., (1994), *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, [12], 3259–62.
- 84) Ohji, T., Kusunose, T., and Niihara, K., (1998), *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, [10], 2713–16.
- 85) Chen, H.J., Rainforth, W.M., and Lee, W.E., (2000), *Scripta Mater.*, 42, 555-560.
- 86) Kim, S.-H., Kim, Y.-H., Sekino, T., Niihara, K., and Lee, S. W., (2005) *Journal of Materials Online*, Vol. 1, 1-12.
- 87) Maensiri, S., and Roberts, S. G., (2002), *J.Am.Ceram.Soc.*, 85, [8], 1971–78.
- 88) Hall, E.O., (1951), *Proc. Phys. Soc.*, Ser. B, Vol. 64, 747-753.
- 89) Petch, N.J., (1953), *J. Iron and Steel Institute*, May, 25-28.
- 90) Šajgalík, P., Hnatko, M., Čopan, P., Lenčoš, Z., Huang, J.-L., (2006), *J. Ceram. Soc. Jap.* 114, [11], 1061-1068.
- 91) Kara, H., and Roberts, S. G., (2000), *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, [5], 1219–25.
- 92) Bellosi, A., Sciti, D., Guicciardi, S., (2004), *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 3295-3302.
- 93) Dusza, J., Kovalčík, J., Hvizdoš, P., Šajgalík, P., Hnatko, M., Reece, M., (2004), *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, [12], 3307-15.
- 94) Dusza, J., Kovalčík, J., Hvizdoš, P., Šajgalík, P., Hnatko, M., Reece, M., (2005), *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, [6], 1500-503.
- 95) Kovalčík, J., (2003), PhD Thesis on Institute of Material research, SAS Košice, Slovakia.

Informácia o novej knižnej publikácii
„*Suroviny pre silikátové technológie a ich vlastnosti*“
(Autorka: Beatrice Plešingerová)

V druhej polovici minulého roku vydala Katedra keramiky Technickej univerzity v Košiciach knižnú publikáciu s názvom: „*Suroviny pre silikátové technológie a ich vlastnosti*“. Autorkou publikácie je Doc. Ing. Beatrice Plešingerová, CSc., dlhoročná vysokoškolská pedagogička pôsobiaca na Katedre keramiky, TU v Košiciach a zároveň hlavná organizátorka tradičných seminárov a konferencií v Herľanoch, venovaných metódam prípravy keramických materiálov.

Hlavným zámerom tejto publikácie bolo podľa samotnej autorky: „*poskytnúť prehľad o najbežnejších surovinách silikátového priemyslu, ich vlastnostiach a najvýznamnejších spôsoboch ich využitia, pričom najväčší dôraz je kladený na vysokoteplotné reakcie premeny týchto látok*“. I keď v úvode tejto publikácie nie je jasne vymedzený okruh čitateľov, ktorým publikácia je určená, z formulácie: „*Predkladané informácie majú slúžiť ako úvod do štúdia technológie keramiky a vysokoteplotných procesov*“ sa dá tušiť, že primárnym dôvodom pre jej napísanie bolo zabezpečenie študijného materiálu pre interné potreby autorského pracoviska. Túto verziu potvrdzuje aj celková koncepcia tohto dokumentu, ale tiež jej rozsah (140 strán) a aj pomerne nízky náklad (60 ks).

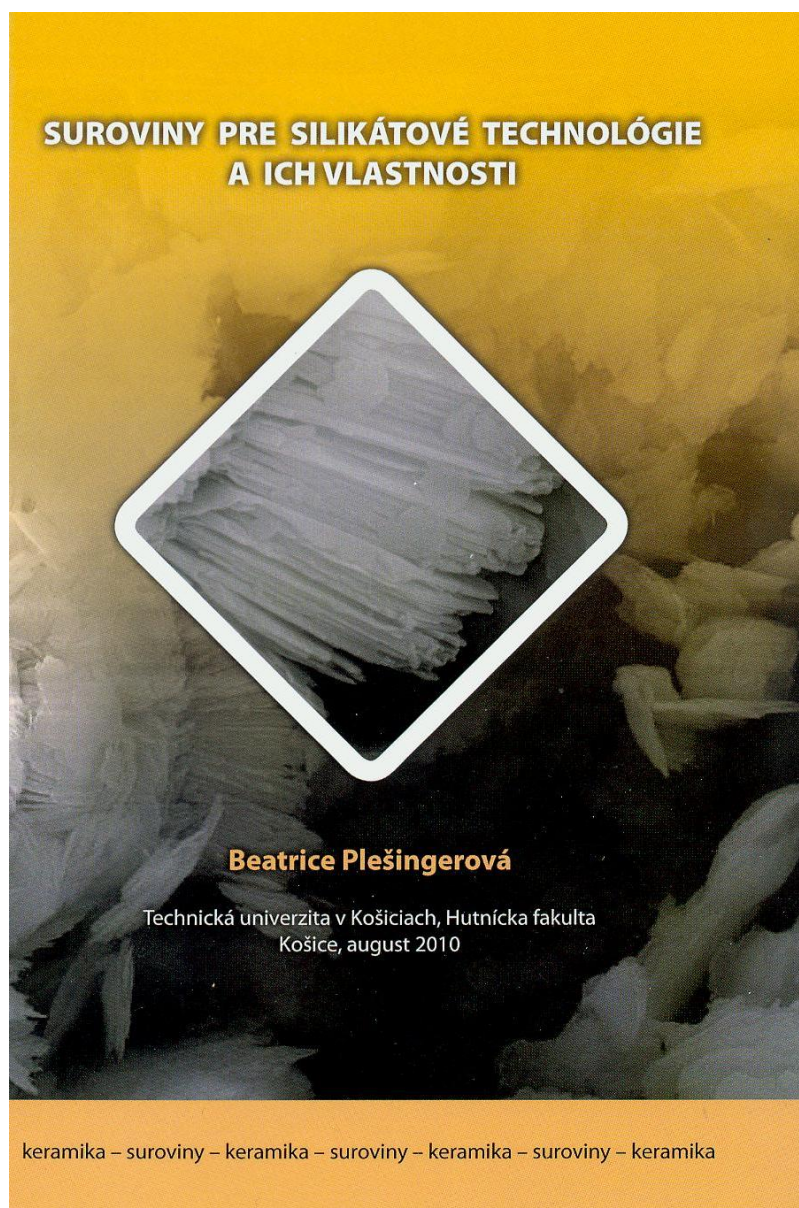
Kniha okrem úvodnej všeobecnej časti obsahuje aj kapitoly s názvami 1. Nerastné suroviny, 2. Hlinito-kremičité tavidlá, 3. Plastické suroviny, 4. Neplastické kremičité suroviny – ostrivá, 5. Ostatné neplastické suroviny, 6. Uhlík a grafit, 7. Syntetické suroviny a 8. Druhotné suroviny. Pre potenciálnych čitateľov, ktorí nepracujú v oblasti silikátovej chémie možno uviesť, že hlavnými nerastnými surovinami, ktorým publikácia je venovaná sú živce, ílové horniny, horniny s obsahom hlinito-kremičitých, horečnato-kremičitých a vápenato-kremičitých minerálov, horniny s vysokým obsahom SiO_2 a Al_2O_3 , vápenec, dolomit, magnezit, sadrovec a barit. Do okruhu syntetických surovín bol zahrnutý predovšetkým hydroxid hlinitý, hydroxid horečnatý, oxid hlinitý, oxid vápenatý, oxid horečnatý, oxid titaničitý, oxid zirkoničitý, oxid boritý, oxid berylnatý, zmesný oxid olova Pb_3O_4 (minium) a niektoré látky zo skupiny karbidov, nitridov a boridov.

I keď problematike silikátových surovín bolo v minulosti venovaných niekoľko knižných publikácií, kniha „*Suroviny pre silikátové technológie a ich vlastnosti*“ má svoje opodstatnenie. Jej význam spočíva predovšetkým v jej akceptovateľnosti ako výukového učebného textu, ktorý by bol dobre využiteľný aj na iných vysokých školách. Takému využitiu však bráni nízky náklad tejto publikácie. Ideálnym riešením, ktoré by zároveň nevyžadovalo žiadne dodatočné náklady, by mohlo byť zverejnenie elektronickej verzie tohto sympatického dokumentu.

Karol Jesenák
Katedra anorganickej chémie
Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského

Citovaná publikácia:

Plešingerová, B.: *Suroviny pre silikátové technológie a ich vlastnosti*, Vydala Katedra keramiky Hutníckej fakulty Technickej univerzity v Košiciach, Košice (2010), Recenzenti: M. Škrobián a K. Jesenák, 145 strán.



Obr. Titulná strana citovanej publikácie.

Informácia o elektronickej knižnej publikácii
*„Exkurzia po miestach ťažby a spracovania
anorganických nerudných surovín na Slovensku“*
(Autor: Karol Jesenák)

Začiatkom decembra tohto roku bola na internetovej stránke Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského zdarma sprístupnená knižná publikácia s názvom *„Exkurzia po miestach ťažby a spracovania anorganických nerudných surovín na Slovensku“* [1]. Podľa súčasnej klasifikácie publikačných produktov na slovenských akademických pracoviskách, je táto publikácia zaradená do kategórie tzv. odborných monografií. Publikácia vznikla rozdelením minuloročnej publikácie s názvom *Exkurzia po miestach ťažby a spracovania anorganických surovín na Slovensku* [2] na dve samostatné časti, z ktorých jedna sa venuje nerudným a druhá rudným surovinám [3]. Kým pôvodná publikácia mala v čase jej prvého zverejnenia približne 550 strán, tak každá z novo vzniknutých publikácií (rozdelená do dvoch samostatne číslovaných častí), má rozsah približne 950 strán, z čoho vyplýva, že jedná sa o výrazné rozšírenie pôvodného dokumentu.

Ako autora týchto publikácií, bolo mojim hlavným zámerom prístupným spôsobom priblížiť verejnosti problematiku histórie ťažby a spracovania anorganických surovín na Slovensku. Obe publikácie majú charakter všeobecno-vzdelávacích dokumentov s vysokým zastúpením obrazových ilustrácií. Cieľovou skupinou sú predovšetkým študenti chémie, geológie a environmentálnych vedných disciplín, ako aj široká laická verejnosť.

Publikácia *„Exkurzia po miestach ťažby a spracovania anorganických nerudných surovín na Slovensku“* zobrazuje a zároveň aj veľmi stručne popisuje hlavné oblasti ťažby vápenca, dolomitu, granitu, andezitu, bazaltu, ryolitu, tufitu, kremeňa, perlitu, bentonitu, žiaruvzdorných ílov, alginitu, diatomitu, živcov, magnezitu, talku (mastenca), baritu, sadrovca, kamennej soli a iných surovín. V záverečnej časti publikácie sú kapitoly, ktoré sa stručne venujú histórii výroby stavebnej keramiky, skla, cementu, vápna a azbestocementu. Predovšetkým vzhľadom na potreby autorského pracoviska, ktorým je Prírodovedecká fakulta v Univerzity Komenského v Bratislave – teda vysoká škola netechnického zamerania – bola však zvolená minimalistická koncepcia spracovania týchto tém. Vznik tejto publikácie vyžadoval urobiť výber z približne 10 000 pôvodných obrazových dokumentov, ktorých zhromaždenie spadá do časového obdobia rokov 2000 až 2011. Práca vznikla bez finančnej podpory grantových agentúr. Ako autor oboch nových publikácií, budem vďačný každému za ich hodnotenie a pripomienky k ich obsahovej aj formálnej stránke.

Karol Jesenák
Katedra anorganickej chémie
Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského

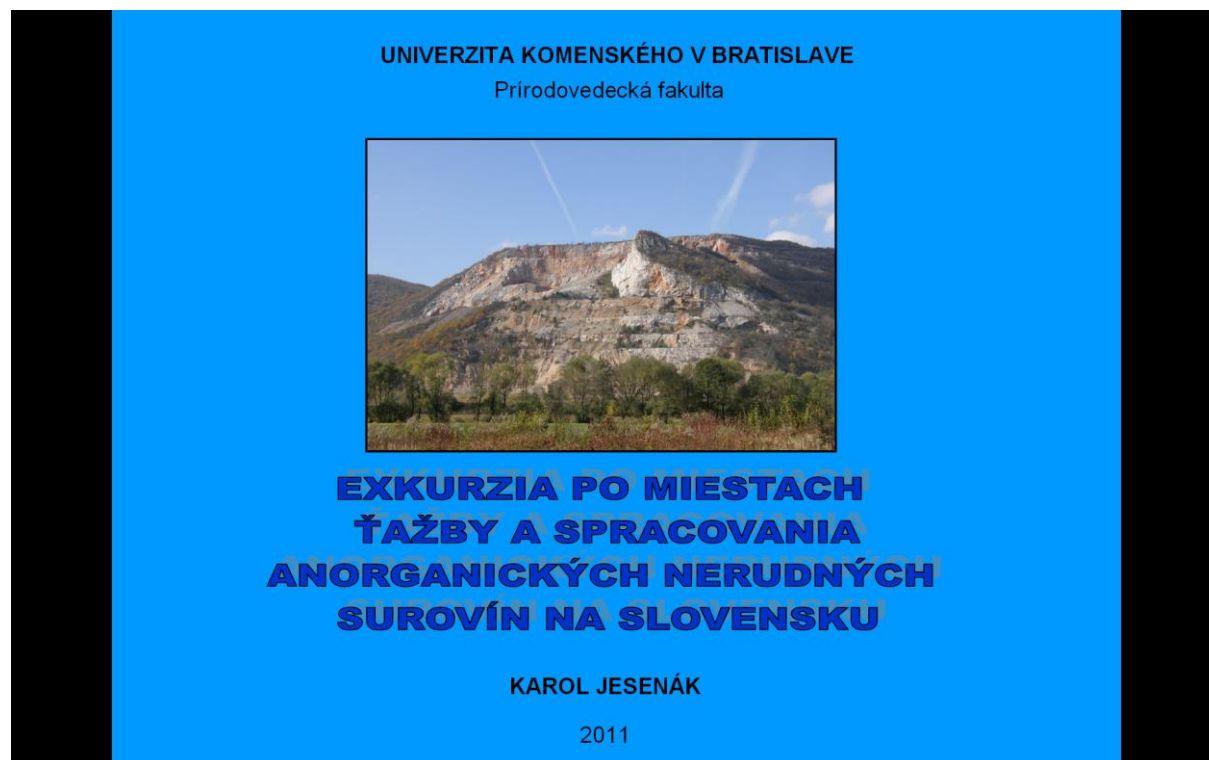
Literatúra

- [1] JESENÁK, K.: Exkurzia po miestach ťažby a spracovania anorganických nerudných surovín na Slovensku (elektronický dokument), Vydavateľstvo Univerzity Komenského Bratislava, (2011), Recenzenti: M. Chovan, M. Kohút, Ľ. Kuchta, 948 strán.
- [2] JESENÁK, K.: Exkurzia po miestach ťažby a spracovania anorganických surovín na Slovensku (elektronický dokument), Vydavateľstvo Univerzity Komenského Bratislava, (2010), Recenzenti: M. Chovan a M. Kohút, 797 strán.
- [3] JESENÁK, K.: Exkurzia po miestach ťažby a spracovania rudných surovín na Slovensku (elektronický dokument), Vydavateľstvo Univerzity Komenského Bratislava, (2011), Recenzenti: M. Chovan, M. Kohút a Ľ. Kuchta, 957 strán.

Poznámka:

Všetky tri dokumenty sú prístupné na internetovej adrese:

<http://www.fns.uniba.sk/?jesenak>



Obr. Titulná stránka vyššie citovanej publikácie.

Informácia o elektronickej knižnej publikácii „Pôvod názvov významných minerálov“ (Autor: Karol Jesenák)

Napriek tomu, že v mnohých publikáciách sa občas stále stretávame už s neplatnými slovenskými názvami minerálov, tieto názvy nie sú nijakou vážnou témou pre odbornú diskusiu. Na druhej strane je pravdou, že pôvod týchto názvov je mnohokrát veľmi zaujímavý: názvy často v sebe obsahujú odkaz na nejakú výraznú vlastnosť minerálu, jeho objaviteľa, prípadne na miesto alebo okolnosti ich prvého objavu. Preto zamyslenie sa nad pôvodom názvov minerálov poskytuje mimoriadne prítiažlivú príležitosť pripomenúť si niektoré fragmenty z histórie geológie, chémie (resp. alchémie), fyziky, ale aj iných prírodných vied.

Koncom roku 2011 bola na internetovej stránke Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského sprístupnená – spolu už s vyššie citovanou publikáciou – ďalšia elektronická publikácia, ktorá sa venuje práve tejto téme. Kniha obsahuje krátke texty, týkajúce sa pôvodu názvov tých minerálov, ktoré možno považovať za dôležité jednak z hľadiska ich hmotnostného zastúpenia v zemskej kôre a jednak hľadiska ich významu ako priemyselne využiteľných nerastných surovín. Vzhľadom na zameranie periodika *Silikátnik*, možno uviesť, že významnú časť knihy tvoria texty venované minerálom zo skupiny silikátov, ako aj minerálom, ktoré sú zložkou rôznych surovín pre silikátový priemysel. Kniha „Pôvod názvov významných minerálov“ je všeobecno-vzdelávacou publikáciou, ktorej využiteľnosť pre odborníkov z oblasti silikátov je síce veľmi obmedzená, na druhej strane jej prínos by však mohol spočívať v zlepšení vzťahu mnohých chemikov ku geológii: totiž ignorancia najbežnejších anorganických látok prírodného pôvodu – najmä zo strany študentov anorganickej chémie – je úplne neprijateľnou alternatívou.

Karol Jesenák
Katedra anorganickej chémie
Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského

Citovaný dokument:

JESENÁK, K.: Pôvod názvov významných minerálov (elektronický dokument), Vydavateľstvo Univerzity Komenského Bratislava, (2011), Recenzenti: D. Ozdín a L. Kuchta, 345 strán. Dokument je prístupný na internetovej adrese:
<http://www.fns.uniba.sk/?jesenak>

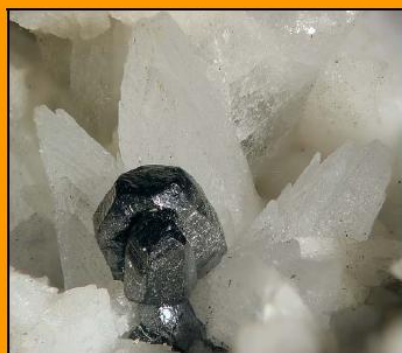
UNIVERZITA KOMENSKÉHO V BRATISLAVE

Prírodovedecká fakulta



Karol Jesenák

**PÔVOD NÁZVOV VÝZNAMNÝCH
MINERÁLOV**



Bratislava 2011

Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského

Obr. 1 Titulná stránka vyššie citovanej publikácie.

Morganit

$\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$

Tento minerál je ružovou alebo oranžovou odrodou berylu. Má meno amerického bankára Johna Pierponta Morgana (1837 – 1913). Morgan bol mimoriadne úspešný americký finančník, ktorý zlúčením dvoch veľkých firiem Edison General Electric a Thompson-Houston Electric Company vytvoril novú spoločnosť s názvom General Electric Company. Firma úspešne prežila až do dnešných čias a v súčasnosti je to jedna z najväčších nadnárodných priemyselných korporácií pôsobiacich v strojárskom, leteckom a elektrotechnickom priemysle. J. P. Morgan je zároveň aj zakladateľom firmy United States Steel Corporation, ktorá vznikla v roku 1901 zlúčením niekoľkých oceliarskych spoločností a je doteraz jedným z najväčších svetových výrobcov ocele. Morgan bol však aj zanešeným zberateľom rôznych umeleckých diel, z ktorých väčšinu odkázal niekoľkým múzeám v Spojených štátoch amerických, najmä však Metropolitnému múzeu v New Yorku. Zároveň zhromaždil najväčšiu zbierku drahokamov v USA. Táto zbierka obsahovala asi 1 000 drahokamov a bola prvýkrát vystavená s obrovským úspechom v roku 1889 v Paríži a neskôr aj v roku 1900. Odborný dozor tejto výstavy zabezpečoval Georg Frederick Kunz, hlavný odborník na drahokamy pracujúci pre svetoznámu klenotnícku firmu Tiffany & Co. Aj Kunz patril k tým, ktorých meno stále žije v názve minerálu. (Bližšie informácie o ňom nasledujú v texte k minerálu kunzitu.) Túto zbierku drahokamov daroval americkému prírodovednému múzeu American Museum of Natural History. Doteraz je označovaná ako Morgan-Tiffanyho zbierka. John Pierpont Morgan finančne podporoval aj mnohé iné americké múzeá, školy a nemocnice, medzi ktorými bola aj známa najstaršia americká univerzita Harvard University, založená v roku 1636.



Obr.10.37. Minerál morganit a americký finančník, podnikateľ, zberateľ a mecenáš John Pierpont Morgan

Obr. 2 Ilustračná strana z uvedenej publikácie.