

XI. celoštátny odborný seminár

SILITECH

30. máj 2025, Bratislava

Zborník príspevkov

Usporiadatelia:

Slovenská silikátová spoločnosť,
člen Zväzu Slovenských vedeckotechnických spoločností
a
Oddelenie anorganických materiálov, FCHPT STU v Bratislave



SLOVENSKÁ TECHNICKÁ
UNIVERZITA V BRATISLAVE
FAKULTA CHEMICKÉJ
A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLOGIE

Organizačný výbor

Doc. Ing. Ľuboš Bača, PhD.
Prof. Ing. Marián Janek, PhD.
Ing. Veronika Bošanská
Ing. Eva Smrčková, CSc.
Ing. Peter Veteška, PhD.

Odborní garanti

Prof. Ing. Marian Janek, PhD.
Doc. Ing. Ľuboš Bača, PhD.

Recenzenti

prof. Ing. Ján Lokaj, PhD.
prof. Dr. Ing. Martin T. Palou
doc. Ing. Juraj Úradníček, PhD.

Termín konania: 30. máj 2025

Miesto konania: FCHPT STU, Radlinského 9, Bratislava

Editor: Ing. Peter Veteška, PhD.

Zborník vydala Slovenská technická univerzita v Bratislave
vo Vydavateľstve SPEKTRUM STU

ISBN 978-80-227-5552-8

PRÍHOVOR

Talis est aetas futura, quomodo futuri cives eius educantur.

J.A.Komenský

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

OD SILITECHU 2022 K SILITECHU 2025 NA ODDELENÍ ANORGANICKÝCH MATERIÁLOV

Vážené dámy, vážení páni, milí hostia, je pre mňa veľkým potešením, že Vás môžem osobne už po tretíkrát privítať v mene organizátorov na XI. ročníku celoštátneho seminára SILITECH 2025, ktorý ako cennú tradíciu katedry silikátov organizujeme v tomto roku tak, ako sme prisľúbili na SILITECH-u 2022, v jeho zaužívanom termíne. Je pre mňa zároveň veľkou čťou privítať aj našich vzácných hostí:

pána prof. Ing. Antona Gatiala, DrSc., pána dekana Fakulty chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, a

pána prof. RNDr. Pavla Šajgalíka, DrSc., predsedu Slovenskej akadémie vied a zároveň aj ako predsedu našej spoluorganizátorskej Slovenskej silikátovej spoločnosti,

vítam aj bývalých zamestnancov a učiteľov katedry, menovite pána doc. Ing. Jána Majlinga, CSc., pána Ing. Ladislava Pacha, CSc., pána Ing. Vladimíra Kovára, CSc., pani Ľudmilu Illášovú, pani Máriu Pelíškovú, Ing. Katarínu Bodišovú, PhD., prof. Ing. Dušana Galuseka, DrSc., a pani Ing. Evu Smrčkovú, CSc., ktorá nám aj napriek zasluženému nároku na pokojný dôchodok pomohla s organizáciou tohoročného odborného seminára. Veľká vďaka pani Evička.

Naše stretnutie by sa sotva mohlo uskutočniť, keby sme nemali ochotných podporovateľov našej odbornej akcie, preto srdečne vítam zástupcov organizácií našich sponzorov. Úprimná vďaka nás všetkých patrí: Považskej cementárni Ladce a.s.; Spoločnosti Medical Glas a.s. zo Stevanato group, PPC Izolátory Čáb a.s., Calmit, spol. s r.o. a Zväzu Sklárskeho Priemyslu SR o.z.; ako aj absolventom katedry, ktorí v týchto spoločnostiach úspešne pôsobia.

Vážené dámy, vážení páni, od posledného stretnutia v roku 2025 sa Slovenskej Technickej Univerzite na Fakulte Chemickej a Potravinárskej Technológie podarilo úspešne dokončiť verejne známy projekt ACCORD, ktorého jedným z cieľov bola aj obnova infraštruktúry starej budovy fakulty a zlepšenie prístrojového vybavenia oddelení. Tento projekt sa podarilo ukončiť napriek obrovským technickým a ekonomickým problémom, ktoré v globálnom rozsahu spôsobila pandémia vírusu Covid, spojená s nebývalým nárastom cien a ktorej dozvuky, možno cítiť až doteraz. Z tohto dôvodu je pre mňa potešením, že v rámci nášho odborného seminára budeme môcť venovať aspoň krátku exkurziu do novo zrekonštruovaných priestorov katedry, na ktorej ste každý z vás strávil dôležitú či už kratšiu alebo dlhšiu časť svojho života. Verím,

že Vám táto exkurzia okrem príjemných nostalgických spomienok prinesie aj presvedčenie, že sa katedra dostala do dobrých rúk mladšej generácie, aj s ohľadom na celospoločenské zmeny, ktoré posledné desaťročia prebiehajú na Slovensku s výraznou dynamikou.

Zameranie katedry – súčasného oddelenia sa musí nevyhnutne prispôbovať novým trendom a požiadavkám. V roku 2024 UNESCO oficiálne vyhlásilo nasledujúcu dekádu rokov 2024-2033 za „Medzinárodné desaťročie vied pre trvalo udržateľný rozvoj“, ako globálne koordinovanú iniciatívu navrhnutú tak, aby využila silu všetkých vied – základných, aplikovaných, sociálnych a humanitných – na podporu trvalo udržateľných zmien vo svetových spoločnostiach, ekonomikách a životnom prostredí. Uvedené trendy sa preto snažíme zvýrazniť aj v ponuke študijného zamerania pre našich študentov, kde technológie výroby skla, keramiky a cementu sú výrazným spôsobom ovplyvnené nielen lokálnymi ale hlavne globálnymi vplyvmi na ekonomiku spoločností.

Z pohľadu fungovania oddelenia pokračujeme v úsilí o jeho zviditeľnenie na fakulte aj keď v dôsledku obmedzeného počtu firiem blízkeho odboru na Slovensku, je dopyt po absolventoch tradičných silikátov veľmi nízky. Preto oddelenie anorganických materiálov ponúka študentom aj nové témy ako keramické biomateriály, nanomateriály a kompozity, špeciálne anorganické spojivá, termoelektriká a fotoluminiscenčné materiály. Dá sa povedať, že sme etablovali prakticky na európskej až svetovej úrovni nový smer výskumu pre nové odvetvia priemyslu budúcnosti, založené na aditívnej výrobe. 3D tlač kombinovaná s možnosťami tvarovania keramiky, cementu, kovov či dokonca skla, sa čoraz viac objavuje v priemyselných aplikáciách a zdá sa byť dostatočne zaujímavá pre študentov dnešnej doby.

Pre pokračovanie tvorby vízie oddelenia a neustálych korekcií jej smerovania sú pre nás nesmierne cenné a dôležité aj názory Vás, účastníkov odborného seminára SILITECH 2025, ktorého sa zúčastňujú práve naši bývalí absolventi katedry pôsobiaci v praxi. Z týchto dôvodov sa opakovane teším na osobné stretnutia a rozhovory so všetkými, ktorí sa tohtoročného celoslovenského odborného seminára zúčastnia. Naším cieľom je aby priemyselné odvetvia, ktorých fundamentálne základy boli potrebné nielen pre absolventov fakulty v minulosti, dávali stále potrebné vedomosti aj pre absolventov budúcnosti, kde technológie výroby a spracovania keramiky, skla a cementu budú mať rovnako nezastupiteľnú úlohu ako v dobách minulých.

V Bratislave 25.5.2025

prof. Ing. Marián Janek, PhD.
vedúci Oddelenia anorganických materiálov

POĎAKOVANIE

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

Diamantový sponzor:



Platinoví sponzori:



Zlatí sponzori:



PROGRAM XI. CELOŠTÁTNEHO ODBORNÉHO SEMINÁRA SILITECH 2025

30. máj 2025

Prednášková miestnosť SB CH3 - FCHPT STU

13:00–13:05 *Otvorenie seminára príhovory pozvaných hostí.*

13:05 – 13:15 **prof. Ing. Marián Janek, PhD.**
Od SILITECHU 2022 k SILITECHU 2025.

13:15 – 13:35 **Ing. Pavel Martauz, PCLA a.s.**
Opus caementicum futurum

13:35 – 13:55 **Dr. Antonio de Vincenzo, Medical Glass, a.s.**
Kto sme a čo vyrábame (AJ)

13:55 – 14:15 **Ing. Peter Vaniš, PhD., Calmit, spol. s.r.o.**
Politika štátu na zníženie emisií skleníkových plynov v praxi

14:15 – 14:35 **doc. Ing. Ľuboš Bača, PhD., FCHPT STU BA**
Nové trendy v aditívnej výrobe keramických a biokeramických materiálov/produktov

14:35 – 14:55 **prof. Ing. Dušan Galusek, DrSc., TNUAD**
FunGlass a sklo: kam smeruje sklársky výskum na Slovensku?

14:55 – 15:15 **doc. Ing. Miroslav Hnatko, PhD., CEMEA SAV BA**
Od silikátov k novým funkčným materiálom

15:15 – 15:35 **Ing. Mária Vozárová, PhD., RHP Technology GmbH**
Inovácie v 3D tlači keramických púzdiar pre vysoko výkonné detektory
Innovations in 3D Printing of Ceramic Packages for High-Performance Detectors

15:35 – 15:55 **Ing. Ivan Košalko, PhD.**
Päť arén líderstva

16:00 – 16:45 *Exkurzia na Oddelenie anorganických materiálov – prehliadka novozrekonštruovaných priestorov v rámci Projektu ACCORD*

Jedáleň NB FCHPT STU

17:00 – 22:30 *Spoločná večera*

OBSAH

Príhovor	1
PodĎakovanie	3
Program XI. celoštátneho odborného seminára SILITECH 2025	4
Obsah	5
Nové trendy v aditívnej výrobe keramických a biokeramických materiálov/produktov	6
Tlač sklenených štruktúr pomocou technológie FFF	10
Odolnosť LC ³ cementových pást voči superkritickému CO ₂	15
Funglass a sklo: kam smeruje sklársky výskum na slovensku?	21
Príprava a charakterizácia kompozitnej struny z recyklovaného farmaceutického odpadového skla pre 3d tlač	23
Príprava geopolymérov s vysokou pevnosťou v tlaku – vplyv prísad	28
Využitie syntetických silikátov pre funkčné fázy personalizovaných 3d skafoldov vyrábané tavným nanášaním filamentu	33
Päť arén líderstva	41
Možnosti aplikácie niektorých metód na skúmanie štruktúry povrchov tuhých látok	44
Politika štátu na zníženie emisií skleníkových plynov v praxi	51
Štúdium možnosti použitia ternárnej zmesi PBAT/PLA/HAp na prípravu biokompatibilných štruktúr pre náhradu tvrdých tkanív	54
Využitie FDM 3D tlače pri výrobe niklových elektród pre zero-gap elektrolyzér	60
Vedecké projekty oddelenia v období 2022 - 2025	64
Zoznam absolventov oddelenia za obdobie 2022-2025	67
Reklama	69

NOVÉ TRENDY V ADITÍVNEJ VÝROBE KERAMICKÝCH A BIOKERAMICKÝCH MATERIÁLOV/PRODUKTOV

**Ľuboš Bača¹, Jozef Feranc², Zora Hajdúchová¹, Peter Veteška¹, Martina Ferancová¹,
Jana Záchenská¹, Michaela Benköová¹, Katarína Tomanová², Roman Fialka¹,
Veronika Bošanská¹, Peter Peciar³, Marián Janek^{1,4}**

¹ Oddelenie anorganických materiálov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
STU Bratislava

² Katedra plastov, gumy a vlákien, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU Bratislava

³ Ústav procesného inžinierstva, Strojnícka fakulta, STU Bratislava

⁴ Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká Fakulta, UK Bratislava

ABSTRAKT

Aditívna výroba keramiky a biokeramiky pomocou technológie FFF zaznamenáva rýchly pokrok, pričom sa výskum sústreďuje na optimalizáciu surovín, procesov a vývoj hybridných materiálov pre biomedicínske aplikácie. Kľúčovým cieľom je zvýšiť obsah keramických častíc vo filamentoch až na 70 %, čo zlepšuje mechanické vlastnosti a spekanie bez straty tlačiteľnosti, najmä vďaka inováciám v oblasti polymérnych spojív. Pokročilé metódy odstraňovania spojiva umožňujú efektívne čistenie výtlačkov bez defektov, čím sa dosahuje vysoká kvalita spekaných keramických komponentov. V oblasti biokeramiky sa využívajú aj iné technológie ako SLA, DLP, SLS/SLM, DIW a FFF na výrobu personalizovaných implantátov so zložitou geometriou a kontrolovanou pórovitosťou. Výskum sa zameriava na zlepšenie mikroštruktúry, biokompatibility a mechanickej pevnosti lešení, ktoré napodobňujú prirodzenú kosť a podporujú regeneráciu tkanív.

ÚVOD

Aditívna výroba keramiky a biokeramiky pomocou výroby tavených vlákien (FFF) rýchlo napreduje, pričom kľúčové trendy sa zameriavajú na inovácie v oblasti využitia rôznych surovín, optimalizáciu procesov, prípravu hybridných materiálov a biomedicínske aplikácie.

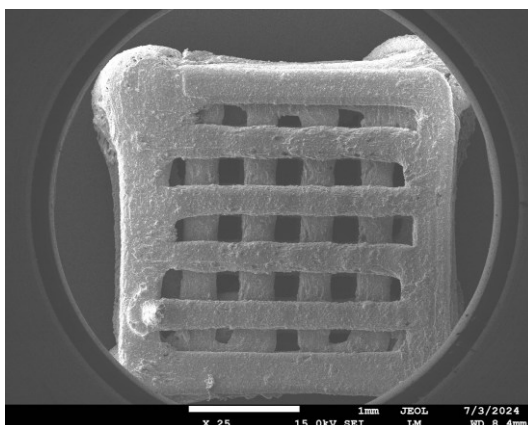
V prípade výskumu v systémoch surovín a spojív sa práce zameriavajú predovšetkým na vysoký obsah pevných látok a implementáciu vlákien do kompozitných štruktúr. Nedávne práce zdôrazňujú dôležitosť zvyšovania obsahu keramiky vo filamentoch (až do 60 – 70 % objemu) pri zachovaní tlačiteľnosti a mechanickej integrity s použitím optimalizovaných termoplastických spojív a povrchovo aktívnych látok [1-5]. Napríklad dvojzložkové spojivá (napr. polyetylén glykol a

polyvinylbutyral) a nové povrchovo aktívne látky umožňujú začleniť do termoplastickej matrice vyšší podiel keramických častíc a tým zlepšiť a zrýchliť proces odstraňovania organického spojiva z výrobku po tlači. Nespornou výhodou systémov s väčším plnením je aj menšie zmrštenie vďaka hustejšiemu usporiadaniu častíc a zlepšené spekanie, čo vedie k vyššej objemovej hmotnosti s minimalizovanými chybami [4, 6].

Pokroky v procese odstraňovania polymérneho spojiva dvojkrokovým spôsobom umožňuje použitie vhodného rozpúšťadla, pri ktorom dochádza k rozpusteniu prvej časti spojiva bez rozrušenia výtlačku. V tomto kroku vznikajú kanáliky, cez ktoré môžu unikáť vznikajúce plyny počas rozkladu zbytkového spojiva. Tieto kroky sú nevyhnutné na bezproblémové odstránenie spojiva aj zo stredu hutných výtlačkov. Zároveň znižujú čas potrebný na celkové odstránenie organickej hmoty z výrobku. Pri správnom nastavení a optimalizácii polymérneho spojiva je možné dosahovať vysoké zhutnenie keramických komponentov bez trhlín, pórov alebo dier ako to vo svojich prácach opísali Cano a kol [6] a Nötzel a kol. [4] pre oxid zirkoničitý a oxid hlinitý. Vylepšený dizajn polymérneho spojiva má priamy vplyv aj na schopnosť vytvárania 3D štruktúr. V takom prípade je možná optimalizácia samotnej 3D tlače pričom dochádza k redukcii alebo eliminácii defektov a chýb pri tlači. Následkom toho je vylepšený produkt so zlepšenými mechanickými vlastnosťami a mikroštruktúrou. Na tieto detaily poukázala vo svojich prácach Orlovská a kol. [7, 8]; Guan a kol. [2], a Camargo a kol. [9].

Biokeramické materiály

Vzhľadom na to, že populácia obyvateľstva starne, neustále sa zvyšuje dopyt po nových medicínskych riešeniach. Dôsledkom vedeckých inovácií je udržanie alebo zlepšenie kvality života ľudí bez ohľadu na vek. V prípade biokeramických materiálov sa výskum orientuje na presnú a personalizovanú aditívnu výrobu (AV). Aditívna výroba čistej biokeramiky rýchlo napreduje s trendmi zameranými na zlepšenie mechanických vlastností a zlepšenie „biologického“ výkonu. Kľúčové technologické trendy zahŕňajú procesy prípravy biokeramických materiálov pomocou stereolitografie (SLA), digitálneho spracovania svetla (DLP) [10], selektívne laserové spekania/tavenia (SLS/SLM) a priameho písania atramentom (DIW) [11] a výroba tavených vlákien (FFF [12], Obr. 1)). Tieto pokročilé technológie sa čoraz častejšie používajú na výrobu čisto biokeramických lešení so zložitými geometriami a kontrolovanou pórovitosťou, čo umožňuje pripraviť implantáty špecifické pre pacienta. Výskum sa zameriava na optimalizáciu parametrov, ako je dávkovanie dispergačného činidla, zvýšenie obsahu keramických častíc a zníženie teploty spekania, s cieľom zlepšiť mechanickú pevnosť, mikroštruktúru a biokompatibilitu čistých biokeramických lešení.



Obr. 1) Skenovacia elektrónová mikroskopia hydroxyapatitovej štruktúry pripravenej 3D tlačou na Oddelení anorganických materiálov FCHPT STU

Vyvíjajú sa nové prístupy na minimalizáciu obsahu spojiva a skúmajú sa alternatívne metódy spájania/vytvrdzovania (napr. cementácia namiesto vysokoteplotného spekania) pri zachovanej biofunkčnosti. Existuje silný trend smerom k navrhovaniu lešení s nastaviteľnou veľkosťou pórov, prepojenou pórovitosťou a hierarchickými štruktúrami, aby sa lepšie napodobnila prirodzená kosť a podporil rast buniek a integrácia tkanív [13, 14].

ZÁVER

Na záver je potrebné zmieniť, že aditívna výroba umožňuje vytváranie bioinšpirovaných architektúr a multifunkčných implantátov. Takéto implantáty môžu byť pripravené so schopnosťou postupného dávkovania liekov alebo zvýšenou absorpciou mechanickej energie, čím sa rozširuje terapeutický potenciál čistej biokeramiky. Táto oblasť sa posúva smerom k vysoko presným, prispôsobiteľným a biologicky funkčným čisto biokeramickým implantátom prostredníctvom pokročilých techník aditívnej výroby, optimalizácie procesov a inovatívnych návrhov lešení, čím podporuje riešenia novej generácie v oblasti kostného a tkanivového inžinierstva.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla vďaka podpore grantovej agentúry MŠVVaŠ SR VEGA 1/0070/22, podpore Slovenskej Agentúry pre Vedu a Výskum projektami APVV-21-0173 a APVV-23-0352. Zároveň ďakujeme podpore Operačného programu Integrovaná infraštruktúra, projektu „ACCORD“: Advancing University Capacity and Competence in Research, Development and Innovation; ITMS2014 +: 313021X329, spolufinancovaného zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

LITERATÚRA

- [1] Spina, R., & Morfini, L. (2024). Material Extrusion Additive Manufacturing of Ceramics: A Review on Filament-Based Process. *Materials*, 17, 11, (2024) 2779;
- [2] Guan, Z., Yang, X., Liu, P., Xu, X., Li, Y., & Yang, X. (2023). Additive manufacturing of zirconia ceramic by fused filament fabrication. *Ceramics International* 49, 17 (2023) 27742;
- [3] Smirnov, A., Terekhina, S., Tarasova, T., Hattali, L., & Grigoriev, S. From the development of low-cost filament to 3D printing ceramic parts obtained by fused filament fabrication. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 128, (2023) 511-529;
- [4] Nötzel, D., & Hanemann, T. (2020). New Feedstock System for Fused Filament Fabrication of Sintered Alumina Parts. *Materials* 2020, 13(19), 4461;
- [5] Veteška, P., Hajdúchová, Z., Feranc, J., Tomanová, K., Milde, J., Kritikos, M., Bača, L., & Janek, M. Novel composite filament usable in low-cost 3D printers for fabrication of complex ceramic shapes. *Applied Materials Today*, 22, (2021) 100949
- [6] Cano, S., Gonzalez-Gutierrez, J., Sapkota, J., Spoerk, M., Arbeiter, F., Schuschnigg, S., Holzer, C., & Kukla, C. (2019). Additive manufacturing of zirconia parts by fused filament fabrication and solvent debinding: Selection of binder formulation. *Additive Manufacturing* 26 (2019) 117
- [7] Orlovská, M., Hain, M., Kitzmantel, M., Veteška, P., Hajdúchová, Z., Janek, M., Vozárová, M., & Bača, L. (2021). Monitoring of critical processing steps during the production of high dense 3D alumina parts using Fused Filament Fabrication technology. *Additive Manufacturing* 48 (2021) 102395
- [8] Orlovská, M., Chlup, Z., Bača, L., Janek, M., & Kitzmantel, M., Fracture and mechanical properties of lightweight alumina ceramics prepared by fused filament fabrication. *Journal of The European Ceramic Society*, 40 (2020) 4837-4843
- [9] Camargo, Í., Verza, J., Garcia, J., Di Federico, D., Fortulan, C., & Da Luz, A. Fused filament fabrication of partially stabilized zirconia (3Y-TZP) parts. *Materials Letters* 355 (2024) 135510.
- [10] Feng, C., Zhang, K., He, R., Ding, G., Xia, M., Jin, X., & Xie, C. (2020). Additive manufacturing of hydroxyapatite bioceramic scaffolds: Dispersion, digital light processing, sintering, mechanical properties, and biocompatibility. *Journal of Advanced Ceramics*, 9, 360-373.
- [11] Paul, D., & Susila, P. (2025). Direct ink writing of bioceramic prosthetics and scaffolds: advances, challenges, and biomedical applications. *Progress in Additive Manufacturing*.
- [12] Janek, M., Vašková, I., Pischová, M., Fialka, R., Hajdúchová, Z., Veteška, P., Feranc, J., Horváth Orlovská, M., Peciar, P., Rakovský, E., Bača, L., Characteristics of sintered calcium deficient hydroxyapatite scaffolds produced by 3D printing, *Journal of the European Ceramic Society*, 44, 9 (2024) 5284-5297
- [13] Ferrage, L., Bertrand, G., Lenormand, P., Grossin, D., & Ben-Nissan, B. (2017). A review of the additive manufacturing (3DP) of bioceramics: alumina, zirconia (PSZ) and hydroxyapatite. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 53, 11-20
- [14] Ly, M., Hays, S., Spinelli, S., & Zhu, D. (2022). 3D Printing of Ceramic Biomaterials. *Engineered Regeneration*, 3, (2022) 41

TLAČ SKLENENÝCH ŠTRUKTÚR POMOCOU TECHNOLOGIE FFF

Michaela Benköová¹, Peter Veteška¹, Zora Hajdúchová¹, Martina Ferancová¹,
Ľuboš Bača¹ a Marián Janek^{1,2}

¹ Oddelenie anorganických materiálov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
STU Bratislava

² Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká Fakulta, UK Bratislava

ABSTRAKT

Nedávne pokroky v oblasti tavného tvarovania filamentov (z anglického FFF) výrazne rozšírili možnosti aditívnej výroby keramiky a sklo-keramiky. Dostupnosť vhodných materiálov však zostáva kľúčovým obmedzením, najmä v prípade anorganických systémov, ako je sklo, ktoré sa v rámci procesov FFF zatiaľ vo veľkej miere neskúmali. Táto práca sa zameriava na vývoj nového kompozitného filamentu na báze skla s využitím recyklovaného skleneného prášku. Na vytvorenie nového filamentu sa použil termoplastický materiál so 60 % recyklovaného skleneného prášku. Kompozitný filament sa pripravil na dvojzávitkovom extrudéry a spracovával pomocou komerčnej FFF tlačiarne s tryskou s priemerom 400 µm. Optimalizované 3D vytlačené štruktúry boli tepelne spracované a spekané pod teplotou skleneného prechodu. Výroba sklenených prototypov bola úspešne overená pri teplotách viskózneho toku skla. Výsledky demonštrujú využiteľnosť technológie FFF s použitím recyklovaných materiálov na báze skla a zdôrazňujú ich potenciál na výrobu komplexných geometrií so želanými funkčnými a mechanickými vlastnosťami.

ÚVOD

V súčasnosti sa čoraz väčšia pozornosť venuje technológii 3D tlače, predovšetkým metóde FFF (Fused Filament Fabrication), nakoľko táto technológia predstavuje nízkonákladový a pritom flexibilný a dostupný nástroj pre výrobu funkčných komponentov z termoplastických kompozitov. V súlade s narastajúcim dôrazom na udržateľnosť a recykláciu materiálov sa do popredia dostáva využitie prášku z recyklovaného skla ako anorganického plniva v kompozitných filamentoch.

Prášok z recyklovaného skla môže byť v rôznych koncentráciách miešaný s termoplastickými matricami, ako je napríklad PLA, čím sa vytvára filament vhodný pre FFF tlač. Sklený prášok v podobe výsledných výtlačkov po odstránení spojiva a jeho spekaní získa dostatočnú teplotnú odolnosť, tvrdosť a chemickú stabilitu a zároveň umožňuje spracovanie odpadu s vysokým environmentálnym prínosom.

Jednou z perspektívnych oblastí využitia pripravených kompozitov je výroba filtračných komponentov pre čistenie vôd. Sklo ako anorganický materiál odoláva korózii, neinteraguje s vodnými roztokmi a môže prispieť k účinnému mechanickému

alebo chemickému zachytávaniu kontaminantov. Vďaka možnosti prispôbiť tvar, veľkosť a vnútornú štruktúru výtlačkov digitálnym návrhom je 3D tlač vhodná na výrobu špecificky tvarovaných filtrov podľa konkrétnych požiadaviek aplikácie.

Kombinácia 3D tlače, recyklovaného skla a moderných kompozitných materiálov tak ponúka inovatívne a ekologicky priaznivé riešenia pre oblasť environmentálneho inžinierstva, najmä v oblasti spracovania a čistenia odpadových vôd.

Recyklované sklo predstavuje atraktívny materiál pre využitie v kompozitných filamentoch určených na 3D tlač metódou FFF. Je to lacný, dostupný a ekologicky výhodný zdroj, ktorý zároveň prispieva k znižovaniu množstva skleneného odpadu. Po spracovaní jemného prášku si recyklované sklo zachováva dobré mechanické vlastnosti, ako sú tvrdosť a pevnosť, a zároveň poskytuje vysokú chemickú a tepelnú odolnosť. Tieto vlastnosti z neho robia vhodné anorganické plnivo pre termoplastické polyméry, z ktorých sa vyrábajú filamenty. V kontexte aditívnej výroby navyše recyklované sklo umožňuje výrobu komponentov s komplexnou geometriou, ktoré by boli tradičnými výrobnými metódami ťažko realizovateľné.



Obr. 1) Prášok recyklovaného skla Refaglass

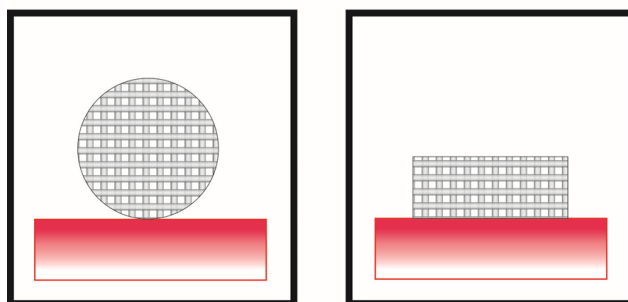
EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Sklenené štruktúry boli tlačené pomocou technológie FFF na komerčnej tlačiarni Ender 5-Pro s využitím trysky s priemerom 400 μm . Vzorky boli navrhnuté v softvéri PrusaSlicer ako valce s rozmermi 20 × 20 × 20 mm a tlačené s tzv. výplňou „gyroid“ (Obr.2).



Obr. 2) Vytlačená vzorka s výplňou „gyroid“ s rozmermi 20 × 20 × 20 mm

Vytlačené vzorky boli podrobené tepelnej úprave s cieľom odstrániť polymérnu zložku (debinding) a následne spekané (sintering). Optimalizácia procesu odstraňovania spojiva bola realizovaná porovnávaním rôznych režimov, pričom sa sledoval aj vplyv orientácie vzoriek – uložených vodorovne a zvislo; charakterizácia výsledných vzoriek prebiehala pomocou optickej mikroskopie. Na Obr. 3 je znázornená schéma orientácie vzoriek počas procesu odstraňovania spojiva. Vľavo je znázornená vzorka umiestnená vertikálne, pričom sa dotýka podložky minimálnou kontaktnou plochou. Vpravo je vzorka umiestnená horizontálne, pričom väčšia kontaktná plocha je v priamom styku s podložkou. Táto orientácia ovplyvňuje prúdenie plynov, oxidáciu a degradáciu spojiva so vzdušným kyslíkom a celkový priebeh odstraňovania spojiva.

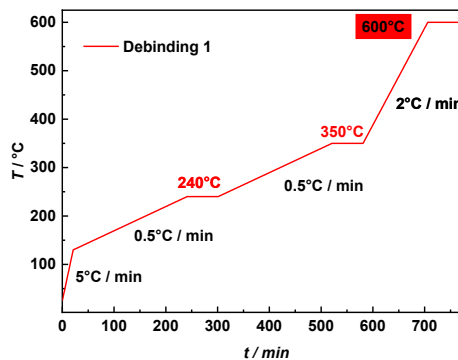


Obr. 3) Schéma orientácie vzoriek počas procesu debindingu

VÝSLEDKY A DISKUSIA

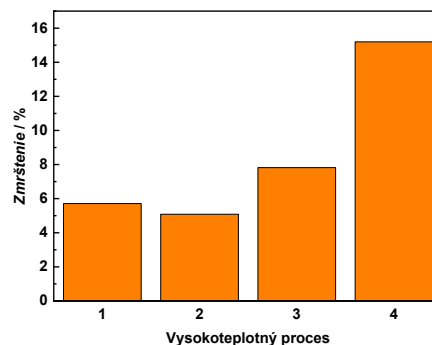
Cieľom tejto práce bol vývoj nového kompozitného materiálu určeného na výrobu skleněného filamentu a sklenených štruktúr, vrátane overenia jeho vhodnosti pre 3D tlač a identifikácie obmedzení v oblasti jeho aplikovateľnosti.

Za účelom optimalizácie debindingu sa porovnávali rôzne parametre tepelného spracovania. Na Obr. 4 je znázornený prvý režim, ktorý prebiehal v niekoľkých fázach s rôznymi rýchlosťami nárastu teploty a výdržami. Zahrievanie začína rýchlosťou 5 °C/min do teploty 240 °C, kde nasleduje prvá výdrž. Potom pokračuje pomalší nárast teploty rýchlosťou 0,5 °C/min až do 350 °C, kde prebieha druhá výdrž. V ďalšej fáze sa opäť uplatňuje pomalý nárast 0,5 °C/min až po 600 °C, kde sa proces ukončuje výdržou na cieľovú teplotu.



Obr. 4) Prvý teplotný režim debindingu

Na Obr. 5 je zobrazený graf znázorňujúci zmrštenie vytlačených objektov (v %) po procese spekania pri vysokej teplote pre štyri rôzne teplotné režimi. Z grafu vyplýva, že zmrštenie materiálu narastá so zvyšujúcou sa intenzitou alebo teplotou procesu. Najnižšie zmrštenie (~5 %) bolo pozorované pri podmienkach 1 a 2, zatiaľ čo najvyššie (~15 %) pri podmienke 4. Tento trend naznačuje, že vyššia teplota alebo dlhšia doba spekania vedie k výraznejšiemu zhutneniu materiálu, čo môže ovplyvniť konečné rozmery a objemovú hmotnosť výrobku.



Obr. 5) Graf znázorňujúci zmrštenie (%) po procese spekania pri vysokej teplote pre štyri rôzne podmienky

ZÁVER

V rámci tejto práce bol vyvinutý nový kompozitný filament založený na recyklovanom sklenom prášku a dvojzložkovom termoplastickom pojive, vhodný pre 3D tlač metódou FFF. Úspešne sa podarilo optimalizovať parametre tlače pomocou dostupného softvéru a štandardnej konfigurácie tlačiarne s tryskou s priemerom 400 μm . Výsledky potvrdili, že vytlačené sklenené štruktúry je možné spracovať aj po mechanickej stránke – vrátane

procesu odstránenia organickej zložky a následného spekania. Výsledky potvrdzujú technickú realizovateľnosť použitia recyklovaného skla v aditívnej výrobe a poukazujú na jeho potenciál ako udržateľného a funkčného materiálu pre výrobu komponentov s požiadavkami na chemickú a tepelnú odolnosť. Hoci aplikovateľnosť tohto materiálu je zatiaľ čiastočne obmedzená, ďalší výskum zameraný na optimalizáciu zloženia a procesných parametrov môže výrazne rozšíriť jeho využitie v oblasti environmentálneho inžinierstva a technickej praxe.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla s podporou projektov: grant VEGA 1/0070/22, APVV-23-0352, APVV-21-0173 a Projektu operačného programu integrovaná infraštruktúra projektu: "Advancing University Capacity and Competence in Research, Development and Innovation" (ACCORD) ITMS2014 +: 313021X329, spolufinancovaného zo zdrojov Európskeho Fondu regionálneho rozvoja. Autori ďalej ďakujú STU za finančnú podporu v rámci Grantovej schémy na podporu excelentných tímov mladých vedeckých pracovníkov za finančný príspevok v rámci projektu ADIPONIVO.

LITERATÚRA

- [1] D Ćwikła, G. a kol.: The influence of printing parameters on selected mechanical properties of FDM/FFF 3D-printed parts Materials Science and Engineering 227 (2017).

ODOLNOSŤ LC³ CEMENTOVÝCH PÁST VOČI SUPERKRITICKÉMU CO₂

Kristína Compeľová¹, Eva Kuzielová¹

¹ Oddelenie anorganických materiálov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU Bratislava

ABSTRAKT

V geotermálnych vrtoch sa CO₂ často nachádza v superkritickom stave, čo významne ovplyvňuje odolnosť cementovania voči karbonatizácii, a teda aj životnosť vrtoch. Prezentovaná práca skúma fázové zmeny (TGA, RTG, FTIR), ich vplyv na pórovú štruktúru (REM) a pevnosť v tlaku LC³ systémov s rôznou náhradou cementu zmesou vápenca a kalcinovaného ílu v podmienkach superkritického CO₂ (scCO₂). Cementové pasty boli vystavené 70 °C, 10 MPa a scCO₂ po dobu 7 dní. Vyššia odolnosť voči karbonatizácii bola preukázaná u systémov s náhradou slínku do 50 hm. %.

ÚVOD

LC³ materiály patria k relatívne novým cementovým materiálom. Ich pomenovanie je odvodené z názvu materiálov, ktorými sa čiastočne nahrádza slínok: kalcinovaného ílu a vápenca (z anglického limestone, calcined clay, cements). Vzhľadom na dostupnosť východiskových surovín aj environmentálny prínos týchto systémov sa o ich využití uvažuje v mnohých krajinách sveta a pre mnohé aplikácie.

Vlastnosti porovnateľné alebo lepšie ako hydratovaný portlandský cement (PC) boli dosiahnuté až s 50 % substitúciou slínku, pričom redukcia emisií v porovnaní s PC predstavuje 40 % [1]. Okrem mechanických vlastností vykazujú LC³ systémy aj dobrú odolnosť voči chloridom [2], síranom [3] a alkalicko-kremičitej reakcii [4], čo je podmienené hlavne ich jemnou pórovou štruktúrou.

Táto práca je pilotnou štúdiou vhodnosti použitia LC³ systémov pre aplikácie v geotermálnych vrtoch. Kvôli vysokým teplotám a tlakom sa CO₂ v mnohých vrtoch vyskytuje v superkritickom stave [5]. Superkritickému CO₂ (scCO₂) boli po dobu 7 dní vystavené LC³ pasty s rôznou náhradou cementu prímiesami z domácich zdrojov aj referenčná cementová pasta. Vplyv scCO₂ na fázové zloženie, pevnosť v tlaku a pórovú štruktúru materiálov bol posúdený aj na základe porovnania s cementovými pastami, ktoré hydratovali za štandardných podmienok vo vode.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Zloženie pripravených cementových pást je uvedené v Tab. 1. Ako východiskové materiály boli použité: vysoko síranovzdorný portlandský cement triedy G (D; Dyckerhoff GmbH), íl (C; LB MINERALS SK, s. r. o.), vápenec (L; Calcit d.o.o.) a sadrovec (G; čistota $\geq 99,0$ %, Mikrochem, s. r. o.). Hmotnostný pomer kalcinovaného ílu (CC; 800 °C, 1 h, 10 °C min⁻¹) k vápencu (L) v LC³ zmesiach sa rovnal 2:1. Oxidové zloženie materiálov je zobrazené v Tab. 2. Obsah kaolinitu vo východiskom íle, stanovený Rietveldovou metódou, bol 46,6 hm. %. Kalcinovaný íl obsahoval 55,3 hm. % amorfnej zložky a 34,6 hm. % kremeňa. Minoritnými kryštalickými zložkami boli illit, ortoklas a anatas.

Pre prípravu pást bol použitý vodný súčiniteľ predpísaný pre cementy triedy G (0,44). Reologické vlastnosti LC³ systémov boli modifikované superplastifikátorom Stachement® 903 (Stachema Bratislava, a. s.; 0,5 g na 100 g spojiva). Po 24 h hydratácie za štandardných podmienok (~ 25 °C, ~ 101,325 kPa, ~ 95 RH) boli odformované vzorky (8 cm × 2 cm × 2 cm) umiestnené do vysokotlakového reaktora (Parr Instrument GmbH) a 7 dní vystavené superkritickým podmienkam (70 °C, 10 MPa, CO₂). Simultánne boli pripravené cementové pasty, ktoré po dobu 7 dní hydratovali pod vodou pri laboratórnych podmienkach.

Po zastavení hydratácie (metóda výmeny rozpúšťadla, tlaková filtrácia, vákuové sušenie) bolo fázové zloženie povrchových (hrúbka do 2 mm; označenie „s“) a stredných častí vzoriek (hrúbka 10 mm; označenie „m“) určené TGA (10 ± 0.1 mg práškovej vzorky, otvorený korundový téglik, do 1000 °C, syntetický vzduch s čistotou 5,0), FTIR (technika KBr, 1 mg vzorky homogenizovaný s 200 mg KBr, DTGS detektor, pre každú vzorku zaznamenaných 64 skenov s rozlíšením 4 cm⁻¹) a RTG analýzou (CuK α , λ = 0,1540598 nm, 40 kV, 30 mA). U vzoriek hydratovaných vo vode boli analyzované prierezy. Pórová štruktúra sa hodnotila REM (urýchľujúce napätie 15 kV, pracovná vzdialenosť 8-10 mm, naprášenie Au/Pd), stanovená bola objemová hmotnosť a pevnosť tlaku (TIRAtest 2300) vzoriek.

Tab. 1) Zloženie (v hm. %) a označenie cementových pást

Vzorka	D	CC	L	G
D	100	-	-	-
LC3-70	70	19	9,5	1,5
LC3-50	52	30	15	3
LC3-35	37	40	20	3

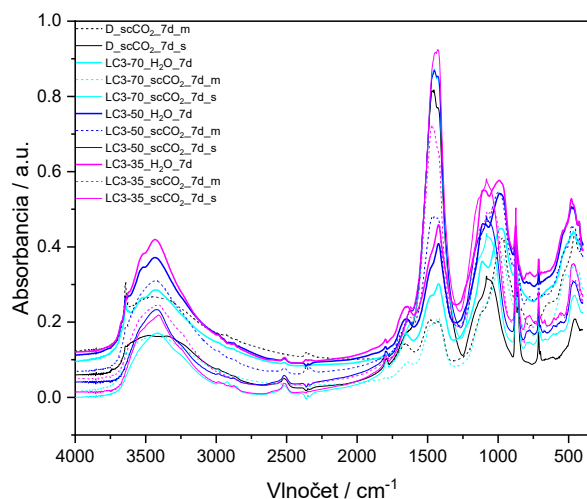
Tab. 2) Oxidové zloženie východiskových materiálov (v hm. %)

Oxid	D	C	L
CaO	62,73	0,05	43,09
SiO ₂	20,12	77,03	0,02
Al ₂ O ₃	4,46	17,16	-
Fe ₂ O ₃	5,05	1,10	0,01
MgO	0,95	0,47	-
SO ₃	2,21	-	-

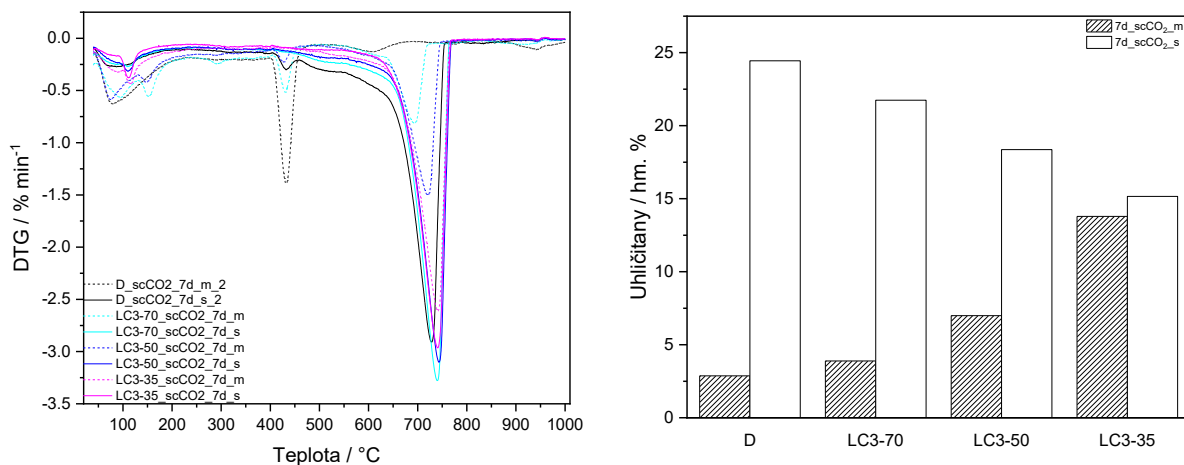
VÝSLEDKY

Ako potvrdzujú prezentované výsledky analýz, odolnosť voči karbonatizácii významne závisí od množstva portlanditu (absorpčný pás: $\sim 3640\text{ cm}^{-1}$ (Obr. 1), DTG pík: $400 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Obr. 2), difrakcia: $\sim 18^{\circ}$ (Obr. 3)) vytvoreného hydratáciou cementu a spotrebovávaného v puzolánových reakciách, ktoré sú riadené reaktivitou použitého kalcinovaného ílu, ako aj priepustnosťou pórovitej štruktúry ovplyvnenou všetkými prebiehajúcimi reakciami. Portlandit karbonizuje rýchlejšie ako iné hydratačné produkty obsahujúce Ca^{2+} . V prípade dostatočného množstva portlanditu dochádza jeho reakciou s CO_2 za vzniku CaCO_3 (detegovaný kalcit, aragonit, amorfný uhličitan: absorpčné pásy: $\sim 875, 858, 1800\text{ cm}^{-1}$ (Obr. 1)) k zhutneniu povrchu, ktoré zabraňuje postupu CO_2 do vnútorných častí vzoriek. Najvyššiu odolnosť voči pôsobeniu scCO_2 preto preukázala referenčná cementová pasta (D) a LC3-70. Karbonatizácia primárne obmedzená na portlandit významne prispela k zvýšeniu objemovej hmotnosti aj pevnosti v tlaku v porovnaní s korešpondujúcimi zloženiami hydratovanými za štandardných podmienok vo vode (Obr. 4).

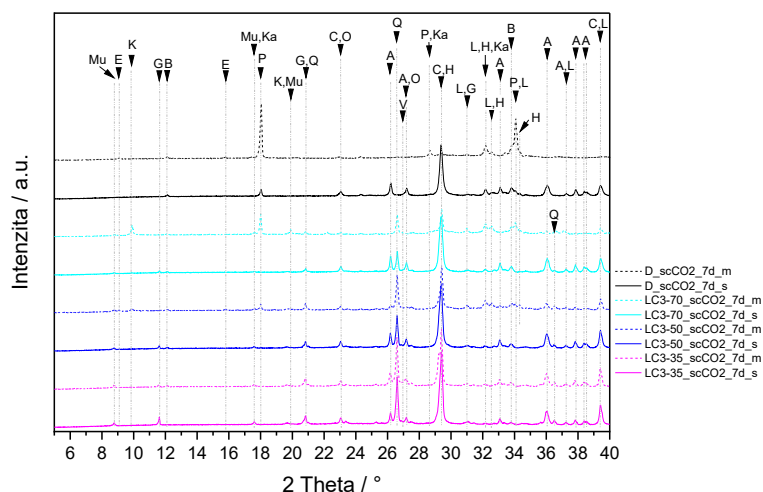
V stredovej časti LC3-50 sa pozorovala čiastočná karbonatizácia pôvodne vytvorených hydratovaných síranov (AFm a AFt; absorpčný pás: $\sim 423\text{ cm}^{-1}$ (Obr. 1), DTG pík: $\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Obr. 2), difrakcie: $\sim 9,1^{\circ}$ a $9,8^{\circ}$ (Obr. 3)) za znovu-vytvorenia sadrovca (absorpčné pásy: $\sim 669, 606\text{ cm}^{-1}$ (Obr. 1), DTG pík: $\sim 112\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Obr. 2), difrakcia: $\sim 11,6^{\circ}$ (Obr. 3)). Napriek vysokej náhrade slinku bol však prienik CO_2 , ako naznačuje množstvo vytvorených uhličitanov (Obr. 2), obmedzený. Ďalšie zníženie obsahu slinku, a následne znížené množstvo portlanditu v LC3-35, viedlo ku karbonatizácii všetkých hydratovaných a počiatočných fáz slinku (Obr. 3) v celom objeme vzorky. Následkom odvápnenia C-(A)-S-H fáz sa vytvoril hlinito-kremičitý gél (posun absorpčného pásu z polohy $973\text{ k }1040\text{ cm}^{-1}$ (Obr. 1)), zvýšila sa pórovitosť (Obr. 5) a znížila sa pevnosť v tlaku (Obr. 4).



Obr. 1) MIR spektrá stredných („m“) a povrchových („s“) častí vzoriek po 7-dňovom pôsobení scCO₂ a H₂O

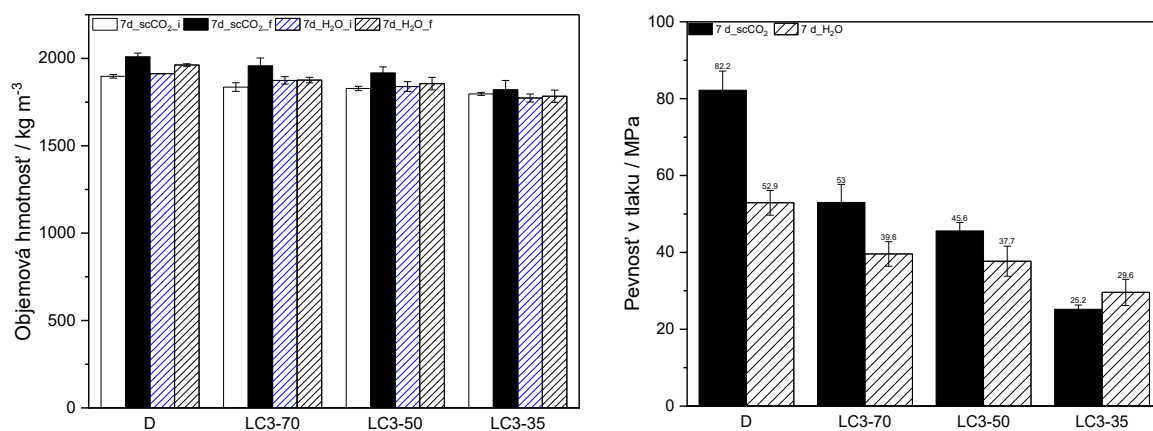


Obr. 2) DTG krivky cementových pást a množstvo uhličitánov po 7 dňoch pôsobenia scCO₂ (bez uhličitánov z východiskových materiálov)



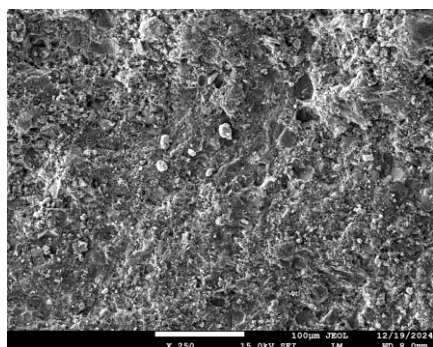
Obr. 3) RTG záznamy vzoriek po 7 dňoch pôsobenia scCO₂; skratky: Mu – muskovit (z CC), E – ettringit (AFt), K – kuzelit (AFm), G – sadrovec, B – brownmillerit, Ka – katoit, Q –

kremeň (z CC), C – kalcit, O – ortoklas (z CC), A – aragonit, V – vaterit, P – portlandit, H – hatrurit, L – larnit

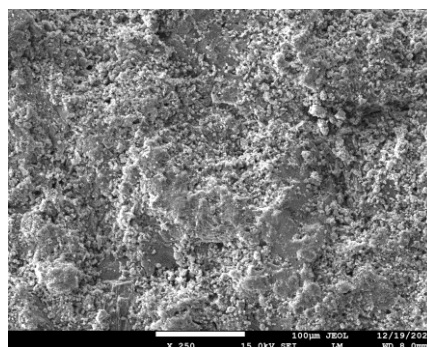


Obr. 4) Objemová hmotnosť („i“ - pred, „f“ - po) a pevnosť v tlaku vzoriek po 7 d pôsobenia scCO₂, resp. H₂O

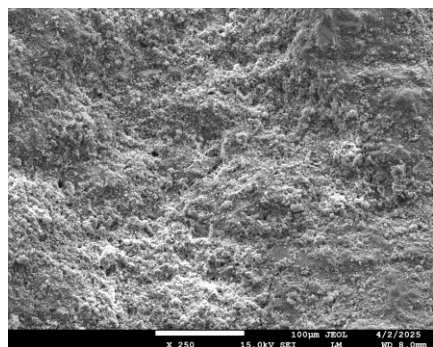
D_A



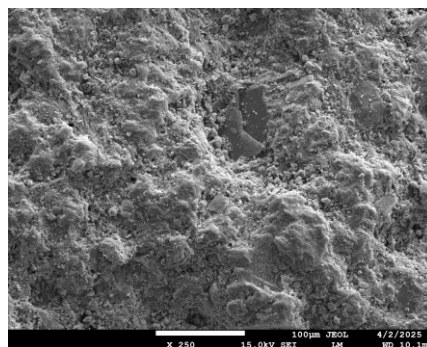
D_C



LC3-70_s



LC3-70_m

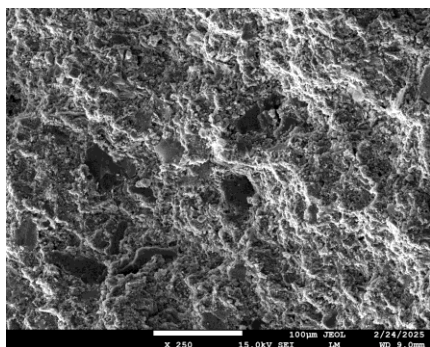


LC3-50_s

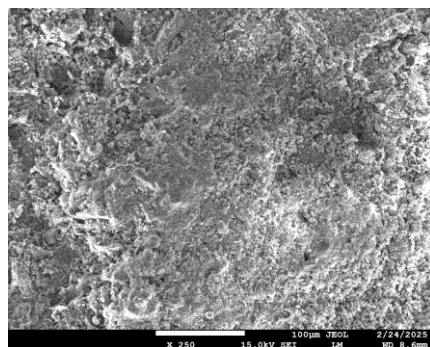


LC3-50_m

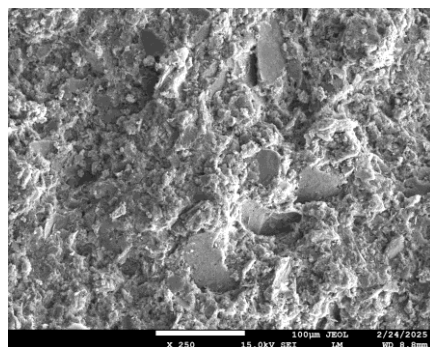
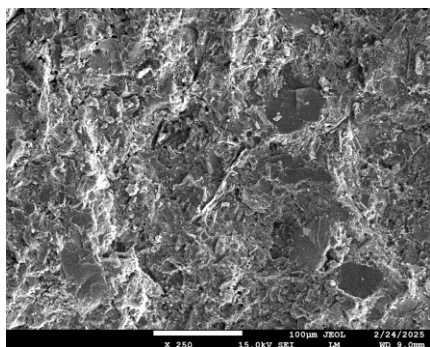




LC3-35_s



LC3-35_m



Obr. 5) REM obrázky povrchových („s“) a stredových („m“) častí cementových pást po 7 dňoch pôsobenia scCO_2

ZÁVER

Prezentované výsledky naznačujú vhodnosť použitia LC^3 cementových pást pre aplikácie v skúmaných podmienkach scCO_2 pri náhrade 30 až 50 hm. % slinku kalcinovaným ílom a vápencom. Budúci výskum by však mal zvážiť predĺženie času expozície a vplyv hydratácie pred samotným pôsobením scCO_2 . Ďalšie zlepšenie odolnosti voči karbonatizácii je možné dosiahnuť použitím kalcinovaného ílu s vyšším obsahom amorfnej zložky.

POĎAKOVANIE

Ďakujeme za finančnú podporu projektom APVV-23-0352, APVV-21-0173 a Projektu operačného programu integrovaná infraštruktúra projektu: "Advancing University Capacity and Competence in Research, Development and Innovation" (ACCORD) ITMS2014+: 313021X329, spolufinancovaného zo zdrojov Európskeho Fondu regionálneho rozvoja.

LITERATÚRA

- [1] Shah, V. a kol. Cement Concr. Res. 2018; doi:10.1016/j.cemconres.2018.04.016
- [2] F. Avet F. a Srivener K. Cement Concr. Res. 2020; doi:10.1016/j.cemconres.2020.106031
- [3] Yu Ch. a kol. Rilem Bookser. 2020; doi:10.1007/978-94-024-1207-9_18
- [4] Nguyen Q. D. a kol. Cement Concr. Res. 2020; doi:10.1016/j.cemconres.2020.106176
- [5] Mwakipunda G. Ch. a kol. Int. J. .Greenh. Gas Con. 2024; <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2024.104109>.

FUNGLASS A SKLO: KAM SMERUJE SKLÁRSKY VÝSKUM NA SLOVENSKU?

Dušan Galusek¹,

¹Centrum pre funkčné a povrchovo funkcionalizované sklá,
Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Študentská 2, 91150 Trenčín

ABSTRAKT

Centrum pre funkčné a povrchovo funkcionalizované sklá (FunGlass), je celouniverzitným výskumným pracoviskom na Trenčianskej Univerzite Alexandra Dubčeka v Trenčíne. Centrum je výskumnou inštitúciou špecializujúcou sa na pokročilé materiály na báze skla a v súčasnosti je najväčším akademickým výskumným pracoviskom so zameraním na výskum skla v Európe. Bolo založené v roku 2018 ako výstup riešenia projektu Horizon 2020 Teaming v spolupráci s významnými výskumnými a akademickými pracoviskami v EÚ, t. j. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Spanish National Research Council Madrid a Univerzitá degli Studi di Padova. Prezentovaný príspevok sumarizuje momentálny stav pracoviska a podáva prehľad výskumných tém, ktorým sa pracovisko v súčasnosti venuje.

ÚVOD

Výskumné aktivity v rámci pracoviska sa sústreďujú na niekoľko kľúčových oblastí, ktoré reflektujú aktuálne spoločenské témy a priority definované v stratégii inteligentnej špecializácie SR RIS3, ako aj v kľúčových dokumentoch EÚ, najmä vývoj materiálov a technológií pre personalizovanú zdravotnú starostlivosť, dekarbonizácia skárskeho priemyslu, zelená energia a znižovanie energetickej náročnosti výrobných a technologických procesov, zhodnocovanie anorganických odpadov a podobne. Najvýznamnejšie oblasti výskumu v Centre je možné definovať nasledovne:

- **Funkčné sklá:** Vývoj skiel s luminiscenčnými vlastnosťami pre úsporné osvetľovacie zdroje, optickú termometriu, ale aj pre fotokatalytické aplikácie, najmä výroba vodíka fotokatalytickým štiepením vody a fotokatalytické odbúranie organických polutantov z odpadových vôd.
- **Inovatívne výrobné technológie:** Vývoj technológie techník plameňovej syntézy pre výrobu sklených mikrogulôčok a vývoj sklených, sklo-keramických a keramických povlakov na ochranu kovov proti korózii pri vysokých teplotách.
- **Povrchová funkcionalizácia:** Vývoj nanoštruktúrovaných povlakov na sklenených povrchoch pomocou rôznych technológií, ako sú sól-gél, PVD a PE CVD, vrátane reflexných, antireflexných, antibakteriálnych a samočistiacich povlakov.

- **Biomedicínske aplikácie:** Vývoj bioaktívnych skiel pre rôzne druhy implantátov ako náhrady kostí, chrupaviek a kože, antibakteriálne povlaky a materiály pre teranostické aplikácie.
- **Udržateľné technológie:** Výskum vodíkového tavenia skla a recyklácie odpadového skla aj s využitím aditívnych technológií (3D tlač) na podporu iniciatív cirkulárnej ekonomiky.

ZÁVER

Centrum udržiava intenzívnu spoluprácu s regionálnymi aj zahraničnými výrobcami skla s cieľom prenosu výsledkov výskumu a inovácií do praxe. S viac ako 100 výskumníkmi z 20 krajín FunGlass významne prispieva k vedeckému pokroku a regionálnemu rozvoju.

PRÍPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA KOMPOZITNEJ STRUNY Z RECYKLOVANÉHO FARMACEUTICKÉHO ODPADOVÉHO SKLA PRE 3D TLAČ

**Zora Hajdúchová¹, Martina Ferancová¹, Michaela Benköová¹, Veronika Bošanská¹,
Marián Janek¹**

¹ Oddelenie anorganických materiálov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
STU Bratislava

ABSTRAKT

Recyklované farmaceutické odpadové sklo vďaka svojej nízkej cene, vysokej pevnosti a odolnosti voči chemickým a tepelným vplyvom predstavuje perspektívny materiál pre moderné aplikácie. Kombinácia tohto materiálu s technológiou 3D tlače typu FDM (Fused Deposition Modeling) umožňuje efektívnu výrobu zložitých tvarov s minimálnym množstvom odpadu a vysokou materiálovou efektivitou. Na základe toho bola vyvinutá kompozitná struna zložená z 65 % recyklovaného skleneného prášku a 35 % termoplastického polyméru, ktorá bola následne analyzovaná pomocou REM a DTA a úspešne testovaná na komerčnej 3D tlačiarňi, čím sa potvrdila jej vhodnosť pre aditívnu výrobu.

ÚVOD

Jedným z aktuálnych environmentálnych problémov 21. storočia je narastajúce množstvo odpadu na skládkach, vrátane sklenených výrobkov, ktoré nie je možné ďalej recyklovať. Jedným z nich je borosilikátové sklo, ktoré sa využíva najmä na výrobu farmaceutických obalov, ako sú liekovky a ampulky. Po ich použití však toto sklo končí ako odpad, keďže jeho recyklácia je technicky náročná alebo nemožná. Pandémia COVID-19 ešte viac zvýraznila tento problém, keďže dramaticky vzrástol dopyt po sklenených obaloch na vakcíny a lieky. Tradičné riešenia nedokážu tento špecifický typ odpadu efektívne spracovať, no moderné technológie tzv. *upcyklácie* ponúkajú alternatívu – zhodnotenie odpadu na nové, využiteľné produkty s vyššou pridanou hodnotou. Jednou z možností, ako využiť odpadové sklo, je jeho premena na pórovité sklenené alebo skleneno-keramické membrány. Tie môžu nájsť uplatnenie napríklad pri čistení vody, kde polymérne membrány nestačia. Spojením procesu čistenia vody s upcykláciou skla vzniká efektívny a ekologický prístup, ktorý prispieva k znižovaniu odpadu a podporuje udržateľné technologické riešenia.

Na výrobu takýchto membrán so špecifikovaným rozsahom veľkosti a tvaru pórov môže byť použitá aj 3D tlač, konkrétne metóda Fused Deposition Modeling (FDM). Táto technológia umožňuje postupné nanášanie materiálu vo vrstvách a je vhodná aj na spracovanie kompozitných strún, ktoré obsahujú recyklovaný sklenený prášok. FDM

poskytuje flexibilitu pri navrhovaní tvarov, možnosť výroby na mieru a minimálny odpadový materiál. Vďaka nízkej spotrebe energie, širokej škále dostupných materiálov a ekologickému prístupu je FDM ideálnym nástrojom na vývoj a výrobu funkčných membrán z recyklovaného skla, ktoré sú prispôsobené konkrétnym požiadavkám na čistenie vody.

Cieľom tejto práce bolo overiť možnosť prípravy struny s obsahom 65 hmotnostných % recyklovaného skleného prášku, následne ju ocharakterizovať a overiť jej tlačiteľnosť na bežnej komerčnej FDM tlačiarňi.

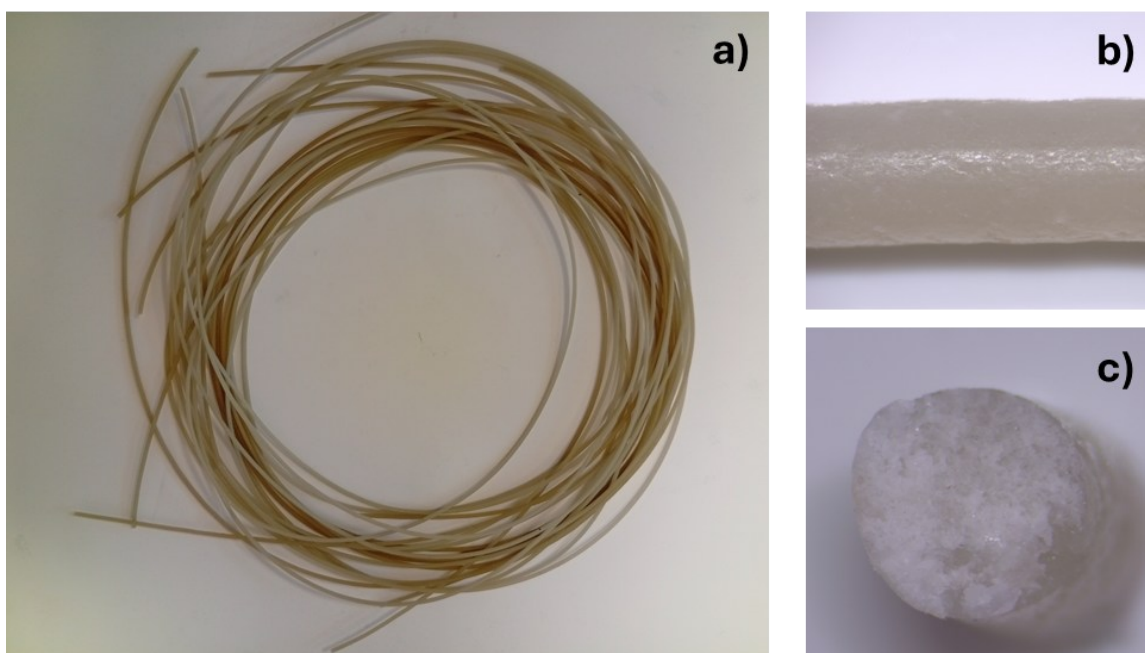
EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na výrobu struny sa použil prášok z recyklovaného farmaceutického odpadového skla a termoplastický polymér, pričom anorganický materiál tvoril 65 hm. %. Po dôkladnom zmiešaní jednotlivých zložiek bola zmes spracovaná pomocou dvojzávitkového extrudéra, čím sa vytvorila struna, ktorá bola následne nasekaná na granule, z ktorých sa opakovanou extrúziou pripravila finálna struna s priemerom $1,75 \pm 0,05$ mm. Miera plnenia struny anorganickou zložkou po extrúzii bola overená výpalom v muflovej peci pri teplote 800 °C.

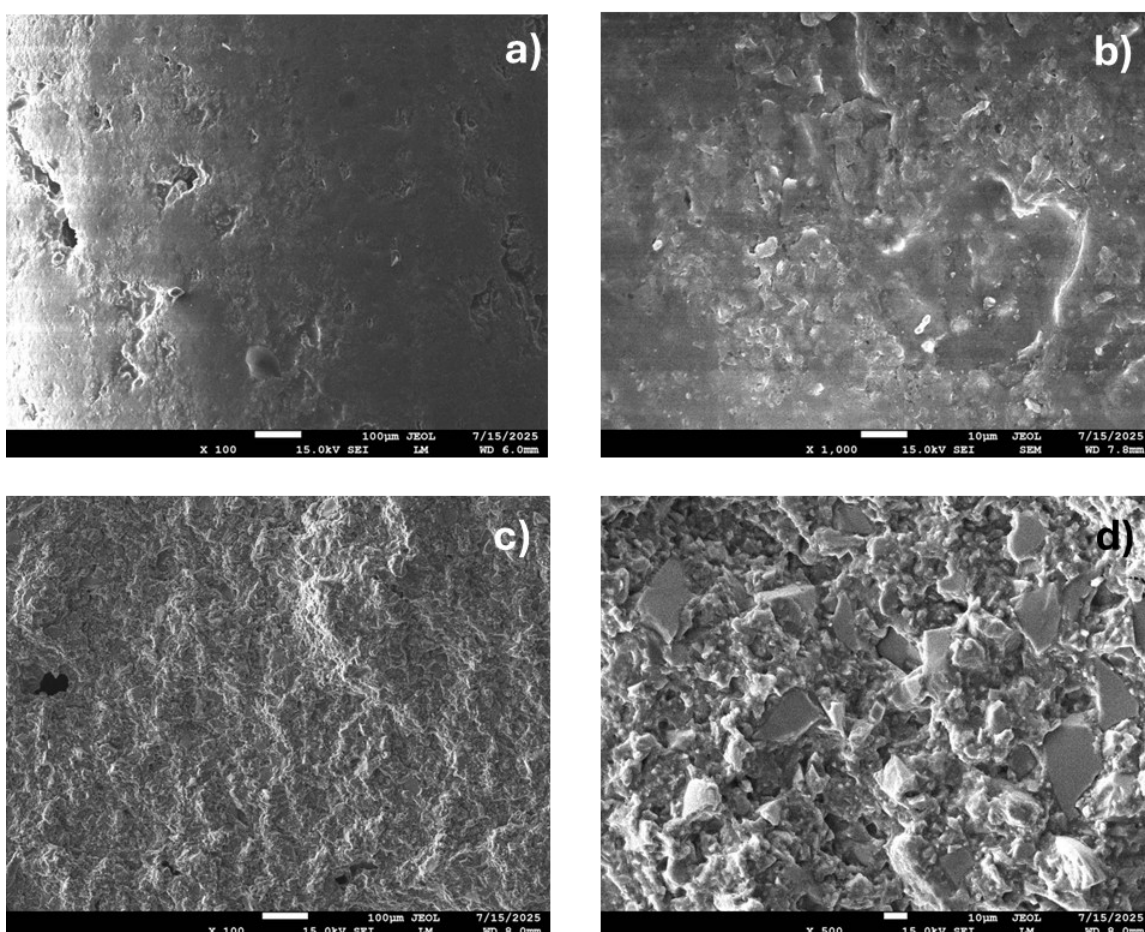
Na zobrazenie výslednej struny sa použil optický mikroskop Stemi 580 (Carl Zeiss AG, Nemecko) s digitálnym spracovaním obrazu a rozlíšením do 200 µm. Na detailnejšiu analýzu vzoriek sa použil rastrovací elektrónový mikroskop (REM) typu Jeol 7500F (JEOL Ltd., Japonsko). Termická analýza bola realizovaná pomocou prístroja TG/DTA Exstar 6300 (Seiko Instruments USA Inc., USA), s rýchlosťou ohrevu 10 °C/min v otvorenom korundovom tégliku v atmosfére syntetického vzduchu. Tlačiteľnosť struny sa overila na komerčnej 3D tlačiarňi Ender-5 Pro (Shenzhen Creality 3D Technology Co., Ltd., Čína).

VÝSLEDKY

Pripravená struna s obsahom 65 hm. % anorganickej zložky vykazovala dobrú flexibilitu (Obr. 1 a). Povrch struny bol hladký (Obr. 1 b), pričom v lome boli pozorovateľné kryštáliky použitého skla (Obr. 1c). Na detailnejšiu analýzu bol použitý rastrovací elektrónový mikroskop, pomocou ktorého bolo možné na obrázku identifikovať povrch aj lom struny s kryštálkami skla o veľkosti až do 30 µm (Obr. 2).



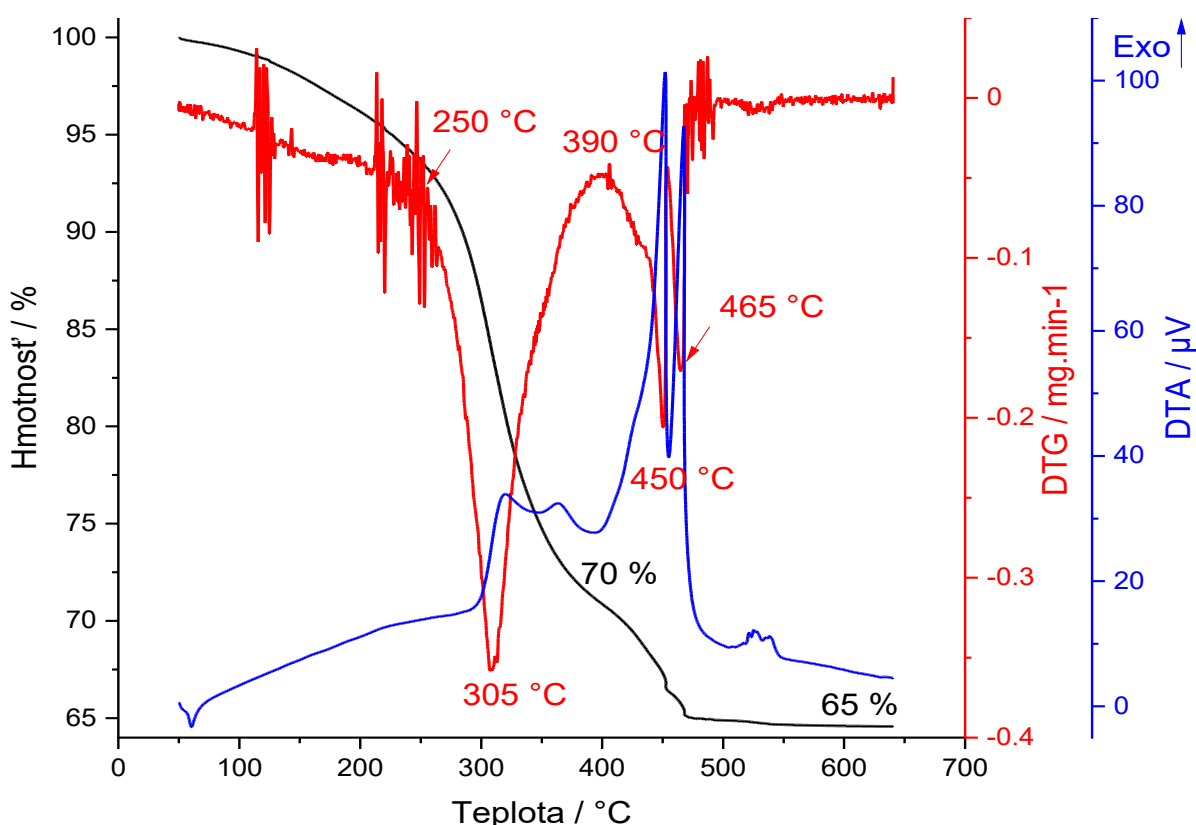
Obr. 1) Fotografia struny (a) a obrázky povrchu struny (b) a lomu struny (c)



Obr. 2) REM obrázky povrchu struny (a, b) a lomu struny (c, d)

Na obrázku 3 je znázornená termogravimetrická analýza, derivačná termogravimetria (DTG) a diferenčná termická analýza struny s obsahom 65 % prášku z recyklovaného skla.

Krivke DTA dominujú dva ostré exotermické píky s vrcholmi pri teplotách 450 °C a 465 °C. V teplotnom intervale od 250 °C až do 390 °C dochádza k výraznému poklesu hmotnosti, čo je spôsobené rýchlou degradáciou a oxidáciou polymérnej zložky na vzduchu, pričom sa uvoľňujú prchavé produkty. Exotermické deje, ktoré začínajú pri teplote 390 °C sú sprevádzané miernym poklesom hmotnosti o 5 %. Pravdepodobne sa bude jednať o simultánne efekty súvisiace s prítomnou sklenenou fázou, kde dochádza ku kryštalizácii a čiastočnému odstráneniu zvyškov organických látok z použitého temoplasického polyméru.



Obr. 3) TG, DTG a DTA krivky struny z recyklovaného farmaceutického odpadového skla

Tlačiteľnosť struny bola overená na komerčnej 3D tlačiarňi, s priemerom trysky 0,4 mm. Optimálna teplota tlače bola 200 °C pričom sa podarilo vyprodukovať sadu kompozitných overovacích teliesok na ďalšie štúdium.

ZÁVER

Kompozitná struna s obsahom recyklovaného farmaceutického skla, vyvinutá na Oddelení anorganických materiálov, sa ukázala ako vhodný materiál pre aditívnu výrobu pomocou technológie 3D tlače (FDM). Struna je dostatočne flexibilná a dobre tlačiteľná aj na bežne dostupných komerčných FDM tlačiarňach, čo potvrdzuje jej praktický potenciál pre ďalšie využitie.

Pre úplné overenie jej použiteľnosti je však potrebné ďalej testovať možnosť tlače zložitejších geometrických tvarov. Kľúčovým krokom bude tiež určenie optimálnych teplotných profilov pre odstránenie polymérnej zložky, pričom v tomto smere môžu významne pomôcť ďalšie termoanalytické merania. Okrem toho je nevyhnutné overiť aj mechanické vlastnosti vytlačených objektov, aby sa zabezpečila ich funkčnosť a stabilita v reálnych podmienkach použitia.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla s podporou projektov: grant VEGA 1/0070/22, APVV-23-0352, APVV-21-0173 a Projektu operačného programu integrovaná infraštruktúra projektu: "Advancing University Capacity and Competence in Research, Development and Innovation" (ACCORD) ITMS2014+: 313021X329, spolufinancovaného zo zdrojov Európskeho Fondu regionálneho rozvoja.

PRÍPRAVA GEOPOLYMÉROV S VYSOKOU PEVNOSŤOU V TLAKU – VPLYV PRÍSAD

Jan Hajzler¹, Michal Marko¹, Eva Kuzielová¹, Kristína Compeľová¹, Martin Palou¹

¹ Ústav stavebníctva a architektury SAV, v. v. i., Dúbravská cesta 9, 845 03 Bratislava

ABSTRAKT

Napriek početným štúdiám si aplikácie popolčeka zo spaľovania uhlia kvôli rôznemu zloženiu a jemnosti vyžadujú individuálnu optimalizáciu. Primárnym cieľom tejto úvodnej štúdie je prispieť k zníženiu množstva banského odpadu na skládkach využitím špecifického popolčeka v geopolymérnej matici. Zámerom je pripraviť geopolyméry s vysokými hodnotami pevnosti v tlaku, ktoré budú slúžiť ako membrány v procese čistenia odpadovej vody. Kvôli dosiahnutiu vysokopevnostných charakteristík bol v prvom kroku popolček mechanický upravený, optimalizovalo sa zloženie a množstvo aktivačného roztoku a obsah vody. Preukázaný bol významný vplyv množstva a typu prísad slúžiacich na úpravu reologických vlastností.

ÚVOD

Hoci sa očakáva, že sa množstvo popolčeka produkovaného v Európe do roku 2038 výrazne zníži a do roku 2050 by sa malo v dôsledku európskych klimatických cieľov priblížiť k nule, v budúcnosti by sa mohli stále využiť milióny ton materiálu, ktorý sa doteraz skládkuje [1].

Popolčeky z uhoľného priemyslu je možné zužitkovať napr. pre prípravu geopolymérov, pretože majú v porovnaní s inými geopolymérnymi zdrojmi niekoľko výhod. Sú vedľajším produktom a v prípade nízkeho obsahu nespáleného uhlíka nie je nutné ich tepelné spracovanie, čo vedie k ekonomickým a environmentálnym úsporám. To ich zvyhodňuje oproti metakaolínu alebo prírodným prekurzorom, akými sú íly, sopečný popol alebo popol z ryžových šupiek. [2]. V porovnaní s vysokopevnou troskou sú popolčeky dostupnejšie. Napriek uvedeným výhodám je jedným z hlavných dôvodov ich skládkovania pomalý vývoj pevnosti z nich pripravených geopolymérnych materiálov.

Zvýšenie pevnosti aj jej urýchlený vývoj sa zvyčajne rieši mechanickou aktiváciou popolčeka pred alkalickou aktiváciou, po ktorej nasleduje tepelné vytvrdzovanie [3]. Dôležitými sú $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pomery, množstvo pridanej vody, rýchlosť rozpustnosti amorfnej zložky popolčeka, teplota a ďalšie parametre [4, 5].

Prezentovaná práca sa zameriava na štúdium vplyvu vybraných prímiesí, primárne určených na úpravu reologických vlastností, superplastifikátora (SP) a antisedimentačnej prísady (AS), na pevnosť v tlaku pripravených geopolymérov.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

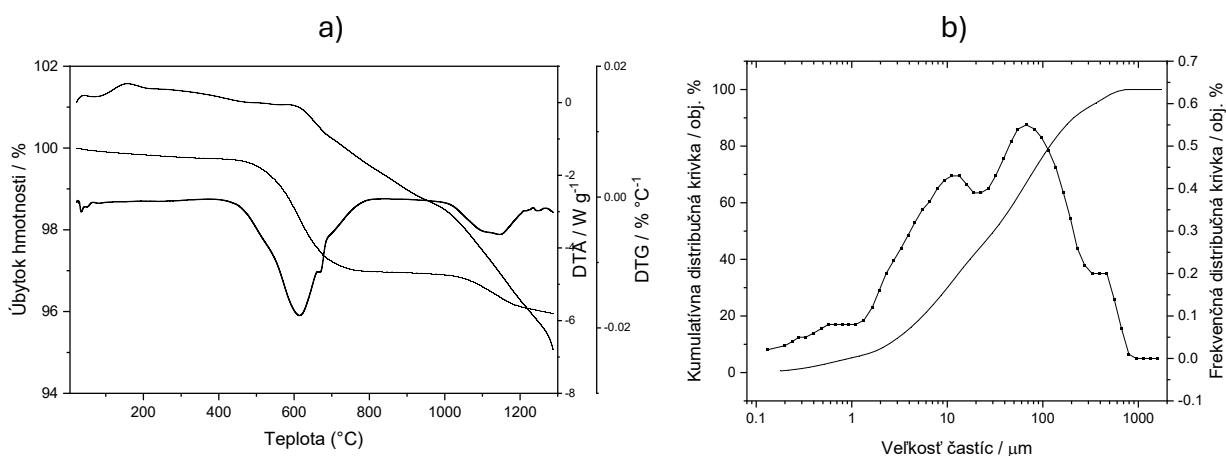
Oxidové zloženie použitého popolčeka triedy F (LFA; Łaziska, Poľsko), ktoré bolo stanovené röntgenovou fluorescenčnou spektrometriou (XRF), je uvedené v Tab. 1. Fázové zloženie určené Rietveldovou metódou je zobrazené v Tab. 2. TG/DTA krivky a výsledky analýzy distribúcie veľkosti častíc laserovou metódou sú na Obr. 1a a b.

Tab. 1) Zloženie LFA stanovené XRF (hmot. %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	LOI
52,0	25,7	5,80	4,85	2,50	1,12	0,07	3,02	0,90	0,44	2,82

Tab. 2) Fázové zloženie LFA určené Rietveldovou metódou (hmot. %)

kremeň	mullit	hematit	anatas	rutil	magnetit	amorf.
9,5	15,3	0,4	0,1	0,1	0,5	73,9



Obr. 1) a) TG, DTG a DTA krivky, b) distribúcia veľkosti častíc LFA

Na základe predbežných experimentov boli na prípravu geopolymérov použité nasledujúce procesné parametre. Popolček bol alkalicky aktivovaný roztokom NaOH (50 hmot. % NaOH) a vodného skla (modul 1,8; 52,2 hmot. % H₂O) v pomere 1:4,44. Aktivačný roztok sa pred použitím nechal 24 h odstáť. Optimalizovaný hmotnostný pomer LFA/aktivačný roztok bol 2:1. Zo zložení boli vypočítané moduly: Na₂O/Al₂O₃ = 0,74 a SiO₂/Al₂O₃ = 4,25. Množstvo pridanej vody zodpovedalo H₂O/Na₂O = 9,18; 9,55; 9,92; 10,66 a 12,15. Ako superplastifikátor sa použil Peramin CONPAC149S (Imerys S.A.) na báze polykarboxylátéru a ako antisedimentačná prísada STARVIS 3070 F

(BASF Construction Additives GmbH). Obe prísady boli zmiešavané s LFA pred pridaním aktivačného roztoku.

Čerstvé geopolymérne zmesi boli na 24 h uložené pri 80 °C a RH > 90 %. Po počiatočnom vytvrdzovaní boli vzorky odformované a do dňa stanovenia mechanických vlastností umiestnené do klimatickej komory (25 °C, RH = 100 %).

Distribúcia veľkosti častíc (PSD) bola stanovená laserovým granulometrom Helos KR so suchou disperznou jednotkou Rodos (Sympatec; vzduch, disperzný pretlak a podtlak 2 bary a 10 – 50 mbar; kontinuálne dávkovanie vzorky pri optimálnej koncentrácii 2 – 5 opt. %, 652 nm; Fraunhoferova metóda). TG-DTA analýzy sa realizovali na prístroji SDT650 (TA Instruments; otvorený Al₂O₃ 90 µl téglík, 50 mg vzorky, vzduch, 10 °C min⁻¹, do 1300 °C. RTG merania sa uskutočnili prístrojom PANalytical Empyrean (softvér HighScore Plus, 2θ: 5 - 90°, skenovací krok 0,01313°, CuKα, urýchľovacie napätie 40 kV). Pre kvantitatívnu analýzu Rietveldovou metódou bol použitý ako štandard CaF₂. Mechanické vlastnosti boli testované na zariadení DESTTEST 4310 Compact A (Beton System, s. r. o.; rýchlosť zaťažovania pre pevnosť v tlaku 0,6 kN s⁻¹. Zobrazené výsledky PSD a pevnosti v tlaku predstavujú priemer z troch a šiestich meraní. Reologické vlastnosti boli kontrolované skúškou rozliatím.

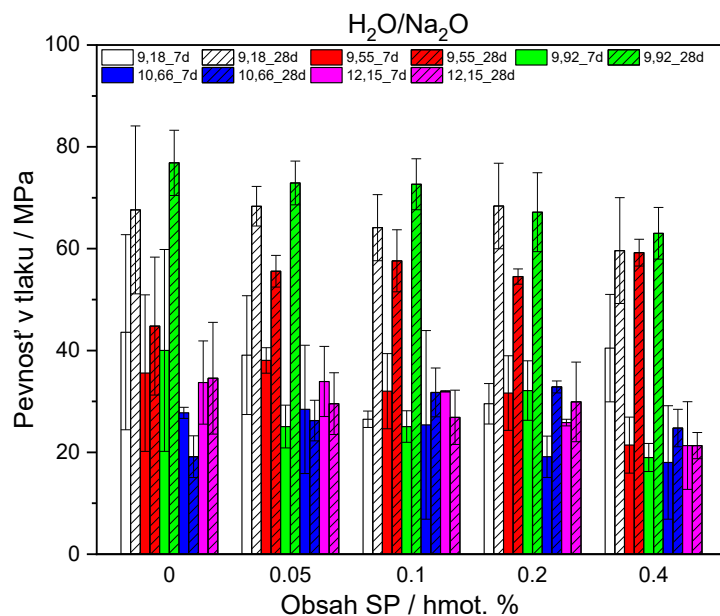
VÝSLEDKY

Na obr. 2 sú porovnané 7- a 28-dňové pevnosti v tlaku geopolymérov pripravených bez a s rôznym prídavkom SP. 7-dňové pevnosti vzoriek so SP sú nižšie ako hodnoty korešpondujúcich zložení bez jeho prídavku. SP teda spôsobil oneskorenie počiatočných reakcií. Po 28 dňoch a pri použití SP s koncentráciou do 0,1 hmot. %, a v prípade menšieho množstva pridanej vody hodnoty takmer dosiahli alebo presiahli pevnosti referenčných 28-dňových vzoriek. Dispergácia častíc a následné vytvorenie uniformnej geopolymérnej zmesi vplyvom SP viedli k zníženiu smerodajných odchýlok stanovených hodnôt pevností. Vyššie obsahy SP (0,2 a 0,4 hmot. %) spôsobili zhoršenie mechanických vlastností. Dôvodom mohla byť adsorpcia SP na aktívnych miestach a tým blokovanie rozpúšťania hliníkokremičitanov, čím sa zamedzila tvorba geopolymérneho gélu. Podstatne znížené pevnosti v tlaku dosiahli geopolyméry pripravené s vyšším obsahom vody. Zriadenie systému, spomalenie prebiehajúcich reakcií mali za následok oneskorenú tvorbu geopolymérnej siete, väčšie objemové zmeny v dôsledku teplotných zmien a zvýšenie pórovitosti.

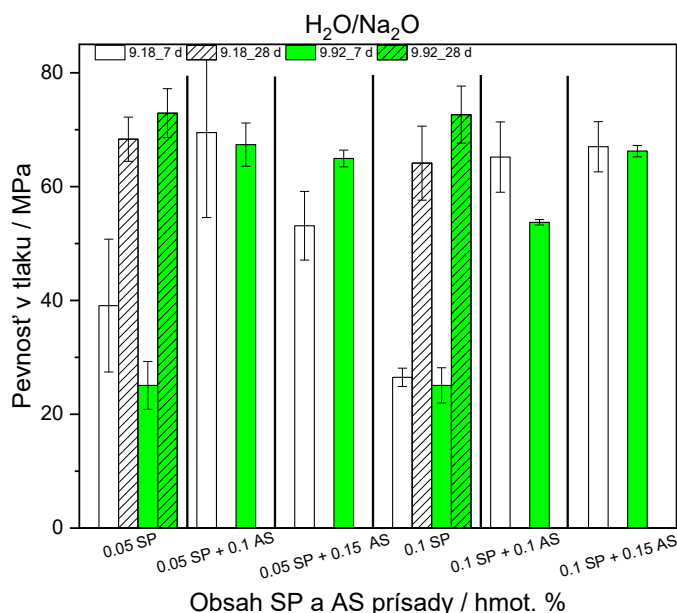
Vplyv AS prísady, ktorý demonštruje obr. 3, bol preskúmaný pre dve zloženia s rôznym obsahom pridanej vody (H₂O/Na₂O = 9,18 a 9,92). U oboch vybraných zložení viedol prídavok prísady na báze polymérov s vysokou molekulovou hmotnosťou k významnému zvýšeniu pevností v tlaku. Hodnoty stanovené pre 7-dňové vzorky násobne presiahli pevnosti v tlaku 7-dňových geopolymérov korešpondujúceho zloženia, ktoré boli pripravené bez AS prísady. Nižšie množstvo SP v kombinácii s vyšším množstvom AS prísady sa ukázalo ako negatívne. Možno to vysvetliť nadmerným zvýšením viskozity,

ktoré prekonallo disperzný účinok použitého SP. Vzduchové bubliny zachytené vo viskóznom géli zvýšili pórovitosť geopolyméru a zhoršili jeho mechanické vlastnosti.

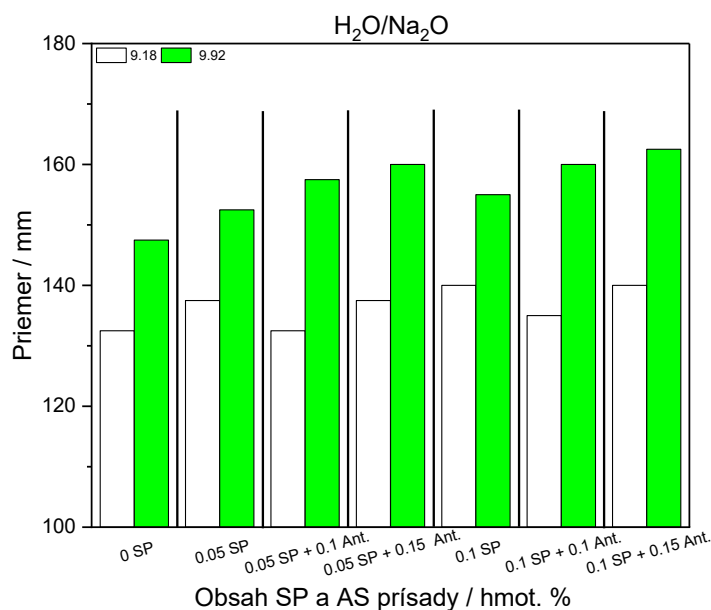
Prídavok SP zvýšil tekutosť čerstvých geopolymérov (Obr. 4) a bez ohľadu na množstvo pridanej vody zlepšil spracovateľnosť pripravených vzoriek. U zmesi s nižším obsahom pridanej vody ($H_2O/Na_2O = 9,18$) prídavok AS prísady mierne znížil tekutosť, čo korešponduje so stanovenými pevnosťami v tlaku.



Obr. 2) 7- a 28-dňové pevnosti v tlaku geopolymérov pripravených bez a s prídavkom superplastifikátora



Obr. 3) Mechanické vlastnosti geopolymérov pripravených s prídavkom superplastifikátora a s prídavkom alebo bez prídavku antisedimentačnej prísady



Obr. 4) Vplyv použitých prísad na reologické vlastnosti čerstvých geopolymérov: priemer koláča (v mm) po skúške rozliatím

ZÁVER

Vhodnou kombináciou SP a AS prísady bolo možné pripraviť geopolyméry, ktoré už po 7 dňoch disponovali pevnosťou v tlaku 67 MPa. 7-dňové pevnosti násobne prevyšovali hodnoty stanovené pre korešpondujúce 28-dňové vzorky bez AS prísady. Optimálne množstvo prísad výrazne závisí od množstva vody v systéme.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporovaná európskym projektom 5RP: RFCS-01-2022-RPJ; RFCS-PJG, "New technology for hydrogen and geopolymer composites production from post-mining waste"- H2GEO číslo 101112386.

LITERATÚRA

- [1] Hoenig, V. a kol. Status and prospects of Alternative Raw Materials in the European Cement Sector. ECRA, 2022.
<https://cembureau.eu/media/ez5mwmpq/220502-ecra-alternative-raw-materials-study.pdf>
- [2] Alves B.I.A. a kol. Materials. 2024; <https://doi.org/10.3390/ma17030667>
- [3] Xu X. a kol. J. Clean. Prod. 2024; <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.142733>
- [4] Wang Y. a kol. J. Clean. Prod. 2020; <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118852>
- [5] Leonelli C. a Palomo A. 2 - Chemistry and materials science of alkali-activated materials. Woodhead Publishing, 2022. ISBN 9780323884389 2024

VYUŽITIE SYNTETICKÝCH SILIKÁTOV PRE FUNKČNÉ FÁZY PERSONALIZOVANÝCH 3D SKAFOLDOV VYRÁBANÉ TAVNÝM NANÁŠANÍM FILAMENTU.

Marián Janek^{1,2}, Roman Fialka¹, Róbert Klement³, Michal Čičkan², Marián Matejdes⁴,
Peter Veteška¹, Zora Hajdúchová¹, Martina Ferancová¹, Veronika Žilinská¹, Katarína
Tomanová⁵, Jozef Feranc⁵, Peter Peciar⁶, Daniel Furka², Ľuboš Bača¹

¹Oddelenie anorganických materiálov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
STU Bratislava

²Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká Fakulta, UK Bratislava

³FunGlass – Centrum pre funkčné a povrchovo funkcionalizované sklo, TnUAD Trenčín

⁴Ústav anorganickej chémie, SAV Bratislava

⁵Oddelenie plastov, kaučuku a vlákien, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU
Bratislava

⁶Ústav procesného inžinierstva, Strojnícka fakulta, STU Bratislava

ABSTRAKT

Výroba bioaktívnej a biologicky odbúrateľnej oxidovej keramiky s využitím 3D tlače známej ako tavené nanášanie kompozitných termoplastických vlákien predstavuje životaschopnú technológiu s potenciálom rýchleho rozšírenia aj v lekárskej praxi. Pre praktické a konečné využitie technológie aditívnej výroby keramických a/alebo kompozitných kostných náhrad je stále potrebný výskum kľúčových komponentov potrebných pre výrobný proces z dostupných materiálov. Tento okrem zložitého procesu optimalizácie bioaktivity s požadovanou osteokonduktivitou a osteoinduktivitou možno ďalej modifikovať pre sledovanie aktivity implantátu pomocou jednoduchých neinvazívnych metód s využitím žiarenia, ktoré nemá škodlivé účinky na živé bunky mäkkých tkanív. Takýmto žiarením je žiarenie v blízkej infračervenej oblasti, ktoré preniká bunkovými tkanivami do väčších hĺbok napriek vysokému obsahu vody pri vlnových dĺžkach cca 950 nm. Uvedené žiarenie, ktoré nie je viditeľné voľným okom, možno pritom konvertovať na žiarenie vo viditeľnej oblasti v procese známom ako up-konverzia. V prípade, že sa takýto materiál stane súčasťou implantátu vo vopred definovaných polohách, mohol by umožniť neinvazívne sledovanie bioaktivity implantátu v prípade, že by tkanivo nad implantátom bolo ožiarené infračerveným žiarením s vhodnou vlnovou dĺžkou v periodických časových intervaloch od implantácie. Ako vhodný materiál na diagnostiku zmien bioaktívneho implantátu by mohli byť využité vrstevnaté silikáty modifikované prvkami vzácnych zemín s up-konverznými vlastnosťami. Kompozitný filament, ktorý obsahuje cca 50 hm.% termoplastického polyméru a anorganicko-anorganické plnivo je vhodný na spracovanie pre cenovo dostupné filamentové 3D tlačiarne, avšak je potrebné ďalej študovať daný systém.

ÚVOD

Vrstevnaté silikáty, ako skupinu technicky dôležitých ílových minerálov s pomerom tetraedrických a oktaedrických sietí 2:1, príp. 1:1 možno v prírode frekventovane nájsť ako všestranné a hojne sa vyskytujúce horniny s rozsiahlymi využitím v rôznych priemyselných odvetviach. Vďaka ich fyzikálnym a chemickým vlastnostiam, môžu byť použité bez zložitých úprav priamo, alebo po úpravách ako je frakcionácia, tepelná a chemická modifikácia, a nachádzajú svoje uplatnenie v rôznom priemyselnom využití. Napríklad, fyzikálnym procesom, ako je mletie, možno dosiahnuť zvýšenie povrchovej energie a reaktivity ílov, zatiaľ čo ich zahrievanie na dehydroxylačné teploty zvyšuje ich puzolánovú aktivitu, čím sa stávajú cennými surovinami pri výrobe cementu na zlepšenie energetických bilancií a zmiernenie emisií oxidu uhličitého. Chemické modifikácie vrátane procesu výmeny kationtov, ďalej menia špecifické vlastnosti silikátov, ako je aktívna plocha a veľkosť pórov, napučiavanie resp. expandovateľnosť vrstiev, kyslosť povrchu, adsorpčná kapacita alebo reologické správanie. Chemická modifikovateľnosť im poskytuje nové vlastnosti pre širokú škálu aplikácií, ako spojiva do foriem v zlievárenskom priemysle, bieliace hlinky pre spracovanie potravín a nápojov, alebo ako reologické prísady vo formuláciách farieb či dokonca ako nosičov liečiv.

Okrem prírodných zdrojov silikátov sú pre špecifické aplikácie dostupné syntetické varianty, ako napríklad v prípade smektitov - hektorit, laponit alebo saponit. Okrem dobre definovaného chemického zloženia a čistoty nutnej pre biomedicínske aplikácie, syntetické silikáty ponúkajú regulovateľnú veľkosť častíc, distribúciu náboja a hustotu náboja na vrstvách, pričom poskytujú stabilné vodné disperzie a umožňujú úpravu ich funkčných vlastností na mieru. Napríklad, výmenou vymeniteľných kationtov smektitov nachádzajúcich sa v medzivrstvách, za prvky vzácnych zemín ako Erbium a Ytterbium, je možné uskutočniť prípravu fotoluminiscenčných materiálov vhodných na modifikáciu hydroxyapatitu [1,2], ktoré sa následne využijú na výrobu bioaktívnych implantátov. Čiastočným primiešaním fotoluminiscenčného materiálu do hydroxyapatitovej fázy, prípadne do používaných dvojfázových kalcium fosforečnanov (β -trikalciumfosfát a hydroxyapatit), by použitý biomateriál získal fotoluminiscenčné vlastnosti vhodné na sledovanie biologickej aktivity a odbúravania implantátu pomocou neinvazívneho pozorovania v blízkej infračervenej oblasti. Pre verifikáciu uvedeného konceptu je v úvodnej fáze potrebné overiť i) podmienky prípravy fotoluminiscenčného materiálu zo syntetických smektitov, ii) prípravu anorganicko-anorganického kompozitu obsahujúceho fázu hydroxyapatitu a vybraného silikátu, iii) prípravu kompozitného filamentu s vhodným termoplastickým polymérom, a iv) overiť tlačiteľnosť kompozitu na 3D tlačiarňu pracujúcej na princípe materiálovej extrúzie.[3,4] Tlačiarne pracujúce na princípe materiálovej extrúzie sú cenovo dostupné pre široké spektrum užívateľov, preto v kombinácii s dostupnosťou vhodného materiálu môžu akcelerovať jeho uplatnenie v biomedicínskej oblasti.

MATERIÁLY

Pre overenie luminiscenčných vlastností bol použitý syntetický smektit Sumecton (SUM) od spoločnosti Kunimine Industries CO., LTD (Japonsko) s katio-vo-výmennou kapacitou $0,89 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, ktorá bola stanovená spektrofotometricky pomocou trietyléntetraamín mednatého komplexu. 2% disperzia Sumectonu bola modifikovaná roztokom prvkov vzácnych zemských (Er^{3+} a Yb^{3+}) s konečnou celkovou koncentráciou $\text{M}^{3+} \sim 0,333 \text{ mol/l}$, pričom roztoky príslušných katiónov lantanoidov boli pripravené z oxidov: Er_2O_3 a Yb_2O_3 s čistotou $\geq 99,99 \text{ hm.}\%$, (Čína) pomocou ich rozpúšťania v HCl. Požadované množstvo príslušných katiónov vzácnych zemín v roztoku sa pridalo v dvojnásobnom množstve katio-vo-výmennej kapacity. Nadbytok roztoku sa odstránil centrifugáciou a nasledovalo druhé nasýtenie disperzie, pričom sa sediment v centrifugačných kyvetách redispergoval mechanickým pretrepaním počas 30 minút a s použitím ultrazvukového kúpeľa po dobu 10 minút. Následne sa uskutočnilo premývanie sedimentu od akýchkoľvek nadbytočných katiónov a chloridových aniónov premývaním destilovanou vodou a opakovanou centrifugáciou. Premývanie sa ukončilo keď supernatant po centrifugácii nevykázal zákal spôsobený zrazeninou AgCl po pridaní 1M AgNO_3 roztoku. Na prípravu anorganicko-anorganického kompozitu hydroxyapatitu sa použil v prvej fáze overovania mastenec s $d_{50} \leq 5 \text{ }\mu\text{m}$ (Nemecko), ktorý bol najskôr primiešaný ku komerčnému hydroxyapatitu (Holandsko) s $d_{50} \leq 35 \text{ }\mu\text{m}$ v pomere 1:99 (hm.) a zmes bola homogenizovaná v PE fľaši na rotujúcich valcoch po dobu 1 hodiny. Pripravená zmes práškov sa homogenizovala s granulky termoplastického polyméru polyvinylalkoholu v pomere 1:1 (hm.), a následne spracovala na dvojzávitkovom extrudéry do podoby filamentu s priemerom $\varnothing = (1,75 \pm 0,06) \text{ mm}$, tlačiteľného na komerčnej 3D tlačiarňi.

METÓDY

Termogravimetrická analýza východiskovej vzorky SUM sa uskutočnila pomocou prístroja TGA/DSC 6300 EXSTAR SII (Hitachi, Japonsko). Rýchlosť ohrevu bola $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ v intervale $50 \text{ }^\circ\text{C} - 1100 \text{ }^\circ\text{C}$. TGA/DSC analýza bola použitá na spresnenie stavov vzorky súvisiacich s jej zahrievaním, ktoré vo všeobecnosti možno rozdeliť na oblasti kedy postupne dochádza k dehydratácii, dehydroxylácii a pri najvyšších teplotách k tvorbe nových vysokoteplotných fáz.

Zmeny štruktúry tuhej fázy spôsobené jej zahrievaním boli sledované aj práškovou röntgenovou difrakčnou analýzou (RTG) s použitím difraktometra Panalytical Empyrean s Bragg-Brentano geometriou, ktorý bol vybavený Ni-filtrom, zdrojom žiarenia CuK α ($\lambda = 0,1541 \text{ nm}$, 40 kV a 40 mA) s detektorom PIXcel3D (Malvern Panalytical, Kassel, Nemecko). RTG difrakčné záznamy pripravené pred a po zahriatí vzoriek, a boli zaznamenané v intervale $4^\circ - 80^\circ 2\theta$ a s krokom $0,0263^\circ 2\theta$.

Makroskopické zmeny povrchov vzoriek zahriatych pri rôznych teplotách po ich vyleštení boli pozorované pod optickým mikroskopom (OM) s použitím prístroja Zeiss

Stemi 508 umožňujúcim zväčšenie v rozsahu od 0,63 do 5× pomocou farebnej kamery Axiocam 105 (Carl Zeiss AG, Nemecko). Mikroskopické zmeny leštených povrchov po ich kontrole na OM boli naprášené tenkou vrstvou Au-Pd a skúmané skenovacím elektrónovým mikroskopom (SEM) JSM-7500F Cold FEG (JEOL, Japonsko) pri zväčšení 500–10 000×. Zároveň bola uskutočnená aj EDS analýza vybraných oblastí pomocou energeticky disperznej röntgenovej spektroskopie, vrátane čiarovej analýzy prvkov na povrchu, pre vizualizáciu chemického zloženia mikroštruktúry.

Excitačné (FLEx) a emisné (FLEm) fotoluminiscenčné merania v UV-VIS oblasti boli zaznamenané pri izbovej teplote pomocou spektrometra Fluorolog FL3–21 (Horiba Jobin Yvon, Francúzsko) v konfigurácii spätného rozptylu. Ako zdroj excitácie bol použitý kontinuálny diódový laser (DL) pracujúci s vlnovou dĺžkou 980 nm v blízkej infračervenej oblasti.

Na výrobu homogénnych kompozitných filamentov bol použitý dvojstupňový extrúzný proces pre zníženie obsahu nerozdispergovaných častíc v polymérnom spojive. Homogenizácia anorganického podielu a polymérneho spojiva sa uskutočnila na dvojzávitovom extrudéry typu LTE 16–52 (Labtech Engineering Co., Ltd, Thajsko), vybavenom segmentovanými závitovkami s priemerom 16 mm a s dvoma zónami intenzívneho miešania. 3D Tlač modelových teliesok z pripraveného filamentu sa uskutočnila na 3D tlačiarňi Prusa i3 MK3S+ s parametrami zhrnutými v Tabuľke 1:

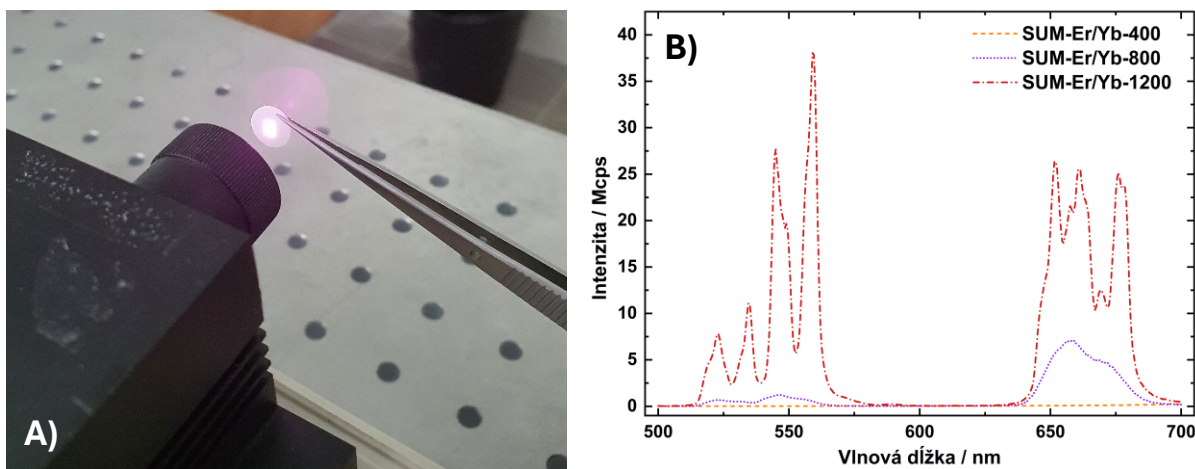
Tab. 1) Parametre 3D tlače kompozitného filamentu obsahujúceho 1 hm.% mastenca.

Výplň	Vzor výplne	„rectilinear“
	Uhol výplne	45 °
Vrstvy a perimetre	Výška vrstvy	0,2 mm
	Výška prvej vrstvy	0,2 mm
	Plné vrstvy	0
	Perimetre	0
Rýchlosť	Rýchlosť tlače	10 mm/s
	Rýchlosť tlače 1 vrstvy	5 mm/s
Teplota	Teplota trysky	205 °C
	Teplota podložky	35 °C

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vrstevnaté silikáty a ich modifikácia na fotoluminiscenčný materiál

Obrázok 1A zobrazuje ukážku up-konverzie žiarenia s vlnovou dĺžkou 980 nm pri výkone lasera 0,8 W. Emisné spektrá up-konverzie vzorky (SUM), ktorej vymeniteľné katóny M^{3+} boli Er^{3+} a Yb^{3+} v molárnom pomere 1:1, a kryštalochemický vzorec na základnú štruktúrnú jednotku bol $M^{+}_{1,31}\{[Si_{7,59}Al_{0,41}][Al_{0,83}Mg_{4,30}Li_{0,02}]O_{20}(OH)_4\}$, sú pre vzorky zahrievané pri rozličných teplotách po dobu 1 hodiny sú zobrazené na Obr. 1B. Možno pozorovať zhasanie emisie vo vzorkách zahriatych na teplotu 400 °C pričom vzorka zahriata pri 800 °C, vykazovala nehomogénne rozšírené emisné pásy, zatiaľ čo vo vzorke spekanej pri 1200 °C sa prejavila jasná štruktúra subpásov v dôsledku Starkovho štiepenia elektrónových hladín. Zároveň možno pozorovať výrazne zvýšenú intenzitu emisie up-konverzného žiarenia vzorky zahriatej na teplotu 1200 °C. Uvádzaný experiment jasne potvrdzuje, že z použitého syntetického smektitu je možné pripraviť fotoluminiscenčný materiál, ktorý môže byť použitý pre ďalšie štúdium prípravy anorganicko-anorganického kompozitu v jeho kombinácii s hydroxyapatitom. Spektrálnu odozvu je zároveň možné ďalej optimalizovať s ohľadom na pozorovanú farebnosť ako aj účinnosť up-konverzie.

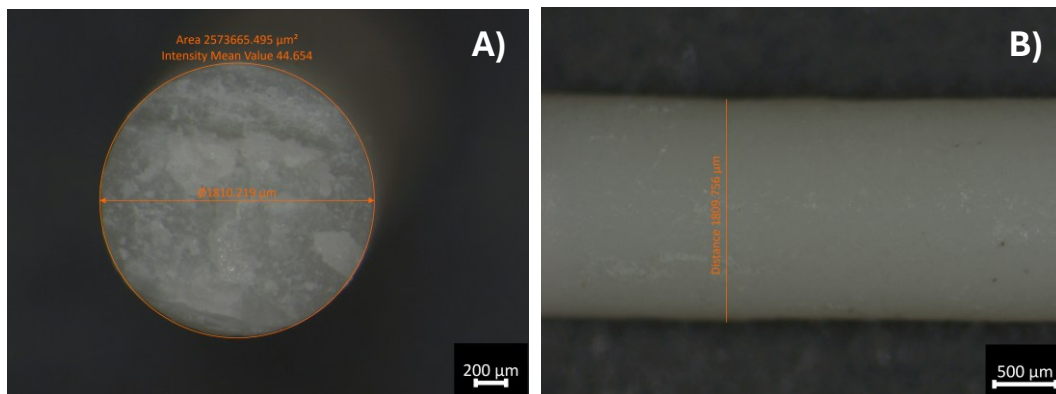


Obr. 1) Ukážka up-konverzie žiarenia na vzorke zahriatej na teplotu 1200°C - A), a spektrálne komponenty pozorovanej up-konverzie pre vzorky zahriate na rôzne teploty vrátane 1200°C - B).

Kompozitný filament s termoplastickým polymérom a jeho tlačiteľnosť na 3D tlačiarňi

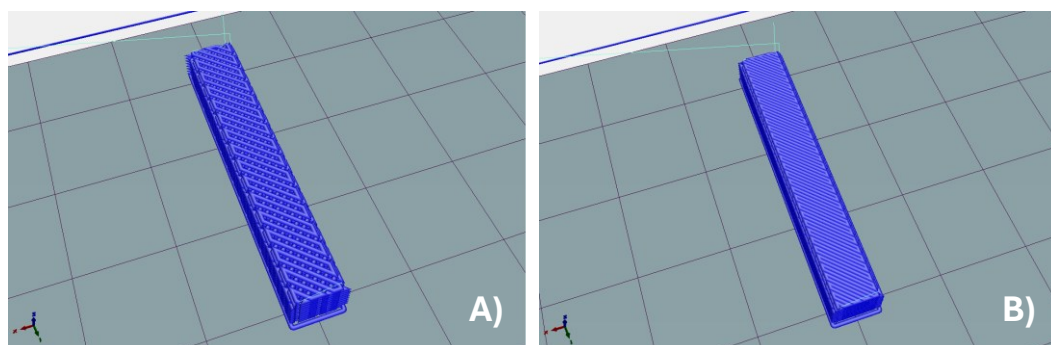
Pre overenie prípravy kompozitného filamentu bol použitý kalcium-deficientný hydroxyapatit ($Ca/P \sim 1.54$), ktorý bol modifikovaný prídavkom mastenca, ktorého idealizovaný kryštalochemický vzorec je $Si_8Mg_6O_{20}(OH)_4$ na základnú štruktúrnú jednotku. Pri výrobe filamentu bolo vlákno získané z prvej extrúzie nasekané na granulát, ktorý sa použil v konečnej fáze extrúzie filamentu. Ako spojivo bol použitý biologicky odbúrateľný termoplast, polyvinylalkohol (PVA). Konečné zloženie filamentu

predstavovalo 50 hm.% PVA, 49 hm.% hydroxyapatitu a 1 hm.% mastenca, pričom jeho mechanické vlastnosti a konštantnosť priemeru, sú zároveň dobrým indikátorom jeho tlačiteľnosti.[3] Ovalita, priemer a povrch pripraveného filamentu bola kontrolovaná pod optickým mikroskopom pričom výsledky sú zobrazené na Obr. 2.



Obr. 2) Filament s 1 hm%. mastenca zobrazený na lome - A) a pozdĺžne pod optickým mikroskopom - B).

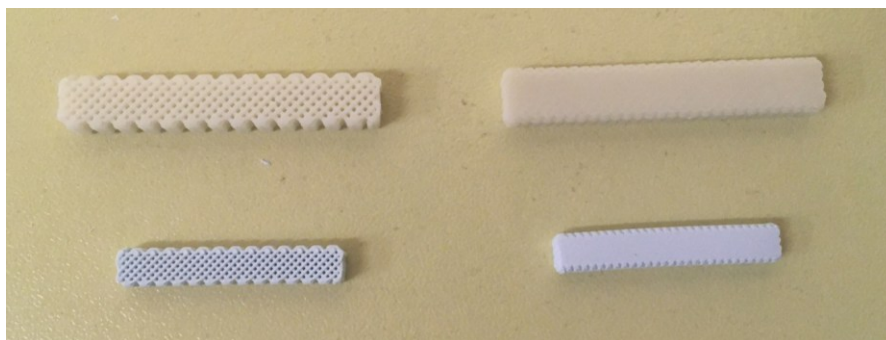
Pripravený filament bol použitý na overenie jeho tlačiteľnosti pomocou komerčnej tlačiarne na dvoch modelových telieskach s hustotami výplní 49 obj.% a 100 obj.%. Modely testovacích teliesok po ich nakrájaní na vrstvy v krájacom softvéri sú zobrazené na Obr. 3.



Obr. 3) Modely testovacích teliesok s hustotou výplne 49 % - A) a 100 % - B).

Odstránenie spojiva a spekanie teliesok

Po vytlačení boli telieska spekané v kanthalovej peci z laboratórnej teploty podľa presne stanoveného režimu odstraňovania spojiva v teplotnom intervale 200-600°C počas cca 20 hodín a výpalu pri 1300°C počas 1 hodiny. Aby došlo k odstráneniu polymérneho spojiva, tento režim využíva dlhšie doby záhrevu pri nižších teplotách s rýchlosťou do 0.2 °C/minútu. Výsledné modelové telieska po vytlačení, odstránení spojiva a spekaní pri 1300 °C, sú zobrazené na Obr. 4.



Obr. 4) Modelové telieska zobrazené na obrázku 3 po ich vytlačení – hore, a po odstránení spojiva a výpale pri 1300°C – dole, hustota výplne 49 % vľavo a 100% vpravo.

Ako vidno z obrázku 4, z kompozitného telieska obsahujúceho 1 hm.% mastenca bolo úspešne uskutočnené odstraňovanie spojiva ako aj jeho spekanie pri teplote 1300°C s lineárnym zmrštením na úrovni 32 %.[4]

ZÁVER

Kompozitný filament, ktorý obsahuje cca 50 hm.% temoplastického polyméru a anorganicko-anorganické plnivo je vhodný na spracovanie pre cenovo dostupné filamentové 3D tlačiarne. Pre praktické využitie systému, ktorý obsahuje fotoluminescenčný materiál bude potrebné dodatočne optimalizovať vlastnosti výsledného biomateriálu a teplotu jeho spekania. Uvádzané výsledky potvrdzujú vhodnosť konceptu vývoja fotoluminescenčného biomateriálu, ktorý by mohol byť využitý na neinvazívne sledovanej aktivity biomateriálu v podkožnom implantáte *in vivo*.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla vďaka podpore grantovej agentúry MŠVVaŠ SR VEGA 1/0070/22, podpore Slovenskej Agentúry pre Vedu a Výskum projektami APVV-21-0173 a APVV-23-0352. Zároveň ďakujeme podpore Operačného programu Integrovaná infraštruktúra, projektu „ACCORD“: Advancing University Capacity and Competence in Research, Development and Innovation; ITMS2014 +: 313021X329, spolufinancovaného zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

LITERATÚRA

- [1] Janek M., Čičkan M., Klement R., Matejdes M., Furka D., Furka S., Bača L., Naftaly M. Temperature dependent terahertz spectroscopy study of rare earth modified smectites: Probing the structural responses. *Applied Clay Science* 255 (2024) 107406. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107406>
- [2] Čičkan M., Klement R., Matejdes M., Kureková V., Furka D., Furka S., Tomanová K., Veteška P., Janek M. Rare earth modification of smectites and their use in luminescent up-conversion emission, *Appl. Clay Sci.* 266 (2025) 107685. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107685>

- [3] Janek M., Žilinská V., Kovár V, Hajdúchová Z, Tomanová K., Peciar P., Veteška P., Gabošová T., Fialka R., Feranc J., Omaníková L., Plavec R., Bača Ľ. (2020) Mechanical testing of hydroxyapatite filaments for tissue scaffolds preparation by fused deposition of ceramics. J. Europ. Ceram. Soc. 40, 4932–4938. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.061
- [4] Janek M., Vašková I., Pischová M., Fialka R., Hajdúchová Z., Veteška P., Feranc J., Horváth-Orlovská M., Peciar P., Rakovský E., Bača Ľ. (2024) Characteristics of sintered calcium deficient hydroxyapatite scaffolds produced by 3D printing. J. Europ. Ceram. Soc. 44 5284–5297. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2024.01.047

PÄŤ ARÉN LÍDERSTVA

Ivan Košalko¹

¹Košalko Consulting s.r.o., Hornožoborská 2405/118, 949 01 Nitra-Zobor

Pred tromi rokmi som tu hovoril o troch najdôležitejších líderských zručnostiach. Ako hovorí jeden môj americký priateľ, nikto nie je zamestnaný ako líder, taká pracovná pozícia neexistuje. Existujú iba líderské okamihy. V každodennom živote organizácie je potrebné, aby jej vedenie manažovalo aktivity a procesy v súlade s potrebami všetkých aktérov, t.j. zákazníkov, zamestnancov, majiteľov a celej spoločnosti.

Nedávno som si urobil kurz u kolegov v JAR, ktorý používa model, ktorého ambíciou je prepojiť manažment a líderstvo. Nazvali ho Päť arén a vyzerá takto:



Obr. 1: Schéma piatich arén líderstva

V každej aréne je niekoľko kľúčových oblastí, dohromady osemnásť, ktoré sú ďalej rozpracované do 66 komponentov. Assessment CLIP (Current Leadership Impact Profile) dokáže lídrom podať 360 stupňovú spätnú väzbu, ako účinné sú ich líderské praktiky. Líder tak dostáva cennú informáciu, na ktoré oblasti sa vo svojom rozvoji potrebuje zamerať.

Vizionárske líderstvo sa zaoberá strategickým plánovaním a riadením. Zvláštny dôraz sa kladie na neustále monitorovanie aktuálnosti predpokladov, na základe ktorých bola stratégia navrhnutá, aby vedenie mohlo pružne reagovať na čoraz častejšie a rýchlejšie zmeny. K tomu je potrebné aj pravidelné posudzovanie aktuálnosti priorít, ktorým sa organizácia venuje.

Manažérske líderstvo podporuje dosahovanie výsledkov jasným popisom vykonávaných činností a používaných procesov, zodpovedností a právomocí a definuje rámce správania sa ľudí tak interne ako i externe. Patrí sem rozhodovanie o prideľovaní zdrojov a monitoring výkonnosti. Kritickým prvkom pre dosahovanie požadovanej výkonnosti je jasné stanovenie očakávaní. Nestačí však, aby manažér komunikoval, čo očakáva od svojho tímu. Rovnako dôležité je, aby aj tím vedel, čo môže očakávať od svojho manažéra. Konkrétny príklad v „priamom prenose“.

Interaktívne líderstvo má za úlohu získať srdcia a mysle zamestnancov. Úlohou manažérov je vytvoriť podmienky pre to, aby ľudia mohli robiť čo najčastejšie to, čo vedia robiť najlepšie a aby mali všetko, čo potrebujú k tomu, aby mohli prácu vykonávať kvalitne. Kriticky dôležité je poskytnúť ľuďom priestor, aby sa mohli rozvíjať a poskytnúť k tomu potrebné psychologické bezpečie. A najdôležitejšie je to, aby sa tak dialo v kontexte budovania vysokovýkonných tímov.

Transformačné líderstvo je o inováciách a riadení zmien. Ten kto sa prestane zlepšovať, prestáva byť dobrým (čínska múdrosť). Ľudia majú prirodzenú potrebu byť súčasťou niečoho, čo sa zlepšuje a nestagnuje. Ak hovoríme o trvalej udržateľnosti, myslíme tým neustále napredovanie. Pod inováciami si mnoho ľudí predstavuje vynálezy a prevratné objavy, ale inovácie môžu byť oveľa prozaickejšie. Stačí sa len zaujímať o to, ako robiť veci presnejšie, rýchlejšie a lacnejšie a ako znižovať negatívne parametre výrobkov a služieb, napr. znižovať negatívne vplyvy na životné prostredie, znižovať nebezpečenstvo úrazov, náklady na prevádzku a pod.

Intrapersonálne líderstvo je to, o čom som hovoril na predchádzajúcom Silitechu. Tu spomeniem výsledky nedávneho výskumu Gallupu, ktorý potvrdil, že najdôležitejšie potreby ľudí vo vzťahu k svojim lídrom sú stále to, aby im mohli dôverovať, aby sa o nich lídri dostatočne starali a poskytovali im pocit stability a nádej,

že si poradia s každou situáciou. Vzhľadom na turbulenté časy, ktoré teraz prežívame, najdôležitejšou potrebou je nádej, že líder ľudí úspešne prevedie zmenami. Túto nádej dokáže poskytnúť iba taký líder, ktorému možno dôverovať. A aby sme mohli dôverovať hocikomu, nielen lídrovi, potrebujeme si byť istí, že líder má silný charakter a že je kompetentný. Podobne, ako som o tom hovoril v transformačnom líderstve, aj tu platí, že ak líder prestane na sebe pracovať, prestáva byť dobrým.

Ako vrcholový manažér som mal možnosť učiť sa od vynikajúcich šéfov, ale i kolegov, špičkových poradcov a profesorov, ale dovoľm si tvrdiť, že bez toho, čo som sa naučil za posledných 10 rokov na dôchodku, by som bol len odvarom toho, čo som dnes. Svet sa vyvíja a mení čoraz rýchlejšie a nepredvídateľnejšie a ak sa lídri nebudú zaujímať o to, aký dopad majú ich líderské praktiky na ich výkonnosť ako i na výkonnosť ich tímov, skôr či neskôr dopadnú tak, ako môj predchodca vo firme, ktorú v súčasnosti vediem.

MOŽNOSTI APLIKÁCIE NIEKTORÝCH METÓD NA SKÚMANIE ŠTRUKTÚRY POVRCHOV TUHÝCH LÁTOK

Ján Lokaj¹, Jana Záchenská¹, Michaela Benkoöová¹, Zora Hajdúchová¹

¹Oddelenie anorganických materiálov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU Bratislava

ABSTRAKT

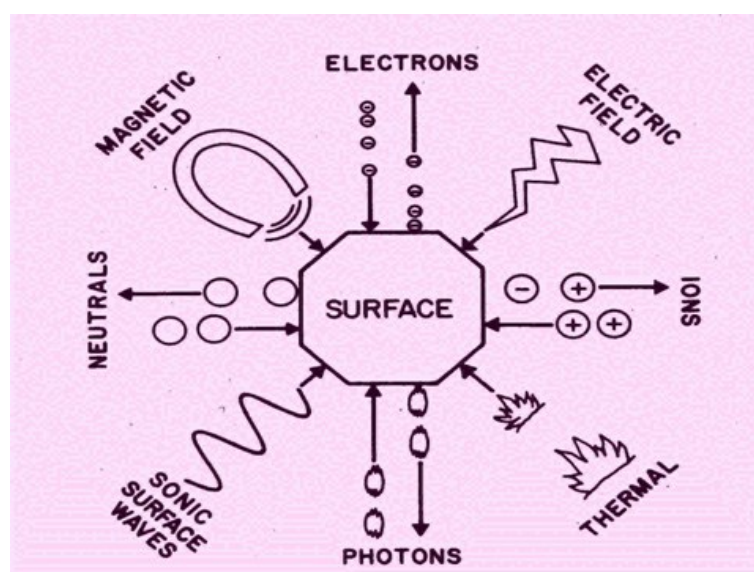
V našej rýchlo sa rozvíjajúcej spoločnosti sa často vyžaduje, aby niektoré javy, vyskytujúce sa na mikrónovej a sub-mikrónovej škále boli správne pozorované a vysvetľované. Existuje množstvo techník a prístrojov, ktoré umožňujú pozorovanie takýchto javov na takejto jemnej škále. Kým v minulosti bolo známych len niekoľko takýchto metód, v dnešnej dobe ich počet prevyšuje 100.

Keďže nároky na hodnotenie a vývoj nových materiálov stúpajú, tiež stúpajú aj nároky na laboratória, a ich prístrojové vybavenie, ktoré tieto analýzy poskytujú.

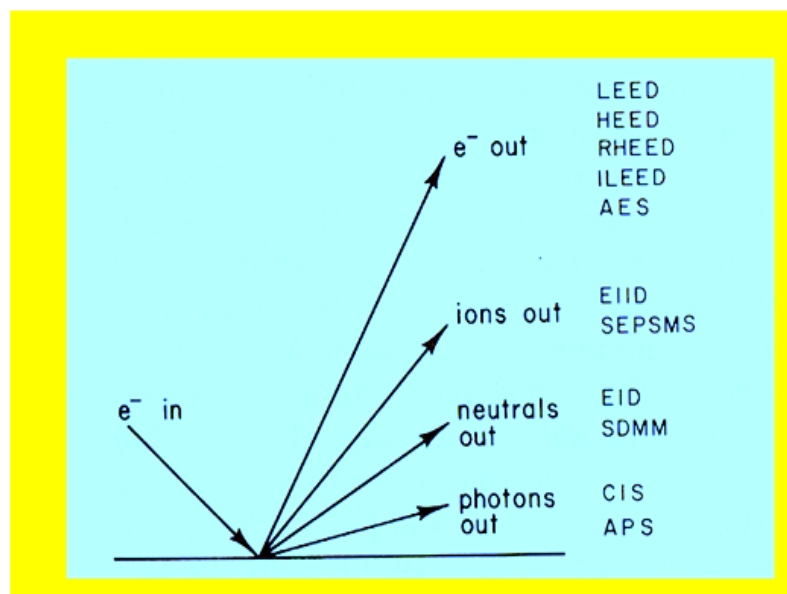
ÚVOD

Ak chceme získať informácie o určitom materiáli, je potrebné vhodným spôsobom excitovať povrch materiálu, t. j. ožarovať ho signálmi, ktoré nám po spracovaní poskytnú takéto informácie.

Vo všetkých prípadoch, okrem aplikácie magnetického poľa, sa získajú častice (elektróny, neutrálne molekuly, ióny, fotóny), ktoré nesú informáciu a stave povrchu skúmaného materiálu. Na Obr.1 vidieť, aké signály sa používajú v moderných metódach skúmania povrchov tuhých látok.



Obr. 1 Aplikácia rôznych signálov na povrch materiálu



Obr. 2 Metódy využívajúce signály pri ožarovaní povrchu elektrónmi

Obrázok 2 zobrazuje niekoľko metód skúmania povrchov materiálov, pričom najpoužívanejšie sú metódy zahrňajúce detekciu elektrónov (LEED-Low energy electron diffraction, HEED-High energy electron diffraction, AES- Auger electron spectroscopy, atď).

Väčšina týchto techník využíva ožarovanie povrchu elektrónovým lúčom, najmä kvôli množstvu informácií, ktoré je možné získať interakciou elektrónového lúča s materiálom. Najvýznamnejšie z týchto prístrojov sú riadkovací elektrónový mikroskop (SEM) a elektrónový röntgenový mikroanalýzátor (EPMA).

Za posledných 40 rokov sa dosiahlo mnoho vylepšení vo vývoji a výrobe týchto špičkových prístrojov na charakterizáciu mikroštruktúry a mikrokompozície materiálov. S rastúcou komplexnosťou priemyselných procesov je zrejmé, že sa zvyšuje aj potreba dôkladnej a kvalitnej analýzy, aby sa zabezpečilo, že výrobky spĺňajú všetky štandardy kvality a spoľahlivosti. Skenovací elektrónový mikroskop sa stal bežným nástrojom v modernom výskume pri vývoji nových materiálov, pri detekcii a odstraňovaní možných defektov vo výrobkoch. V kombinácii s EDS (Energy Dispersive X-ray Spektroskopy) poskytuje elementárnu analýzu aj údaje o rozložení prvkov na povrchu materiálu.

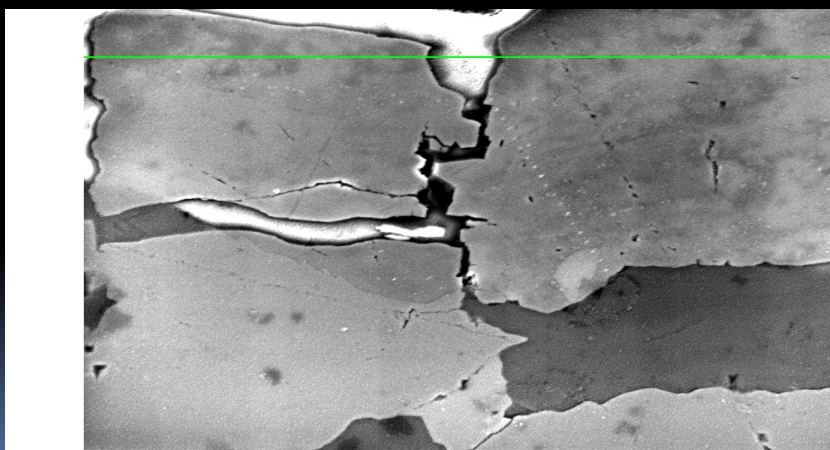
SEM-RIADKOVACIA ELEKTRÓNOVÁ MIKROSKOPIA

V tomto prípade sa pri interakcii elektrónového lúča s povrchom vzorky generuje niekoľko signálov:

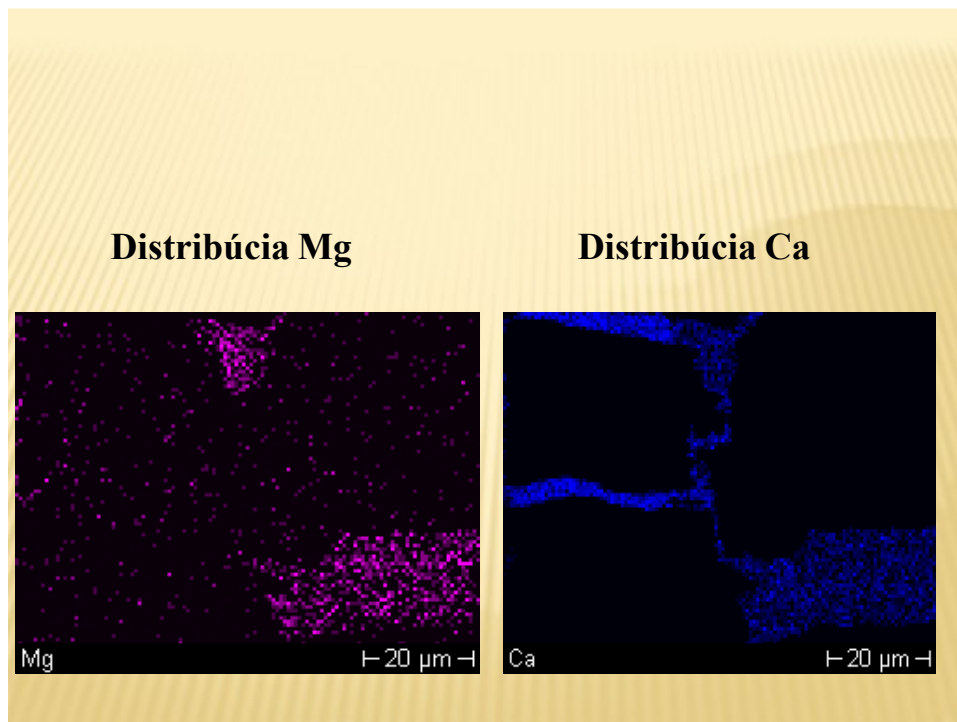
1. sekundárne elektróny
2. elektróny späťne rozptýlené
3. charakteristické röntgenové žiarenia (lúče)
4. fotóny rôznej energie
5. Augerove elektróny

Sekundárne a späťne odrazené elektróny sa využívajú na zobrazenie povrchu, röntgenové žiarenie na detekciu prvkov nachádzajúcich sa vo vzorke. Aby bolo možné určiť chemickú analýzu vzorky, je nutné vznikajúce röntgenové žiarenie detegovať. K tomu slúži metóda EDS. Táto kombinácia SEM a EDS je vysoko účinná a zahrňuje mikroštruktúrnú aj chemickú analýzu. V minulosti materiály, ktoré nebolo možné odlíšiť kontrastom v SEM (čo bol vždy problém pri použití sekundárnych a späťne rozptýlených elektrónov), je možné dnes ich rozlíšiť elementárnou analýzou. Veľkou výhodou je aj možnosť zistiť ako sú jednotlivé prvky na povrchu distribuované, čím sa dá predpovedať aj fázové zloženie

2. Informácia o chemickom zložení plošná distribúcia prvkov



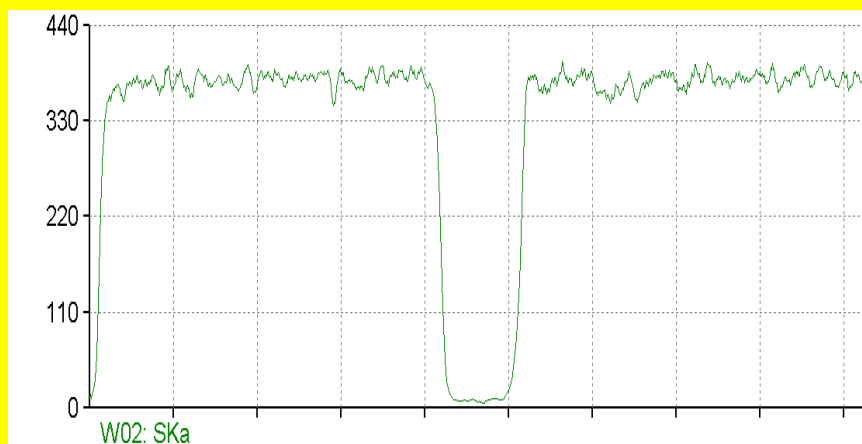
Obr. 3 Povrch materiálu



Obr. 4 Distribúcia prvkov na povrchu

Pomocou EDS a SEM je možné získať informáciu a homogenitu vzorky tak, že elektrónový riadkuje vzorku v ľubovoľnom mieste, ako vidieť na Obr. 5

Čiarový koncentračný profil

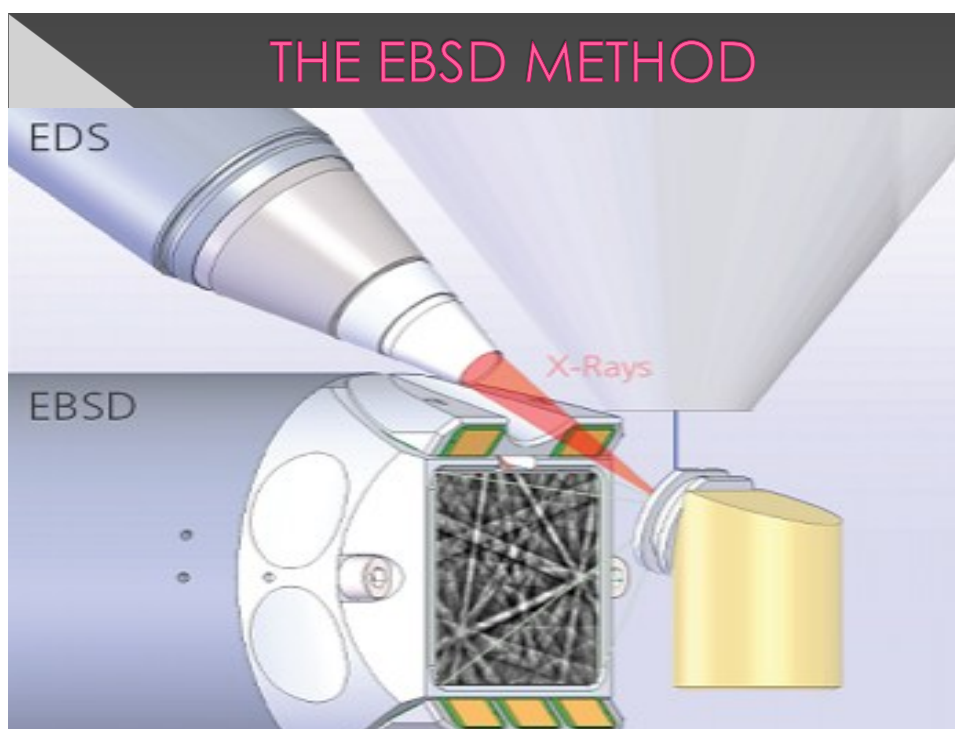


Obr. 5 Čiarový profil

METÓDA EBSD

V poslednej dobe nadobúda veľký význam technika EBSD (electron back scatter diffraction). Je to technika, ktorá umožňuje získať kryštalografickú informáciu zo vzoriek za použitia SEM . Pri tejto technike dopadá stacionárny elektrónový lúč na kryštalickú vzorku pod špecifickým uhlom a difrakčné elektróny vytvárajú na fluorescenčnej obrazovke určitý vzor. Tento vzor je charakteristický pre danú kryštalickú štruktúru a orientáciu oblasti vzorky z ktorej bol generovaný. Difrakčný vzor sa dá použiť na meranie kryštalografickej orientácie, mieru hraníc zŕn, rozlíšenie rozdielnych materiálov, ako aj o lokálnej pravidelnosti kryštálu. Keď elektrónový lúč riadkuje mriežku pozdĺž polykryštalickej fázy a orientácia kryštálu sa meria v každom bode, výsledná mapa odhalí morfológiu zŕn, ich orientáciu a hranice zŕn. Pomocou tejto techniky je možné získať kvantitatívnu reprezentáciu mikroštruktúry .

Princíp metódy EBSD



Obr. 6 Princíp metódy

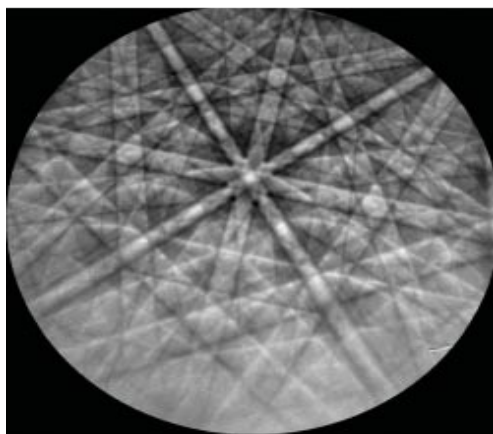
2.1 Vytvorenie vzoru a získanie údajov

Pri tejto metóde je lúč elektrónov smerovaný na špecifické miesto vo vzorke, ktorá je naklonená v SEM (Obr. 6). Mechanizmus, ktorým sa vytvorí difrakčný vzor je relatívne komplikovaný.

Atómy materiálu neelasticky rozptyľujú elektróny s malou stratou energie, čím vytvárajú divergentný zdroj elektrónov v blízkosti povrchu vzorky.

Niektoré dopadajú na atómové roviny pod uhlom θ , ktoré splňujú Braggov zákon $n\lambda = 2d \sin\theta$, kde n je celé číslo a λ je vlnová dĺžka elektrónov, d je vzdialenosť difrakčnej roviny.

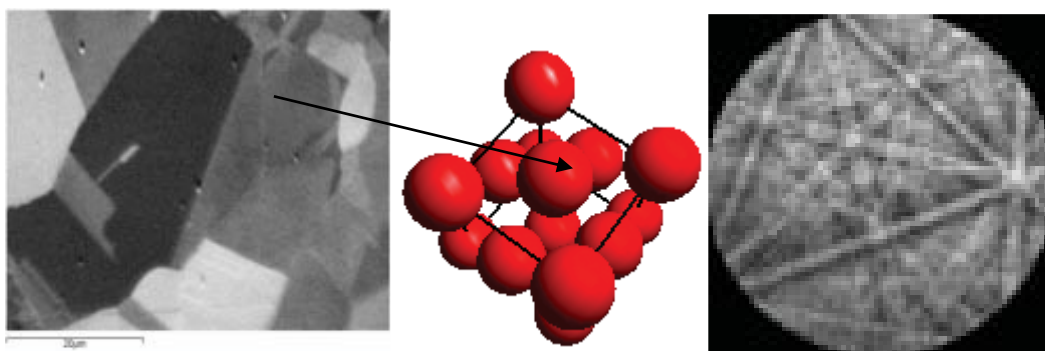
Tieto elektróny sa difrakujú a tvoria sadu párov kužeľov, ktoré zodpovedajú každej difrakčnej rovine. Pri pozorovaní na fluorescenčnej obrazovke tvoria oblasti so zvýšenou intenzitou elektrónov medzi kužeľmi charakteristické Kikuchiho pásy v dôsledku späťne rozptýlených elektrónov (obr. 7).



Obr.7 Kikuchiho difrakčný vzor

2.2. Typy EBSD experimentov

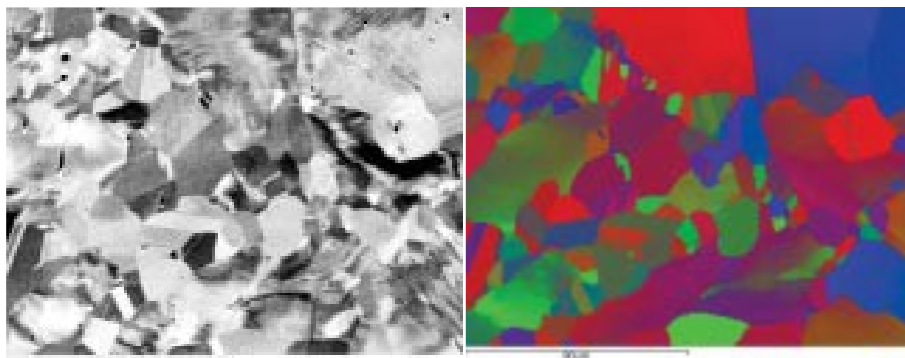
Pri bodovej analýze EBSD sa lúč zaostruje na bod záujmu vo vzorke. Získa sa difrakčný vzor a vypočíta sa orientácia kryštálov. To poskytuje rýchly prehľad o kryštalinite vzorky a rozsahu orientácií zŕn, ktoré ju tvoria.



Mapovanie orientácie kryštálu

V tomto prípade elektrónový lúč riadkuje celú vzorku bod po bode a v každom bode sa získa difrakčný vzor, ktorý meria orientáciu kryštálu. Výsledné údaje môžu byť

zobrazené ako kryštálová orientačná mapa, spracuje sa a poskytne širokú informáciu o mikroštruktúre vzorky.



Obr. 8 Mapa orientácie kryštálov

SÚHRN

- Kombinácia SEM a EDS sa stala účinným nástrojom na presnú analýzu povrchov materiálov, analýzu ich defektov, ako aj pri výskume a príprave nových materiálov, poskytujúc prehľad o mikroštruktúre a zložení materiálov.
- Vzorky na SEM analýzu musia byť dokonale pripravené, t. j. povrch vzorky musí byť leštený (niekedy leptaný), čo je vo väčšine prípadov postačujúce.
- V prípade EBSD je presnosť merania zvyčajne 0.5° . Priestorové rozlíšenie závisí na každej vzorke, typu mikroskopu a podmienok merania napr. ak SEM má FEG (Field Emission Gun- druh vlákna produkujúceho elektrónový lúč), je možné merať zrná do veľkosti 10 nm.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla vďaka podpore grantovej agentúry MŠVVaŠ SR VEGA 1/0070/22, podpore Slovenskej Agentúry pre Vedu a Výskum projektami APVV-21-0173 a APVV-23-0352. Zároveň ďakujeme podpore Operačného programu Integrovaná infraštruktúra, projektu „ACCORD“: Advancing University Capacity and Competence in Research, Development and Innovation; ITMS2014 +: 313021X329, spolufinancovaného zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

LITERATÚRA

1. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* by I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. E. Fiori, and E. Lifshin, Plenum Press, New York, 1981
2. Oxford Instrument www.ebsd.com
3. *Principles of Analytical Electron Microscopy*, edited by D. C. Joy, D. Romig, Jr., and I. Goldstein, Plenum Press, New York, 1986

POLITIKA ŠTÁTU NA ZNÍŽENIE EMISIÍ SKLENÍKOVÝCH PLYNOV V PRAXI

Peter Vaniš¹

¹Calmit, spol. s.r.o., Gaštanová 15, 811 04 Bratislava

Situácia

Európa nastavuje podmienky podnikania a aj života v únii s cieľom znižovania emisií skleníkových plynov v členských krajinách. Za týmto účelom sú redukované bezodplatné prídely EUA tak, aby výrobné závody boli motivované robiť opatrenia v technológii a znížili potrebu nákupu EUA na trhu. Pritom si treba uvedomiť, že najcitlivejšie zo všetkých výrobných odvetví táto politika zasahuje práve výrobu vápna. Jednak u vápna na tonu výrobku pripadá najviac emisií vôbec celkovo ca 1 t CO₂ = 1 EUA. Z tohto je asi 0,73 tony takzvaný procesný CO₂ z reakcie dekarbonizácie vápenca a iba ca 0,3 t CO₂ pripadá na proces výpalu. A pomer ceny vápna k cene EUA je momentálne 2:1 – teda v % ovplyvňujú náklady na emisie výrobné náklady najviac zo všetkých emitujúcich priemyselných výrob.

Vápnno samotné pritom má mnohoraké použitie, veľká časť na „ekologické“ účely. Hovorím o odsírení spaľovacích procesov, čistenie vôd, použitie v poľnohospodárstve na hnojenie, alebo na dezinfekciu v živočíšnej výrobe. Pritom často nahrádza „ťažkú chémiu“, ktorej pôsobenie na životné prostredie je omnoho negatívnejšie. Čiže na jednej strane jeho výroba je ekologicky prospešná, na strane druhej emisie CO₂ sú podľa dnešných pravidiel pre výrobu vápna „smrtiace“. A aby situácia ešte nebola dosť zložitá, vápnno je lacný produkt, ktorého dovoz na väčšie vzdialenosti je neefektívny.

Redukcia emisií je pritom zatiaľ možná iba v procese pálenia, pokusy smerom k zachytávaniu všetkých emisií (aj tých procesných) v technologických rozmeroch zatiaľ nie sú vedecky vyvinuté, aj keď sa na nich usilovne pracuje.

Ciele spoločnosti Calmit

Calmit má výrobu vápna v troch krajinách (A, HU a SK), pričom dohromady sa vyrába na troch typoch pecí – šachtových, prstencových a dvojšachtových. V každej krajine sme vybrali jednu pec, ktorú chceme prevádzkovať na biopalivo, ktoré vykazuje nulové emisie skleníkových plynov. V Rakúsku sa jedná o prstencovú pec, v Maďarsku a na Slovensku sa investícia týka prakticky identických dvojšachtových pecí. V prstencovej peci sa pred tým používal plyn, v dvojšachtovkách petkoks.

Proces žiadosti a schvaľovania

V Rakúsku projekt odštartoval zhruba o rok skôr, ako u v Maďarsku a u nás. Naša žiadosť pritom mala byť kópiou tej rakúskej. Keď sme ale išli do detailov, zistili sme, že to nie je možné. Rakúska žiadosť totiž mala tri strany a bola veľmi všeobecná. Napriek tomu bola rakúska žiadosť schválená, investícia dostala stavebné povolenie a dnes je investícia už zrealizovaná, je v používaní a šetrí emisie a prináša osôh pre životné prostredie aj pre Calmit Rakúsko. Štúdiu EIA od nich nikto nepožadoval.

V Maďarsku už mala žiadosť 30 strán, ale stavebné povolenie dostali už začiatkom roku 2024 a dnes nakupujú technológiu. Realizáciu plánujú ukončiť v polovici roku 2025. EIA tiež nepotrebovali.

Naša žiadosť obsahovala 80 strán. Na ministerstvo bola predložená **koncom roka 2022**. Ešte pred tým bola prezentovaná vo forme zámeru primátorovi mesta Tisovec, v zmysle nášho memoranda o dobrej spolupráci, ktoré máme podpísané s mestom, pre takéto prípady. Najprv bez rozhodnutia v zmysle zákona (30 dní), žiadosť ležala na ministerstve na stole štátneho tajomníka 5 mesiacov, potom k nemu mali výhrady „ovzdušiarí“, potom mestskí poslanci v Tisovci žiadali vypracovanie EIA. Až po výmene na Ministerstve sa veci pohli a bolo pochopené, že my vlastne chceme životnému prostrediu pomáhať a nie mu ubližovať. Ukončenie schvaľovacieho procesu očakávame v priebehu mesiaca s tým, že by sme mali obdržať stavebné povolenie.

Samozrejme musíme priznať, že pri snahe znížiť emisie skleníkových plynov dôjde k zhoršeniu iných vplyvov na životné prostredie. Jedná sa napríklad o TZL, ktoré sa zvyšia, ale aj po inštalácii investície budú pod hranicou v BREFe.

Pravda o emisiách TZL v oblasti Tisovec, Hnúšťa, Jelšava

Tu by som chcel na chvíľu odbočiť od hlavnej myšlienky tejto prednášky. Z viacerých strán sme počas procesu schvaľovania stretli s argumentáciou, že táto oblasť je oblasť so zhoršenou kvalitou ovzdušia, so zvýšenými TZL. Za toto (a hlavne za to, že štát s tým nič neurobil od 2001 roku) Slovensku hrozí výrazná pokuta od EU Komisie. Hodnoty emisií sú preberané z AMS umiestnenej v Hnúšti. My sme si dali prácu a tieto výsledky sme spätne vyhodnotili čo sa týka TZL. Nenašli sme pritom žiadnu koreláciu medzi obsahom TZL vo vzduchu a chodom/odstávkou nášho závodu. Počas našej odstávky totiž neklesol obsah TZL meraných na AMS. Korelácia sa tam dá nájsť napríklad s počasím (po ochladení sa začína kúriť v miestnych kúreniskách) a podobne. Ale hľadanie príčin vysokých TZL by mala byť práca pre ZP, ktorá by umožnila následne riešiť príčiny zvýšených emisií.

Rovnosť podmienok a príležitosti

Ešte jeden aspekt schvaľovania tejto investície chcem spomenúť. Jedná sa o konkurenčné prostredie, v ktorom pôsobíme na trhu. Ak totiž niekto iný dostane možnosť na investovanie a my nie – resp. sa schvaľovanie tak naťahuje, že nám to trvá o

niekoľko rokov dlhšie, ako konkurencii – výsledkom môže byť, že konkurencia bude mať znížené náklady (nebude musieť nakupovať EUA) a tým nás porazí na trhu. Preto je pre nás dôležitá rovnosť podmienok a príležitostí a to ako medzinárodne, tak aj v rámci SK. Zdôvodnenie – vám to neschválime, lebo máte fabriku v oblasti s riadenou kvalitou ovzdušia – je v zmysle horeuvedeného jednak falošný argument, jednak neakceptovateľný argument z hľadiska rovnakých príležitostí.

Podpora investícií do znižovania emisií skleníkových plynov

EU okrem toho, že tlačí na výrobné podniky, aby redukovali emisie a investovali do životného prostredia je schopná aj podniky v týchto investíciách podporovať. Táto podpora je poskytovaná prostredníctvom MZP cestou fondov. Ako sú nastavené podmienky? Zle! Prvou podmienkou je zníženie emisií o viac ako 30% . Ak teda na výpal vápna pripadá okolo 30% a 70% je procesné CO₂ ktoré nevieme eliminovať, znamená to, že CO₂ z výpalu by sme museli eliminovať úplne. Ale je tu ešte druhá podmienka – 30% celková úspora platí pre celú spoločnosť – teda ak máme dva závody, úspora by musela prebehnúť v oboch. Tieto podmienky vápenkári nevedia splniť. A ako sme mohli vidieť, zo 600 mil €, ktoré boli na tento účel vyčlenené sa minulo niečo okolo 20, tak asi nastavenie nebolo vhodné ani na iné priemyselné oblasti a podniky.

ŠTÚDIUM MOŽNOSTI POUŽITIA TERNÁRNEJ ZMESI PBAT/PLA/HAP NA PRÍPRAVU BIOKOMPATIBILNÝCH ŠTRUKTÚR PRE NÁHRADU TVRDÝCH TKANÍV

Peter Veteška¹, Vanessa Perez¹, Zora Hajdúchová¹, Marián Janek¹

¹Oddelenie anorganických materiálov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
STU Bratislava

ABSTRAKT

V oblasti bioresorbovateľných materiálov sa relatívne nízke pevnosti HAp zdajú byť limitom bežne používaných hydroxyapatitových systémov. Jedným zo spôsobov, ako zlepšiť mechanické vlastnosti keramických implantátov, je použitie kompozitov, v oblasti biomateriálov ide často o polymérno-keramické systémy.

Kyselina polymliečna (PLA) má okrem bioaktívnych charakteristík takisto isté limity v oblasti mechanických vlastností. Potenciálnym riešením týchto problémov je kombinácia systému PLA/HAp s treťou zložkou, ktorá by zlepšila mechanické vlastnosti oboch pôvodných zložiek a zároveň by bola kompatibilná s možnosťou aplikácie do živého organizmu.

Jedným z materiálov, ktorý by dokázal splniť horeuvedené podmienky je Poly (butyléndipát-ko-tereftalát) – PBAT, kopolyester kyseliny adipovej, 1,4-butándiolu a kyseliny tereftalovej. Ide o plne biodegradovateľný/ bioresorbovateľný materiál, ktorý sa v súčasnosti skúma aj v súvislosti s možným nahradením nízko hustotného polyetylénu (LDPE). V oblasti mechanických vlastností sa PBAT vyznačuje odolnosťou a vysokou flexibilitou, ktoré by boli vhodným doplnením systému PLA/HAp a umožnili výrobu implantátov s výrazne lepšími mechanickými vlastnosťami.

ÚVOD

Výskum v oblasti biomateriálov neustále napreduje, novšie druhy biomateriálov už dávno nemajú byť len inertným materiálom, ktorý plní fixačnú/opornú funkciu, ale každý aplikovateľný biomateriál by už mal byť minimálne bioaktívny, tzn. podporovať aktívne hojacie procesy v organizme. Z tohto dôvodu sa vo výskume venuje značná pozornosť materiálom, ktoré majú potenciál pre podporovanie hojajúcich procesov v organizme, pričom často sa v tejto súvislosti pri výskume v oblasti tvrdých tkanív pracuje najmä so zlúčeninami obsahujúcimi ako stavebné zložky vápnik a fosfor, keďže ide o primárne zložky tvrdých tkanív. Dominantným materiálom z hľadiska záujmu o jeho výskum je predovšetkým hydroxyapatit (HAp), prípadne rôzne fosforečnany, prípadne od nich odvodené látky (výmena Ca^{2+} za Sr^{2+} a pod.). Avšak syntetické štruktúry založené na čistom HAp spravidla nedosahujú potrebné mechanické vlastnosti pre použitie v reálnych aplikáciách. V tomto ohľade sa javí ako vhodná stratégia pre zlepšenie

fyzikálnych vlastností takýchto štruktúr (tzv. scaffoldov) kombinácia s inými materiálmi za tvorby kompozitných objektov, pričom polyméry kompatibilné s ľudskou biochémiou sú veľmi perspektívnym druhým materiálom, umožňujúcim využiť pozitívne vlastnosti polymérnej štruktúry (značne vyššia lomová húževnatosť polymérov v porovnaní s HAp) na prípravu kvalitatívne lepších implantátov.

Dvojsložkové zmesi na báze PLA/PBAT už boli v literatúre skúmané z hľadiska kompatibility s implantáciou do živých organizmov a vykazujú sľubné výsledky [1, 2]. Systém PBAT/PLA/HAp – trojkomponentová zmes obsahujúca náhodný kopolymér 1,4-butándiolu, kyseliny adipovej a kyseliny tereftalovej (Polybutylene adipate terephthalate - PBAT), polymér na báze kyseliny mliečnej (Polylactic acid – PLA) a už spomínaný $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$, resp. $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ – hydroxyapatit, spája v sebe kombináciu materiálov, ktoré sa v duálnych systémoch (PLA/HAp a PBAT/HAp) už v literatúre skúmali v súvislosti s možnou aplikáciou do ľudského tela, ale kým PLA/HAp systém bol už skúmaný aj pre aplikáciu pomocou 3D tlače [1], v prípade PBAT/HAp sa publikácie zatiaľ venovali iba možnosti použitia pomocou vstrekovania do formy, resp. prípravy vlákien z takéhoto materiálu [2]. Zatiaľ čo PLA mierne zlepšuje vlastnosti čistého HAp, vysokoplnené kompozity obsahujúce iba PLA a HAp vykazujú stále suboptimálne mechanické vlastnosti. Riešením by mohlo byť použitie trojkombinácie PBAT/PLA/HAp, ktorá by si mala stále zachovávať svoju biokompatibilitu, ale zároveň by mala vykazovať lepšie mechanické vlastnosti ako duálne zmesi PLA/HAp, resp. PLA/PBAT [3] – Youngov modul pre PLA/PBAT zmes dosahovala hodnotu 583 MPa, kým 5% hmotnostný prídavok HAp zvýšil tento modul na hodnoty okolo 668 MPa. Žiaľ, zatiaľ neexistujú štúdie, ktoré by hodnotili mechanické vlastnosti pre viac plnené systémy (20 a viac hmotnostných percent HAp), resp. takéto systémy zatiaľ neboli pripravené pre aplikácie vo filamentovej 3D tlači keramiky (Fused Filament Fabrication of Ceramics – FFFC).

Táto práca sa zaoberá možnosťami prípravy filamentu v systéme PBAT/PLA/HAp, resp., štúdiom aplikovateľnosti 3D filamentovej tlače v kombinácii s týmto zložením. Úlohou je otestovať primárne tlačiteľnosť pripraveného materiálu v komerčnej 3D tlačiarňi s karteziánskou kinematikou.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Zmes pre prípravu filamentov bola pripravená na dvojzávitkovom extrudéri Labtech LTE so 14 individuálne nastaviteľnými teplotnými zónami, automatickým podávačom vstupného materiálu a závitovými tyčami s multizónovou homogenizáciou.

Príprava filamentu prebiehala v dvoch krokoch, kedy prvým krokom bola primárna homogenizácia partikulátu HAp s granulátmi oboch polymérnych zložiek a aditívom na zlepšenie tokových vlastností. Týmto postupom bola pripravená homogénna zmes extrudovaná na konečný priemer cca 2,8-3 mm. Následne bol takto pripravený materiál granulovaný a použitý na druhú extrúziu skúmanej zmesi. Táto prebiehala pri rovnakom teplotnom profile ako pri prvej homogenizácii, jediným rozdielom bolo použitie

kalibra/dýzy s nižším priemerom. Konečný priemer pripraveného filamentu bol 1,78 mm, tento materiál bol v ďalšej fáze testovaný na komerčnom zariadení na aditívnu výrobu (AV) – 3D tlačou - termoplastickým filamentom. Na tieto testy bol použitý model Ender 5-Pro, výrobca Shenzhen Creality 3D Technology Co, Ltd s modifikovanou extrúznou hlavou (direct drive) značky MicroSwiss LLC, USA. Ako softvérové riešenie pre spracovanie 3D modelov pri požadovaných parametroch bol použitý softvér PrusaSlicer v 2.6.1, takisto bol použitý aj softvér na priamu komunikáciu s tlačiarňou Repetier Host v 2.3.2 (Hot-World GmbH & Co. KG, Nemecko),.

Testovacia procedúra pozostávala z prvotného testu toku materiálu cez extrudér, realizovaný prostredníctvom priamej extrúzie (Príkazom G1 E100 F600). Tento test bol vykonaný pre tri rôzne priemery výstupnej dýzy tlačiarne – 200, 300 a 400 μm . V prípade že počas doby testu došlo k zastaveniu toku filamentu v dôsledku blokácie dýzy, bol test vyhodnotený ako neúspešný. Pre každý priemer dýzy bol test vykonaný minimálne päťkrát. V prípade, kedy bol test neúspešný aspoň jeden raz z piatich experimentov, považuje sa celý test s daným priemerom za negatívny výsledok. Priemer väčší ako 400 mikrometrov nebol testovaný, nakoľko platí, že s rastúcou veľkosťou otvoru dýzy významne klesá tlaková strata na tlačovej hlave a pre veľkosti otvoru nad 400 mikrometrov prakticky nedochádza ku významnejším problémom s prietokom materiálu.

Prehľad testu prvotnej tlačiteľnosti je zobrazený v Tab. 1:

Tab. 1) Výsledky testu tlačiteľnosti pre rôzne priemery dýzy

Priemer filamentu / μm	Tlačiteľnosť
200	NIE
300	ÁNO
400	ÁNO

Z uvedených údajov vyplýva, že pripravená vzorka materiálu spĺňa základnú podmienku pre tlač bioscaffoldov, tzn. použitie dýzy s priemerom 400 mikrometrov, resp. dokonca je možné použiť aj menší priemer 300 μm . Možnosť používať menšie priemery dýzy bez negatívneho efektu na extrúziu pracovného materiálu je významným benefitom, nakoľko laterálne rozlíšenie v rovine XY je u 3D tlačiarní tohto typu limitované okrem mechanických faktorov (usporiadanie a konštrukcia kinematických komponentov – pásy, vodiace lišty a pod.) najmä priemerom otvoru extrúzne dýzy.

Po pozitívnom otestovaní tlačiteľnosti v prvej fáze bol materiál následne verifikovaný pre aditívnu výrobu scaffoldov. Tento test prebieha v podmienkach simulujúci bežné použitie materiálu pre 3D tlač, pričom pozitívny výsledok prvého testu

je iba nutnou, avšak nie postačujúcou podmienkou pre úspešnú aplikáciu kompozitu pre AV. Pri prvom teste dochádza k tzv. voľnému toku materiálu, tzn. výstupný otvor dýzy je umiestnený niekoľko desiatok mm nad podložkou. Avšak pri reálnom nasadení filamentu dochádza ku zvyšovaniu tlaku v extrúznei hlave prostredníctvom kontaktu už extrudovaného materiálu s výtokovým otvorom. Z praktického hľadiska to znamená, že jeden typ testu tlačiteľnosti nie je pre realistické zhodnotenie vlastností pripraveného materiálu postačujúci a je nevyhnutné testovať aj nasadenie v podmienkach zohľadňujúcich tento faktor.

Na takýto test bol použitý g-kód vygenerovaný na základe 3D objektu s vonkajším rozmermi 10x10x1 mm, pričom jediným variabilným parametrom v rámci procesu slicing (transformácia voxelového, resp. plošného geometrického objektu na jednotlivé tlačové vrstvy) bol priemer dýzy. Vybrané tlačové parametre sú uvedené v Tab. 2:

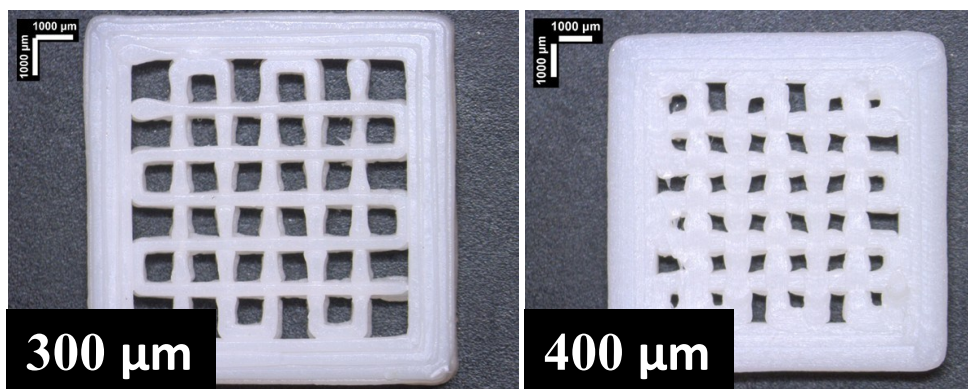
Tab. 2) Parametre testu tlačiteľnosti č.2

Parameter	Hodnota
Teplota extrúzie	185 °C
Teplota podložky	25 °C
Počet plných horizontálnych vrstiev	0
Šírka tlačovej stopy	0,44 mm
Šírka steny	3xšírka tlačovej stopy
Rýchlosť tlače	10 mm/s
Rýchlosť tlače prvej vrstvy	5 mm/s
Výška Z-vrstvy	200 µm
Geometria vnútornej výplne/infillu	Grid/mriežka
Hustota internej výplne/infilla	65 %

Vzorky pripravené pomocou procedúry v druhej fáze testovania boli následne zdokumentované prostredníctvom optickej mikroskopie (Mikroskop Stemi 508 s kamerou AxioCam 105 color, Zeiss, Nemecko).

Výsledky a diskusia

Pomocou postupu pre druhú fázu testu boli pripravené minimálne 3 testovacie telieska pre každú hodnotu priemeru dýzy. Fotografie teliesok pripravených týmto spôsobom sú zobrazené na Obr. 1:



Obr. 1) Fotografia z optického mikroskopu pre rôzne priemery dýzy

Vzhľadom na zvolenú metodiku testu (tzn. zachovanie všetkých parametrov tlače okrem veľkosti dýzy) obsahuje teliesko pripravené dýzou so 400 µm otvorom väčšie celkové množstvo materiálu – tento faktor je možné korigovať zmenou šírky stopy primerane pre jednotlivé veľkosti otvoru; kľúčovým bodom testu bolo najmä určiť, či počas tlače telies nedochádza k vynechávaniu segmentov, prípadne zablokovaniu toku materiálu cez extrúder – z tohto pohľadu je potom tvar jednotlivých segmentov či ich hrúbka až druhořadý.

Z hľadiska tlačiteľnosti je zrejmé, že obe použité dýzy je možné používať pre aplikácie reálnej prípravy štruktúr pre prípravu biomateriálov, samozrejme pri tlačení testovacích telies je nutné zohľadňovať geometrické špecifiká (šírka stopy naviazaná na šírky dýz a pod.).

Nemenej významným pozitívom testovaného systému je aj pracovná teplota – testy tlačiteľnosti v oboch fázach prebiehali pri teplote maximálne 180°C bez potreby zohrievania tlačovej podložky, či vyhrievania tlačového priestoru, čo predstavuje hodnoty dosiahnuteľné bez akýchkoľvek nadštandardných úprav na prakticky všetkých komerčne dostupných modeloch tlačiarní pre filamentovú tlač. Tento fakt zásadne vplýva na možnú aplikovateľnosť materiálu, nakoľko niektoré materiály, resp. polymérne matrice so zaujímavými biokompatibilnými, resp. procesnými vlastnosťami vyžadujú buď reguláciu chladnutia kompozitu počas tlače - prostredníctvom vyhrievanej podložky, či vyhrievaného uzavretého tlačového priestoru, prípadne použitie extrudérov s vyššou pracovnou teplotou.

Pre porovnanie, napríklad ABS - akrylonitril-butadién-styrén vyžaduje iba vyhrievanú tlačovú komoru na teplotu približne 80-100 °C, kým teplota extrúdera je iba 230-240 °C, zatiaľ čo napríklad PEEK – polyéteréterketón je možné tlačiť iba extrúderom schopným dosahovať teploty rádovo 400 °C a zároveň je nevyhnutné podložku, resp. komoru vyhrievať na teploty nad 120 °C. Kompozity pripravené z takýchto termopolymérov budú teda vyžadovať buď špeciálne modifikácie bežných tlačiarní, alebo použitie tlačiarní vyššieho štandardu spĺňajúce tieto parametre.

ZÁVER

Pripravili sme ternárnu zmes obsahujúcu PBAT, PLA a HAp ako biokompatibilné komponenty pre prípravu filamentov na extrúznú tlač. Pripravený kompozit bol testovaný z hľadiska tlačiteľnosti v bežných tlačiarňach, pričom sa preukázala tlačiteľnosť pre štandardnú dýzu s priemerom 400 mikrometrov, ako aj pre dýzu s menším priemerom 300 mikrometrov. Filament je teda z technologického hľadiska vhodný pre ďalšie štúdium za účelom prípravy biokompatibilných kompozitných štruktúr.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla vďaka finančnej podpore projektov VEGA 1/0070/22, APVV-23-0352, APVV-21-0173 a Projektu operačného programu integrovaná infraštruktúra projektu: "Advancing University Capacity and Competence in Research, Development and Innovation" (ACCORD) ITMS2014+: 313021X329, spolufinancovaného zo zdrojov Európskeho Fondu regionálneho rozvoja.

LITERATÚRA

- [1] REIS, Pedro R. S., Julyana G. SANTANA, Rene R. OLIVEIRA, Vijaya K. RANGARI, Felipe R. LOURENÇO a Esperidiana A. B. MOURA. Development of Biocomposite Materials from Biodegradable Polymer and Bio-hydroxyapatite Derived from Eggshells for Biomedical Applications. In: [online]. 2019, s. 571–581. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-05749-7_57
- [2] DOS SANTOS SILVA, Aline, Bruno Vinicius Manzolli RODRIGUES, Francilio Carvalho OLIVEIRA, Jancineide Oliveira CARVALHO, Luana Marotta Reis DE VASCONCELLOS, Juliani Caroline Ribeiro DE ARAÚJO, Fernanda Roberta MARCIANO a Anderson Oliveira LOBO. Characterization and in vitro and in vivo assessment of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/nano-hydroxyapatite composites as scaffolds for bone tissue engineering. Journal of Polymer Research [online]. 2019, 26(2). ISSN 15728935. Dostupné z: doi:10.1007/s10965-019-1706-8
- [3] THIRUGNANASAMBANDAM, Arunkumar, Ramasamy NALLAMUTHU, Sanjay Mavinkere RANGAPPA, Suchart SIENGCHIN a Vishnu VIJAY KUMAR. Material Extrusion of the Poly(lactic acid)/HAp Nanocomposite Scaffold for Bone Tissue Applications: A Comprehensive Investigation. ACS Omega [online]. 2025, 10(39), 44948–44959. ISSN 2470-1343. Dostupné z: doi:10.1021/acsomega.5c02055

VYUŽITIE FDM 3D TLAČE PRI VÝROBE NIKLOVÝCH ELEKTRÓD PRE ZERO-GAP ELEKTROLYZÉR

Jana Záchenská¹, Michaela Benköová¹, Peter Veteška¹, Ľuboš Bača¹,
Zora Hajdúchová¹, Martina Ferancová¹, Marián Janek¹

¹Oddelenie anorganických materiálov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
STU Bratislava

ABSTRAKT

Práca sa zameriava na prípravu niklových elektród pomocou 3D tlače pre výrobu vodíka v zero-gap alkalickom elektrolyzéri s anión-selektívnou membránou. Testovali sa tri geometrie vzoriek – gyroid, rectilinear a 3D honeycomb – vytlačené z kompozitného filamentu na báze niklu. Odstránením polymérnej časti a následným spekaním sa pripravili kovové elektródy, ktoré boli analyzované pomocou SEM a EDX. Efektivita vzoriek sa testovala v zero-gap elektrolyzéri a katalytické vlastnosti sa kvantifikovali pomocou elektrochemických meraní. Najvyššiu katalytickú aktivitu dosiahla vzorka s geometriou typu 3D honeycomb. Výsledky potvrdzujú potenciál 3D tlače pri vývoji efektívnych elektród pre výrobu vodíka.

ÚVOD

Energia zohráva v súčasnom svete zásadnú úlohu, pričom jej spotreba neustále narastá v dôsledku technologického a priemyselného rozvoja. Hlavným zdrojom zostávajú fosílna palivá, ktoré sú síce dostupné a relatívne lacné, no ich spaľovanie produkuje značné množstvo oxidu uhličitého, čo významne prispieva ku klimatickej zmene. Ako udržateľná alternatíva sa čoraz viac spomína vodíková ekonomika, kde vodík slúži ako efektívny nosič energie. Prevažná časť vodíka sa vyrába z fosílnych surovín, a preto sa pozornosť sústreďuje na jeho produkciu pomocou iných technológií. Jednou z možností je elektrolýza vody v kombinácii s obnoviteľnými zdrojmi energie [1].

Z dostupných technológií je alkalická elektrolýza vody jednou z najrozšírenejších a zároveň cenovo dostupných možností. Jej účinnosť však môže byť limitovaná, čo si vyžaduje použitie katalyzátorov. Platina je najefektívnejším katalyzátorom, ale jej vysoká cena vedie k hľadaniu dostupnejších alternatív, akými sú najmä neušľachtilé kovy ako nikel. Nikel sa vyznačuje vysokou katalytickou aktivitou a dobrou chemickou stabilitou v alkalickom prostredí, ktorú možno ešte zlepšiť kombináciou s inými kovmi, napr. železom, volfrámom, kobaltom alebo molybdénom. Okrem katalyzátora zohráva dôležitú úlohu aj samotný dizajn elektrolyzéra – moderný koncept tzv. zero-gap elektrolyzéra s anión-selektívnou polymérnou membránou umožňuje minimalizovať ohmické straty, znížiť koncentráciu elektrolytu a celkovo zvýšiť efektivitu procesu [2].

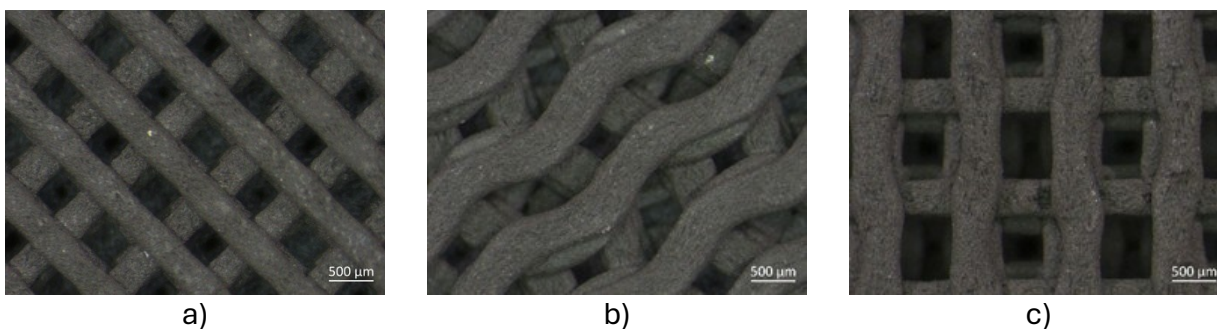
Pri príprave elektród a katalytických vrstiev sa čoraz viac uplatňuje 3D tlač, predovšetkým metóda FDM (Fused Deposition Modeling). Táto technológia využíva postupné nanášanie roztaveného filamentu vrstvu po vrstve podľa digitálneho modelu. FDM sa vyznačuje dostupnosťou, jednoduchosťou obsluhy, širokým výberom materiálov a schopnosťou vytvárať zložité, porézne štruktúry s kontrolovanou pórovitosťou. V elektrochemických aplikáciách je táto technika atraktívna najmä pre možnosť produkcie poréznych elektród s veľkou aktívnou plochou, ktorá je kľúčová pre účinný priebeh reakcií. Pre elektrochemické účely sú vhodné kompozitné filamenty skladajúce sa z polymérnej časti s prídavkom kovových častíc (napr. niklu, medi či grafitu) [3]. Po vytlačení sa polymér odstráni tepelným alebo chemickým spôsobom, čím vznikne kovová štruktúra s vysokou pórovitosťou.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Niklové elektródy boli pripravené technológiou FFFC (Fused Filament Fabrication of Composites) pomocou komerčnej FFF tlačiarne Ender 5-Pro s 0,4 mm tryskou. Elektródy sa navrhli v softvéri PrusaSlicer ako platničky s rozmermi 30 × 30 × 1,5 mm. Skúmali sa tri rôzne geometrie výplne – 3D honeycomb, gyroid a rectilinear. Po 3D tlači boli vzorky tepelne spracované, pričom najskôr prebehlo odstránenie polymérnej matrice (debinding) a následne spekanie pri 1100 °C v redukčnej atmosfére (95 % N₂ + 5 % H₂), čo umožnilo zachovať pôvodný tvar a zabezpečiť mechanickú pevnosť materiálu bez oxidácie. Takto získané porézne niklové elektródy boli následne charakterizované pomocou optickej mikroskopie, SEM a EDX analýzy. Efektivita vzoriek bola testovaná v laboratórnom zero-gap alkalickom elektrolyzéri s polymérnou aniónovo-selektívnou membránou. Na celu sa aplikovalo napätie v rozsahu 1,5–2 V a zaznamenával sa prúd. Ako elektrolyt sa použil 10 hm.% roztok KOH. Katalytické vlastnosti a veľkosť elektrochemicky aktívnej plochy (ECSA) boli študované pomocou elektrochemických meraní v trojelektrodovom systéme, kde pracovnou elektródou bola pripravená elektróda, referenčnou nasýtená kalomelová elektróda a protielektroda bola grafitová.

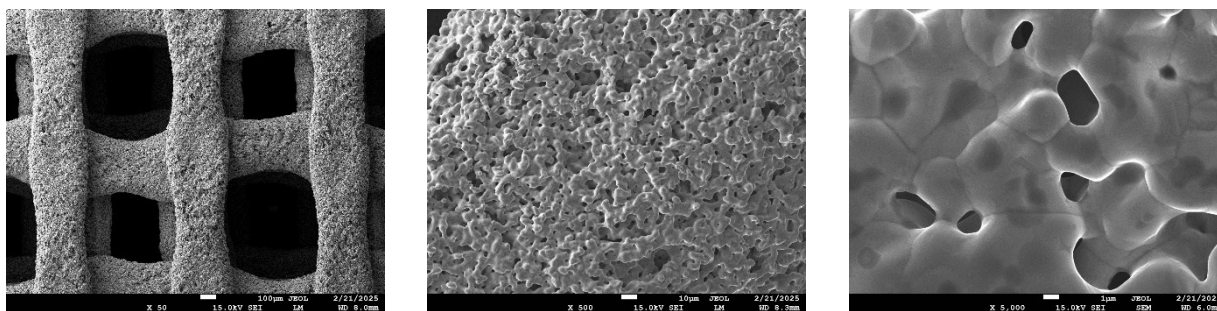
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Cieľom tejto práce bolo pripraviť niklové elektródy pre zero-gap elektrolyzér s polymérnou iónovo-selektívnou membránou pre alkalickú elektrolýzu vody. Boli porovnávané tri rôzne geometrie elektród, znázornené na obr. 1. Geometrie sa líšili tvarom dráh, pričom tieto rozdiely súvisia so spôsobom ukladania materiálu počas 3D tlače a ovplyvňujú výslednú pórovitosť elektród. Po vytlačení boli vzorky vypálené pri 700 °C a následne spekané pri 1100 °C vo formovacom plyne.



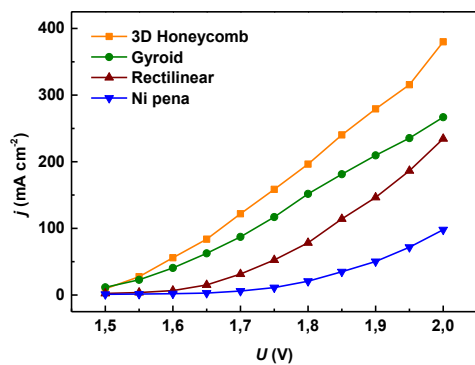
Obr. 1 Geometrie vytlačených elektród: a) rectilinear, b) gyroid, c) 3D honeycomb

Morfológia povrchu vzorky po odstránení termoplastického spojiva je znázornená na obr. 2. SEM analýza potvrdila vysoko pórovitú mikroštruktúru v dôsledku odstránenia polymérnej matrice. EDX analýza ukázala, že vzorky obsahovali približne 97 hm.% Ni, 1,4 hm.% O a stopové množstvá prvkov ako Si, Al a P.

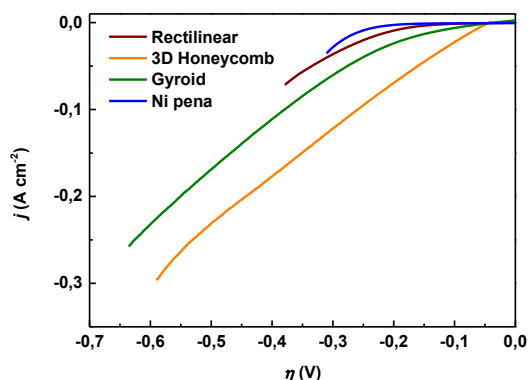


Obr. 2 Morfológia vzoriek po odstránení polymérnej matrice vzoriek 3D honeycomb

Efektivita pripravených elektród bola testovaná v zero-gap elektrolyzéři. Ako referenčný materiál bola použitá komerčne dostupná niklová pena (Xiamen TOB) s čistotou 99,8 %, porozitou 97 % a plošnou hustotou $250 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. Na obr. 3a sú zobrazené záťažové krivky pripravených vzoriek v porovnaní s niklovou penou. Všetky testované 3D tlačené elektródy dosiahli vyššiu efektivitu v porovnaní s niklovou penou, pričom najlepšie výsledky dosiahla elektróda s geometriou typu 3D honeycomb. Výsledky boli potvrdené aj meraniami v trojelektrodovom systéme (obr. 3b), kde všetky vytlačené elektródy preukázali výrazne lepšie katalytické vlastnosti v porovnaní s niklovou penou. Aj v tomto prípade najvyššiu katalytickú aktivitu dosahovala elektróda s 3D honeycomb geometriou. Dôvodom je najväčšia plocha ECSA, ktorá bola zistená pomocou elektrochemických meraní. Vzorka 3D honeycomb mala hodnotu ECSA 120 cm^2 , gyroid 105 cm^2 a rectilinear 68 cm^2 . Hodnota ECSA pre niklovú penu je 45 cm^2 .



a)



b)

Obr. 3 a) Záťažové krivky vzoriek s rôznou geometriou nameraných v zero-gap elektrolyzéři. b) Polarizačné krivky vzoriek v porovnaní s niklovou penou.

ZÁVER

Získané výsledky potvrdzujú, že 3D tlač je perspektívnou metódou prípravy poréznych niklových elektród pre zero-gap alkalickú elektrolyzu vody. Spomedzi testovaných geometrií dosiahla najlepšie parametre elektróda s výplňou typu 3D honeycomb, a to z hľadiska elektrochemicky aktívnej plochy, katalytickej aktivity aj celkovej účinnosti. Výsledky ukázali, že vhodná voľba geometrie výplne výrazne ovplyvňuje vlastnosti elektródy, a teda aj jej funkčnosť počas reakcie vývoja vodíka. Práca potvrdila potenciál kompozitného niklového filamentu a význam tvarovej optimalizácie 3D elektród pri výrobe vysoko pórovitých, elektrochemicky aktívnych štruktúr pre efektívne a dostupné katalyzátory vo vodíkových technológiách.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla s podporou projektov: grant VEGA 1/0070/22, APVV-23-0352, APVV-21-0173 a Projektu operačného programu integrovaná infraštruktúra projektu: "Advancing University Capacity and Competence in Research, Development and Innovation" (ACCORD) ITMS2014 +: 313021X329, spolufinancovaného zo zdrojov Európskeho Fondu regionálneho rozvoja. Autori ďakujú STU za finančnú podporu v rámci Grantovej schémy na podporu excelentných tímov mladých vedeckých pracovníkov v rámci projektu ANNIHYDEC.

LITERATÚRA

- [1] Yang, B et. al.: The economic analysis for hydrogen production cost towards electrolyzer technologies: Current and future competitiveness, Int. J. Hydrogen Energy 48 (2023) 13767.
- [2] Ďurovič, M. et al: Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review, Journal of Power Sources 493 (2021) 229708.
- [3] Mackiewicz, E. et al. Polymer-Nickel Composite Filaments for 3D Printing of Open Porous Materials. Materials 15 (2022) 1360.

VEDECKÉ PROJEKTY ODDELENIA V OBDOBÍ 2022 - 2025

AGENTÚRA NA PODPORU VÝSKUMU A VÝVOJA (APVV)

APVV – 21-0173

Biokompatibilné personalizované náhrady produkované technológiou spracovania tavitelňého filamentu

Doba riešenia : 2022 - 2025

Zodpovedný riešiteľ: prof. Marián Janek, PhD.

APVV – 23-0352

Funkcionalizované 3Dsklokeramické membrány na pokročilé fotokatalytické čistenie pitných vôd

Doba riešenia : 2024 - 2028

Zodpovedný riešiteľ: prof. Marián Janek, PhD.

VEDECKÁ GRANTOVÁ AGENTÚRA MŠVVAŠ SR A SAV (VEGA)

VEGA – 2/0032/21

Štúdium degradácie viaczložkových cementových materiálov v dôsledku uhličitej korózie v podmienkach simulujúcich geotermálne vrty

Doba riešenia : 2021 – 2024

Zodpovedná riešiteľka za OAM: Ing. Zora Hajdúchová, PhD.

**STU - GRANTOVÁ SCHÉMA NA PODPORU EXCELENTNÝCH TÍMOV MLADÝCH
VÝSKUMNÍKOV**

**Aditívna výroba pokročilých kompozitných materiálov a ich tvarová
stálosť počas vysokoteplotného spracovania**

Doba riešenia: 2021-2023

Zodpovedný riešiteľ: Ing. Peter Veteška, PhD.

Aditívna výroba pórovitých elektród na báze niklu pre vodíkovú ekonomiku

Doba riešenia: 2024-2026

Zodpovedný riešiteľ: Ing. Jana Záchenská, PhD.

ZOZNAM ABSOLVENTOV ODDELENIA ZA OBDOBIE 2022-2025

Bakalárske práce - 2022

Meno	Téma	Vedúci práce
Barbora Bodorová	3D tlač náhrady kostných tkanív z kompozitných filamentov - štúdium kontaktnej toxicity	prof. Ing. Marián Janek, PhD.
Sára Jurašková	3D tlač náhrady kostných tkanív z kompozitných filamentov - štúdium mechanických vlastností	Ing. Zora Hajdúchová, PhD.
Kseniia Novikova	Optimalizácia teploty spekania keramických objektov pripravených 3D tlačou	Ing. Peter Veteška, PhD.
Biana Shut	Vplyv parametrov tlače na objemovú hmotnosť a pórovitosť keramických teliesok pripravených pomocou 3D tlače	Ing. Martina Orlovská, PhD.
Erik Znášik	Mechanochemická syntéza práškov	Mgr. Marián Matejdes, PhD.

Dizertačné práce - 2022

Meno	Téma	Vedúci práce
Mária Vozárová	Príprava a spekanie komplexne tvarovanej keramiky z karbidu bóru	prof. Ing. Marián Janek, PhD.

Bakalárske práce - 2023

Meno	Téma	Vedúci práce
Jakub Bujňák	Príprava nových termoelektrických materiálov využiteľných pre nabíjanie mobilných zariadení	doc. Ing. Ľuboš Bača, PhD.
Peter Feiler	Biokompatibilita a vlastnosti 3D tlačených kostných náhrad zo spekaného hydroxyapatitu	prof. Ing. Marián Janek, PhD.
Tatiana Sivčáková	Príprava dopovaného hydroxyapatitu viacprvkovou substitúciou vápenatých iónov	doc. Ing. Ľuboš Bača, PhD.

Diplomové práce - 2023

Meno	Téma	Vedúci práce
Roman Fialka	Zmena vlastností hydroxyapatitu pre kostné náhrady vyvolaná spekacími prísadami	prof. Ing. Marián Janek, PhD.
Martina Pischová	Biokompatibilné augmentáty na báze hydroxyapatitu pripravované 3D tlačou	prof. Ing. Marián Janek, PhD.

Diplomové práce - 2024

Meno	Téma	Vedúci práce
Katarína Durcová	Príprava biomateriálov pomocou extrúznejs aditívnej výroby	Ing. Peter Veteška, PhD.
Boris Pribil	Príprava a vlastnosti geopolymérnych kompozitov spojív na báze hlinítokremičitanových minerálov z pyrolyzovaného uhlia	prof. Dr. Ing. Martin Tchingnabé Palou
Biana Shut	Optimalizácia 3D tlače pre prípravu plne hutnej hydroxyapatitovej keramiky	doc. Ing. Ľuboš Bača, PhD.

Dizertačné práce - 2024

Meno	Téma	Vedúci práce
Lukáš Húlek	Vývoj efektívnej proti-karbonatizačnej silikátovej bariéry pre použitie v súčasnom konštrukčnom betóne	Ing. Ivan Janotka, DrSc.

Bakalárske práce - 2025

Meno	Téma	Vedúci práce
Patrik Hurik	Vizuálne monitorovanie povrchu bioaktívnej keramiky v kolagéne a prostredí kmeňových buniek pomocou magnetickej rezonancie	doc. Ing. Ľuboš Bača, PhD.

Diplomové práce - 2025

Meno	Téma	Vedúci práce
Jakub Bujňák	Príprava a optimalizácia surovinových zmesí pre výrobu kordieritovej keramiky	doc. Ing. Ľuboš Bača, PhD.
Peter Feiler	Príprava biokeramických augmentových skafoldov aditívnou výrobou s použitím technológie vaňovej fotopolymerizácie	prof. Ing. Marián Janek, PhD.
Tatiana Sivčáková	Skríning a testovanie fosfátových materiálov pre biologické aplikácie	doc. Ing. Ľuboš Bača, PhD.
Erik Znášik	Mechanosyntéza titaničitanov	Ing. Peter Veteška, PhD.

REKLAMA

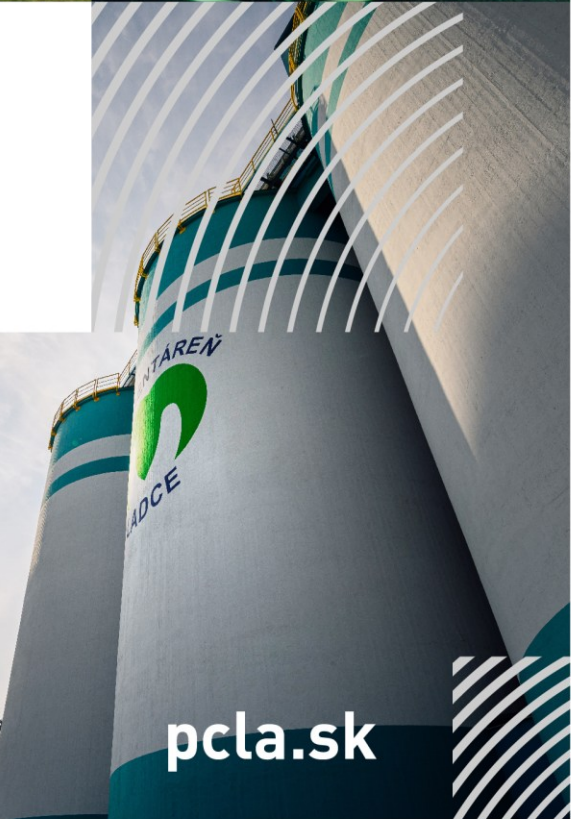




VÝROBA CEMENTU
NA SLOVENSKU
OD ROKU
1889



**MYSLIET
INAK**
KREATÍVNE
A BEZ LIMITOV



pcla.sk

ISBN 978-80-227-5552-8