

X. celoštátny odborný seminár

SILITECH

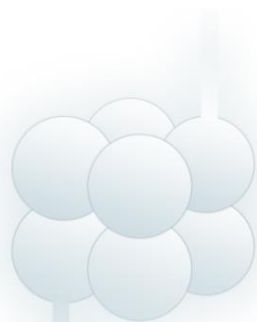
27. máj 2022, Bratislava

Zborník príspevkov

SPEKTRUM
STU



ZVÄZ SLOVENSKÝCH
VEDECKOTECHNICKÝCH
SPOLOČNOSTÍ



STU
FCHPT

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ
UNIVERZITA V BRATISLAVE
FAKULTA CHEMICKEJ
A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLOGIE

Usporiadatelia:

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

Organizačný výbor

Ing. Eva Smrčková, CSc.
Ing. Peter Veteška, PhD.

Odborní garanti

Doc. Ing. Marián Janek, PhD.
Doc. Ing. Ľuboš Bača, PhD.

Recenzenti

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

Termín konania: 29. máj 2022

Miesto konania: FCHPT STU, Radlinského 9, Bratislava

Editor: Ing. Peter Veteška, PhD.

Zborník vydala Slovenská technická univerzita v Bratislave
vo Vydavateľstve SPEKTRUM STU

ISBN 978-80-227-5219-0

In idem flumen bis descendimus et non descendimus

Hérakleitos

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

**OD KATEDRY KERAMIKY SKLA A CEMENTU K ODDELENIU
ANORGANICKÝCH MATERIÁLOV
OD SILITECHU 2015 K SILITECHU 2022**

Vážené dámy, vážení páni, milí hostia,
je pre mňa veľkým potešením, že Vás môžem osobne už po druhýkrát privítať v mene organizátorov na X. ročníku celoštátneho seminára SILITECH 2022, ktorý je hodnotnou tradíciou absolventov už historickej katedry silikátov. Je pre mňa veľkou čťou privítať aj našich vzácných hostí:

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

bývalých zamestnancov - učiteľov katedry, menovite pána doc. Jána Majlinga, CSc., Ing. Ladislava Pacha, CSc. a Ing. Vladimíra Kovára, CSc. Zároveň mi dovoľte, aby som v mene celej katedry zablahoževal práve doc. Jánovi Majlingovi, CSc. k významnému životnému jubileu, ktorého sa včera plný tvorivých síl dožil.

Srdečne vítam zástupcov organizácií, ktoré ochotne podporili túto odbornú akciu. Napriek tomu, že podporovateľov zvyčajne nebýva veľa, nám sa ich podarilo nájsť. Úprimná vďaka nás všetkých preto nesporne patrí aj našim váženým sponzorom: Zväzu Sklárskeho Priemyslu SR o.z.; PCLA Ladce a.s.; Calmit, spol. s r.o., Bratislava; OLO a.s., Bratislava; J&M Slovakia, a.s., Trnava; Knauf Insulation Slovensko, Nová Baňa; patentová kancelária MAJLINGOVÁ&PARTNERS, s.r.o., a najmä absolventom katedry, ktorí v nich úspešne pôsobia.

Zároveň mi dovoľte ospravedlniť dvoch vzácných hostí, ktorí sa z vážnych dôvodov našej akcie na poslednú chvíľu nemohli zúčastniť. Sú to

- prof. RNDr. Pavol Šajgalík, DrSc., súčasný pán predseda Slovenskej akadémie vied a zároveň zástupca Ústavu anorganickej chémie SAV, ako aj predseda našej spoluorganizátorskej Slovenskej silikátovej spoločnosti,
- prof. Ing. Ján Híveš, PhD., pán riaditeľ Ústavu anorganickej chémie, technológie a materiálov, FChPT STU a zároveň prorektor pre vedu a výskum Slovenskej technickej univerzity v Bratislave.

Vážené dámy, vážení páni, od nášho posledného stretnutia, ktoré sa uskutočnilo takmer na deň presne, uplynulo 7 rokov. Päťročnú tradíciu stretnutí poznačil nový globálny fenomén, ktorým sa stala pandémia spôsobená vírusom s označením SARS-CoV-2 a preto sa naše stretnutie nemohlo uskutočniť v prvom plánovanom termíne. Táto nová pliaga neušetrila drahých ani z našich radov, verím však, že naše čakanie a obozretnosť mali zmysel.

Zatiaľ čo rok 2015 bol organizáciou UNESCO vyhlásený za Medzinárodný rok svetla, rok 2022 bol touto organizáciou vyhlásený za Medzinárodný rok skla (www.iyog2022.org). Tento pre nás dúfajme prajný rok, nám opäť umožňuje pozrieť sa na uplynulých 7 rokov cez zväčšovacie sklo - na život dnes už bývalého Oddelenia keramiky, skla a cementu, ktoré sme zo strategických dôvodov premenovali na Oddelenie anorganických materiálov. Za tieto roky došlo v živote oddelenia k viacerým dôležitým udalostiam. I keď sa výrazne znížil počet študentov na fakulte, štúdium na oddelení ukončilo v tomto období 9 bakalárov, 5 inžinierov a 6 doktorandov. Tieto čísla dúfam pomaličky signalizujú nárast záujmu študentov o túto špecializáciu, ale aj opätovnú potrebu našich absolventov v priemysle. Na oddelení došlo zároveň aj k viacerým personálnym zmenám; habilitačné konanie úspešne završil doc. Ing. Ľuboš Bača, PhD. a do zaslúženej penzie odišli kolegovia Pavol Krutý, Iveta Zezulová a Ing. Vladimír Kovár, CSc.

Z pohľadu fungovania oddelenia sme spoločne s kolegami vyvinuli nemalé úsilie na zviditeľnenie oddelenia na fakulte. V rámci nového študijného programu fakulty „Biochémia a biofyzikálna chémia pre farmaceutické aplikácie“ sme pre bakalársky stupeň štúdia vypracovali povinne voliteľný predmet „Bioanorganické materiály“, ktorého súčasťou je aj predstavenie oxidovej a neoxidovej keramiky alebo bioskiel uplatniteľných v medicínskych aplikáciách. V dôsledku obmedzeného počtu firiem na Slovensku nie sú tradičné silikáty v súčasnosti na vlnu popularity. Po siedmich rokoch smerovania nových tém výskumu do oblastí ako sú napr. biomateriály, nanomateriály a kompozity, špeciálne anorganické spojivá, keramika a termoelektriká, sa táto vízia oddelenia javí ako orientácia správnym smerom. Rozvíjame nové odborné trendy výskumu pre priemysel budúcnosti založenom na aditívnej výrobe, známej aj ako 3D tlač, ktoré sa zdajú byť dostatočne zaujímavé pre študentov dnešnej doby.

Pri tvorbe vízie oddelenia a korekciách jej smerovania sú pre nás nesmierne cenné a dôležité aj názory Vás, účastníkov odborného seminára SILITECH 2022, ktorého sa zúčastňujú práve naši bývalí absolventi katedry pôsobiaci v praxi. V konečnom dôsledku aj toto sú dôvody, pre ktoré sa teším na osobné stretnutia a rozhovory so všetkými, ktorí sa tohtoročného celoslovenského odborného seminára rozhodli zúčastniť. Verím, že priemyselné odvetvia, ktoré nás úspešne spojili v minulosti nás budú spájať aj naďalej - nielen pre našu budúcnosť, ale hlavne pre budúcnosť našich ďalších úspešných absolventov.

V Bratislave 27.5.2022

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

POĎAKOVANIE

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



KNAUFINSULATION



MAJLINGOVA & PARTNERS

Zv | S | P
ZVÄZ SKLÁRSKEHO
PRIEMYSLU SR

PROGRAM

X. celoštátneho odborného seminára

SILITECH 2022

27. máj 2022

Prednášková miestnosť CH16 - FCHPT STU

- 14:00–14:15 Otvorenie seminára, príhovory organizátorov a pozvaných hostí.
- 14:15–14:35 **doc. Ing. Marián Janek, PhD.:**
Od Katedry/Oddelenia keramiky skla a cementu k Oddeleniu anorganických materiálov - Od SILITECHU 2015 k SILITECHU 2022.
- 14:35–14:55 **doc. Ing. Ľuboš Bača, PhD.:**
3D tlač keramických puzdier pre vesmírne aplikácie.
- 14:55–15:15 **prof. Ing. Dušan Galusek, DrSc.** vedec roka 2019
FunGlass: kto sme a čo robíme.
- 15:15–15:45 **Ing. Ivan Košalko, MBA**
Inžinier lídrom.
- 15:45–16:05 **Branislav Cvopa:**
Revolučná ekotechnológia pre recyklovaný betón.
- 16:05–16:25 **Ing. Michal Bačuvčík, PhD.**
Využitie chemických analýz pri diagnostike železobetónových konštrukcií.
- 16:25–16:45 **Prof. Dr. Ing. Martin T. Palou**
Trendy vo výskume silikátových materiálov v prospech pedagogického procesu a priemyslu.
- 16:45–17:30 **Prestávka**
- 17:30 **Slávnostná večera a spoločenský program.**

OBSAH

Príhovor	1
Obsah	5
3D tlač keramických puzdier pre vesmírne aplikácie.....	6
Využitie chemických analýz pri diagnostike železobetónových konštrukcií	14
Vplyv hydrotermálnych podmienok na vlastnosti cementových spojív.....	23
Vývoj krátkodobých mechanicko-fyzikálnych vlastností samozhutniteľných mált prípravených z bieleho cementu s prídavkom polypropylénových vlákien	30
Urýchlená karbonatizácia viacložkových cementových zmesí	35
Využitie nových metód tvarovania biokeramiky pomocou 3D tlače	41
Inžinier lídrom	46
Revolučná ekotechnológia pre recyklovaný betón.....	48
3D tlač ako nová tvarovacia technika pri príprave hutnej keramiky.....	52
Príprava neoxidovej keramiky B ₄ C pomocou aditívnej výroby	56
Chemický priemysel v zrkadle dejín	59
Spolupráca s priemyslom v období 2015 - 2022	66
Vedecké projekty oddelenia v období 2015 - 2022.....	71
Zoznam absolventov oddelenia za obdobie 2015-2022	74
Reklama.....	76
Calmit	77
Knauf Insulation	79
Majlingova & Partners	80
Odvoz a likvidácia odpadu - OLO.....	82
Považská cementáreň Ladce	84

3D TLAČ KERAMICKÝCH PUZDIER PRE VESMÍRNE APLIKÁCIE

Ľuboš Bača¹, Martina Orlovská¹, Jozef Feranc², Zora Hajdúchová¹, Peter Veteška¹,
Martina Ferancová¹, Katarína Tomanová², Marián Janek¹

ABSTRAKT

Keramické puzdrá sa používajú pre širokú škálu polovodičových a elektronických zariadení, ako sú obrazové snímače, akcelerometre, gyroskopy, mikroprocesory, svetelné diódy (LED), komunikačné moduly z optických vlákien, vysokofrekvenčné výkonové tranzistory a podobne. Aditívna výroba ako prelomová technológia na výrobu súčiastok komplexných tvarov výrazne ovplyvňuje súčasný priemyselný svet. 3D tlač bola použitá na štúdium spekania korundovej keramiky v závislosti od tlačových parametrov a teploty a času spekania. Najvhodnejšie parametre tlače a výpalu sa aplikovali na prípravu keramického puzdra pre mikroelektromechanické systémy (MEMS).

ÚVOD

Jedna z najlacnejších technológií aditívnej výroby (AM) je extrúzia materiálu, kde sa horúci termoplastický materiál selektívne vytlačá cez trysku na podložku počítačom riadenej tlačovej hlavy. Táto technológia je všeobecne známa ako 3D-tlač, ale v odbornej praxi sú zaužívané pojmy ako výroba modelu tavným nanášaním („Fused Deposition Modeling“, FDMTM) alebo výroba z natavených vlákien (Fused Filament Fabrication, FFF). Tieto technológie pracujú predovšetkým s rôznymi druhmi polymérnych materiálov. Postupne sa pre 3D tlač vyvíjajú nové pokročilé materiály a preto predstavuje univerzálnu technológiu prípravy reálnych trojdimenzionálnych objektov z rôznych materiálov, či už kovových, plastových alebo keramických.

Tavné nanášanie keramiky (Fused Deposition of Ceramics, FDC) je technológia na výrobu pokročilej štruktúrnej keramiky z filamentov, ktoré obsahujú keramický prášok a termoplastické spojivo, založená na procese FDMTM. Počas 3D tlače takéhoto kompozitného filamentu pôsobí polymérna matrica zároveň ako nosič a spojivo pre keramické častice. Hotový, vytlačený 3D objekt sa následne spracuje konvenčným procesom odstraňovania spojiva a spekania, aby sa dosiahli požadované fyzikálne a mechanické vlastnosti. Hutné pokročilé keramické komponenty sa používajú napríklad v elektronike - v mikroelektromechanických systémoch (MEMS) [1-4]. Technológia 3D tlače sa testuje aj pre prípravu funkčných komponentov so zlepšenými vlastnosťami [5, 6]. Pri ich príprave sa používajú rôzne vysokočisté syntetické suroviny ako sú nitrid kremíka, oxid hlinitý, hydroxyapatit, zirkoničnan olovnato titaničitý (PZT) a niobičnan olovnato horečnatý (PMN), ako aj nehrdzavejúca oceľ pre konštrukčné a biokeramické aplikácie.

Najmä kozmický priemysel je jedným z hlavných trhov a oblastí použitia, kde je o aditívnu technológiu veľký záujem a to predovšetkým z dôvodu možnej úspory hmotnosti, integrácie funkcionalít do komponentov, redukcie výrobných krokov a samozrejme

¹ Oddelenie anorganických materiálov, FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37, Bratislava

² Oddelenie plastov, kaučuku a vlákien, FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

dostupnosti komponentov za konkurencieschopnejšie náklady, najmä pokiaľ ide o výrobu prototypov a malých sérií.

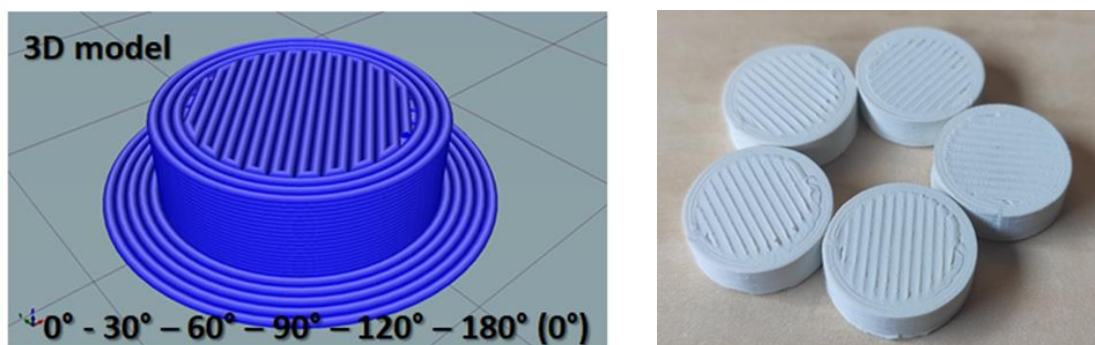
Európska vesmírna agentúra (ESA) v súlade s jej poslaním neustále vynakladá snahu s cieľom preskúmať nové a spoľahlivejšie pokročilé materiály, ako aj pokročilé technológie spracovania, aby ich využila pre ďalšie vesmírne misie. Dôležité sú najmä ľahšie a tuhšie materiály (zníženie hmotnosti), materiály odolnejšie voči žiareniu alebo pokročilé materiály s kombináciou rôznych vlastností. Práve materiálový dizajn spolu s novými technológiami výroby a spracovania sú v súčasnosti hybnou silou pre vývoj nových komponentov. Aditívna výroba ponúka také možnosti tvarovania a kombinácie materiálov, ktoré nebolo možné predtým pripraviť. Koncept AM je výhodný v prípade výroby zložitých geometrií, ktoré sú potrebné pre konkrétne časti/komponenty napr. kozmických lodí, avšak nielen ich. Zároveň je cieľom zlepšovať ich výkon a vlastnosti za znižovania nákladov na ich výrobu. Pochopenie indikátorov spoľahlivosti procesu, spoľahlivosti a zabezpečenia kvality (QA) je dôležité pre nízkorizikové vkladanie týchto novo dostupných komponentov do aplikácií s vysokou spoľahlivosťou.

Keramické obaly elektronických súčiastok sa ponúkajú ako riešenia pre vysokú spoľahlivosť a vysokovýkonné aplikácie, predovšetkým v leteckých a kozmických aplikáciách. Hermetické tesnenie svojou konštrukciou zabraňuje plynom a kvapalinám vniknúť do dutiny obalu, kde je namontovaná elektronická súčiastka. Vďaka keramickým materiálom sú hermetické obaly schopné odolávať oveľa vyšším teplotám ako ekvivalentné plastové puzdrá.

Táto práca bola zameraná na 3D tlač, odstránenie spojiva a štúdium spekania komponentov vyrobených na báze korundovej keramiky.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na prípravu tlačených 3D súčiastok sa použil kompozitný filament vyvinutý na Oddelení anorganických materiálov, ktorý obsahoval 75 hm. % ultrajemného Al_2O_3 prášku (TM-DAR) od firmy Taimei Chemicals Co., LTD (Japonsko). S cieľom prípravy teliesok s najvyššou objemovou hmotnosťou sa pre jednotlivé parametre 3D tlače stanovovala objemová hmotnosť v ortuti na telieskach v tvare tabletiiek po vytlačení ako aj po spekaní. Na štúdium vplyvu tlačových parametrov na objemovú hmotnosť bolo pripravených 15 tabletiiek s priemerom 12,5 mm a hrúbkou 5 mm (Obr. 1). Na prípravu vzoriek sa použila 3D tlačiareň Anet A8 s tryskou z nehrdzavejúcej ocele s priemerom 0,4 mm. Profesionálny softvér Simplify 3D sa použil na prípravu modelu pre tlač (tzv. slicing) a vytvorenie „g-kódu“. Odstraňovanie spojiva z pripravených vzoriek prebiehalo v dvoch krokoch, i) odstraňovanie prvej časti spojiva vo vode a ii) tepelné odstraňovanie spojiva pri 850 °C počas 1 hodiny. Následne sa vzorky spekali na vzduchu (Clasic, Česká Republika) pri troch rôznych režimoch spekania: 1500 °C / 1h, 1500 °C / 5h, 1600 °C / 1h. Počas aditívnej výroby vzoriek boli použité rôzne uhly výplne (tzv. infill) vo vrstvách na skúmanie ich vplyvu na relatívne hustoty po tlači a po spekaní. Pre každý uhol výplne boli vytlačené tri tablety. Mikroštruktúra vzoriek sa pozorovala rastrovacím elektrónovým mikroskopom JEOL 7500 F (Japonsko).



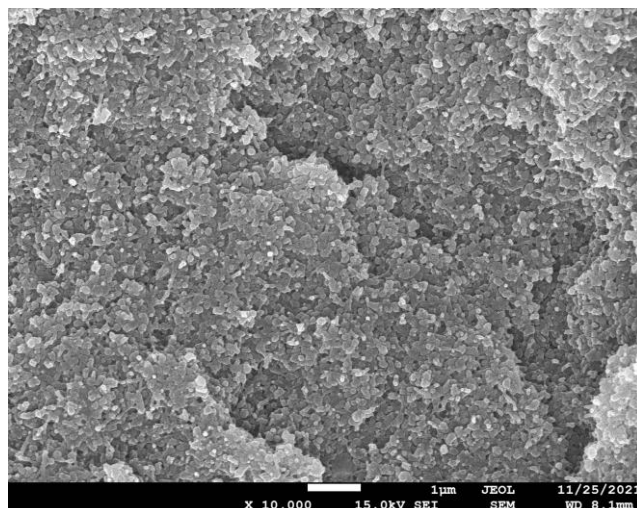
Obr. 1) Model telieska vo forme tabletky (vľavo) použitého na 3D tlač vzoriek z kompozitného filamentu obsahujúceho 75 hm. % prášku Al_2O_3 a vytlačené telieska (vpravo).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Keramické puzdrá pre elektronické súčiastky sa musia vyznačovať vysokou hutnosťou, ktorá ovplyvňuje ich výsledné fyzikálne, mechanické a elektrické vlastnosti. Prítomnosť otvorených pórov nie je pre takéto typy aplikácií vhodná. Preto by hodnota relatívnej hustoty nemala klesnúť pod (92 – 93) % teoretickej hustoty, ktorá indikuje konečné štádium spekania s uzavretou pórovitosťou. V tabuľke 1 sú zhrnuté všetky hodnoty vytlačených teliesok, ktoré sa pripravili na štúdium vplyvu orientácie výplne vo vrstvách v závislosti od teploty a času výpalu. Vzorky sa vytlačili v piatich rôznych konfiguráciách, pričom sa sledovala objemová hmotnosť po vytlačení a spekaní pri teplotách 1500 °C počas 1 h a 5 h a pri 1600 °C počas 1 h. Relatívna hustota po vytlačení teliesok sa prepočítala na hustotu kompozitnej struny a teliesok po spekaní na teoretickú hustotu čistého Al_2O_3 . Najvyššia relatívna hustota teliesok po vytlačení sa dosiahla pre uhol výplne 0/60/120°. Hodnoty troch identických teliesok sa nachádzali v intervale medzi 93,2 % až 95,2 %. Vzhľadom na proces výroby kompozitného filamentu sa predpokladá jeho takmer plná hutnosť bez obsahu zvyškovej pórovitosti. Relatívne hustoty teliesok ukazujú nižšie hodnoty, z čoho vyplýva, že toto zníženie mohlo byť zapríčinené buď chybou merania, alebo nedokonalým vyplnením priestoru medzi tlačovými cestami jednotlivých vrstiev alebo medzivrstvového priestoru. Najnižšie hodnoty pre objemovú hmotnosť vytlačených teliesok boli zistené pre orientáciu výplne v uhloch 0/30/60/90/120° a to v rozmedzí 89,4 % až 91,9 %.

Proces odstránenia spojiva bol úspešne aplikovaný na všetky telieska. Konečná teplota pri odstránení spojiva zabezpečujúca dostatočnú manipulačnú pevnosť teliesok, bola 850 °C. Vzorky po spekaní pre orientáciu výplne v uhloch 0/30/60/90/120° dosiahli pri stanovených podmienkach relatívnu hustotu medzi (89,03 až 92,03) %. V prípade teliesok s najvyššou relatívnou hustotou po tlači a orientáciou výplne 0/60/120° sa aj po spekaní dosiahli najvyššie relatívne hustoty (> 93 %). Tableta spekaná pri teplote 1500 °C počas 5 h mala relatívnu hustotu 93,94 % (Tab. 1).

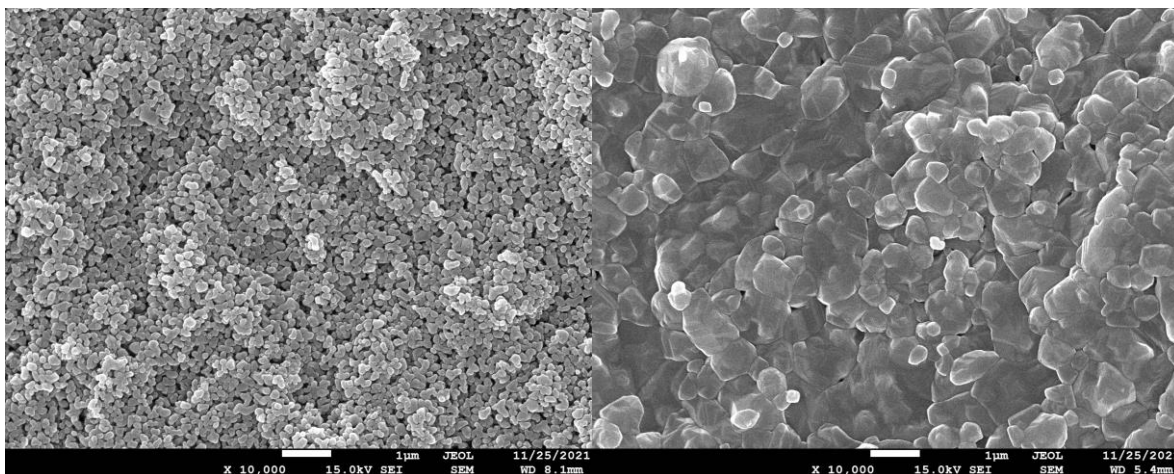
Mikroštruktúra pripraveného kompozitného filamentu (Obr. 2), tablety po odstránení spojiva ako aj po spekaní pri teplote 1500 °C počas 5 h sa sledovala rastrovacím elektrónovým mikroskopom (Obr. 3). Najprv sa analyzoval samotný filament, aby sa preskúmala homogenita prášku oxidu hlinitého v organickej matrici. Zistilo sa, že prášok je rovnomerne roz distribuovaný v spojive, hoci sa našli aj menšie póry a oblasti s väčšou koncentráciou organickej hmoty.



Obr. 2) Mikroštruktúra pripraveného kompozitného filamentu na lome

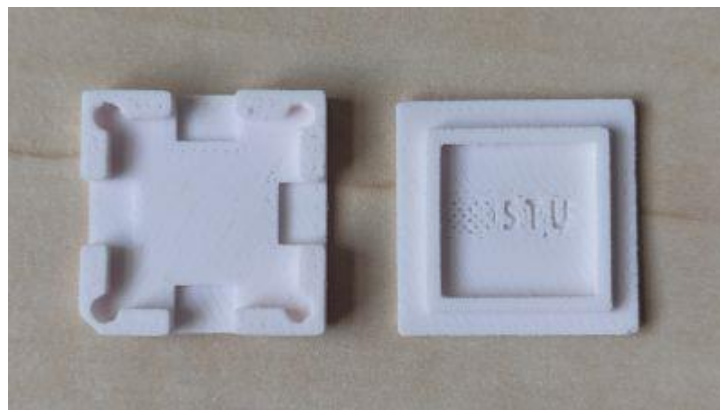
Makroanalýza vytlačenej tablety odhalila neúplnosť tlačových ciest a prepojení spolu s dutinami a pórami. Na druhej strane, bližší pohľad na mikroštruktúru odhalil homogénnu distribúciu prášku Al_2O_3 v polymérnej matrici.

Po odstránení spojiva sa získala pórovitá mikroštruktúra s mierne väčšou veľkosťou zŕn (približne 200 nm) oproti východiskovému prášku (≈ 100 nm). Z mikrosnímkov spekaných vzoriek je zrejmé, že došlo k nárstu veľkosti zŕn Al_2O_3 , pričom najväčšie dosiahli veľkosť okolo 1 μm . Zároveň bolo možné pozorovať mikroporozitu. Analýza mikroštruktúry tabletiiek ukázala, že samotným procesom spekania nie je možné kompletne odstrániť defekty vzniknuté pri tlači.



Obr. 3) Mikroštruktúra pripravených tabletiiek po odstránení spojiva (vľavo) a po spekaní pri 1500 °C/5h (vpravo).

Na základe dosiahnutých výsledkov sa následne pripravili 3D tlačou keramické puzdrá (Obr 4). Z nich sa v prvom kroku nastaveným procesom odstránilo spojivo, podobne ako pri jednoduchších telieskach. Na spekanie sa použili tie isté podmienky ako na tablety, teplota 1500 °C, výdrž 5 h.



Obr. 4) Keramické puzdro pripravené 3D tlačou spekané pri teplote 1500 °C / 5 h.

Tab. 1) Zoznam vzoriek pripravených 3D tlačou z kompozitného filamentu v závislosti od uhla výplne vo vrstvách, ich objemové hmotnosti po tlači ako aj po spekaní pri teplote 1500 °C počas 5 hodín.

VZORKA	UHOL VÝPLNE	PODMIENKY SPEKANIA	RELATÍVNA HUSTOTA	
			Po tlači*	Po spekaní #
		Teplota/Čas	%	%
C1	45/-45°	1500 °C / 1 h	92,97	91,98
C2	45/-45°	1500 °C / 5 h	91,78	91,04
C3	45/-45°	1600 °C / 1 h	93,91	92,13
C6	0/30/60°	1500 °C / 1 h	92,62	91,65
C7	0/30/60°	1500 °C / 5 h	92,28	93,41
C8	0/30/60°	1600 °C / 1 h	92,50	92,17
C9	0/60/120°	1500 °C / 1 h	94,88	93,30
C10	0/60/120°	1500 °C / 5 h	93,24	93,94
C11	0/60/120°	1600 °C / 1 h	95,25	93,64
C12	0/15/30/45°	1500 °C / 1 h	91,98	91,35
C13	0/15/30/45°	1500 °C / 5 h	91,21	92,54
C14	0/15/30/45°	1600 °C / 1 h	91,65	91,33
C15	0/30/60/90/120°	1500 °C / 1 h	89,11	89,03
C16	0/30/60/90/120°	1500 °C / 5 h	88,40	89,77
C17	0/30/60/90/120°	1600 °C / 1 h	91,91	92,03

* Vypočítané z objemovej hmotnosti filamentu s $\rho = 2,51 \text{ g.cm}^{-3}$

Vzťahnuté na hustotu čistého Al_2O_3 s $\rho = 3,99 \text{ g.cm}^{-3}$

ZÁVER

Jedna z technológií aditívnej výroby, známa ako 3D tlač z filamentu, sa úspešne použila na prípravu tvarovo jednoduchých kompozitných teliesok ako aj komplexného 3D korundového puzdra. Na prípravu sa použil kompozitný filament pripravený na Oddelení anorganických materiálov obsahujúci 75 hm. % Al_2O_3 prášku TAIMEI TM-DAR. Tieto telieska vo forme tabliet sa použili na štúdium procesu odstránenia polymérneho termoplastického spojiva a zároveň na štúdium spekania pri teplote 1500 °C počas 1 hodiny a 5 hodín a pri 1600 °C počas 1 hodiny. Zistilo sa, že objemová hmotnosť vytlačených teliesok výrazne závisí od orientácie výplne vo vrstvách pri 3D tlači. Najväčšie relatívne hustoty po vytlačení ako aj po spekaní sa dosiahli pre telieska s orientáciou výplne 0/60/120°. Tableta spekaná pri teplote 1500 °C počas 5 h dosiahla zo všetkých vzoriek najväčšiu relatívnu hustotu 93,94 %. Tieto podmienky sa potom použili aj na spekanie tvarovo komplexnej korundovej súčiastky. Analýza mikroštruktúry tabletiiek ako aj keramického puzdra ukázala, že defekty vzniknuté pri tlači nie je možné kompletne odstrániť samotným procesom spekania. Je preto nevyhnutné eliminovať všetky tlačové chyby už pri voľbe podmienok samotnej prípravy.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla vďaka veľkej podpore Európskej vesmírnej agentúry, ESA projekt č. 4000124760/18/NL/SC. Vážime si finančnú podporu Slovenskej grantovej agentúry pre vedu VEGA grant č. 1/0342/21. Táto práca vznikla vďaka podpore Slovenskej Agentúry pre Vedu a Výskum APVV-16-0341 a aj vďaka podpore Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt: Rozširovanie kapacít a kompetencií univerzity vo výskume, vývoji a inováciách („ACCORD“) ITMS2014+: 313021X329, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

LITERATÚRA

- [1] English, J.M. Allen, M.G. Wireless micro-machined ceramic pressure sensors, in: Proceedings of the 12th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, Orlando, FL, January 17±21, 1999, pp. 511±516.
- [2] H.H. Bau, S.G.K. Ananthasuresh, J.J. Santiago-Aviles, J. Zhong, M.Kim, M. Yi, P. Espinoza-Vallejos, L. Sola-Laguna, Ceramic tape-based meso systems technology, ASME MEMS'98, DSC V 66(1998) 491±498.
- [3] Epstein, A.H., Senturia, S.D., Ananthasuresh, G., Ayon, A., Breuer, K., Chen, K.S., Ehrich, F.E., Gauba, G., Ghodssi, R., Groshenry, C., PowerMEMS and microengines, in: Proceedings of the 1997 International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, Part 2, vol. 2, Chicago, IL, June 16±19, 1997, pp. 753±756.
- [4] El Khatib M., Pothier A., Crunteanu A., Blondy P., A novel packaging approach for RF MEMS switching functions on alumina substrate, MicrosystTechnol (2007) 13:1457–1461.
- [5] Wu G., Langrana, N.A., Sadanji, R., Danforth, S.C., Solid freeform fabrication of metal components using fused deposition of metals. Mater Des; 23 (2002) 97–105.

**X. celoštátny odborný seminár SILITECH
27. máj 2022, Bratislava**

- [6] Allahverdi, M., Danforth, S.C., Jafari, M., Safari, A., Processing of advanced electroceramic components by fused deposition technique. *J Eur Ceram Soc* 21(2001):1485–90.

VYUŽITIE CHEMICKÝCH ANALÝZ PRI DIAGNOSTIKE ŽELEZOBETÓNOVÝCH KONŠTRUKCIÍ

Michal Bačuvčík¹, Lukáš Húlek¹, Ivan Janotka¹, Michal Cápaj¹

ABSTRAKT

Všetky zložky betónu ovplyvňujú hydratáciu cementu a následne vznik mikroštruktúry a pórovej štruktúry, ktoré obe rozhodujúcim spôsobom determinujú odolnosť betónu proti pôsobeniu chemicky agresívneho prostredia. Chemická agresivita, ktorá atakuje vytvorenú cementovú maticu so spojivovým potenciálom korózne degraduje aj zabudovanú oceľovú výstuž. Z hľadiska chemickej odolnosti predstavuje kľúčovú úlohu nepriepustnosť betónu, ktorú dokážeme zlepšiť napr. vhodnými prímiesami. V súčasnosti sa problematika degradácie železobetónových konštrukcií rieši hlavne v oblasti mostných objektov. Najrozšírenejšiu chemickú degradáciu predstavuje karbonatizácia, pretože agresívnym médiom je oxid uhličitý prítomný v atmosfére. Preventívna, cielená a kvalitná diagnostika a následná sanácia degradačne poškodených objektov môže predĺžiť životnosť železobetónových konštrukcií.

ÚVOD

Medzi samostatnú skupinu železobetónových konštrukcií patria mostné konštrukcie, ktorých významný počet tvorí neoddeliteľnú súčasť infraštruktúry Slovenskej republiky. Údaje o cestných komunikáciách Slovenskej správy ciest (SSC) [1] uvádzajú, že na Slovensku sa v roku 2021 celkovo nachádzalo 8 266 mostov. Väčšina mostov bola zhotovená medzi rokmi 1941 a 1980 [2], z čoho vyplýva, že tie najstaršie sa nachádzajú v súčasnosti už za polovicou svojej navrhovanej životnosti, preto sa čoraz častejšie zdôrazňuje potreba ich kvalitnej a komplexnej diagnostiky. Na účely zisťovania stavebno-technického stavu mostov sa využíva ich pravidelné monitorovanie. Pojem monitorovanie mostov predstavuje modernejší ekvivalent pre dlhodobé sledovanie mostov, ktoré pozostáva z aplikácie systému rôznych, prednostne nedeštruktívnych metód merania za účelom identifikácie zmien, ktoré môžu viesť k zhoršeniu stavebno-technického stavu s následným znížením zaťažiteľnosti, jazdného komfortu, životnosti a v extrémnych prípadoch k havárii objektu [3].

Z prehľadu stavebno-technického stavu mostných objektov na Slovensku od roku 2010 do roku 2021 (Tab. 1 a Obr. 1) [1] vyplývajú nasledovné hlavné skutočnosti:

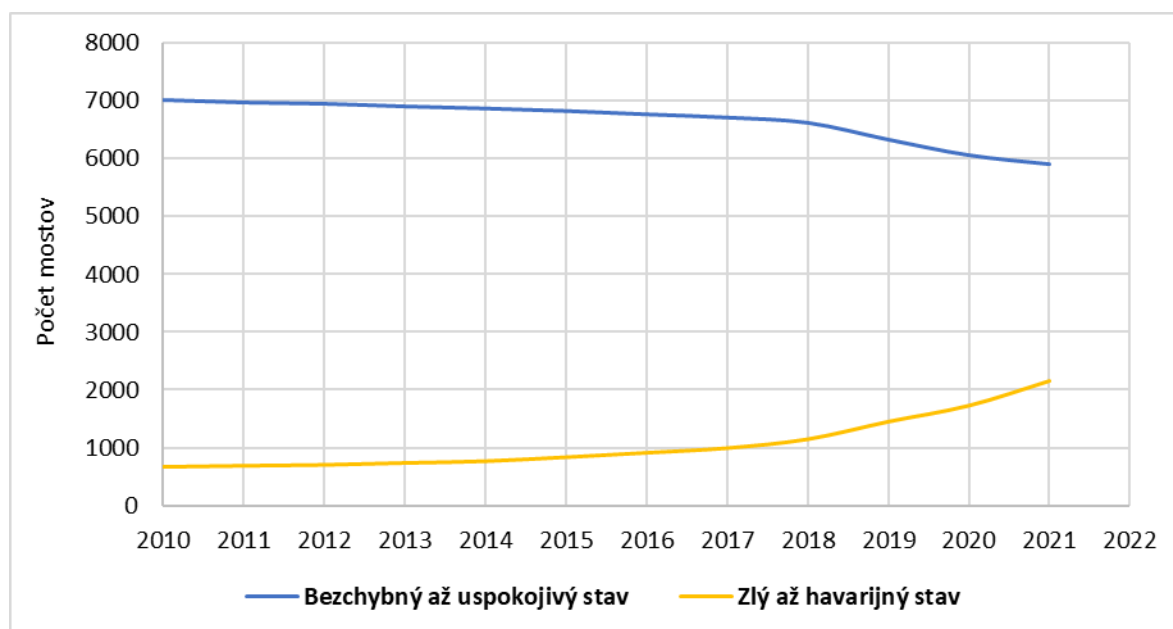
- znižuje sa počet mostov s bezchybným až dobrým stavom (stupeň 1 až 3);
- zvyšuje sa počet mostov s uspokojivým stavom (stupeň 4);
- zvyšuje sa počet mostov so zlým a veľmi zlým stavom (stupeň 5 a 6);
- sú identifikované mosty v havarijnom stave (stupeň 7);
- v roku 2021 sa evidovalo 26,2 % mostov v zlom až havarijnom stave.

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

Tab. 1) Prehľad stavebno-technického stavu mostných objektov od roku 2000 do roku 2021

Rok	Počet mostov podľa stupňa stavebno-technického stavu na Slovensku								Spolu
	Stupeň 1	Stupeň 2	Stupeň 3	Stupeň 4	Stupeň 5	Stupeň 6	Stupeň 7	Stupeň 0	
	Bezchybný	Veľmi dobrý	Dobry	Uspokojivý	Zlý	Veľmi zlý	Havarijný	Neznámy*	
2010	504	825	3468	2209	489	173	11	142	7821
2011	499	829	3445	2191	498	180	15	200	7857
2012	503	828	3421	2190	498	193	17	231	7881
2013	513	793	3335	2256	519	207	16	274	7913
2014	504	783	3231	2343	534	213	25	302	7935
2015	522	707	3012	2577	582	232	28	323	7983
2016	508	680	2861	2712	622	267	30	322	8002
2017	522	665	2756	2763	675	302	23	360	8066
2018	532	679	2577	2828	782	353	19	280	8050
2019	470	621	2226	3011	980	456	23	316	8103
2020	441	584	1914	3121	1175	540	22	396	8193
2021	437	679	1622	3168	1467	661	37	195	8266

* V centrálnej technickej evidencii pozemných komunikácií (CTEPK) sa nachádzajú neúplné údaje o danom objekte



Obr. 1) Počet mostov podľa stupňa stavebno-technického stavu na Slovensku

Zhoršujúci sa stavebno-technický stav mostov na Slovensku definitívne dokazujú aj niektoré prípady havárií v poslednom období (2020 – Spišská Nová Ves, Trstená). Tieto skutočnosti poukazujú na nevyhnutné zvýšenie pozornosti pri monitoringu a komplexnej diagnostike železobetónových mostných konštrukcií.

Faktory, ktoré degradujú mosty, môžeme rozdeliť na fyzické, ako je dopravné zaťaženie (hmotnosť, kmitanie, otrasy a pod.) a chemické, predstavujúce agresívny vplyv okolitého prostredia na betón (karbonatizácia, penetrácia chloridov), čo sa prejavuje koróziou zabudovanej výstuže (bežnej alebo predpätej), následnou stratou jej súdržnosti s betónom a redukciou jej priemeru, čím sa oslabuje celá konštrukcia mosta.

CHEMICKÁ DEGRADÁCIA BETÓNU

Betón je kompozitný materiál vyrobený hlavne z cementu, kameniva a vody. Cement v čerstvom betóne hydratuje, tuhne a tvrdne, čím tvorí spojivovú fázu (cementovú maticu). Táto spája zrná kameniva do celistvého zatvrdnutého kompozitu, ktorý vykazuje požadované fyzikálno-mechanické vlastnosti a odolnosť proti vplyvom prostredia. Výsledné vlastnosti čerstvého a zatvrdnutého betónu a jeho odolnosť sú závislé hlavne od materiálového zloženia vstupných surovín a od návrhu jeho receptúry. Ďalšie vplyvy ktoré môžu ovplyvniť kvalitu betónu sú napr. nedodržanie zásad ukladania, hutnenia a ošetrovania počas tuhnutia a tvrdnutia.

Spojivová cementová fáza betónu je najviac náchylná na chemické agresívne napadnutia. Je tvorená hlavne hydroxidom vápenatým Ca(OH)_2 (portlandit) a kalcium silikát a kalcium aluminát hydrátmi - C-S-H a C-A-H gélové hydratačné produkty. Hydratačné zlúčeniny cementu v betóne reagujú s okolitými chemickými látkami z prostredia a vytvárajú produkty napadnutia, ktoré menia štruktúru a chemický stav betónu (napr. pH). Agresivita každého druhu „útočí“ na CaO, ktorý predstavuje rozhodujúcu zložku väzného hydratovaného materiálu. Portlandit je najviac náchylný na reakcie s okolitými agresívnym prostredím, preto čím je jeho zastúpenie v betóne nižšie, tým je betón odolnejší, lebo obsahuje chemicky odolnejšie gélové hydratačné produkty, ktoré tvoria súčasne hutnejšiu pórovú štruktúru. Hutná pórová štruktúra je tvorená prevažne mikropórmi, ktoré zapríčiňujú nízku permeabilitu a preto bránia prenikaniu chemicky agresívnych látok z okolitého prostredia do betónu. Tvorba gélových hydratačných produktov sa podporuje použitím puzolánových prímiesí (prímiesi druhu II), ako je napríklad popolček alebo vysokopecná troska.

Predmetová norma na betón STN EN 206+A2 [4] predpisuje, okrem iného, požiadavky na zloženie betónu podľa účelu použitia a uvádza jednotlivé agresívne vplyvy prostredia na betón, ktorý obsahuje aj zabudovanú výstuž a rozdeľuje ich na jednotlivé stupne. Rozdelenie vplyvov prostredia na betón sú sumarizované v tabuľke 2.

Stupne vplyvu prostredia sú označené skratkou a číslom zohľadňujúce hlavne stav vlhkosti, ktorá sa v agresívnom prostredí nachádza. Čím je číslo vyššie, tým je agresivita výraznejšia a v takom prípade sa vyžaduje odolnejší betón. Čím je vyššia vlhkosť prostredia, tým sa agresivita prejaví na betón výraznejšie. Za najagresívnejšie sa považuje striedanie vysokej a nízkej vlhkosti.

Tab. 2) Rozdelenie vplyvov prostred na betón [4]

Číslo	Vplyv prostredia	Agresívne médium	Označenie stupňa
1	Bez nebezpečenstva korózie alebo porušenia (bez výstuže alebo veľmi suché prostredie)	-	X0
2	Korózia vplyvom karbonizácie	reakcie so vzdušným CO_2	XC1 až XC4
3	Korózia vplyvom chloridov, nie však z morskej vody	posypové soli/roztoky Cl^-	XD1 až XD3
4	Korózia vplyvom chloridov z morskej vody (na SK sa nezohľadňuje)	chloridy	XS1 až XS3
5	Striedavé pôsobenie mrazu a rozmrazovania s rozmrazovacími prostriedkami alebo bez nich (aj keď neobsahuje výstuž musí byť zohľadnené ak sa objavuje prostredie)	nízke a vysoké teploty, príp. aj posypové soli	XF1 až XF4
6	Korózia vplyvom chemického pôsobenia: - podzemné vody s nadlimitným obsahom SO_4^{2-} , CO_2 , NH_4^+ a Mg^{2+} a pH pod 6,5 - zemina s nadlimitným obsahom SO_4^{2-} , a kyslosťou nad 200 ml/kg (Baumann-Gully)	chemické reakcie	XA1 až XA3

Odolnosť betónu sa podľa normy [5] predpisuje dodržaním odporúčaných medzných hodnôt pre jeho zloženie a určité vlastnosti.

Tabuľka F.1 [5] uvádza nasledovné požiadavky na zloženie a vlastnosti betónu podľa vplyvu prostredia:

- maximálny vodný súčiniteľ, t.j. pomer množstva vody k cementu,
- minimálny obsah cementu, v kg na 1 m³ betónu,
- minimálnu pevnostnú triedu,
- pre prostredie XF sa navyše dopĺňa:
 - minimálny obsah vzduchu v čerstvom betóne,
 - použitie mrazuvzdorného kameniva,
 - skúšky mrazuvzdornosti a odolnosti proti chemickým rozmrazovacím látkam,
 - skúška priesaku vody (maximálna hodnota),
- pre prostredie XA sa navyše dopĺňa:
 - skúšky priesaku vody a nasiakavosti (maximálne hodnoty).

Medzi chemickú degradáciu betónu môžeme zaradiť vplyv prostredia karbonatizácie (XC), chloridov (XD) a chemických zlúčenín (XA).

Karbonatizácia betónu

Karbonatizácia je celosvetovo najrozšírenejším environmentálnym faktorom spôsobujúcim chemickú degradáciu betónu, pretože agresívnym médium je oxid uhličitý prítomný v atmosfére. Prvé práce v štúdiu procesu karbonatizácie betónu vykonal najmä M. Matoušek a R. Drochytka [6]. Priebeh karbonatizácie betónu rozdelili do štyroch etáp.

V prvej etape karbonatizácie sa premieňa hydroxid vápenatý Ca(OH)₂ na uhličitý vápenatý CaCO₃, ktorý pritom čiastočne zapĺňa póry (rovnica 1). Hlavné vlastnosti betónu sa v tomto štádiu stávajú výhodnejšími. Vznikajúcimi karbonátmi sa zahusťuje pórová štruktúra, čím pevnosť betónu narastá.



V druhej etape prebiehajú premeny ostatných gélových hydratačných produktov cementu, pričom vznikajú modifikácie CaCO₃ s amorfným gélom kyseliny kremičitej.

Tretia etapa karbonatizácie sa vyznačuje prekryštalizovaním prvotne vzniknutých novotvarov CaCO₃. Objavujú sa veľmi početné a relatívne rozmerné kryštály kalcitu a aragonitu. Mechanické vlastnosti betónu sa počas tretej etapy zhoršujú a alkalita betónu klesá pod hodnotu pH 9,5.

Štvrtú etapu charakterizuje stav, pri ktorom hrubé kryštály kalcitu a aragonitu prestupujú celú štruktúru cementového tmelu, čo je v krajnom prípade spojené so stratou súdržnosti a pevnosti betónu. Hodnota pH klesá až na úroveň 8. Typickými karbonatizačnými produktami sú tri modifikácie CaCO₃ - kalcit, vaterit a aragonit a dekarbonizované Si- a Al-neväzné gély.

Takto atakovaný oslabený betón stráca týmto spôsobom svoju pasivačnú schopnosť a v ňom zabudovaná oceľová výstuž podlieha korózii pri vhodných podmienkach (pH pod 9,5 a prístup vlhkosti a kyslíka). Korodujúca oceľová výstuž znižuje únosnosť konštrukcie a môže narušiť celkovú statickú spoľahlivosť železobetónovej konštrukcie. Na mostoch je najnebezpečnejšia korózia predpätej výstuže.

DIAGNOSTIKA ŽELEZOBETÓNOVÝCH KONŠTRUKCIÍ

Diagnostika konštrukcií sa vykonáva za účelom zistenia jej aktuálneho stavebno-technického stavu z pohľadu statickej a chemickej kondície a zostatkovej životnosti. Výsledky slúžia statikom ako podklad na zhodnotenie nutnosti a rozsahu aplikácie opatrení sanácie na predĺženie životnosti konštrukcie. Na kvalitnú diagnostiku je nutné pred jej samotnou realizáciou vykonať odbornú prehliadku konštrukcie, preštudovať súvisiacu dokumentáciu a na základe prvotných zistení pripraviť vhodný rozsah a metodiku diagnostiky.

Metódy diagnostiky železobetónových konštrukcií rozdeľujeme na nedeštruktívne a deštruktívne. Nedeštruktívne metódy je možné vykonať priamo na konštrukcií bez jej narušenia alebo poškodenia. Deštruktívne metódy pozostávajú z odberu vzoriek betónu a ich následným skúškam v laboratóriu. V Technickom a skúšobnom ústave stavebnom, n.o., Bratislava (TSÚS) vykonávame komplexnú diagnostiku na základe výsledkov meraní na konštrukcii a fyzikálno-mechanických vlastností odobratých vzoriek, ktoré sú objasňované chemickými analýzami. Vyhodnotenie chemických analýz sa využíva na kvantifikáciu chemickej degradácie betónu.

Na mostných konštrukciách vykonávame nevyhnutnú detailnú vizuálnu obhliadku za účelom identifikácie a zdokumentovania vyskytujúcich sa porúch a trhlín. V prípade trhlín je dôležité zmerať ich šírku. Poruchy sa zatrieďujú v zmysle technických podmienok TP 061 [8] (Katalóg porúch na mostoch).

Samostatnou témou diagnostiky mostov, ale aj iných konštrukcií, sú tzv. zaťažovacie skúšky, ktorých účelom je preveriť deformáciu (priehyb) konštrukcie pri statickom alebo dynamickom zaťažení.

Nedeštruktívne metódy

Niektoré nedeštruktívne metódy diagnostiky nie sú ukotvené v skúšobných normách, ale boli vytvorené na základe nevyhnutných požiadaviek na stanovenie stavu a výpočtu životnosti železobetónových konštrukcií a na základe požiadaviek normy STN 73 2011 [7]. TSÚS aplikuje nedeštruktívne metódy merania na konštrukciách za účelom zistenia nasledovných parametrov:

- stanovenie informatívnej pevnosti betónu;
- identifikácia polohy, krytia a priemeru zabudovanej výstuže;
- mapovanie korózneho napadnutia zabudovanej výstuže;
- skenovanie konštrukcie za účelom identifikácie defektov, polohy a orientácie výstuže, hrúbky stien a pod.;
- meranie permeability (priedušnosti) povrchovej vrstvy konštrukcie;
- meranie rýchlosti prechodu ultrazvuku za účelom zistenia hrúbky a modulu pružnosti materiálu, hĺbky trhliny, iné;
- stanovenie prídržnosti povrchovej vrstvy konštrukcie k podkladu.

Odber vzoriek a skúšky v laboratóriu

Nedeštruktívne metódy diagnostiky sa v prevažnej väčšine dopĺňajú deštruktívnymi metódami, t.j. odberom vzoriek betónu z konštrukcie a následnými laboratórnymi skúškami. Miesta odberu vzoriek sa vyberajú tak, aby reprezentovali požadovanú študovanú oblasť. V prípade mostných konštrukcií je nutné vstať v miestach kde sa nenachádza predpínacia výstuž, lebo v prípade jej prevrtania by sa významne narušila statika mosta a hrozili by fatálne

následky. Preto miesta vyberáme na základe lokalizácie výstuže pomocou nedeštruktívnych metód, prístrojmi Profometer a Radar.

Odber vzoriek realizujeme jadrovým vŕtaním a vzorky betónu sú vo forme valcov (Obr. 2). Po odobratí betónu z konštrukcie vykonávame meranie hĺbky karbonatizácie pomocou acidobázického indikátora. Na obrázku 2 je znázornené meranie hĺbky karbonatizácie. Nesfarbená časť betónu predstavuje skarbonatizovaný betón, ktorého pH sa dostalo na úroveň, kedy už neplní pasivačnú funkciu pre prípadnú zabudovanú výstuž (pH 9,5 a menej) a tá by podliehala korózii. Meranie je vhodné len na identifikáciu karbonatizácie betónu, ale nedokáže kvantifikovať jej štádium a zmapovať jej kinetiku. Na to slúži chemická analýza.



Obr. 2) Odber vzoriek betónu (vľavo), meranie hĺbky karbonatizácie betónu (vpravo)

Vzorky podrobíme vybraným skúškam podľa účelu diagnostiky. TSÚS vykonáva nasledovné skúšky na betónových vývrtach podľa príslušných skúšobných noriem:

- stanovenie objemovej hmotnosti betónu;
- stanovenie pevnosti betónu v tlaku;
- stanovenie pevnosti betónu v priečnom ťahu;
- stanovenie dynamického modulu pružnosti betónu;
- stanovenie sečnicového modulu pružnosti betónu;
- stanovenie nasiakavosti betónu;
- stanovenie hĺbku priesaku tlakovou vodou, tzv. vodotesnosť betónu.

Skúškami fyzikálno-mechanických vlastností betónu sa získajú informácie hlavne o jeho pevnostných charakteristikách a modulu pružnosti, ktoré sú základom pre statika na posúdenie fyzického stavu konštrukcie. Na základe týchto meraní, bez chemickej analýzy, nie je možné jednoznačne diagnostikovať príčinu a rozsah chemického napadnutia betónu.

Chemické analýzy

Na chemické analýzy sa používajú analytické vzorky v práškovom stave s veľkosťou častíc približne od 0,063 mm do 0,15 mm, v množstve od 0,01 g do 5 g. Práškové vzorky sa získavajú z odobratých vývrtov, ktoré predstavujú kompozitný betón s hmotnosťou rádovo niekoľko kilogramov (Obr. 3), takže je nesmierne dôležité vykonať vhodnú prípravu analytickej vzorky, ktorá musí reprezentovať homogénnu časť betónového vývrtu. Analytická vzorka betónu sa pripravuje spravidla jeho drvením, príp. separovaním, sušením a mletím na požadovanú jemnosť. Ak je účelom analýzy iba cementová matrice tak je nutné separovať kamenivo od matrice. V prípade ak chceme spätne analyzovať zloženie betónu je naopak nutné zachovať celkový pomer kameniva a cementovej matrice.

Analytické vzorky betónu pripravujeme buď po deštruktívnych skúškach betónových vývrtov alebo z ich segmentov pred úpravou výšky valcov podľa obrázka 3. Segmentovanie slúži na zdokumentovanie úrovne chemickej degradácie betónu do hĺbky konštrukcie. V takom prípade sa zameriavame napr. na kinetiku karbonatizácie v troch vrstvách od

povrchu betónu. Štvrtá vzorka, ako referenčná, sa študuje z druhej strany vývrtu, v ktorom sa uvažuje len so zmenami mikroštruktúry a pórovej štruktúry betónu vekom.



Obr. 3) Sada vývrtov betónu (vľavo) a príklad segmentácie na chemickú analýzu (vpravo)

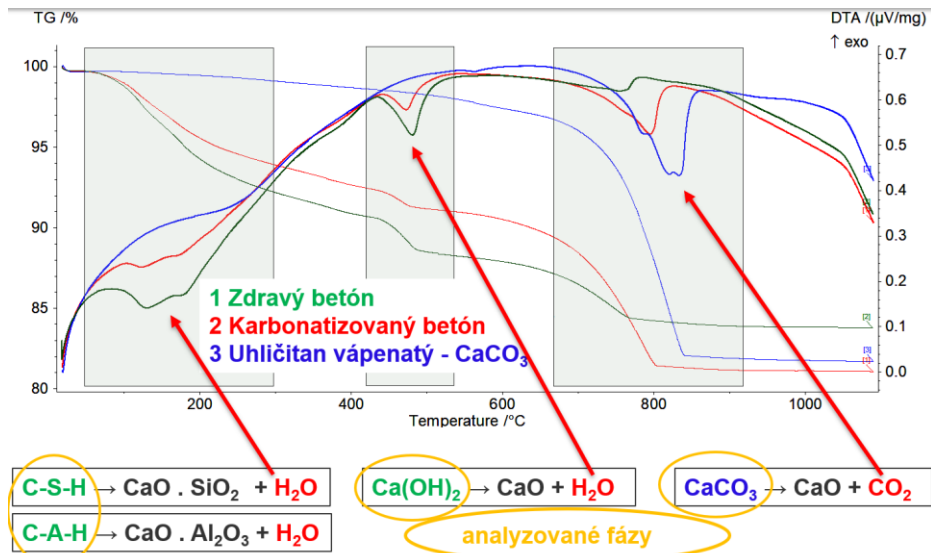
TSÚS vykonáva a vyhodnocuje podľa potrebného rozsahu diagnostiky nasledovné chemické skúšky cementový kompozitov ako je napr. betón, malta a podobne:

- termická analýza (TG-DTA);
- röntgenová difrakčná analýza (RTG);
- analytická chemická analýza podľa skúšobných noriem;
- ortuťová porozimetria;
- optická a elektrónová mikroskopia.

Zmena mikroštruktúry sa prejavuje na pórovej štruktúre cementovej matrice. Pri agresívnom napadnutí sa pôvodne vzniknutá a zdravá hydratovaná fáza transferuje v čase na reakčné produkty chemického napadnutia. Tieto chemické deje, podľa druhu pôsobiacej agresivity, degradujú cementovú maticu až k štruktúrnej dezintegrácii, spojenej s hrubnutím pórovej štruktúry. Agresívne napadnutý betón preto charakterizuje zvýšená pórovitosť a tým aj priepustnosť pre agresívne médium. Trvanlivosť a životnosť betónu závisí rozhodujúcim spôsobom od jeho nepriepustnosti.

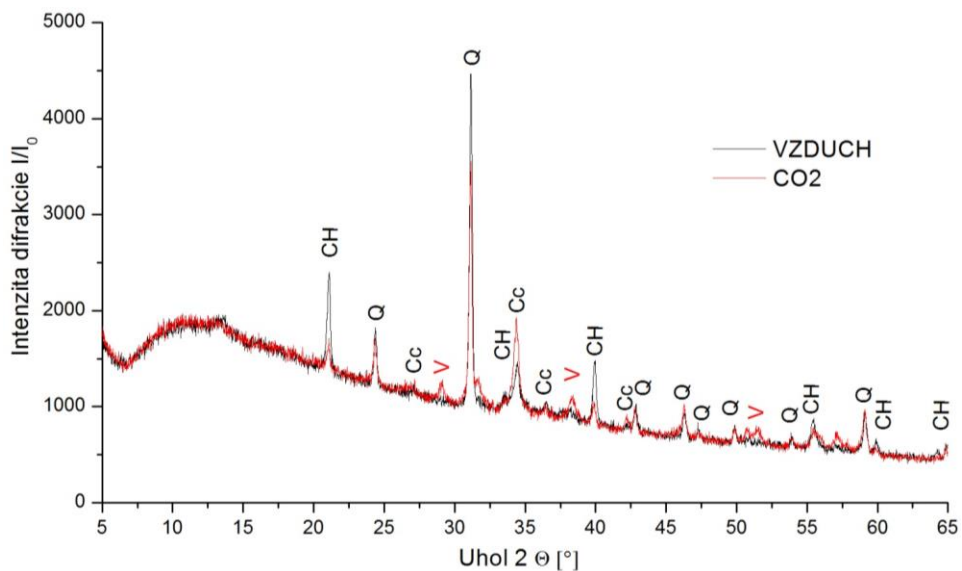
Termická analýza nám slúži ako veľmi dobrý nástroj na štúdium karbonatizačného napadnutia betónu. Príkladom využitia termickej analýzy je obrázok 4, ktorý vystihuje porovnanie termických záznamov (TG-DTA) zdravého a karbonatizovaného betónu ako aj samotného prírodného vápenca CaCO_3 . Podstatou karbonatizácie, je tendencia zhydratovaného cementu dospieť naspäť k pôvodnému stavu – vápenca. Vápenec je podielovo rozhodujúca surovina pri výpale cementového slínku. Moderné metódy navrhovania betónu dokážu karbonatizáciu výrazne obmedziť, až eliminovať. Hlavný súčasný problém predstavuje karbonatizovaný betón na starších stavebných objektoch, predovšetkým na mostoch.

Pôvodná hydratovaná fáza (C-S-H/C-A-H gél a hydroxid vápenatý) sa karbonatizáciou mení na vápenec. Úlohou diagnostiky je určiť rozsah premeny a hĺbku dosiahnutej degradácie betónu, teda hrúbku ešte “zdravého“ betónu, z hľadiska hodnoty pH. Z týchto údajov statick počíta zostatkovú životnosť konštrukcie a navrhne sa sanačný projekt.



Obr. 4) Schéma karbonatizovania betónu na báze TG-DTA analýzy

RTG difrakčnú analýzu využívame na identifikáciu prítomnosti produktov chemického napadnutia betónu, ako napr. kalcit, vaterit alebo aragonit (produkty karbonatizácie), sadrovec alebo etringit (produkty síranovej agresivity) alebo iné. Na obrázku 5 je porovnanie RTG záznamov cementovej malty uložennej len na vzduchu (čierny záznam) a malty uložennej 28 dní v karbonizačnej komore pri 20 % CO₂ (červený záznam). Malta podliehajúca karbonatizácii vykazuje v porovnaní s maltou uloženou len na vzduchu nižšie intenzity difrakcie hydroxidu vápenatého (CH), vyššie intenzity kalcitu (Cc) a objavuje sa vaterit (V). Ďalej identifikujeme kremeň (Q), ktorý pochádza z piesku.



Obr. 5) Záznam z RTG difrakčnej analýzy ako dôkaz karbonatizácie malty

Chemická analýza kompletizuje výsledky diagnostiky betónu oxidovým zložením, kedy pri degradačnom napadnutí betónu využívame najviac obsah CaO, CO₂, SO₃, alkálií a chloridov. Pre komplexné zhodnotenie chemického napadnutia je vhodné výsledky doplniť minimálne o obsah SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ a MgO. Pri diagnostike karbonatizácie betónu porovnávame hlavne obsah CO₂ a CaO a v spojení s termickou analýzou dokážeme stanoviť stupeň a etapu karbonatizácie podľa M. Matouška a R. Drochytka [6].

ZÁVER

Komplexná a kvalitná diagnostika si vyžaduje aplikáciu chemických analýz, ktorých výsledky umožňujú objasňovať a prepájať zistenia z nedeštruktívnych a deštruktívnych metód diagnostiky. Hlavným účelom používania chemických analýz pri diagnostike je determinovať chemický stav konštrukčného betónu so zameraním sa na identifikáciu a kvantifikáciu jeho chemickej degradácie. Tieto poznatky umožnia efektívnu sanáciu za účelom predĺženia životnosti železobetónových konštrukcií ako sú napr. mosty.

Aplikácia fyzikálno-chemických poznatkov o procesoch pri tuhnutí a tvrdnutí betónu, tvorbe jeho mikroštruktúry a pórovej štruktúry a mechanizmu jeho rôznych spôsobov degradácie predstavuje v oblasti diagnostiky železobetónových konštrukcií jednu z najdôležitejších úloh na úspešnú diagnostiku stavu degradácie mostných objektov a iných konštrukcií.

Nepriaznivý stavebno-technický stav mostov na Slovensku je nutné akútne riešiť kvalitnou a komplexnou diagnostikou, na čo je Technický a skúšobný ústav stavebný, n.o., Bratislava pripravený. Preventívna, cielená a kvalitná diagnostika a následná sanácia degračne poškodených objektov môže predĺžiť životnosť železobetónových konštrukcií.

LITERATÚRA

- [1] Králiková, M.: Údaje o cestných komunikáciách – Centrálna technická evidencia cestných komunikácií, Cestná databanka, Slovenská správa ciest, stav dát k 01.01.2022. Dostupné na: https://www.cdb.sk/files/documents/cestna-databanka/vystupy-cdb/2022/kniha_mosty_sts_2022-01-01.pdf
- [2] Paulík, P.: Mosty na území Slovenska. Bratislava: Jaga, 2012. ISBN 9788080761035.
- [3] Kucharík, J.: Monitorovanie betónových mostov. Betón na Slovensku 2018 – 2022, Zborník prednášok z konferencie SNK fib. 1. vyd. Bratislava: IRIS – Vydavateľstvo a tlač, 2022. ISBN 978-80-8200-107-8.
- [4] STN EN 206+A2: 2021 Betón. Špecifikácia, vlastnosti, výroba a zhoda
- [5] STN EN 206/NA: 2015 Betón. Špecifikácia, vlastnosti, výroba a zhoda
- [6] Matoušek, M., Drochytka, R.: Vliv oxidu uhličitého a siřičitého na životnost betonu. Stavivo 1985, č. 10, s. 394–398.
- [7] STN 73 2011: 1986 Nedeštruktívne skúšanie betónových konštrukcií. Zmena: a - 9/88
- [8] Technické podmienky TP 61: Katalóg porúch mostných objektov na diaľniciach, rýchlostných cestách a cestách I., II. a III. Triedy, Ministerstvo dopravy a výstavby SR, Sekcia cestnej dopravy a pozemných komunikácií, účinnosť od: 20.12. 2019.
- [9] STN EN 12504-2: 2022 Skúšanie betónu v konštrukciách. Časť 2: Nedeštruktívne skúšanie. Stanovenie tvrdosti odrazovým tvrdomerom
- [10] ASTM C876-09 Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete

VPLYV HYDROTERMÁLNYCH PODMIENOK NA VLASTNOSTI CEMENTOVÝCH SPOJÍV

Kristína Compeľová¹, Eva Kuzielová^{1,2}

ABSTRAKT

Cementové pasty pripravené z čistého cementu alebo s obsahom 30 hm. % prímiesí (kremičitý úlet, metakaolín, granulovaná vysokopecná troska) boli vystavené hydrotermálnym podmienkam (150 °C, 18 MPa) po dobu 7 dní. Vytvorené fázové zloženie a mikroštruktúra sa skúmali pomocou infračervenej spektroskopie, rastrovacej elektrónovej mikroskopie a termogravimetrickej a röntgenovej difrakčnej analýzy. Každá vzorka bola podrobená aj meraniu pevnosti v tlaku. Získané výsledky preukázali priaznivý vplyv použitých prímiesí. Vzorka, v ktorej bol cement substituovaný kremičitým úletom a metakaolínom v rovnakom množstve, obsahovala najviac tepelne stabilných hydratačných produktov a zároveň bola u nej nameraná najvyššia pevnosť v tlaku. Pomalšia reaktivita trosky a metakaolínu viedla za daných podmienok k tvorbe menšieho množstva hydratačných produktov a k ich transformácii na nežiadúci α -C₂SH.

ÚVOD

Nevyhnutnou súčasťou hĺbenia geotermálnych vrtov je cementovanie. Pri tomto procese sa cementová kaša pumpuje do priestoru medzi pažnicou a stenou vrtu za účelom fixovania pažníc a zamedzenia zmiešania tekutín (voda, plyn) z rôznych geologických formácií. Vytvorená cementová bariéra zároveň chráni pažnice pred korozívnym vplyvom podzemnej vody [1-2].

Špecifické podmienky geotermálnych vrtov (teplota do 350 °C a tlak do 200 MPa) si však vyžadujú špecifické zloženie cementovej zmesi [3]. Pri teplote nad 110 °C dochádza k transformácii primárnych hydratačných produktov portlandského cementu (C-S-H) na nežiadúce kryštalické fázy ako α -dikalciumsilikáthydrát (α -C₂SH) a *jaffeit* (C₆S₂H₃). V dôsledku toho sa zvyšuje priepustnosť cementového materiálu a zhoršujú sa jeho mechanické vlastnosti [2]. Na dosiahnutie lepších vlastností za daných podmienok sa k cementu pridávajú kremičité alebo hlinito-kremičité prímiesi [4]. Vhodná zmena zloženia východiskovej zmesi môže viesť k tvorbe tepelne stabilnejších produktov [5].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Všetky skúmané vzorky boli pripravené z vysoko síranovzdorného Dyckerhoff cementu triedy G (D; Dyckerhoff GmbH) a prímiesí. Ako prímiesi sa použili puzolány kremičitý úlet (SF; Oravské ferozliatinárske závody, a.s.) a metakaolín L05 (M; Mefisto, České lupkové závody a. s.) a latentne hydraulická granulovaná vysokopecná troska (BFS; Kotouč Štramberg, spol. s r. o.) so zložením zobrazeným v Tab. 1. Viaczložkové vzorky pozostávali z cementu (70 hm. %) v kombinácii s dvoma alebo troma prímiesami, ktoré substituovali zvyšných 30 hm. % cementu (Tab. 2). Referenčná cementová pasta obsahovala len čistý cement triedy G. Pre cement triedy G je predpísaný vodný súčiniteľ 0,44. V našich vzorkách

¹ USTARCH SAV, Dúbravská cesta 9, 845 03 Bratislava

² FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

sme preto zvolili rovnaký pomer vody k spojivu. Hydrotermálnym podmienkam (150 °C, 18 MPa) zodpovedajúcim reálnym podmienkam v geotermálnych vrtoch na Slovensku boli vzorky podrobené po dobu 7 dní. Všetky vzorky sa analyzovali pomocou infračervenej spektroskopie s Fourierovou transformáciou v strednej infračervenej oblasti (technika KBr, 1 mg vzorky homogenizovaný s 200 mg KBr, DTGS detektor, pre každú vzorku zaznamenaných 64 skenov s rozlíšením 4 cm⁻¹), rastrovacej elektrónovej mikroskopie (rastrovací elektrónový mikroskop JEOL JSM-7600F s maximálnym rozlíšením 0,8 nm, všetky vzorky boli pred analýzou naprášené zlatom), termogravimetrickej analýzy (50 ± 0,1 mg práškovej vzorky, otvorený Pt téglík, do 1000 °C, syntetický vzduch s čistotou 5,0) a röntgenovej difrakčnej analýzy (CuK α , λ = 0,1540598 nm, 40 kV, 30 mA, 2 θ = 5 až 90°). Stanovená bola tiež pevnosť v tlaku (TIRAtest 2300). Pre každú vzorku sa namerala pevnosť v tlaku na 6 trámcoch.

Tab. 1) Oxidové zloženie a špecifický povrch surovín

	Oxidové zloženie / hm. %						Špecifický povrch / (m ² kg ⁻¹)	
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃		
Dyckerhoff	62,73	20,12	4,46	5,05	0,95	2,21	Blaine	326,5 ±0,1
SF	0,50	97,10	0,21	–	0,40	–	BET	15 000
MK	0,24	49,70	42,36	0,79	0,22	0,08	Blaine	2 586 ±38
BFS	36,53	35,76	9,39	0,24	14,0	0,03	Blaine	469,9 ±0,5

Všetky uvedené hodnoty špecifického povrchu stanovené pomocou metódy podľa Blaina predstavujú priemer z troch meraní.

Tab. 2) Zloženie pripravených vzoriek (v hm. %) a použitý pomer vody k spojivu (v/c)

Vzorka	w _{PC}	w _{MK}	w _{SF}	w _{BFS}	v/c
D	100	–	–	–	0,44
D15SF15MK	70	15	15	–	0,44
D15SF15BFS	70	–	15	15	0,44
D7SF22MK	70	22,5	7,5	–	0,44
D7SF22BFS	70	–	7,5	22,5	0,44
D7SF11MK11BFS	70	11,25	7,5	11,25	0,44
D15MK15BFS	70	15	–	15	0,44

VÝSLEDKY

Výsledky z termogravimetrickej analýzy poukazujú na pozitívny vplyv použitých prímiesí (Obr. 1, Tab. 3). Vo všetkých zmesových vzorkách bolo v porovnaní s referenčnou cementovou pastou vytvorené väčšie množstvo tepelne stabilnejších produktov (C-S-H, C-(A)-S-H). Najviac ich obsahovala vzorka, ktorá pozostávala z cementu a zmesi kremičitého úletu a metakaolínu v rovnakom pomere. Pre túto vzorku bola v dôsledku toho nameraná aj najvyššia pevnosť v tlaku (47,9 MPa) (Tab. 4). Nižšie úbytky hmotnosti v oblasti rozkladu C-(A)-S-H a C-A-H fáz, teda približne do teploty 400 °C, boli zaznamenané pre vzorky D15SF15BFS, D7SF11MK11BFS, D7SF22BFS, D7SF22MK, D15MK15BFS s klesajúcim

trendom v uvedenom poradí. Jednotlivé úbytky hmotností sú ovplyvnené reaktivitou použitých prímiesi.

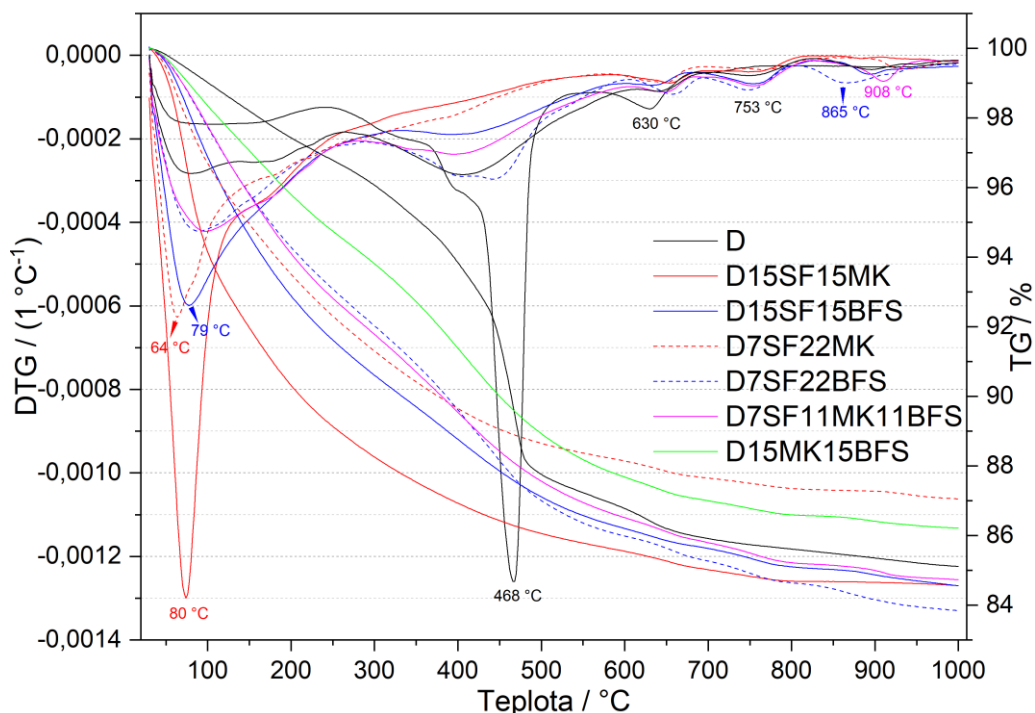
Vplyv prímiesi sa jednoznačne prejavil aj v teplotnom intervale od (400 do 500) °C, čo je oblasť prislúchajúca rozkladu *portlanditu*, ale aj nežiadúceho α -C₂SH. Vyššia reaktivita puzolánov viedla k spotrebovaniu *portlanditu* v puzolánových reakciách, čo zodpovedá najnižšiemu úbytku hmotnosti vo vzorkách, ktoré tieto prímiesi obsahovali. Zároveň sa použitím kremičitého úletu a metakaolínu vytvorili v daných vzorkách stabilnejšie fázy, ktoré sa netransformovali na α -C₂SH. V dôsledku malého množstva *portlanditu* boli tieto vzorky tiež odolnejšie voči karbonatizácii, o čom svedčí najnižší úbytok hmotnosti aj v oblasti rozkladu uhličitanov (550 – 1000 °C).

Pre vzorky s obsahom pomalšie reagujúcej trosky, resp. vo vzorke bez prímiesi, boli v teplotnom intervale (400 – 550) °C zaznamenané väčšie úbytky hmotnosti než vo vyššie zmienených vzorkách obsahujúcich metakaolín a kremičitý úlet. Najväčší pík prislúcha referenčnej cementovej paste. Z viaczložkových vzoriek bol nameraný najväčší úbytok hmotnosti v tomto rozsahu teplôt pre vzorky D15MK15BFS a D7SF22BFS. V referenčnej cementovej paste (D) a vzorke D7SF22BFS potvrdila prítomnosť α -C₂SH aj röntgenová analýza, pre vzorku D bola touto analýzou preukázaná aj prítomnosť *portlanditu*. Vzhľadom na vyšší obsah *portlanditu* boli tieto vzorky viac skarbonatizované.

O množstve vytvorených fáz hovorí tiež celkový úbytok hmotnosti. Treba však poznamenať, že na celkový úbytok hmotnosti má vplyv aj karbonatizácia. Kým najväčší úbytok hmotnosti pozorujeme vo vzorkách D7SF22BFS, D15SF15MK a D15SF15BFS, najmenší zase vo vzorke D7SF22MK. Vzorka s kremičitým úletom a metakaolínom v rovnakom pomere (D15SF15MK) mala aj najviac hydratačných produktov. Vyšší úbytok hmotnosti v pastách obsahujúcich trosku súvisí aj s vyšším stupňom karbonatizácie.

Tab. 3) Strata hmotnosti (%) jednotlivých vzoriek uložených v autokláve (150 °C, 18 MPa, 7 dní) v rôznych teplotných intervaloch

Vzorka	Strata hmotnosti / %			Celková strata hmotnosti / %
	Teplotný interval / °C			
	rf.t. – 400	400 – 550	550 – 1000	
D	6,2	6,6	2,1	14,9
D15SF15MK	13,1	1,1	1,2	15,4
D15SF15BFS	11,2	2,2	2,0	15,4
D7SF22MK	9,3	1,2	1,2	11,7
D7SF22BFS	10,4	3,2	2,5	16,2
D7SF11MK11BFS	10,5	2,6	2,2	15,3
D15MK15BFS	8,6	3,2	2,0	13,8



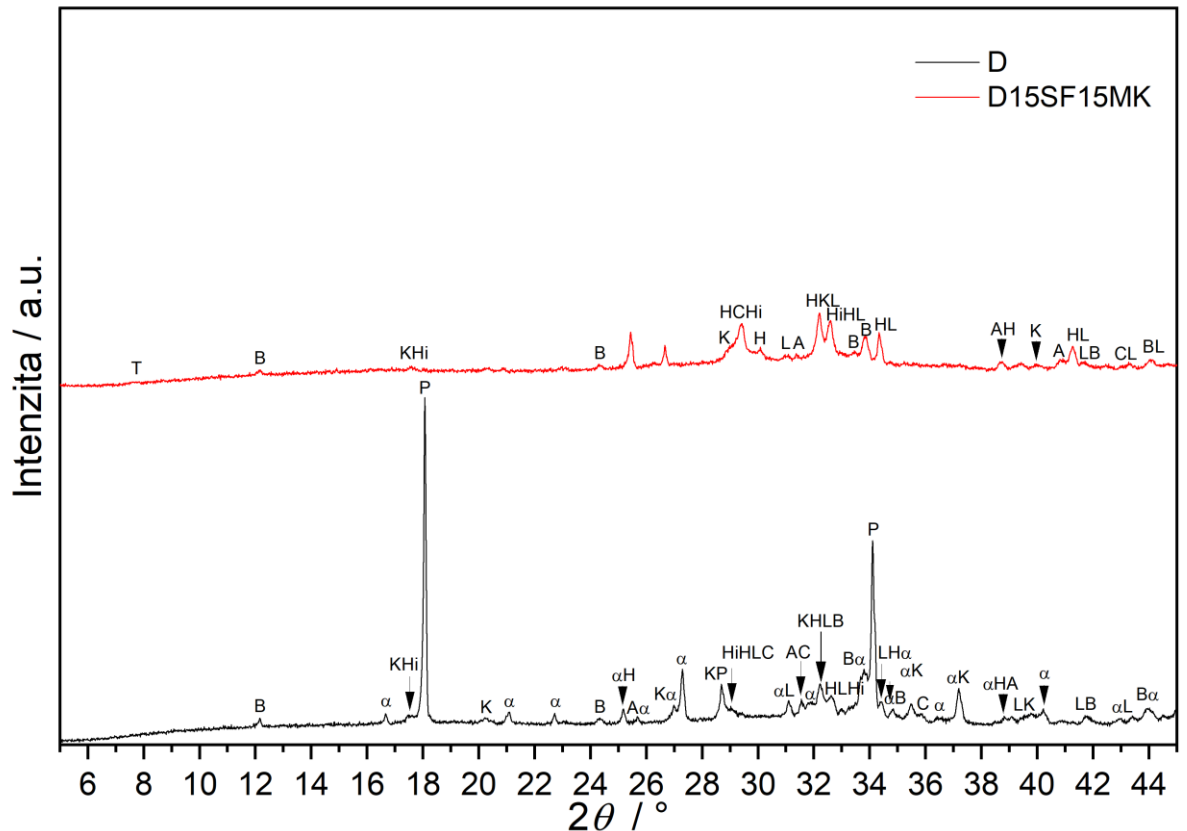
Obr. 1) TG/ DTG krivky vzoriek po 7 dňovom uložení v autokláve pri 150 °C a 18 MPa.

Okrem spomínaných fáz sa vo všetkých vzorkách nachádzali nezreagované slinkové fázy (*hatrurit*, *larnit*, *brownmillerit*) a *calcit*, ktoré boli detegované röntgenovou analýzou (Obr. 2). Vo vzorkách s kremičitým úletom a metakaolínom a vo vzorkách D a D15SF15BFS vznikol rozkladom *ettringitu* aj *anhydrit*, ktorý bol tiež pozorovaný pomocou rastrovacej elektrónovej mikroskopie (Obr. 3). Za daných hydrotermálnych podmienok došlo k tvorbe hydrogrosulárov, *hibschitu* a *katoitu*, a to vo všetkých vzorkách s výnimkou vzoriek D15SF15BFS a D7SF22MK. Vzorka D7SF22MK obsahovala vzhľadom na nižší obsah kremičitých iónov z týchto hydrogrosulárov iba *katoit*. Pridaním prímiesi bohatých na SiO₂ sa znížil pomer Ca/Si v cementovej zmesi, čo umožnilo tvorbu *tobermoritu* (D7,5SF22FS, D7SF11MK11BFS, D15MK15BFS), ktorého charakteristickú morfológiu zachytáva Obr. 4.

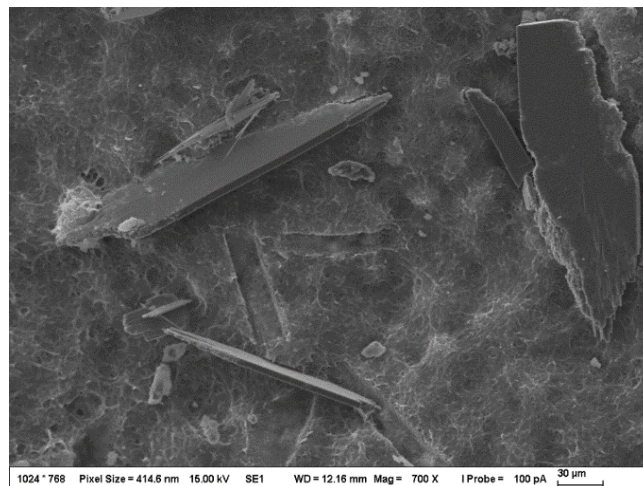
Naviac, vzorka s rovnakým množstvom kremičitého úletu a metakaolínu (D15SF15MK) disponuje C-A-H a C-(A)-S-H fázami s vyšším stupňom polymerizácie. Preukázali to výsledky z infračervenej spektroskopie (Obr. 5). V porovnaní so suchým cementom (980 cm⁻¹), polymerizácia kremičitých reťazcov počas hydratácie viedla k posunu Si-O valenčnej vibrácie k vyšším vlnčtom (987 cm⁻¹). Pozícia príslušných absorpčných pásov sa tiež menila v závislosti od zloženia jednotlivých vzoriek. Najvyššie vlnčty dosiahla vzorka D15SF15MK (987 cm⁻¹), teda vzorka s najnižším pomerom Ca/Si. Vo vzorkách s vyšším pomerom Ca/Si, teda vo vzorkách, ktoré obsahovali trosku v kombinácii s kremičitým úletom alebo s metakaolínom sa absorpčné pásy posunuli k nižším vlnčtom (D7SF22BFS – 982 cm⁻¹; D7SF22MK – 980 cm⁻¹; D15SF15BFS – 976 cm⁻¹; D7SF11MK11BFS – 972 cm⁻¹; D15MK15BFS 970 cm⁻¹). Je to spôsobené rozkladom a vyšším kondenzačným stupňom vytvorených C-(A)-S-H fáz spolu s transformáciou primárnych hydratačných produktov na kryštalické fázy.

Vytvorené fázové zloženie a štruktúra fáz priamo súvisia s mechanickými vlastnosťami pripravených vzoriek (Tab. 4). Ako bolo zmienené, vzorka s najvyšším obsahom C-(A)-S-H fáz a vyšším stupňom ich polymerizácie dosiahla najvyššiu pevnosť v tlaku. V referenčnej cementovej paste a vo vzorkách, ktoré obsahovali viac metakaolínu alebo cement

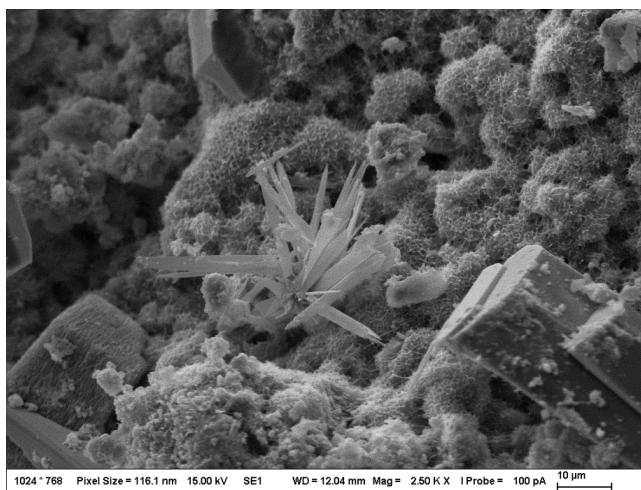
substituovala aj troska, došlo k zníženiu pevnosti v tlaku, čo korešponduje s nižším množstvom hydratovaných fáz zisteným termogravimetrickou analýzou.



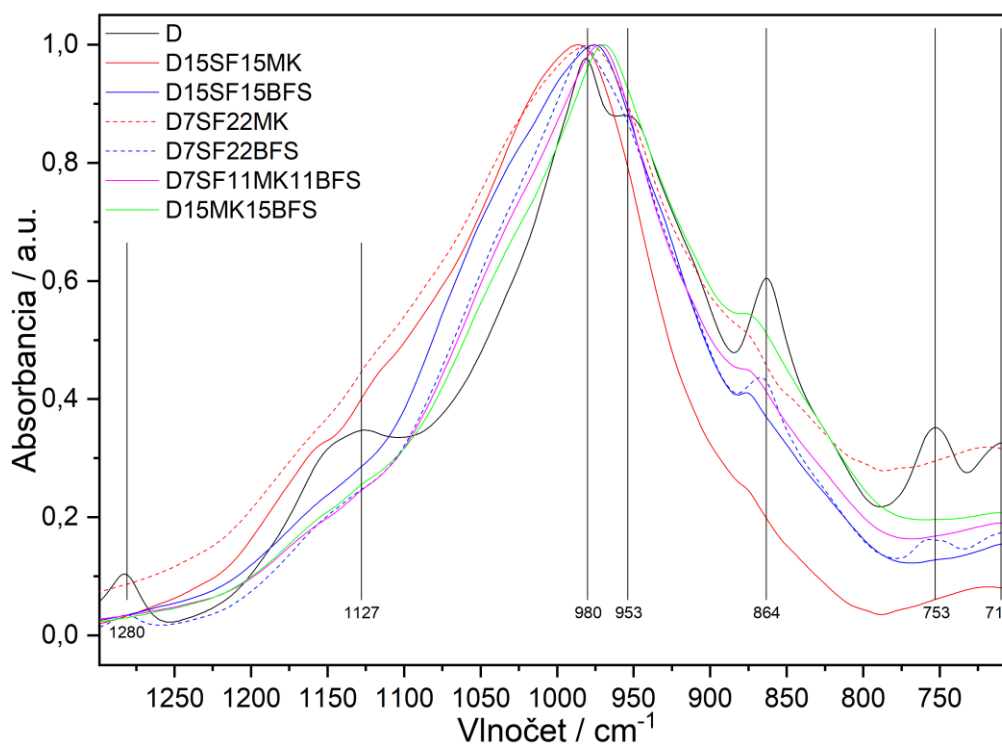
Obr. 2) RTG záznam vybraných vzoriek po 7 dňovom uložení v autokláve pri 150 °C a 18 MPa (skratky fáz: α -C₂SH (α), anhydrit (A), brownmillerit (B), hatrurit (H), hibsčit (Hi), kalcit (C), katoit (K), larnit (L), portlandit (P), tobermorit (T)).



Obr. 3) Mikroštruktúra kryštalickej fázy (anhydrit) vzorky D7SF22MK po 7 dňovom uložení v autokláve pri 150 °C a 18 MPa. Mierka má veľkosť 30 μ m.



Obr. 4) Mikroštruktúra kryštalickej fázy (*tobermorit*) vzorky D7SF22BFS po 7 dňovom uložení v autokláve pri 150 °C a 18 MPa. Mierka má veľkosť 10 μm.



Obr. 5) Segment infračerveného spektra vzoriek po 7 dňovom uložení v autokláve pri 150 °C a 18 MPa.

Tab. 4) Pevnosť v tlaku vzoriek po 7 dňovom uložení v autokláve pri 150 °C a 18 MPa

Vzorka	Priemerná pevnosť v tlaku / MPa
D	5,1 ± 0,8
D15SF15MK	47,9 ± 2,3
D15SF15BFS	11,2 ± 2,1
D7SF22MK	8,8 ± 1,6
D7SF22BFS	9,6 ± 1,6
D7SF11MK11BFS	12,2 ± 2,7
D15MK15BFS	12,0 ± 0,7

ZÁVER

Dosiahnuté výsledky možno zhrnúť nasledovne. Kvôli synergickému efektu puzolánov, kremičitého úletu a metakaolínu, vzniklo vo vzorke, ktorá tieto prímеси obsahovala v rovnakom pomere, najväčšie množstvo tepelne stabilných hydratačných produktov. V dôsledku toho bola pre túto vzorku stanovená najvyššia pevnosť v tlaku. Nižšia reaktivita trosky a vyšší pomer Ca/Si zapríčinili vytvorenie menšieho množstva stabilných C-A-H a C-(A)-S-H fáz, ktoré sa čiastočne transformovali na nežiaducu kryštalickú fázu α -C₂SH. Namerané pevnosti v tlaku pre tieto zmesové vzorky korešpondujú s vytvoreným fázovým zložením. Keďže v referenčnej cementovej paste vzniklo najmenšie množstvo C-S-H a C-(A)-S-H fáz, bola pre túto vzorku nameraná aj najnižšia pevnosť v tlaku.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla vďaka podpore Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-19-0490 a č. APVV-15-0631, tiež vďaka finančnej podpore grantu VEGA 2/0032/21 a 2/0017/21 a Grantovej agentúry Českej republiky GA19- 16646S.

LITERATÚRA

- [1] Philippacopoulos, A. J., Berndt, M. L., Structural analysis of geothermal well cements, *Geothermics*, Volume 31, Issue 6, 2002, Pages 657-676, ISSN 0375-6505 2002.
- [2] Bergen, S. L., Zemberekci, L., Nair, S. D., A review of conventional and alternative cementitious materials for geothermal wells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 161, 2022, 112347, ISSN 1364-0321.
- [3] Broni-Bediako, E. , Joel, O., Ofori-Sarpong, G., Oil Well Cement Additives: A Review of the Common Types. *Oil Gas Res 2*: 112, 2016.
- [4] Pyatina, T., Sugama, T., Cements with supplementary cementitious materials for high-temperature geothermal wells, *Geothermics*, Volume 86, 2020, 101840, ISSN 0375-6505.
- [5] Omosebi, O., Maheshwari, H., Ahmed, R., Shah, S., Osisanya, S., Santra, A., Saasen, A., Investigating temperature effect on degradation of well cement in HPHT carbonic acid environment, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Volume 26, 2015, Pages 1344-1362, ISSN 1875-5100.

VÝVOJ KRÁTKODOBÝCH MECHANICKO-FYZIKÁLNYCH VLASTNOSTÍ SAMOZHUTNITELNÝCH MÁLT PRIPRAVENÝCH Z BIELEHO CEMENTU S PRÍDAVKOM POLYPROPYLENOVÝCH VLÁKIEN

Jana Čepčianska¹, Martin T. Palou^{1,2}

ABSTRAKT

Vývoj krátkodobých mechanicko-fyzikálnych vlastností bol sledovaný na vzorkách samozhutniteľných mált pripravených z bieleho cementu, troch frakcií kremičitého piesku (0/0,5; 0,5/1; 1/2 mm) a 0,2 % prímеси polypropylénových vlákien. Vzorky boli ošetrované po dobu 28 dní okrem štandardného vodného prostredia aj v suchom prostredí a prostredí CO₂ komory.

Sledovanými vlastnosťami bola objemová hmotnosť, ktorej najvyššiu hodnotu dosiahli vzorky vo vodnom prostredí po 28 dňoch ošetrovania. Vzorky ošetrované v CO₂ komore dosiahli o 36 % nižšiu a vzorky v suchom prostredí, dosiahli o 37 % nižšiu objemovú hmotnosť.

Ďalšou sledovanou vlastnosťou bola pevnosť v ťahu za ohybu, ktorej najvyššiu hodnotu dosiahli vzorky ošetrované vo vode, nasledovali vzorky z prostredia CO₂ komory a najnižšie hodnoty boli pozorované pri vzorkách ošetrovaných v suchom prostredí.

Najvyššiu pevnosť v tlaku dosiahli po 28 dňoch ošetrovania vzorky vytvrdené v CO₂ komore, pevnosť o 4,4 % nižšiu dosiahli vzorky ošetrované vo vode. Najnižšou pevnosťou v tlaku o 9,7 %, disponovali vzorky ošetrované v klimatickej komore.

ÚVOD

Betónové kompozity a maltoviny patria v súčasnom stavebníctve medzi najfrekvencovanejšie stavebné materiály. Oblasť ich využitia je širokospektrálna, vďaka možnosti úpravy ich vlastností podľa požadovaného efektu.

Za povšimnutie stoja samozhutniteľné betóny a malty, ktoré vynikajú svojou vysokou zatekavosťou, odolnosťou voči segregácii zložiek a schopnosťou dokonalého vyplnenia zložitých debnení s hustou výstužou bez nutnosti mechanickej vibrácie [1].

Cementové kompozity pripravené v rámci predloženej práce majú ďalšiu pridanú hodnotu – a to architektonickú. Biely portlandský cement sa používa vďaka svojej farebnosti na výrobu dekoračných, ale aj funkčných prefabrikátov. Belosť tohto cementu je ovplyvnená samotnou surovinou, ktorou je vápenec o vysokej čistote a s tým súvisiaci nízky obsah oxidov železa a mangánu. Avšak po cielenom pridaní farebných pigmentov, je možné získať širokú farebnú škálu pripravených cementových kompozitov [2].

Vo všeobecnosti je známe, že betónové, resp. maltové kompozity sú odolné voči tlakovej sile, avšak menej odolné v ťahu. Prídavok výstuže vo forme vlákien túto silu navyšuje – vďaka vlastnej vyššej sile v ťahu. Taktiež sa vláknotetóny s prímесou polypropylénových vlákien vyznačujú vyššou oteruvzdornosťou či nižšou povrchovou

¹ USTARCH SAV, Dúbravská cesta 9, 845 03 Bratislava, jana.cepcianska@savba.sk

² Oddelenie anorganických materiálov, FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

abrazívnosťou. Prvky vyrobené z týchto betónov sú teda vhodné do prostredia, v ktorom sa tieto faktory vyskytujú, ako napr. verejné priestranstvá. Polypropylénové vlákna sú navyše ekonomicky výhodné a v danej práci boli zvolené aj na základe svojej svetlej farby, čím nedochádza k znehodnoteniu farebnosti použitého bieleho cementu [3], [4], [5].

POUŽITÉ MATERIÁLY A PRÍPRAVA TESTOVACÍCH TELIES

Vzorky v tvare hranolov s rozmermi (40 x 40 x 160) mm boli pripravené v súlade s normou STN EN 206-1 [6]. Náhľad na materiálové zloženie daných vzoriek je uvedený v Tab. 1).

Spojivom v pripravených zmesiach bol portlandský cement s označením CEM I 52,5 N White (CRH, a.s., Rohožník, Slovenská republika).

Kamenivo tvorili tri frakcie (0.1 /0.5; 0.5/1; 1.0/2.0) kremičitého piesku PG I – III, (Provodínské písky, a. s., Provodín, Česká republika).

Prímes predstavujú polypropylénové vlákna Kalcifil S; dĺžka 12 mm; priemer 18 µm (Výskumný ústav chemických vlákien, Svit, Slovenská republika).

Použité hyperplastifikátory na báze polykarboxylátov: Stachement 3000 a Stachement 910. Stabilizátor – Stabilan KC 03 (STACHEMA Bratislava, a. s., Slovenská republika).

Tab. 1) Zloženie pripravených vzoriek v hmotnostných % a hodnota vodného súčiniteľa.

Materiál	Obsah (hm. %)
CEM I 52,5 N White	30,3
Kremičitý piesok	60,6
Polypropylénové vlákna	2,0
Stachement 3000	0,19
Stachement 910	0,15
Stabilan KC03	0,03
w/c	0,28

Vzorky boli po zamiešaní uložené do prostredia so 100 % vlhkosťou, čím bolo zabránené odparovaniu vody. Po 24 hodinách boli odformované a uložené v prostredí:

1. Voda (priemerná teplota 26 °C)
2. Suché prostredie (priemerná teplota 26 °C, relatívna vlhkosť prostredia 40 %)
3. Prostredie CO₂ komory (priemerná teplota 50 °C, relatívna vlhkosť prostredia 90 %, koncentrácia CO₂ 20%). Teplotný parameter zvolený pri ošetrovaní v CO₂ prostredí nebolo možné prispôbiť, nakoľko možnosti danej CO₂ komory to neumožňujú.

TESTOVACIE METÓDY

Objemová hmotnosť vzoriek bola vypočítaná na základe hmotnosti a rozmerov hranolov v jednotlivých termínoch merania.

Pevnosť v ťahu pri ohybe (3-bodový ohyb) bola stanovená meracím systémom v prostredí programu TiraTest (Tempos, s. r. o.).

Pevnosť v tlaku bola stanovená na mechanickom lise WPM VEB-Werkstoffprüfmaschinen Leipzig.

Všetky získané dáta pevností v ťahu pri ohybe a pevností v tlaku, reprezentujú aritmetický priemer šiestich meraní.

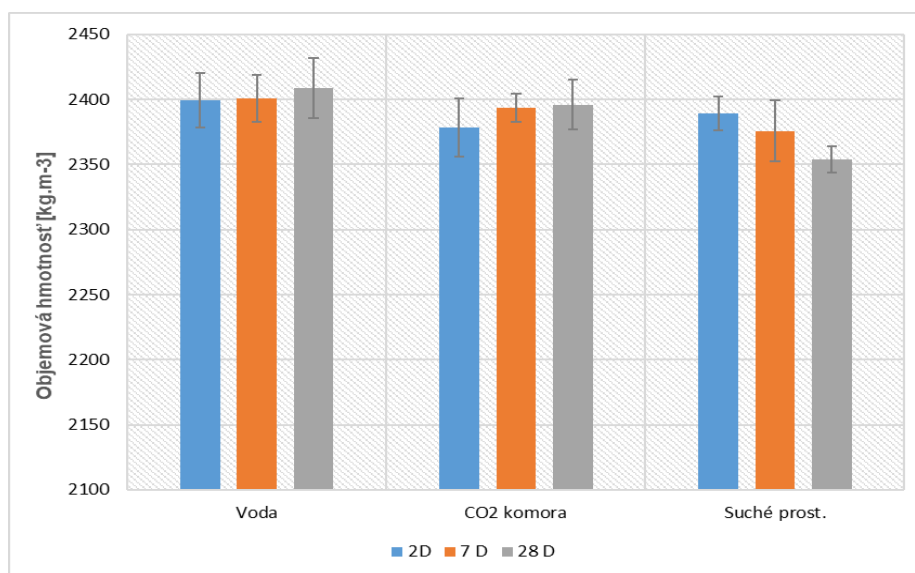
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Objemová hmotnosť

Objemová hmotnosť vzoriek v zatvrdnutom stave bola stanovená v súlade s STN EN 12390-7:2019.[8] Pre účely tejto práce bola skúška uskutočnená v termínoch 2, 7 a 28 dní od prípravy vzoriek.

Existuje predpoklad, že objemová hmotnosť s časom narastá v dôsledku tvorby hydratačných produktov, ktorých objemová hmotnosť je vyššia v porovnaní s hmotnosťou nezhydratovaných zložiek čerstvej cementovej zmesi. Ako je možné vidieť na priloženom grafe (Obr. 1)), vplyv podmienok ošetrovania na vývoj objemovej hmotnosti, je značný.

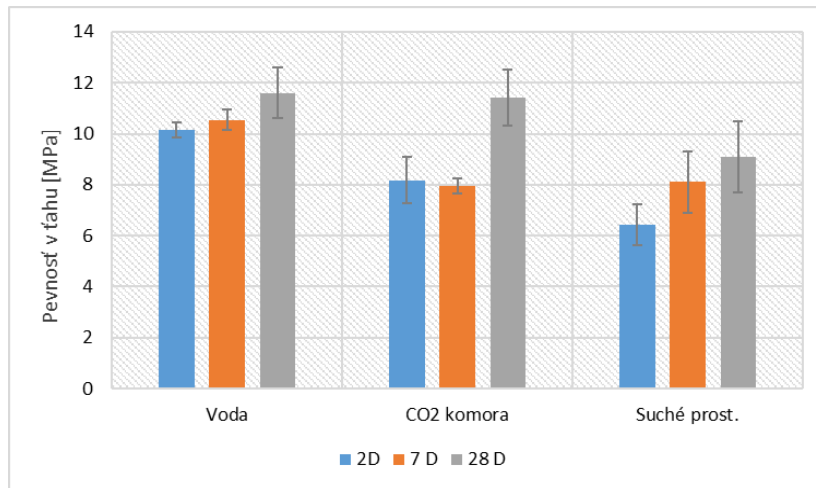
Možno pozorovať mierne prudší nárast objemovej hmotnosti pri štandardných podmienkach ošetrovania po 28 dňoch, vo vodnom prostredí. Kolísanie hodnôt bolo zaznamenané pri vzorkách ošetrovaných vo vodnom a suchom prostredí s CO₂.



Obr. 1) Hodnoty vypočítanej objemovej hmotnosti v jednotlivých termínoch merania.

Pevnosť v ťahu

Výsledky uvedené na Obr. 2) dokazujú, že v podmienkach mokrého a suchého ošetrovania bol pozorovaný rovnomernejší nárast pevnosti v ohybe v porovnaní so vzorkami ošetrovanými v CO₂ komore. Podľa očakávania – vyššie hodnoty pevnosti v ohybe dosiahli vzorky ošetrované vo vodnom prostredí a v prostredí CO₂ komory.

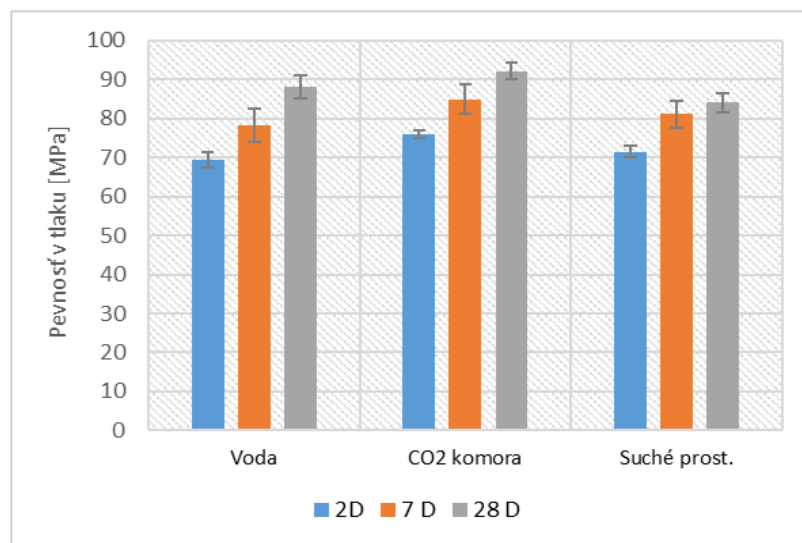


Obr. 2) Pevnosť v ťahu pri ohybe, uvedená pre vzorky v jednotlivých prostrediach ošetrovania.

Pevnosť v tlaku

Stanovenie pevnosti v tlaku patrí medzi základné parametre pri určovaní vlastností betónových kompozitov, na základe ktorých sú následne zaraďované do pevnostných tried.

Hodnoty dosiahnutých pevností v tlaku sa nachádzajú na Obr. 3) a je zrejmé, že pevnosť v tlaku je úmerná dobe ošetrovania vzorky.



Obr. 3) Pevnosť v tlaku.

Získané výsledky dokazujú, že ošetrovanie v CO₂ komore má mierne pozitívny vplyv na vývoj pevností pripravených kompozitov. Očakávané hodnoty pevností v tomto prostredí však boli vyššie, a to v dôsledku očakávanej karbonatizácie a tvorby karbonatizačných produktov. Jedná sa najmä o reakciu portlanditu (Ca(OH)₂) s CO₂ za vzniku kalcitu (CaCO₃), ktorý vyplňa póry v štruktúre kompozitu. Týmto spôsobom sa vytvára pevnejšia a hutnejšia štruktúra kompozitu. Na základe dosiahnutých výsledkov a fenolftaleinových karbonatizačných testov možno usúdiť, že ku karbonatizácii nedošlo.

ZÁVER

Vo vzorkách z bieleho cementu s prísadou polypropylénových vlákien boli sledované krátkodobé mechanicko-fyzikálne vlastnosti. Cieľom bolo porovnanie vplyvu ošetrovacieho prostredia na vývoj týchto vlastností.

Hodnoty objemovej hmotnosti a dosiahnutých pevností v ťahu pri ohybe boli vo vzorkách z CO₂ komory porovnateľné so vzorkami ošetrovanými vo vodnom prostredí. Avšak pevnosti v tlaku týchto vzoriek boli v porovnaní s vodným prostredím vyššie.

Najnižšie hodnoty všetkých sledovaných parametrov dosiahli vzorky v suchom prostredí.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporená: APVV-19-0490, APVV-15-0631, Slovenskou grantovou agentúrou VEGA č. 2/0032/21 a 2/0017/21 a Českou vedeckou nadáciou č. GA19- 16646S.

LITERATÚRA

- [1] SONEBI, Mohammed and Ammar YAHIA. 1 - Mix design procedure, tests, and standards. Self-Compacting Concrete: Materials, Properties and Applications. Woodhead Publishing, 2020, s. 1-30. ISBN 978-0-12-817369-5.
- [2] The White Guide: Aalborg Portland White A/S [online]. Denmark: Aalborg, 2006 [cit. 2022-02-01]. Dostupné z: https://www.aalborgwhite.com/sites/default/files/documents/2019-11/info_the_white_guide_0.pdf
- [3] BLAZY, Julia and Rafał BLAZY. Polypropylene fiber reinforced concrete and its application in creating architectural forms of public spaces. Case Studies in Construction Materials. 2021, 14. ISSN 2214-5095. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00549>
- [4] MURAD, Yasmin and Haneen ABDEL-JABBAR. Shear behavior of RC beams prepared with basalt and polypropylene fibers. Case Studies in Construction Materials. 2022, 16. ISSN 2214-5095. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00835>
- [5] WANG, Xuan, Chi Chiu LAM, Bo Chao SUN, Takafumi NOGUCHI a Vai Pan LU. Effect of curing environment on the tensile behavior of FRCM composites. Construction and Building Materials. 2020, 238. ISSN 0950-0618. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117729>
- [6] STN EN 206 + A1: 2017. Betón. Špecifikácia, vlastnosti, výroba a zhoda. Bratislava: Úrad pre normalizáciu, metrológiu a skúšobnístvo Slovenskej republiky, 2017, 92 p.
- [7] STN EN 196-7:2008. Metódy skúšania cementu: Časť 7: Potupy na odber a úpravu vzoriek cementu. Bratislava: Úrad pre normalizáciu, metrológiu a skúšobnístvo Slovenskej republiky, 2008, 17 p.
- [8] STN EN 12390-7:2019. Skúšanie zatvrdnutého betónu: Časť 7: Objemová hmotnosť zatvrdnutého betónu. Bratislava: Úrad pre normalizáciu, metrológiu a skúšobnístvo Slovenskej republiky, 2019.

URÝCHLENÁ KARBONATIZÁCIA VIACLOŽKOVÝCH CEMENTOVÝCH ZMESÍ

Zora Hajdúchová¹, Eva Kuzielová², Matúš Žemlička², Michal Slaný²

ABSTRAKT

Štúdia sa zaoberá vplyvom urýchlenej karbonatizácie na viacložkové cementové zmesi zložené z cementu triedy G, kremičitého úletu, metakaolínu a granulovanej vysokopečnej trosky. Vývoj fázového zloženia trojložkových zmesí bol sledovaný termogravimetrickou, röntgenovou fázovou analýzou a infračervenou spektroskopiou s Fourierovou transformáciou po dobu jedného roka. Povrchové časti vzoriek boli takmer úplne skarbonatizované už počas prvých siedmich dní. Karbonatizácia *portlanditu* viedla predovšetkým k tvorbe *kalcitu*. Dekalcifikácia amorfných hydratovaných fáz, *ettringitu* a *monosulfátu* mala za následok tiež vznik *vateritu*, *aragonitu* a amorfného uhličitanu vápenatého. Pozorovaná bola tiež rýchla karbonatizácia hlavných slinkových fáz. Substitúcia cementu 30 hm. % prímiesí mala v porovnaní s referenčným zložením za následok rýchlejšiu karbonatizáciu povrchu, významný postup do vnútra vzoriek však nebol dokázaný ani po jednom roku.

ÚVOD

Karbonatizácia cementových materiálov za bežných podmienok môže, v závislosti od jej miery, zlepšiť pórovú štruktúru, alebo naopak, viesť k zvýšeniu pórovitosti a priepustnosti. Pokiaľ karbonatizuje predovšetkým *portlandit*, vyšší molárny objem vznikajúceho *kalcitu* bude mať za následok zníženie pórovitosti a zlepšenie mechanických vlastností [1]. Po vyčerpaní *portlanditu* sa však začína CaCO_3 rozpúšťať, pH klesne pod hodnotu 11 a namiesto CO_3^{2-} budú v pórovom roztoku dominovať HCO_3^- ióny. Vo vode rozpustný hydrogenuhličitan vápenatý ľahko difunduje z cementovej matrice a zmena pH spôsobí dekalifikáciu C-(A)-S-H fáz, ktorá vedie k tvorbe kremičitého a hlinitého gélu [2]. Vyšší reakčný povrch C-(A)-S-H zabráni vytvoreniu nepriepustnej vrstvy uhličitanov a reakcie pokračujú do vnútra materiálu [3].

Pre aplikácie, v ktorých sú cementové materiály vystavené vyšším koncentráciám CO_2 , napríklad geotermálne vrty, je preto nevyhnutné navrhnuť materiály so zvýšenou odolnosťou voči karbonatizácii.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Zloženie zmesí pripravených z cementu triedy G s vysokou síranovou odolnosťou (D; Dyckerhoff GmbH), metakaolínu L05 (M; Mefisto, České lupkové závody a. s.), kremičitého úletu (SF; Oravské ferozliatinárske závody, a. s.) a vysokopečnej granulovanej trosky (BFS; Kotouč Štrambersk, spol. s r. o.) je uvedené v Tab. 1. Oxidové zloženie a špecifický povrch materiálov sa nachádza v Tab. 2.

Všetky pasty boli pripravené s vodným súčiniteľom 0,44. V prípade zmesových vzoriek bol v množstve 0,5 g na 100 g suchej zmesi použitý plastifikátor Stachement® 903 (Stachema Bratislava, a. s.).

¹ Oddelenie anorganických materiálov, FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, zora.hajduchova@stuba.sk

² Ústav stavebníctva a architektúry SAV, v. v. i., Dúbravská cesta 9, 845 03 Bratislava 45

Čerstvé cementové pasty boli naliat do foriem s rozmermi (160 x 40 x 40) mm³ a umiestnené do CO₂ komory (20 ± 1) obj. % CO₂, (50 ± 1) °C, relatívna vlhkosť (90 ± 2) %. Po jednom dni boli vzorky odformované a opäť umiestnené v komore po dobu 1 týždňa, 3, 6 a 12 mesiacov.

V daných časoch boli vzorky rozrezané, ich povrchové a vnútorné časti stabilizované acetónom, dietyléterom, sušením za vákuua a pomleté. Fázové zloženie vzoriek sa analyzovalo termogravimetrickou metódou (TGA; (50 ± 0,1) mg práškovej vzorky, otvorený Pt téglík, do 1000 °C, syntetický vzduch s čistotou 5,0), röntgenovou fázovou analýzou (RTG; CuK α , λ = 0,1540598 nm, 40 kV, 30 mA, 2θ = 5 až 90°) a infračervenou spektroskopiou s Fourierovou transformáciou v strednej infračervenej oblasti (FTIR; technika KBr, 1 mg vzorky homogenizovaný s 200 mg KBr, DTGS detektor, pre každú vzorku zaznamenaných 64 skenov s rozlíšením 4 cm⁻¹).

Tab. 1) Zloženie (v hm. %) a označenie pripravených vzoriek.

Vzorka	WD	WSF	WMK	WBFS
D	100	-	-	-
D15SF15MK	70	15	15	-
D15SF15BFS	70	-	-	15
D7SF23MK	70	7,5	22,5	-

Tab. 2) Oxidové zloženie a špecifický povrch použitých vstupných materiálov.

	Oxidové zloženie / hm. %						Špecifický povrch / (m ² kg ⁻¹)	
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃		
D	62,73	20,12	4,46	5,5	0,95	2,21	Blaine	326,5 ± 0,1
SF	0,50	97,10	0,21	-	0,40	-	BET	15000
MK	0,24	49,70	42,36	0,79	0,22	0,08	Blaine	2586 ± 38
BFS	36,53	35,76	9,39	0,24	14,0	0,03	Blaine	469,9 ± 0,5

VÝSLEDKY A DISKUSIA

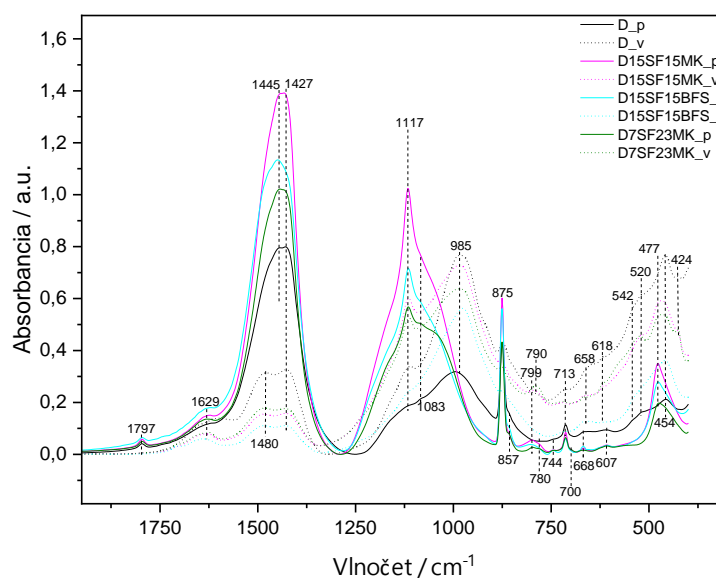
Výsek vybraných absorpčných spektier vzoriek po 7 dňoch a jednom roku karbonatizácie je zobrazený na Obr. 1 a 2. Na Obr. 3 a 4 sú DTG krivky vzoriek v rovnakých časoch, na Obr. 5 RTG záznamy po 1 roku karbonatizácie. Podrobný popis absorpčných spektier a fáz detegovaných DTG a RTG analýzami možno nájsť v [4].

Karbonatizácia povrchových častí prebehla rýchlo už počas prvých 7 dní. Vo vzorkách bola detegovaná prítomnosť *calcitu*, *aragonitu*, *vateritu* aj amorfného uhličitanu vápenatého. Po tejto dobe ďalšie významné zmeny zaznamenané neboli. Dekalcifikácia C-(A)-S-H fáz mala za následok ich polymerizáciu a vytvorenie kremičitého a hlinitého gélu, čo dobre dokumentujú absorpčné spektrá v oblasti Si-O valenčných vibrácií. Absorpčný pás pri 985 cm⁻¹, ktorý sa prisudzuje Q² kremičitým skupinám, sa výrazne posunul k vyšším vlnčotom. V oblasti deformačných vibrácií potvrdzuje polymerizáciu a s ňou spojené zníženie voľnosti pohybu tiež zánik pásu pri 520 cm⁻¹ v dôsledku O-Si-O vibrácií z C₃S.

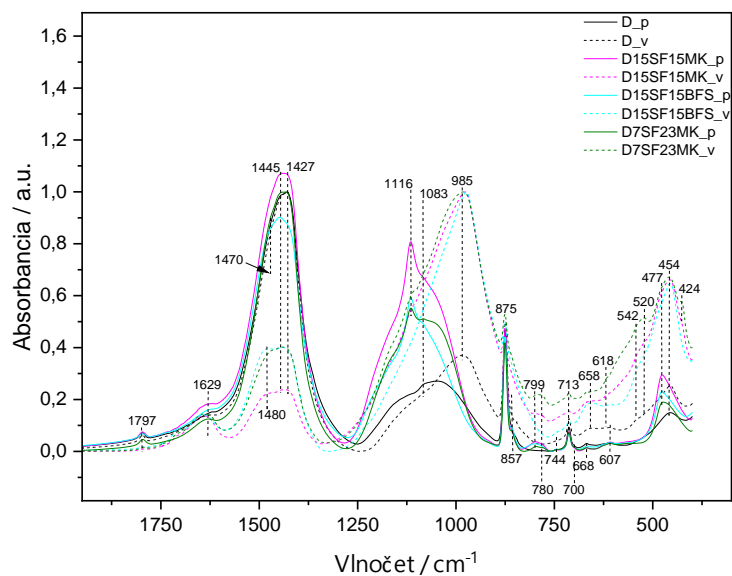
Karbonatizáciou *ettringitu* a monosulfátu vzniká *sadrovec*, ktorý sa na absorpčných spektrách prejavuje hlavne asymetrickými deformačnými vibráciami z tetragonálnych SO₄²⁻ skupín pri 668 cm⁻¹ a 607 cm⁻¹, na DTG záznamoch výskytom píku s maximom pri ~ 130 °C. Výsledky dokazujú, že v porovnaní s *ettringitom* je monosulfát, ktorý sa vo vzorkách nachádza vo forme *kuzelitu*, citlivejší tak na zmenu pH, ako aj prítomnosť uhličitanov.

V prípade vnútorných častí referenčnej cementovej pasty sa najväčšie zmeny uskutočnili do času 3 mesiacov. Keďže bol *portlandit* dokázaný tak vo vnútri, ako aj na povrchu ešte po 6 mesiacoch karbonatizácie a prebiehajúce hydratačné reakcie dokazujú aj malé prírastky C-(A)-S-H fáz, dôvodom postupujúcej karbonatizácie do vnútra vzoriek musí byť pórová štruktúra skarbonatizovanej povrchovej vrstvy, ktorá nezabránila difúzii CO₂. Väčšia inklinácia ku karbonatizácii môže súvisieť aj s množstvom a zložením pórového roztoku, ktorý ovplyvňuje aj Ca/Si pomer hydratovaných fáz.

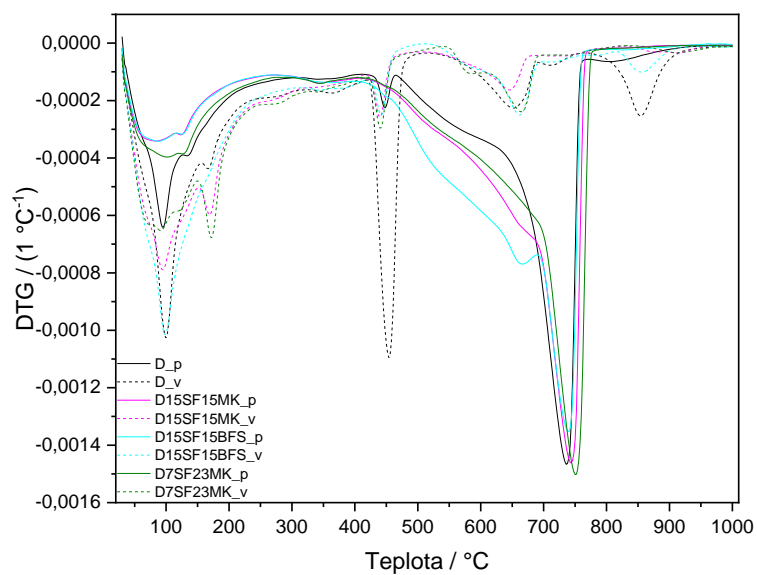
Substitúcia cementu 30 hm. % prímiesí postupu karbonatizácie naopak účinne zabránila. Malé množstvo nestabilných modifikácií CaCO₃ bolo vo vnútorných častiach potvrdené až po 6 mesiacoch a s časom sa nezmenilo. Aj keď je množstvo *portlanditu* vytvorené v týchto vzorkách menšie kvôli zníženému obsahu slinkových fáz, množstvo C-(A)-S-H fáz s časom rastie a prevyšuje množstvo v korešpondujúcich referenčných vzorkách. Spolu s nižším obsahom uhličitanových fáz to potvrdzuje, že na rozdiel od povrchových častí a cementovej pasty bez obsahu prímiesí, bol *portlandit* preferenčne spotrebovaný v puzolánových a latentne hydraulických reakciách.



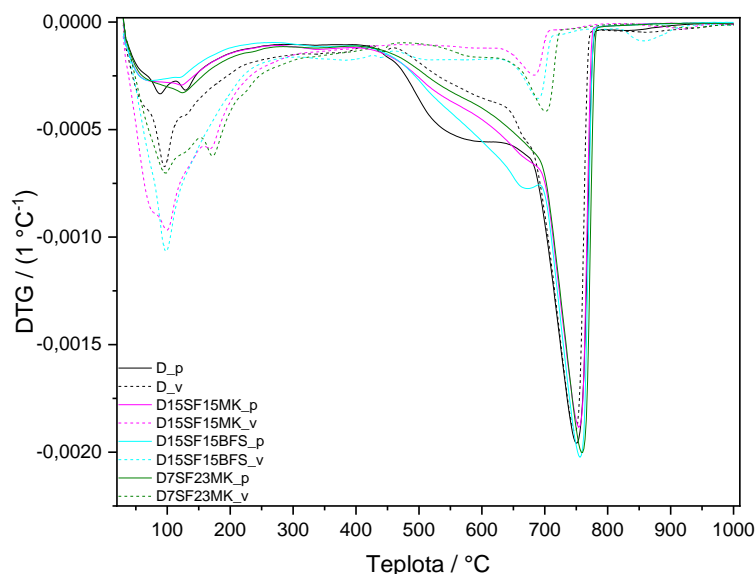
Obr. 1) Výšek absorpčných spektier vzoriek po 7 dňoch v CO₂ komore. Použité skratky: p – povrch, v – vnútorná časť.



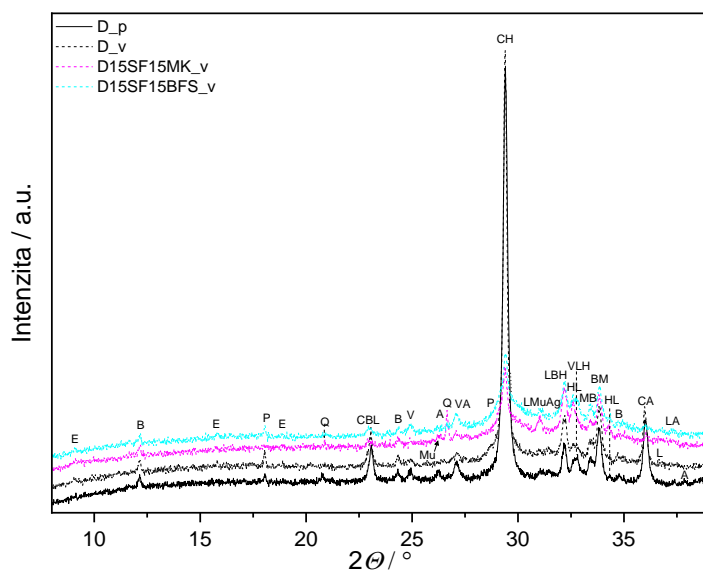
Obr. 2) Výsek absorpčných spektier vzoriek po 1 roku v CO₂ komore.



Obr. 3) DTG krivky vzoriek po 7 dňoch v CO₂ komore.



Obr. 4) DTG krivky vzoriek po 1 roku v CO₂ komore.



Obr. 5) Úsek RTG záznamov ročných vzoriek. Skratky: A – aragonit (CaCO_3), Ag – akermanit-gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ až $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$), B – brownmillerit (C_4AF), C – kalcit (CaCO_3), Cr – kristobalit (S), E – ettringit ($\text{C}_6\text{A}_6\text{S}_3\text{H}_{32}$), G – sadrovec (C_2SH_2), H – hatruit (C_3S), K – kuzelit-monosulfát ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$), L – larnit ($\beta\text{-C}_2\text{S}$), M – merwinít (MC_3S_2), Mu – mullit (A_3S_2), P – portlandit (CH), Q – kremeň (S), V – vaterit (CaCO_3).

ZÁVER

Získané výsledky viedli k nasledovným Záverom:

Kalcit, dominantná forma uhličitanu vápenatého, bol spolu s amorfným uhličitanom vápenatým detegovaný od začiatku karbonatizácie.

Aragonit aj *vaterit* sa v povrchových častiach vzoriek objavili po 7 dňoch a monitorované boli aj po 1 roku. Ich výskyt súvisí s dekarbonizáciou C-(A)-S-H fáz, karbonatizáciou síranov a dekarbonizáciou C_3S a C_2S , ktoré viedli tiež k tvorbe kremičitého a hlinitého gélu. Monosulfát podliehal karbonizačným reakciám viac ako *ettringit*. Karbonatizácia C_4AF bola pomalá.

Portlandit bol vo vnútorných častiach referenčnej cementovej pasty detegovaný aj po 1 roku, vo vonkajších ešte po 6 mesiacoch, napriek tomu postúpila karbonizácia do vnútra vzoriek už po 3 mesiacoch.

Vnútorné časti zložení s obsahom 30 hm. % prímiesí nevykazovali znaky významnej karbonizácie ani po 1 roku. Množstvo *portlanditu* bolo v porovnaní s referenčným zložením znížené a spotrebovávaný bol tiež v puzolánových a latentne hydraulických reakciách. Tie viedli k tvorbe ďalších C-(A)-S-H fáz a k vytvoreniu hutnejšej štruktúry. K zvýšenej odolnosti voči karbonizácii mohol prispieť aj predpokladaný nižší Ca/Si pomer v týchto amorfných hydrátoch a rýchlejšia karbonizácia povrchových častí, ktorá mala za následok vytvorenie menej priepustnej vrstvy voči difúzii CO₂.

POĎAKOVANIE

Práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmlúv č. APVV-19-0490, APVV-15-0631 a Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaŠ SR a SAV na základe VEGA 2/0032/21, 2/0017/21.

LITERATÚRA

- [1] Teodoriu, C., Bello, O. A review of cement testing apparatus and methods under CO₂ environment and their impact on well integrity prediction—Where do we stand? *J. Pet. Sci. Eng.*, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106736>.
- [2] Bruckdorfer, RA. Carbon dioxide corrosion in oilwell cement. SPE Rocky Mountain Regional Meeting. Society of Petroleum Engineer, Billings, Montana, 1986. SPE-15176-MS, <https://doi.org/10.2118/15176-MS>.
- [3] Herterich, J., Richardson, I., Moro, F., Marchi, M., Black, L. Microstructure and phase assemblage of low-clinker cements during the early stages of carbonation. *Cem. Concr. Res.*, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106643>.
- [4] Kuzielová, E., Slaný, M., Žemlička, M., Másilko, J., Palou, MT. Carbonation of blended cements. Part I: Fázové zmeny. zaslané do *J. CO₂ Util.*, 2022. Manuscript Number: JCOU-D-22-00492.

VYUŽITIE NOVÝCH METÓD TVAROVANIA BIOKERAMIKY POMOCOU 3D TLAČE

Marián Janek^{1,2}, Ida Vašková³, Zora Hajdúchová¹, Roman Fialka¹, Peter Veteška¹,
Katarína Tomanová³, Martina Orlovská¹, Jozef Feranc³, Martina Ferancová¹,
Marián Matejdes¹, Mária Vozárová¹, Vladimír Kovár¹, Ľuboš Bača^{1,4}

ABSTRAKT

Syntetický hydroxyapatit (HAp) podobný prirodzenej zložke ľudských kostí sa vo všeobecnosti považuje za vhodný biomateriál s dostatočnou biokompatibilitou. Má však nedostatočnú bioaktivitu pre jeho nízku rozpustnosť vo vodnom prostredí, a nedostatočnú lomovú húževnatosť. Bioaktivita HAp sa preto zlepšuje prípravou dvojfázových anorganických materiálov pozostávajúcich z HAp a lepšie rozpustného fosforečnanu trivápenatého (TCP). Mechanické vlastnosti zasa prídavkom spekácií prísad s priaznivým účinkom na výsledné mechanické vlastnosti. HAp možno zahriať pri zvýšených teplotách rozložiť na defektný dehydroxylovaný HAp a TCP. Toto správanie je dôležité pri využití HAp ako základného materiálu na prípravu termoplastického kompozitu vhodného pre formovanie podporných štruktúr 3D tlačou, ktoré sa zbavia organickej zložky a zhutnenia pri požadovanej teplote. Výsledné zhutnenie materiálu však závisí od pridanej spekacej prísady a režimu zahrevu a ohrevu HAp. Podporné štruktúry - skafoldy (z angličtiny „scaffolds“) s rôznou veľkosťou prepojených pórov z čistého HAp boli pripravené metódou výroby nanášania roztaveného vlákna. Teplotný rozsah spracovania 3D tlačených testovacích vzoriek z HAp bol vybraný v rozsahu (1200 – 1400) °C. Na pripravených skafoldoch sa očakávala zmena bioaktivity založená na chemických a štruktúrnych zmenách HAp pri zvýšených teplotách. Preto sa biokompatibilita skafoldov overila testami kontaktne cytotoxicity *in vitro*. Štruktúrne zmeny použitého HAp boli skúmané pomocou infračervenej spektroskopie s Fourierovou transformáciou (FTIR), röntgenovej práškovej difrakčnej analýzy (XRPD) a skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM). Výsledky FTIR potvrdili postupné znižovanie integrálnej intenzity štruktúrnych valenčných vibrácií OH skupín, čo potvrdilo dehydroxylačnú reakciu, ktorá však spekaním pri 1400 °C počas 2 hodín nebola úplne dokončená. Skafoldy vyrobené 3D tlačou boli po overení bunkovej cytotoxicity použité aj na overenie prítomnosti testovacích buniek, ktoré sa na ich povrchoch zachytili z použitého živného roztoku.

¹ Oddelenie anorganických materiálov, FChPT STU, Radlinského 9, 812 37, Bratislava
marian.janek@stuba.sk

² Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, PriF UKMlynská dolina, Ilkovičova 6
842 15 Bratislava 4

³ Oddelenie plastov, kaučuku a vlákien, FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37
Bratislava

⁴ Aerospace & Advanced Composites GmbH, 2700 Wiener Neustadt, Rakúsko

ÚVOD

Metódy tvarovania keramických materiálov pomocou 3D tlače sa považujú za prelomové hlavne pre možnosť rýchleho výskumu a vývoja prototypov, ale aj výroby malých overovacích sérií. Využitie vhodných syntetických náhrad tvrdých kostných tkanív má niekoľko výhod v porovnaní so zlatým štandardom medicíny, ktorý má najvyššiu mieru úspešnosti pri regenerácii kostí, pri ktorom sa používajú „autológne“ kostné štepy pochádzajúce od toho istého pacienta. Jedná sa predovšetkým o dostupnosť ľubovoľného množstva a tvaru požadovanej náhrady kostného tkaniva v porovnaní s obmedzenou dostupnosťou zdravej kosti pacienta, operačných a rehabilitačných nákladov, ako aj nutnosťou sekundárneho chirurgického zákroku, morbidity v mieste odberu a problémov s dlhotrvajúcou bolesťou či rizikom infekcie.

3D tlač patrí k postupom „aditívnej“ výroby, pri ktorej podľa názvu dochádza k postupnému pridávaniu materiálu v kontraste so „substraktívnou“ výrobou, pri ktorej sa materiál postupne odoberá z objemu východiskového materiálu. Samotná 3D tlač je úzko prepojená s digitálnou tvorbou objektov, ktoré jej poskytujú významnú flexibilitu pre ich výrobu a požadované vlastnosti výsledného objektu (napr. materiálové kombinácie, smerové pevnosti, odľahčenia a pod.). Digitálne spracovanie objektu umožňuje využitie počítačových tomografických údajov pacienta, čím získavame personalizované objekty tvarovo prispôsobiteľné jedinečným morfológickým črtám konkrétnych pacientov. V kombinácii s vývojom nových materiálov otvára 3D tlač ďalšie hranice interdisciplinárneho výskumu a možnosti nových objavov v niekoľkých multidisciplinárnych vedách, vrátane inžiniersko-medicínskych aplikácií tvrdých tkanív. [1-4]

Oddelenie anorganických materiálov sa venuje vývoju nových materiálov, využitelných pre 3D tlač objektov pomocou nízkonákladovej technológie nanášania roztaveného vlákna vrstva po vrstve, známej aj ako „Fused Deposition Modeling“ – FDM. Táto technológia patrí k technológii vytlačania taveniny podobne ako zaužívaný proces vstrekovania keramiky, ktorý umožňuje úspešne vyrábať keramické produkty už od minulého storočia. Vývoj nových náhrad tvrdých kostných tkanív sa v posledných rokoch zintenzívňuje, keďže kosť patrí medzi tkanivá, ktoré sa veľmi často transplantujú a možno ich úspešne nahradiť inými biokompatibilnými alebo bioaktívnymi materiálmi. Napriek tomu, že syntetický HAp nedosahuje rovnakú bioaktivitu ako kostný HAp, jeho biokompatibilita sa približuje vlastnostiam prirodzenej kosti. Využitie bioaktívnych fosfátových zlúčenín sa preto javí ako úspešná cesta pre vývoj podporných štruktúr, pretože bioaktivita a rýchlosť biodegradácie v prostredí ľudského tela závisí od pomeru Ca/P.

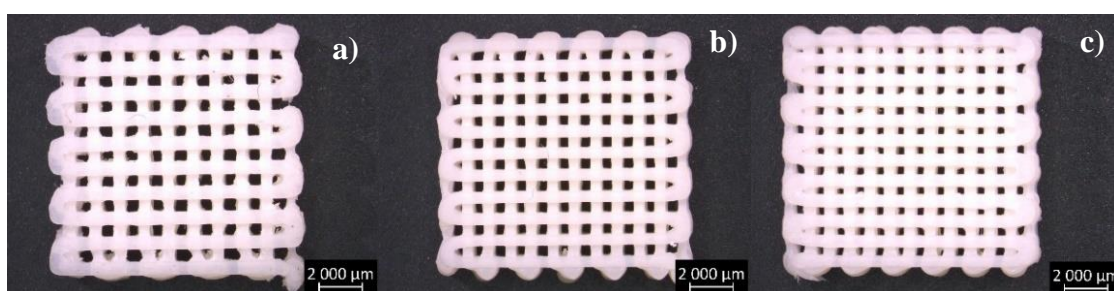
Kompozitný materiál pripravený v podobe filamentu (struny), použitý v tejto práci obsahoval termoplastický polymér a častice komerčne dostupného hydroxyapatitu. Z pripraveného materiálu boli vytlačené testovacie telieska „skafoldy“ s cieľom overiť veľkosti tlačiteľných otvorov – simulujúcich póry, ktoré je možné produkovať pomocou 3D tlače. Následne sa toxicita pripravených „skafoldov“ ďalej overovala pomocou testu kontaktnej toxicity (TKT) na myšacích dermálnych fibroblastických bunkách 3T3 NIH v živnom roztoku DMEM podľa normy ISO 10993-5. [5-7]

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Testovacie telieska vyrobené na 3D tlačiarňi

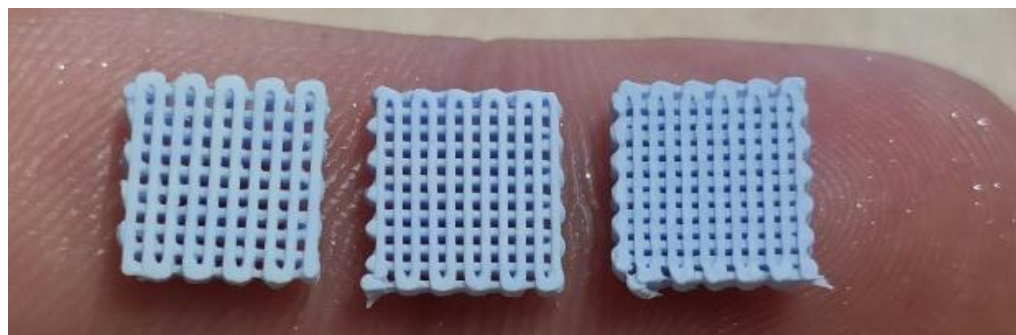
Na výrobu testovacích teliesok „skáfoldov“ sa použila komerčná FDM 3D tlačiareň LeapFrog™. Jednoduchý model testovacej platničky bol vytvorený vo voľne dostupnom programe Tinkercad, pre ktorý sa v programe Repetier Host vytvárajúcom vrstvy objektu nastavovali podmienky tlače: infill (výplň), hustota výplne, výška vrstvy, teplota extrúdera, vyhrievanie podložky, priemer trysky a pod. Veľkosť kompozitného telieska (green body) obsahujúceho HAp po vytlačení bola cca (12,5 x 12,5 x 2,6) mm³.

Technika 3D tlače môže pri použití správneho materiálu napodobniť 3D mikroprostredie špecifické pre tkanivá alebo orgány napodobňovaním prírodných, 3D štruktúr s požadovanými vlastnosťami a biochemickým mikroprostredím. Obrázok 1 zobrazuje kompozitné telieska pod optickým mikroskopom. Priemerná veľkosť otvorov simulujúcich póry bola po vytlačení a) 779 μm, b) 629 μm a c) 542 μm.



Obr. 1) Testovacie telieska z kompozitného materiálu po ich vytlačení na 3D tlačiarňi s rozdielnou veľkosťou štvorcových otvorov (hustota výplne – a - 42%, b - 48% a c -52%).

Následne sa kompozit zbavil polymérnej zložky vypálením v programovateľnej peci. Vzniknutý HAp sa spekal pri zvýšených teplotách 1200°C, 1300°C a 1400°C. Na Obrázku 2 je fotografia testovacích teliesok spekaných pri teplote 1400°C. Veľkosť vytlačených skáfoldov po spekaní bola cca (7,0 x 7,0 x 2,0) mm³, pričom priemerná veľkosť otvorov simulujúcich póry po spekaní pri 1400 °C bola a) 486 μm, b) 423 μm a c) 359 μm. Zmrštenie otvorov pri tejto teplote teda bolo v rozsahu (38 až 33) %. Pre vaskularizáciu kostných náhrad je dôležitá prítomnosť pórov s priemerom väčším ako 100 μm. Ako vidno z uvedených hodnôt, technológia FDM je schopná produkovať skáfoldy s požadovanou veľkosťou pórov, nutných na vrastenie vlások, ktoré zásobujú bunky živých tkanív potrebnými látkami.

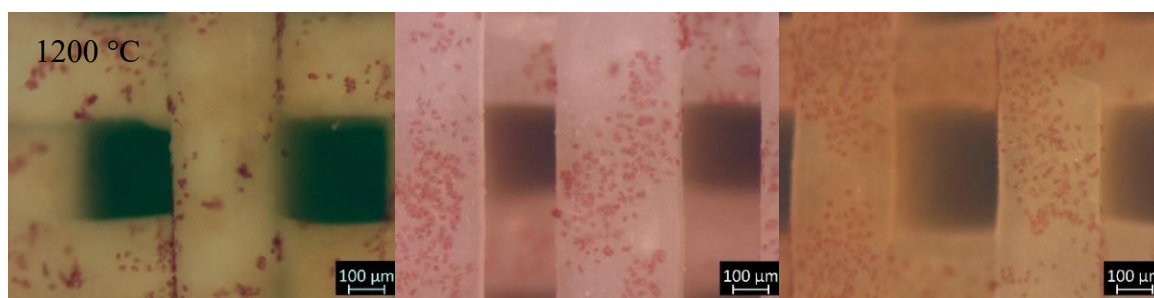


Obr. 2) HAp skáfoldy spekané pri teplote 1400°C; z ľava do prava a) → c).

Testy kontaktnej toxicity

Experiment bol uskutočnený podľa normy ISO 10993-5, pričom sa použila suspenzia 3T3 NIH buniek (myšacie dermálne fibroblasty z Centrálnej tkanivovej banky KPRCH, Bratislava) v kultivačnom médiu DMEM s koncentráciou $0,5 \times 10^5$ buniek/ml s celkovým objemom 40 ml. Experiment zahŕňa počítanie buniek pomocou Bürkerovej komôrky, pričom sa ich počty porovnávajú s počtom buniek pozitívneho a negatívneho testu. Negatívny test zahŕňa sterilnú gázu s rozmermi 1x1 cm prítomnú v Petriho miske ako aj ďalšiu miskú s bunkami bez akejkoľvek ďalšej matrice. Počty buniek, ktoré sa množili v Petriho miske 72 hodín spolu s HAp skafoldami spekanými pri teplotách (1200, 1300 a 1400)°C dosiahli hodnoty 132 %, 120 % a 76 % hodnôt zodpovedajúcich počtom buniek z negatívneho testu.

Priaznivé výsledky testov pre teploty spekania 1200 °C a 1300 °C ukazujú na vhodnosť postupu spracovania kompozitného filamentu na konečné skafoldy. Po ukončení testov kontaktnej toxicity sa zisťovala prítomnosť kožných buniek aj na povrchoch skafoldov pomocou optického mikroskopu. Ako vidno na obrázku 3, overované dermálne fibroblastické bunky mali priaznivé podmienky na rozmnožovanie nielen v kultivačnom médiu, ale aj na povrchoch testovaných skafoldov. Tieto experimenty potvrdzujú možnosť rozvoja ďalších stratégií pre 3D tlač skafoldov osídlených požadovanými živými bunkami.



Obr. 3) Zobrazenie dermálnych fibroblastických buniek na povrchoch HAp skafoldov spekaných pri teplotách 1200, 1300 a 1400°C (z ľava do prava).

ZÁVER

Kompozitný filament obsahujúci HAp, vyvinutý na Oddelení anorganických materiálov, je vhodným materiálom na výrobu požadovaných objektov a overovanie ich tlačiteľnosti pomocou FDM 3D tlačiarňí. Tieto tlačiarne sú schopné tlačiť objekty, u ktorých môže byť dosiahnutá požadovaná veľkosť pórov s priemerom väčším ako 100 µm. Spracovanie testovacích skafoldov spekaním pri teplotách 1200 °C a 1300 °C ukázalo priaznivé výsledky testov kontaktnej toxicity, pričom získané hodnoty boli dokonca o 32% resp. 20 % lepšie ako výsledky negatívnej kontroly. Okrem potvrdenej biokompatibility HAp 3D štruktúr je v ďalšom kroku potrebné otestovať a prípadne zlepšiť ich mechanické vlastnosti napríklad prídavkom spekacích prísad. Nové štruktúry so spekacími prísadami bude nutné znovu otestovať testami kontaktnej toxicity pre potvrdenie vhodnosti použitých materiálov v biomedicínskych aplikáciách.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla vďaka podpore grantovej agentúry MŠVVaŠ SR VEGA 1/0342/21, podpore Slovenskej Agentúry pre Vedu a Výskum APVV-16-0341 a zároveň vďaka 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] L.C. Hwa, S. Rajoo, A.M. Noor, N. Ahmad, M.B. Uday, Recent advances in 3D printing of porous ceramics: a review, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 21 (2017) 323–347.
- [2] D. Adel-Khattab, F. Giacomini, R. Gildenhaar, G. Berger, C. Gomes, U. Linow, M. Hardt, B. Peleska, J. Günster, M. Stiller, A. Houshmand, K.A. Ghaffar, A. Gamal, M. EL-Mofty, C. Knabe, Development of a synthetic tissue engineered 3D printed bioceramic-based bone graft with homogenously distributed osteoblasts and mineralizing bone matrix in vitro, *J. Tissue Eng. Regen. Med.* 12 (2018) 44–58.
- [3] D. Dimitrov, K. Schreve, N. de Beer, Advances in three dimensional printing – state of the art and future perspectives, *Rapid Protot. J.* 12 (3) (2006) 136–147.
- [4] Z. Chen, Z. Li, J. Li, C. Liu, C. Lao, Y. Fu, C. Liu, Y. Li, P. Wang, Y. He, 3D printing of ceramics: a review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (4) (2019) 661–687, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013>.
- [5] E.C. Hammel, O.L.-R. Ighodaro, O.I. Okoli, Processing and properties of advanced porous ceramics: an application based review, *Ceram. Int.* 40 (2014) 15351–15370.
- [6] C. Mota, D. Puppi, F. Chiellini, E. Chiellini, Additive manufacturing techniques for the production of tissue engineering constructs, *J. Tissue Eng. Regen. Med.* 9 (2012) 174–190.
- [7] S.C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, R. Mülhaupt, Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing, *Chem. Rev.* 117 (15) (2017) 10212–10290.

INŽINIER LÍDROM

Ivan Košalko¹

Po ukončení štúdia na našej škole som sa pomerne rýchlo ocitol v prvej manažérskej pozícii, potom v druhej a tretia manažérska pozícia po 11 rokoch už bola generálny riaditeľ akciovej spoločnosti. Po dosiahnutí prvých stanovených cieľov som sa začal trochu nudiť, tak som sa podujal naučiť sa ďalší cudzí jazyk. Firma však začala rýchlo rásť a ja som, našťastie, dost' zavčasu prišiel na to, že by nebolo od veci učiť sa, ako sa riadi firma. Stalo sa mi totiž to, čo sa stáva mnohým iným, nielen inžinierom. Keď niekto ukáže trochu snahy urobiť aj niečo navyše oproti tomu, čo má napísané v popise práce a dosiahne prvé dobré výsledky v tom, čo vyštudoval (ak vôbec robí to, čo vyštudoval), netrvá dlho a dostane inú prácu – riadiť a viesť ľudí. A to, ako vieme, je úplne iný biznis, o ktorý sme sa na našej škole ani len neobtreli. Nie je to však žiadna slovenská špecialita. Jedna anglická firma urobila zaujímavý prieskum, výsledkom ktorého bolo zistenie, že viac ako 70% manažérov patrí do kategórie tzv. accidental managers, teda náhodných manažérov. A práve toto je ten segment, ktorému sa prevažne venujem.

Manažér v dnešnom VUCA svete môže uspieť iba vtedy, keď bude zvládať aj líderské zručnosti. Tých je veľa, ale môj obľúbený autor Edgar Papke vystihol podľa môjho názoru 3 najdôležitejšie:

1. Neustála snaha o seba spoznávanie
2. Schopnosť konfrontovať konflikty
3. Robiť zmeny

Spoločným menovateľom, resp. nevyhnutnou podmienkou, aby lídri tieto zručnosti zvládli je schopnosť uvedomiť si, že osobný rast je nevyhnutný.

NEUSTÁLA SNAHA O SEBA SPOZNÁVANIE

V mojej práci začínam vždy od seba poznania, k čomu používam renomované psychometrické assessmeny, predovšetkým CliftonStrengths od firmy Gallup, ktorý identifikuje talentový profil. Nejde pritom o talenty, na čo sa človek hodí, ale o to, ako pristupuje k plneniu úloh, ovplyvňovaniu iných, ako buduje vzťahy a ako rozmýšľa. Najväčším prínosom tohto assessmentu, za predpokladu, že Vám jeho výsledky interpretuje certifikovaný kouč, je identifikovanie mnohokrát netušeného potenciálu človeka. Zatiaľ čo väčšina ľudí si predstavuje, že manažéri, ale nielen oni, si najímajú koučov predovšetkým na riešenie svojich problémov, moji klienti oceňujú, že naša spolupráca sa koncentruje na budovanie silných stránok. Slabiny síce nemožno ignorovať, ale odporúčam sa im venovať iba do tej miery, aby sa zabránilo katastrofe. K úspechu totiž vedie budovanie silných stránok.

Ďalším assessmentom, ktorý používam, je Big Five, ktorý popisuje základné psychologické ľudské črty, ktorými sú extravergia, neurotizmus, svedomitosť, príjemnosť a otvorenosť. Čoraz viac používam aj assessment emocionálnej inteligencie, ktorý sa špecializuje na emocionálne správanie v práci. Hoci sa o emocionálnej inteligencii veľmi veľa hovorí, iba málo ľudí, s ktorými som sa stretol, vie aspoň rámcovo popísať, čo to vlastne emocionálna

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

inteligencia je. Je to aj preto, že ani neexistuje jednoznačná definícia, na ktorej by sa psychológovia zhodli, ale i preto, lebo rozlišujeme medzi rôznymi druhmi emocionálnej inteligencie. Ja mám najradšej túto definíciu: Emocionálna inteligencia je schopnosť porozumieť tomu, ako emócie ovplyvňujú správanie a niečo s touto informáciou urobiť. Assessment, ktorý používam meria nasledovné zručnosti emocionálnej inteligencie:

- rozhodnosť
- schopnosť seba motivácie
- potrebu ovplyvňovať iných
- prispôsobivosť
- empatické zručnosti
- svedomitosť
- odolnosť voči stresu

Z týchto zručností ma zaujala najmä odolnosť voči stresu, a preto si práve teraz robím kurz na tému mentálnej odolnosti. Páni Peter Clough a Douglas Strycharczyk prišli s modelom 4C, kde C je začiatkové písmeno týchto schopností:

- Control - riadenie toho, čo sa nám stane
- Commitment – angažovanosť alebo nasadenie, t.j. ako často dávame sebe alebo niekomu inému sľuby a ako ich dodržiavame
- Challenge - postoj k výzvam, t.j. či vnímame výzvy, zmeny, nepriaznivý vývoj a variabilnosť ako príležitosti alebo ako hrozby
- Confidence – sebadôvera, t.j. do akej miery veríme, že zvládneme to, čomu budeme čeliť

SCHOPNOSŤ KONFRONTOVAŤ KONFLIKTY

Pod konfliktom treba v tejto súvislosti rozumieť napätie, ktoré je spôsobené rozdielom medzi tým, čo chceme mať a čo máme. V tejto súvislosti býva pre manažérov často najväčším problémom nedostatok pokory priznať si, ako slabo zvládajú niektoré zručnosti, procesy, riadenie vzťahov a pod. Ďalším problémom je chýbajúce povedomie, vedomosti alebo aspoň informácie o tom, čo chýba k lepšej výkonnosti. A najhoršie je to, keď ego nedovolí pripustiť, že manažér by mohol niečo robiť aj lepšie. Pochopiteľne, takíto manažéri si nikdy nenajmú kouča. Čo myslíte, čo býva jedným z najčastejších dôvodov toho, že manažéri od svojich podriadených nedostanú to, čo by chceli? Odpoveď „v priamom prenose“.

ROBIŤ ZMENY

Robiť zmeny úzko súvisí s mentálnou odolnosťou. Keďže však zmeny okolo nás prebiehajú neustále a so stúpajúcou rýchlosťou, predpokladám, že tí z Vás, ktorí sú za riadenie zmien zodpovední, si zásady riadenia zmien už našťudovali. A pokiaľ tomu tak nie je, odporúčam začať s touto knihou (obrázok „v priamom prenose“). Ja sa v mojej práci zameriavam najmä na prvý krok, a to vytvorenie pocitu naliehavosti. Zvyšok prenechávam mojej biznis partnerke, Janke Bernatákovéj, ktorá sa venuje procesu riadenia zmeny dlhé roky a má na to skvelý tréning.

LITERATÚRA

[1] CLOUGH, Peter a Doug STRYCHARCZYK. Developing Mental Toughness: Coaching Strategies to Improve Performance, Resilience and Wellbeing. 1st edition. Kogan Page, 2015. ISBN 978-0749473808.

REVOLUČNÁ EKOTECHNOLÓGIA PRE RECYKLOVANÝ BETÓN

Ing. Pavel Martauz¹, Branislav Cvopa¹, Ing. Ferdinand Gach¹, Ing. Ivan Tiso¹,
Ing. Katarína Martauzová¹, Helena Habánková¹, Silvia Šrámeková¹

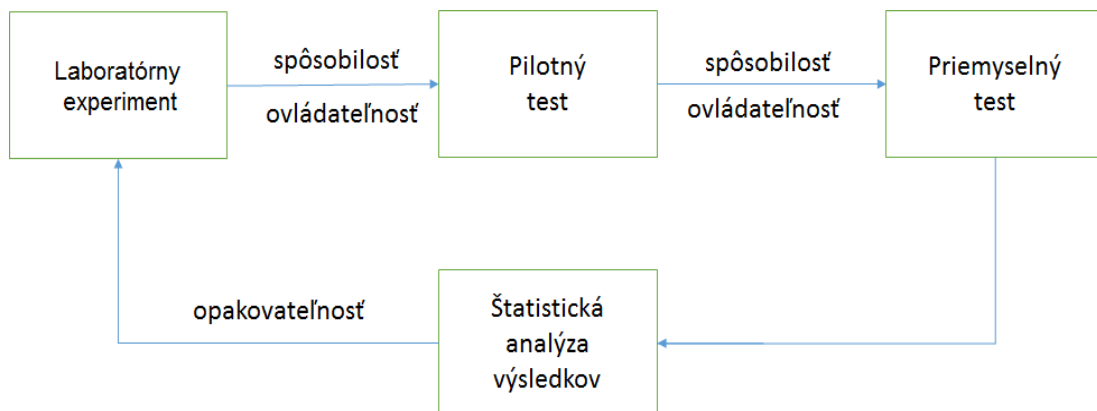
ABSTRAKT

V Považskej cementárni, a. s., Ladce (PCLA) bola v rokoch 2016 a 2017 pre rakúskeho zákazníka, ktorý recykluje stavebný a demoličný odpad (C&DW) a vyrába transportbetón vyvinutá nová prelomová ekotechnológia TRITECH. Patentovaná ekotechnológia bola rozsiahlym spôsobom verifikovaná na betonárskom inštitúte v Nemecku, špeciálnymi a ekotoxikologickými analýzami na VŠB Ostrava a certifikáciu a definitívne overenie výsledkov vykonal TSUS Bratislava.

CIEĽ

Využiť C&DW v betóne, a vyvinúť betón, ktorý je svojimi vlastnosťami porovnateľný referenčným transportbetónom triedy C25/30 XC2 F45 GK32.

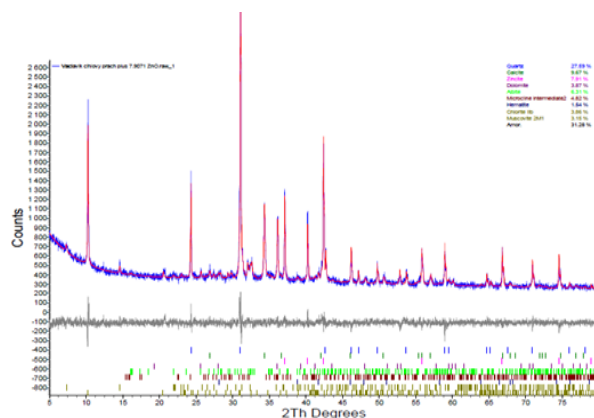
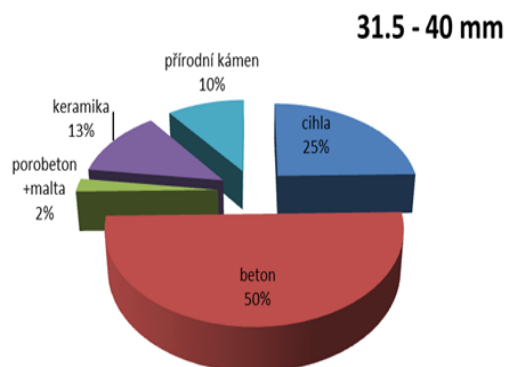
METODIKA APLIKOVANÉHO VÝVOJA PCLA A. S.



Od r. 1996 je certifikovaná podľa ISO 9001, s budovaním knowledge based management a prístrojovým vybavením s radou patentovaných riešení realizovaných v praxi.

¹ Považská cementáreň, a.s., Ladce., Ul. Janka Kráľa, 018 63 Ladce

MATERIÁLOVÉ ZLOŽENIE C&DW



Percentuálne zastúpenie materiálového zloženia fr.31,5-40,0mm

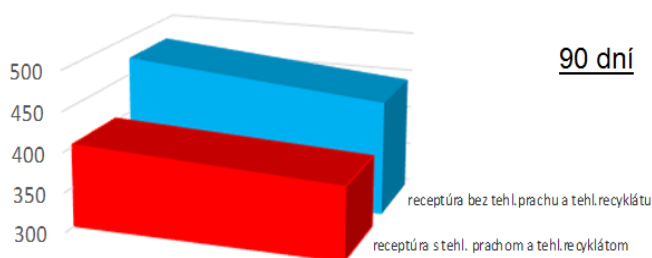
Difrakcia

	HASENÖHRL suchý proces	mokrý proces (A)
objem.hmotnosť [kg/m3]	2153,0	2270,0
nasiakavosť [%]	7,593	6,740

Objem. hmotnosť a nasiakavosť podľa STN EN 1097-6

VÝSLEDKY

Zmrštenie betónu



- receptúra s tehl. prachom a tehl.recyklátom
- receptúra bez tehl.prachu a tehl.recyklátu

	Zmrštenie betónu v [µm]	
	MAX	AVG
<i>Receptúra s tehl.prachom a tehl.recyklátom</i>	403,2	----
<i>Receptúra bez tehl.prachu a tehl.recyklátu</i>	----	442,8

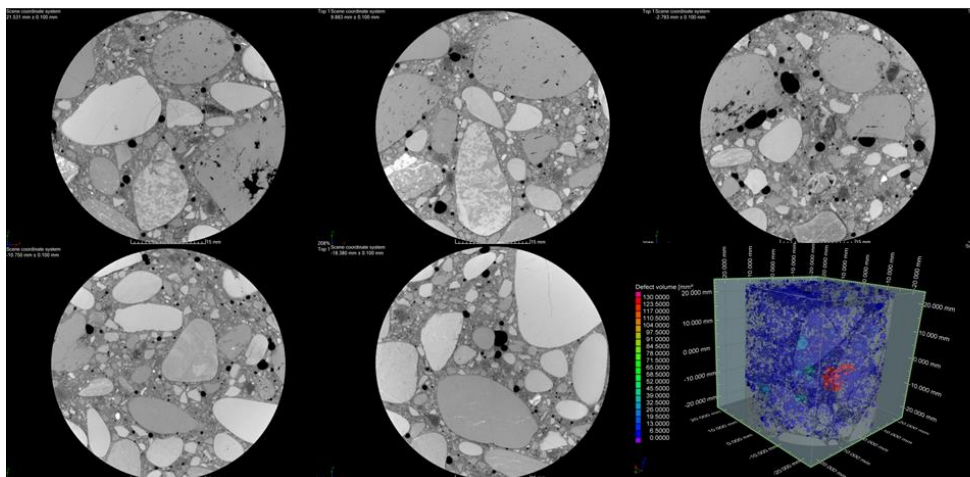


Shrinkage-Cone
Prístroj na meranie zmrštenia betónu

Tomografická analýza betónu VŠB Ostrava

Vo vzorkách betónu nie sú na kontakte jednotlivých zŕn kameniva a cementového spojiva viditeľné separačné trhliny. Len v niektorých ojedinelých prípadoch môžu zhluky malých bublinových pórov vytvárať, viac alebo menej, okolo zŕn kameniva pórový priestor, ktorý má charakter separačných trhlín.

S porovnaním vnútornej stavby analyzovaného betónu pred a po tlakovom zaťažovaní na hodnotu napätia cca 12 MPa neboli zistené žiadne nové nehomogenity, či zjavné porušenie vzniknuté vo vzťahu k jeho zaťažovaniu.



Bola použitá metóda 3D röntgenovej počítačovej tomografie

Tomografické rezy znázorňujú charakteristickú stavbu analyzovaného betónu

Namerané hodnoty referenčného betónu a betónu s tehlovým recyklátom

	REFERENČNÝ BETÓN	
	<i>PCLA a.s.</i>	<i>TSÚS BA</i>
STN EN 12350-5 skúška rozliatím	457mm ± 32,0mm F48	540mm F52
STN EN 12350-7 obsah vzduchu	2,38% ± 0,19%	1,50%
STN EN 12350-6 objemová hmotnosť	2421,3kg/m ³ ± 14,2kg/m ³	2430kg/m ³

STN EN 12390-3 Pevnosť v tlaku skúšobných telies 150x150x150mm	2 dni	10,5±2,0 Mpa	-----
	7 dni	21,5±1,8 Mpa	-----
	28 dni	33,6±2,0 Mpa	34,9 Mpa
	90 dni	42,7±0,1 Mpa	43,5 Mpa

EXPERIMENTÁLNY BETÓN		
	PCLA a.s.	TSÚS BA
STN EN 12350-5 skúška rozliatím	554mm ± 51,3mm F52	560mm F52
STN EN 12350-7 obsah vzduchu	2,28% ± 0,6%	2,60%
STN EN 12350-6 objemová hmotnosť	2427,8kg/m ³ ± 20,6kg/m ³	2383kg/m ³

STN EN 12390-3 Pevnosť v tlaku skúšobných telies 150x150x150mm	2 dni	14,4±2,3 Mpa	13,3 Mpa
	7 dni	25,3±1,2 Mpa	23,9 Mpa
	28 dni	37,7±2,3 Mpa	36,6 Mpa
	90 dni	46,5±3,0 Mpa	43,6 Mpa

ZÁVER

Výsledky využitia C&DW vo forme kameniva a minerálnej prímеси za viac ako 2 roky prevádzky potvrdzujú, že TRITECH betón má porovnateľné a lepšie výsledky ako referenčný betón a prináša nové pridané hodnoty

- dlhodobá pevnosť
- zvýšená odolnosť voči karbonatácii
- zvýšená odolnosť voči alkalicko-kremičitej reakcii

Ekotechnológia TRITECH významne prispeje k šetreniu primárnych zdrojov v súlade s politikou EÚ v oblasti cirkulačnej ekonomiky.

3D TLAČ AKO NOVÁ TVAROVACIA TECHNIKA PRI PRÍPRAVE HUTNEJ KERAMIKY

Martina Orlovská¹, Biana Shut¹, Peter Veteška¹, Jozef Feranc², Zora Hajdúchová¹,
Martina Ferancová¹, Marián Janek^{1,3}, Ľuboš Bača^{1,4}

ABSTRAKT

Aditívna výroba je nová technológia prípravy, ktorá umožňuje priamo vytvárať objekty s komplexnou štruktúrou bez potreby dodatočného obrábania a tým minimalizovať produkciu odpadu. Táto práca sa zaoberá prípravou hutných kompozitných objektov technológiou tavného nanášania keramiky. Hlavným cieľom je nájsť vhodné parametre 3D tlače, ktoré by zamedzili vzniku nežiadúcich vnútorných dutín či pórov. Hutnosť takto pripravených teliesok sa hodnotila prostredníctvom ich objemovej hmotnosti. Systematickou zmenou tlačových parametrov a následnými analýzami sa dosiahla maximálna relatívna objemová hmotnosť 99 % s minimálnym množstvom vnútorných pórov.

ÚVOD

Tradičné spôsoby tvarovania keramiky, ako je napríklad lisovanie, odlievanie či vstrekovanie, umožňujú vytvárať komplexné tvary, avšak bez možnosti priameho vytvárania vnútorných štruktúr a častou potrebou dodatočného obrábania. Aditívna výroba (3D tlač) ponúka v porovnaní s tradičnými tvarovacími technikami množstvo výhod, ako schopnosť vytvárať komplexné štruktúry s možnosťou tvorby vnútorných dutín, rýchlu výrobu prototypov, slobodu navrhovania a zároveň minimalizáciu odpadu. Tieto výhody predstavujú kľúčové predpoklady pre prechod tradičných tvarovacích techník na 3D výrobu. Optimalizácia parametrov 3D tlače umožňuje znížiť náklady a čas samotnej výroby a s ňou súvisiacich procesov. To je jeden z hlavných dôvodov, prečo je štúdium ich vplyvu na vlastnosti ako kompozitných, tak aj keramických materiálov neustálym predmetom výskumov.

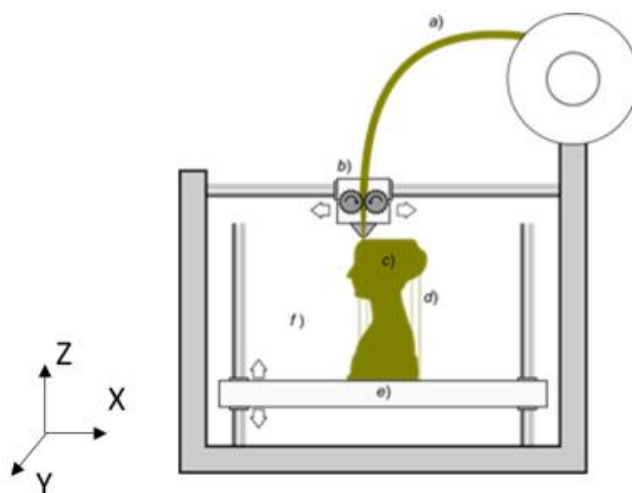
Zo všetkých technológií 3D tlače [1] sa práve metóda "tavného nanášania vlákien" (FFF, z angl. Fused Filament Fabrication) považuje z hľadiska širokej verejnosti za cenovo najvýhodnejšiu a najdostupnejšiu. Základným princípom technológie FFF je vytlačenie nataveného materiálu, filamentu (Obr. 1a) cez trysku definovaného priemeru a jeho postupné ukladanie po vrstvách na podložku podľa vopred definovanej dráhy. Hlavným komponentom zariadenia pre FFF je extrúder (Obr. 1b), v ktorom sa materiál privádza v presnom množstve. Ten sa nataví vo ohrevnom bloku extrúdera, a takto natavený materiál sa naniesie na podložku (Obr. 1e) pomocou trysky [2].

¹ Oddelenie anorganických materiálov FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, martina.orlovska@stuba.sk

² Oddelenie plastov, kaučuku a vlákien, FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

³ Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, PriF UKMlynská dolina, Ilkovičova 6 842 15 Bratislava 4

⁴ Aerospace & Advanced Composites GmbH, 2700 Wiener Neustadt, Rakúsko



Obr.1) Princíp technológie tavného nanášania vlákien (FFF).

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na 3D tlač vzoriek a skúmanie tlačových parametrov sa použili kompozitné keramické filamety (pripravené Oddelením anorganických materiálov FCHPT STU) o nominálnom priemere 1,75 mm s obsahom keramického plniva (65 - 70) hmot. %. Na 3D tlač sa použila komerčne dostupná 3D tlačiareň Artillery Genius (Artillery 3D Technology CO., Čína) a softvér Simplify3D (Simplify3D®, USA). Použitím uvedeného softvéru sa vygeneruje matematický kód, tzv. G-kód, ktorý obsahuje príkazy pre pohyb tlačovej hlavy a podložky podľa vopred určených parametrov tlače. V práci sa skúmal vplyv rôznej orientácie ukladania vrstiev a rôznej výplne objemu vzoriek zmenou pomeru medzi množstvom vnútornej výplne a hrúbkou vonkajšieho plášťa na objemovú hmotnosť teliesok.

VÝSLEDKY

Jedným z najdôležitejších krokov pri práci na 3D tlačiarňi je nájsť optimálne parametre pre tlač zdrojového materiálu - filamentu. Pri tlači je potrebné zohľadniť vlastnosti filamentu, jeho viskozitu a takisto rýchle opotrebovanie bežných mosadzných trysiek štandardne používaných pri procese 3D tlače. Keramické častice nachádzajúce sa v kompozitnom filamente sú vysoko abrazívne, čo vedie k rýchlemu zväčšovaniu priemeru trysky, a preto je potrebná ich pravidelná výmena či ich zámena za oteruvzdornejší materiál. Rovnako sa zistilo, že v prípade vybraných kompozitných filamentov, spätné vťahovanie filamentu spôsobuje jeho následné lámanie, a tak bola daná funkcia odstránená z procesu tlače. Vťahovanie je funkcia určená na odstránenie nadmerného toku materiálu vťahnutím filamentu späť vždy keď sa tlačová hlava (extrúder) presunie na novú pozíciu. To pôsobí proti tlaku na horúcom konci a pomáha zabrániť úniku prebytočného materiálu, keď nie je potrebný. Prípadný prebytok materiálu na konečnom výrobku vedie k zhoršeniu najmä vizuálnych vlastností objektov.

Pre ďalšiu optimalizáciu procesu tlače sa zvolili nasledovné orientácie ukladania vrstiev:

- 45°/45°
- 0° / 60° / 120°
- 0° / 45° / 90°
- 0° /30° /60° /90° /120°

Zo všetkých analyzovaných vzoriek pripravených postupne s rôznou orientáciou vrstiev, dosahovala vzorka s orientáciou $0^\circ / 60^\circ / 120^\circ$ najvyššiu relatívnu objemovú hmotnosť 99 % (Tab 1). Vzorky sa následne podrobili CT skenovaniu, nedeštruktívnej analýze predovšetkým vnútorného priestoru. Záznam z CT skenu (Obr.2A) potvrdil výsledky získané z meraní objemovej hmotnosti, nakoľko je vidieť rapidný pokles množstva vnútorných pórov a iných dutín v jadre vzorky. Póry sa v tomto prípade nachádzajú len v mieste vnútornej výplne, čo môže byť spôsobené lokálnou nehomogenitou v prúde kompozitného materiálu počas procesu 3D tlače.

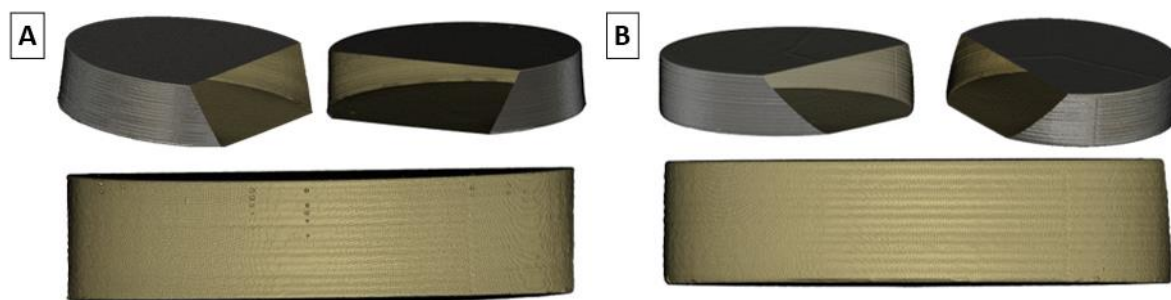
Tab. 2) Priemerná relatívna objemová hmotnosť meraná dvoma metódami pre skúmané orientácie

Orientácia / °	Relatívna objemová hmotnosť meraná Archimedovou metódou / %		Relatívna objemová hmotnosť počítaná z rozmerov a hmotnosti / %	
	Priemerná hodnota	Odchýlka	Priemerná hodnota	Odchýlka
45/- 45	98.3	0.0	97.6	1.7
0/60/120	99.3	0.0	98.9	0.7
0/45/90	86,4	7,3	85,3	7,8
0/30/60/90/120	87,1	1,9	85,2	1,4

Podľa dosiahnutých výsledkov sa z daných orientácii tlačových ciest vo vrstvách vybrala najlepšia, a použila sa pri zmene pomeru medzi hrúbkou vonkajšieho plášťa (P) a množstvom vnútornej výplne (V). Pre tento účel sa zvolili nasledovné pomery P:V:

- 1:0
- 2:1
- 1:2
- 0:1

Počas experimentu sa zistilo, že zmena pomerov viedla k zníženiu objemovej hmotnosti, výnimkou sú len vzorky s pomerom P:V = 1:0. V tomto prípade sa dosiahla relatívna objemová hmotnosť $98,8 \pm 1,5$ %, čo takmer zodpovedá výsledku, kde bol plášť tvorený iba 2 rastrami (99 % teoretickej hustoty) a vzorka bola pripravená s orientáciou 0/60/120°. Podobne, ako aj v prípade vzoriek pripravených s rôznymi orientáciami vrstiev, aj v tomto prípade je na Obr. 2B zobrazený CT sken vzorky s pomerom P:V = 1:0.



Obr. 2) CT skeny vzorky pripravenej s orientáciou vrstvy 0/60/120° (A) a vzorky pripravenej s pomerom P:V = 1:0 (B).

Na Obr. 2B nepozorujeme prítomnosť dutín alebo pórov v jadre vzorky. To však neznamená ich úplnú neprítomnosť, nakoľko relatívna objemová hmotnosť nedosiahla 100 %. Možno konštatovať, že s najväčšou pravdepodobnosťou pôjde o mikropóry nachádzajúce sa v štruktúre vzorky, ktoré neboli zachytené ani CT skenovaním.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla vďaka 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 a podpore Slovenskej Agentúry pre Vedu a Výskum APVV-16-0341 ako aj Slovenskej Vedeckej Grantovej Agentúre VEGA grant No. 1/0342/21.

ZÁVER

Uvedená práca sa zaoberala štúdiom vhodných tlačových parametrov pre prípravu hutných kompozitných objektov technológiou tavného nanášania keramiky. Merala sa objemová hmotnosť kompozitných teliesok v závislosti od vybraných tlačových parametrov. Relatívna hustota približne 99 % sa dosiahla pre vzorky pripravené s orientáciou ukladania vrstiev 0/60/120°, a vzorky tvorené iba vonkajším plášťom. Technika počítačovej tomografie sa požíla na detailnú identifikáciu nedostatkov pri tlači ako aj tvorbu nehomogenít ako napr. nevyplnené priestory alebo póry. Systematickým skúmaním parametrov, ako je orientácia tlačných vrstiev či korelácia medzi hrúbkou vonkajšieho plášťa a množstvom vnútornej výplne sa podarilo pripraviť vysokohutné kompozitné telieska s porovnateľnými vlastnosťami, aké sa dosahujú štandardnými tvarovacími technikami.

LITERATÚRA

- [1] LEE, Jian Yuan, Jia AN a Chee Kai CHUA. Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials. *Applied Materials Today* [online]. 2017, **7**, 120–133. ISSN 23529407. Dostupné z: doi:10.1016/j.apmt.2017.02.004
- [2] KRISHNANAND, Shivam SONI a Mohammad TAUFİK. Design and assembly of fused filament fabrication (FFF) 3D printers. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2020, **46**, 5233–5241. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2020.08.627

PRÍPRAVA NEOXIDOVEJ KERAMIKY B₄C POMOCOU ADITÍVNEJ VÝROBY

M. Vozárová^{1,2}, E. Neubauer², V. Trembošová³, M. Orlovská¹, J. Feranc⁴,
L. Bača¹, M. Janek¹

ABSTRAKT

Karbid bóru je priemyselne veľmi zaujímavý materiál s unikátnymi vlastnosťami, patriaci do skupiny neoxidovej keramiky. Avšak, tvarovanie a spekanie karbidu bóru sú, najmä vďaka jeho vysokej tvrdosti a krehkosti, nesmierne náročné. 3D tlač je alternatívnou metódou tvarovania, v ktorej aj veľmi tvrdé materiály ako je karbid bóru, môžu byť vytvarované do geometricky zložitých tvarov rýchlo, efektívne a najmä bez nadbytočného obrábania. Táto práca sa zameriava na prípravu filamentu z karbidu bóru s vysokým plnením, využívaného v tzv. Fused Filament Fabrication (FFF) technológii.

Kľúčové slová: Aditívna výroba, 3D tlač, Fused Filament Fabrication, karbid bóru

ÚVOD

Karbid bóru (B₄C) je materiál s nízkou hustotou (2,52 g cm⁻³), s nízkym koeficientom tepelnej rozťažnosti (4,35 10⁻⁶ K⁻¹) a s vysokou tvrdosťou (49 GPa), vďaka ktorým sa využíva ako konštrukčný materiál vo vesmírnych, jadrových a vojenských aplikáciách [1,2]. Avšak kvôli kombinácii jeho vysokej tvrdosti, nízkej plasticite a vysokej kohezivite najmä v prípade jemných práškov je doterajšie využitie karbidu bóru v aditívnej výrobe výrazne obmedzené. Doteraz sa podarilo karbid bóru v aditívnej výrobe použiť len prostredníctvom takzvanej „nepriamej“ 3D tlače alebo len ako polymérneho kompozitu využitého v materiáloch tieniacich neutróny, ktorý už nebol ďalej tepelne spracovaný [3–5]. Táto práca je zameraná na prípravu kompozitného filamentu z karbidu bóru s vysokým plnením a jeho využitie v 3D tlači.

¹ Oddelenie anorganických materiálov FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, maria.vozarova@stuba.sk

² RHP-Technology GmbH, Austrian Research Center, 2444 Seibersdorf, Austria

³ Ústav Materiálov a Mechaniky Strojov SAV v. v. i., Dúbravská cesta 9/6319, Bratislava, Slovensko

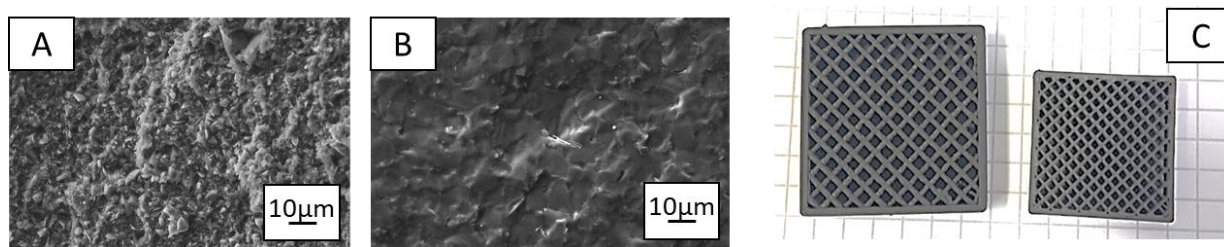
⁴ Oddelenie plastov, kaučuku a vlákien, FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Kompozitný filament bol pripravený z vysoko čistého karbidu bóru so submikrometrickou veľkosťou častíc a s plnením 65 hm.% v termoplastickom polyméry. Polymérne spojivo pozostávalo z PVA, surfaktantu a zo zmäkčovadla. Pripravený kompozit bol homogenizovaný a tvarovaný do formy filamentu v dvojzávitkovom extrúderi. Extrudovaný filament bol následne testovaný s použitím komerčne dostupnej PRUSA MK3S+ 3D tlačiarne vybavenej tryskou s priemerom 0,4 mm. Spojivo bolo z pripravených vzoriek odstránené zahrievaním v Ar atmosfére pri teplotách do 600 °C a vzorky boli následne spekané v grafitovej peci pri teplote 2200°C.

VÝSLEDKY

Ako vidno na Obr. 1A, z lomovej plochy extrudovaného filamentu je zjavné, že homogenizácia bola dostatočná bez pozorovateľných heterogenít materiálu a aglomerátov častíc. Filament po odstránení spojiva a po spekaní má napriek tendencii karbidu bóru k nadmernému rastu zrn, veľmi jemnú mikroštruktúru (Obr. 1B) s nameranou relatívnou hustotou až 95 %. Tvarovo komplexné vzorky Obr. 1C boli úspešne pripravené metódou FFF a vzorky si aj po odstránení spojiva zachovali svoj tvar bez deformácie, ktoré je pri keramických súčiastkach pripravovaných z polymérnych kompozitov často viditeľné. K deformáciám dochádza počas tepelnej úpravy, z dôvodu úniku plynných produktov tepelnej degradácie spojiva, a zmrštenia materiálu počas spekania, ktoré bolo pri zobrazených vzorkách 21 %.



Obr. 1 . SEM snímka lomovej plochy z extrudovaného filamentu (A), pekaného filamentu (B) a porovnanie vytlačenej vzorky pred spekaním (vľavo) a po spekaní (vpravo) (C)

ZÁVER

Z filamentu karbidu bóru boli úspešne pripravené pomocou 3D tlače tvarovo zložité vzorky, ktoré dosiahli až 95 % relatívnej hustoty po ich spekaní. SEM analýza materiálu po spekaní

ukázala jemnú mikroštruktúru a homogenitu pripraveného materiálu. Dosiahnuté výsledky ukázali vysoký potenciál tvarovania karbidu bóru a jeho využitia v FFF technológii 3D tlače.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla vďaka 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 a podpore Slovenskej Agentúry pre Vedu a Výskum APVV-16-0341 ako aj Slovenskej Vedeckej Grantovej Agentúre VEGA grant No. 1/0342/21.

LITERATÚRA

- [1] A.K. Suri, C. Subramanian, J.K. Sonber, T.S.R.C. Murthy, Synthesis and consolidation of boron carbide: A review, *International Materials Reviews*, 2010.
<https://doi.org/10.1179/095066009X12506721665211>.
- [2] S.N. Perevislov, P. V. Shcherbak, M. V. Tomkovich, High Density Boron Carbide Ceramics, *Refract. Ind. Ceram.* 59 (2018) 32–36. <https://doi.org/10.1007/s11148-018-0178-4>.
- [3] Y. Wu, Y. Cao, Y. Wu, D. Li, Neutron shielding performance of 3D-Printed boron carbide PEEK composites, *Materials (Basel)*. 13 (2020).
<https://doi.org/10.3390/ma13102314>.
- [4] R. Lu, S. Chandrasekaran, W.L. Du Frane, R.L. Landingham, M.A. Worsley, J.D. Kuntz, Complex shaped boron carbides from negative additive manufacturing, *Mater. Des.* 148 (2018) 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.03.026>.
- [5] A. Olsson, M.S. Hellsing, A.R. Rennie, New possibilities using additive manufacturing with materials that are difficult to process and with complex structures, *Phys. Scr.* 92 (2017). <https://doi.org/10.1088/1402-4896/aa694e>.

CHEMICKÝ PRIEMYSEL V ZRKADLE DEJÍN

HISTÓRIA SILIKÁTOVÉHO PRIEMYSLU NA SLOVENSKU

DO ROKU 1990

Dlhodobý projekt venovaný dejinám chemického priemyslu na súčasnom území Slovenska pod názvom *Chemický priemysel v zrkadle dejín* sa realizoval v rokoch 2010 až 2021 a spolupracovali na ňom Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU Bratislava s Historickým ústav SAV v Bratislave. Na projekte participovali aj pracovníci OAM. Hlavnými koordinátormi projektu boli za FChPT STU prof. Ing. Michal Uher, DrSc., a prof. Ing. Viktor Milata, DrSc., a za HÚ SAV PhDr. Ľudovít Hallon, DrSc., a PhDr. Miroslav Sabol, PhD. Cieľom projektu bolo zmapovať vývoj chemického priemyslu, ako aj chemickej vedy a školstva na dnešnom území Slovenska od nástupu priemyselnej revolúcie do roku 1990 s výhľadom do súčasnosti.

Ciele dlhodobého projektu sa mali realizovať publikovaním dvanástich zväzkov dejín chemického priemyslu na Slovensku, ktoré by zachytili všetky hlavné segmenty vývoja chemickej výroby a s ňou spojeného školstva a vedy. Nakoniec sa toho podarilo ešte viac. V období rokov 2010 – 2021 bolo vydaných 12 zväzkov v 16 podtituloch, čiže celkovo 16 publikácií projektu *Chemický priemysel v zrkadle dejín Slovenska*, ktoré zmapovali nielen priemysel anorganickej a organickej chémie, ale aj dejiny farmácie, keramického, sklárskeho a magnezitového priemyslu, dejiny výroby papiera a celulózy, maltovín a cementu, chemických vlákien, dejiny ropného, gumárskeho a kožiarskeho priemyslu, potravinárstva a osobitne liehovarníctva, dejiny jadrovej a radiačnej chémie a niektorých ďalších odvetví.

HISTÓRIA SKLÁRSKEHO PRIEMYSLU A SMALTOV NA SLOVENSKU

Autori: Ľudovít Hallon, Ladislav Pach, Štefan Škultéty, Michal Uher, Viktor Milata,
Nakladateľstvo SPEKTRUM STU, Bratislava, 2018,
93 strán, brožovaná, ISBN 978-80-227-4842-1.

V úvode publikácie sa uvádza, že prvé písomné zmienky o slárňach na Slovensku pochádzajú z druhej polovice 14. storočia. Spočiatku vznikali najmä v banských oblastiach – je pravdepodobné, že dodávali rôzne druhy technického skla pre potreby hutníctva a skúšobníctva. Prvé známe sklárne pracovali v Skenom a Sklených Tepliciach. V období 16. až 18. storočia sa výroba skla sústreďovala v horských regiónoch s dostatkom bukového dreva na vykurovanie pecí a so zásobami křemičitého piesku. Niektoré sklárske hute prerastali postupne do manufaktúr a neskôr nadobudli továrenský charakter. V sklárskych hutiach, ktoré zakladali predstavitelia šľachty alebo mestá sa vyrábalo najmä úžitkové, technické a tabuľové sklo. Kvalitnejšie druhy skla sa dovážali, napríklad z Benátok a neskôr zo susedných Čiech. Širšie vrstvy obyvateľstva začali sklo používať až od 18. storočia.

Vyššiu úroveň nadobudli sklárske výrobkarna Slovensku v prvej polovici 19. storočia, keď toto odvetvie nadobudlo továrenský charakter výroby. V 30. a 40. rokoch 19. storočia sa niektoré staršie, ale aj novozaložené sklárne rozvinuli na veľké manufaktúry, pracujúce s vysokým počtom zamestnancov. Išlo najmä o sklárne v Utekáči, Sihli a v Lome nad Rimavicou, Hriňovej a Skalisku. Jemne ryté a brúsené sklo z uvedených výrobní získalo vysoké ocenenia na výstave v Budapešti a dostalo sa až na svetovú výstavu v Londýne v roku

1851. V druhej polovici 19. storočia sa územie Slovenska stalo vo sfére sklárskej výroby najvýznamnejšou oblasťou Uhorska. Počet sklárskych hút sice klesal, ale výroba sa koncentrovala do závodov priemyselného charakteru s parným, vodným a neskôr aj s elektrickým pohonom. Na začiatku 20. storočia pracovalo na Slovensku najmenej 20 tovární na výrobu skla, zo starších patrili medzi najvýznamnejšie závody v Uhrovci, Hriňovej, Utekáči, Málinci alebo v Katarínskej Hute. K týmto od konca 19. storočia postupne pribúdali nové moderné sklárne v okave nad Rimavicou, Lednických Rovniach, Nemšovej a v Novej Bani, založené v rokoch 1891 až 1907. Po roku 1918 sa v rámci ČSR dostal sklársky priemysel Slovenska do konkurencie s vyspelým sklárskym priemyslom českých krajín a stratil podstatnú časť trhov na území bývalého Uhorska., čo malo za následok zánik viacerých popredných sklárskych podnikov. Držať krok s technickým rozvojom nestačili najmä sklárne orientované na technické a úžitkové sklo, menovite tabuľové sklo, pretože sa vyrábalo prevažne ručne. Veľkým problémom slovenských tovární boli dopravné podmienky – veľká vzdialenosť od hlavných ťahov železničnej siete. Úspešnejšie boli sklárne zamerané na luxusné duté sklo, najmä brúsené. Z podnikov na technické sklo bol úspešný iba závod v Utekáči, vyrábajúci žiarovkové banky pre firmu Tungsram v Maďarsku, ktorá v 30. rokoch otvorila nový moderný závod v Bratislave s mechanizovanou výrobou elektrických žiaroviek. Po roku 1945 ostali na Slovensku v prevádzke závody Nemšová, Lednické Rovne, Katarínska Huta, Utekáč, Málincec, Zlatno a Nová Baňa, ktoré boli postupne znárodnené. Hospodárstvo v nových podmienkach vyžadovalo od sklárskeho priemyslu predovšetkým nové druhy technického skla a sklenených materiálov vo veľkých objemoch, rast životnej úrovne zasa viac úžitkového skla. Tieto požiadavky vyústili do modernizácie starších resp. výstavby nových závodov. V Trnave vznikol pod názvom Skloplast v 60. a 70. rokoch závod na výrobu sklenených vlákien ako aj výrobkov z nich. Na výrobu minerálnych vlákien a výrobkov z čadiča prešli po zásadnej rekonštrukcii sklárne v Novej Bani. Široký sortiment nových druhov technického a laboratórneho skla začal vyrábať nový závod Technické sklo v Bratislave-Dúbravke. Ďalší nový závod v Poltári sa zamerl na veľkovýrobu úžitkového ako aj ušľachtilého olovnatého skla v moderných prevádzkach s automatickými linkami. Sklárne v Nemšovej prešli pod názvom Skloobal na automatizovanú výrobu obalového skla. Zároveň sa však zachovala tradícia ručnej, alebo čiastočne mechanizovanej výroby umeleckého skla vo viacerých starších a v niektorých nových závodoch.

Problematiku smaltov spracoval Ing. Ladislav Pach, CSc., pôsobiaci na našej katedre. Vysvetľuje, čo smalt je, že funguje ako protikorózna ochrana kovových povrchov, jeho štruktúru, chemické zloženie ako aj spôsob nanášania. Smaltovníctvo nadobudlo v Európe v polovici 19. storočia vďaka technologickému pokroku priemyselný charakter. Po smaltovanom tovare, ako je kuchynský riad, toaletné nádoby, kotly, ale aj rôzne priemyselné zariadenia bol veľký dopyt. Prudký rozvoj smaltovníctva nastal na Slovensku v druhej polovici 19. storočia. Novohrad s tradíciou sklárskej výroby a obrábania kovov bol predurčený na budovanie smaltovní. Centrom sa stal Lučenec. Vo Filákovke bola smaltovňa založená v roku 1906, čím sa stala treťou smaltovňou Novohradu. Štvrtá smaltovňa v regióne vznikla v Cinobani. V Bratislave tiež vznikla továreň na výrobu smaltovaného riadu – založil ju v roku 1899 rakúsky podnikateľ. Podnik v priebehu existencie viackrát zmenil majiteľa a prešiel aj viacerými reorganizáciami, zanikol v roku 1989.

Je potrebné spomenúť, že v oblasti elektrostatického nanášania smaltov má Slovensko svetovo významnú pozíciu a to vďaka Ing. Moravčíkovi, CSc. – nášmu absolventovi, ktorý vyvinul a do výroby uviedol tento spôsob nanášania smaltov vo vlastnej firme Estap, s.r.o. vo Filákovke na linke smaltovania vaní.

Smaltovanie však našlo uplatnenie aj pri výrobe šperkov, používalo sa pravdepodobne už v starovekom Egypte a v starovekých ríšach Ďalekého východu. V múzeách sa nachádzajú

ukážky z obdobia približne 4. storočia pred n.l. Smaltom sa okrem šperkov zdobili rukoväte zbraní, kalichy a iné drobné predmety.

HISTÓRIA PRIEMYSLU MALTOVÍN – VÁPNA, CEMENTU A SADRY

Autor: Vladimír Kovár, 3. zväzok, Nakladateľstvo SPEKTRUM STU, Bratislava 2020,
137 strán, brožovaná, ISBN 978-80-227-5009-7.

Autor v nej sumarizuje knižné a časopisecké zdroje z obdobia do roku 1990 z oblasti dejín maltovinárskeho priemyslu na Slovensku. Podáva chronologický prehľad vývoja priemyselnej výroby vápna, cementu a sadry na území súčasnej Slovenskej republiky v kontexte vzniku a rozvoja tohto odvetvia priemyslu vo svete. Zároveň sa hlboko skláňa pred tvorivým prínosom všetkých dejateľov, ktorí svojou činnosťou prispeli k opisovanej realite ako základu pre pokračujúcu prácu súčasníkov a ďalších generácií.

V prvých dvoch kapitolách približuje kniha čitateľovi dejiny výroby maltovín na svete a slovenskú surovinovú základňu na výrobu maltovín. V ďalšej časti sú stručné charakteristiky výrobných závodov rozdelené do dvoch častí – od najstarších dejín do roku 1945 a po tomto roku. V období do roku 1945 je opísaných 21 vápeniek (Tisovec, Plešivec, Margecany, Bratislava-Devínska Nová Ves, Ladce, Spišské Podhradie, Banská Bystrica-Jakub, Horné Srnie, Nové Mesto nad Váhom, Turňa nad Bodvou, Tuhár, Kotešová-Buková, Trenčianske Mitice, Varín, Plavecké Podhradie, Brekov, Ružiná, Pliešovce, Nemecká, Ružomberok-Biely Potok, Pezinok-Cajla), 6 cementární (Skrabské, Ladce, Lietavská Lúčka, Žilina-Ladce, Horné Srnie, Stupava) a jedna výrobňa sadry (Novoveská Huta). Po roku 1945 je opísaných 6 vápeniek (Tisovec, Margecany, Nové Mesto nad Váhom, Žirany, Slavec-Gombasek, Rohožník), 8 cementární (Ladce, Lietavská Lúčka, Horné Srnie, Stupava, Bystré, Banská Bystrica, Turňa nad Bodvou, Rohožník) a jedna výrobňa sadry (Novoveská Huta). Do súvisiacich aktivít je zahrnutý aj stupavský Cevaservis, Azbestocementové závody v Nitre a skúšobníctvo. Celkový pohľad na vznik a rozkvet chemického priemyslu na Slovensku a jeho úpadok po roku 1990 dopĺňajú kapitoly o výskumno-vývojovom zázemí a príprave odborných kádrov pre potreby slovenského maltovinárskeho priemyslu.

Napriek tomu, že rukopis knihy pripomienkovali aj ľudia s dlhoročnými osobnými skúsenosťami z praxe, zostáva publikácia skôr na úrovni základných informácií. Autor preto vyzýva odbornú verejnosť na vyhľadávanie a zachytávanie ďalších historických faktov, ktoré by vyústili do napísania rovnako zameranej publikácie, podrobnejšie opisujúcej históriu nášho maltovinárskeho priemyslu.

HISTÓRIA KERAMICKÉHO PRIEMYSLU A VÝROBA ŽIARUVZDORNÝCH MATERIÁLOV NA SLOVENSKU

Autori: Eva Smrčková, Ľudovít Hallon, Michal Uher, Viktor Milata, 2/2. zväzok,
Nakladateľstvo SPEKTRUM STU, Bratislava 2021,
171 strán, brožovaná, ISBN 978-80-227-5060-8.

Táto publikácia sa zameriava na jednotlivé druhy keramiky, mapuje vývoj keramickej výroby od začiatkov hrnčiarstva cez majoliku, kameninu až po tehliarsku výrobu, výrobu

ušľachtilej stavebnej a žiaruvzdornej keramiky. Opisuje vznik a rozvoj jednotlivých keramických odvetví a podnikov s bohatou surovinovou základňou na Slovensku.

HRNČIARSTVO – najstaršie odvetvie keramiky

Výroba keramiky patrí medzi najstaršie technológie, ktoré sa začali vyvíjať zároveň s prechodom od kočovného k usadlému spôsobu života človeka. Pod pojmom keramika sa rozumeli všetky predmety vyrobené z hliny a spevnené výpalom. Od praveku až po súčasnosť sa postupne rozvíjali základné druhy keramiky, a to úžitková, kam radíme predmety každodennej potreby, ďalej zdravotnícka a sanitárna, stavebná a technická a žiaruvzdorná keramika odolávajúca teplotám nad 1 580 °C. V poslednom období sa veľké pokroky dosiahli v oblasti výskumu a prípravy špeciálnych keramických materiálov.

Výroba úžitkovej keramiky, konkrétne hrnčiarstvo, slúžiace na výrobu hlinených nádob, riadu a ďalších hlinených predmetov, vyvinutých pre potreby usadlého spôsobu života je najstarším odvetvím keramiky. Hrnčiarska výroba nadviazala na najstaršie postupy spracovania plastických hlín, najmä ílov, s prísadami neplastických surovín, ktoré archeológia kladie až do neskorého paleolitu, keď človek začal zhotovovať prvé kultové a iné hlinené predmety. Ranné výrobné postupy úžitkových hlinených predmetov možno datovať do spomínaného obdobia prechodu k usadlému spôsobu života, čiže asi od 12. tisícročia pr. n. l. Išlo najmä o výrobu najstarších hlinených nádob, ktoré sa modelovali jednoducho v ruke. Progresívnejším postupom bolo modelovanie steny nádoby špirálovitým vrstvením našúľaných valčekov vlhkej hliny. Hlinené predmety sa následne sušili. Prelom prinieslo vypaľovanie úžitkových hlinených predmetov v hrnčiarskej peci, ktorá prešla zložitým technickým vývojom. Najstaršie nálezy dokazujúce prítomnosť hrnčiarskej výroby na dnešnom území Slovenska spadajú do obdobia staršieho neolitu na prelome 6. až 5. tisícročia pr. n. l.

Prvými výrobcami hrnčiarskych predmetov boli príslušníci etnika nazývaného podľa charakteristického lineárneho ornamentu na jeho výrobkoch - ľud lineárnej keramiky. Ľud lineárnej keramiky osídlil úrodné oblasti juhozápadného a juhovýchodného Slovenska a prvé jednoduché výrobné postupy hrnčiarstva si pravdepodobne osvojil už pred príchodom do strednej Európy. Spočiatku vyrábali hrubostennú úžitkovú keramiku, napríklad väčšie nádoby súdkovitého tvaru a vysoké zásobnice, zdobené otlakami prstov, nechťov, plastickými pásikmi a iným ornamentami. Neskôr sa na západnom Slovensku v rámci tzv. železovskej skupiny vyvinula kvalitnejšia tenkostenná keramika využívajúca kvalitnejší materiál- jemne preplavovanú hlinu. Tvorba rôznorodých tvarov výrobkov, ako boli kónické alebo štvorcové misy, či vazy s nízkym a predĺženým hrdlom bola pod vplyvom vyspelejších kultúr stredného Balkánu. Na východnom Slovensku sa objavila aj lineárna keramika kombinovaná s maľbou. Vrcholným obdobím rozvoja hrnčiarskych techník eneolitu na dnešnom území Slovenska bola druhá polovica 3. tisícročia pr. n. l., keď prevládala kultúra kanelovanej keramiky. Nazvaná bola podľa typického žliabkovaného alebo kanelovaného ornamentu, ktorý husto pokrýval dobové keramické výrobky. Kanelovaná keramika sa vyznačovala vysokou kvalitou. Táto bola dosahovaná kvalitnou prípravou suroviny, technickým pokrokom procesu vypaľovania a osobitnou úpravou hladením a leštením po vypálení. Revolučný predel v technickom vývoji hrnčiarskej výroby na Slovensku priniesla mladšia doba železná, vo 4. až 1. storočí pr. n. l., ktorú v našich podmienkach reprezentovalo prvé etnikum so známym menom Kelti. Keltská kultúra priniesla revolučné technologické zmeny v poľnohospodárstve aj v remesle a osobitne vo výrobe keramiky. Už z prelomu 4. a 3. storočia pr. n. l. sú známe nálezy hrnčiarskych výrobkov z keltských centier s mimoriadne kvalitným vypracovaním tvarov aj povrchovej úpravy, ktoré svedčia o využití rotačného hrnčiarskeho kruhu. Jedným z hlavných centier

keltskej kultúry v strednej Európe sa stalo územie dnešnej Bratislavy, kde archeológovia objavili niekoľko významných hrnčiarskych dielní.

Na prelome letopočtov sa územie Slovenska dostalo pod priamy vplyv vyspelej kultúry Rímskej ríše. Začala tzv. doba rímska, ktorá pretrvala do 4. storočia n. l. Zároveň sa však prerušil nádejný vývoj technologicky rozvinutej keltskej kultúry, čo sa negatívne prejavilo vo všetkých hlavných výrobných oblastiach vrátane hrnčiarstva. Pád Rímskej ríše a následný pohyb rôznych etníc v strednej Európe v 5. až 6. storočí, známy ako sťahovanie národov, mal za následok ďalšie ešte hlbšie prerušenie kontinuity rozvoja predchádzajúcich kultúr a dosiahnutého stupňa technológií na území Slovenska. Z kultúrneho odkazu staroveku ostalo iba torzo a viaceré výtvarné techniky sa na určitý čas stratili. Medzi nimi aj hrnčiarsky kruh. Z doby rímskej sa zachovali viaceré typy keramiky, ale bez použitia hrnčiarskeho kruhu sa ich kvalita a umelecká úroveň znížili. Upadla aj rozvinutá organizácia práce v hrnčiarskych dielnach.

V 5. až 6. storočí bolo dnešné územie Slovenska ovládnuté slovanskými kmeňmi. Tieto sa v nasledujúcich storočiach stali hlavnými nositeľmi postupnej obnovy technickej a umeleckej úrovne hrnčiarskej výroby. V strednej Európe sa oboznámili s tradičnými typmi hrnčiarskych výrobkov, ktoré postupne prevzali, ale na ich zdokonalenie potrebovali hrnčiarsky kruh. Až v priebehu 8. a v prvej polovici 9. storočia, s nástupom prvých slovanských kniežatstiev a následne aj kultúry Veľkej Moravy nastal konštrukčný vývoj hrnčiarskeho kruhu, ktorý vyvrcholil v 9. storočí nožným hrnčiarskym kruhom. Hrnčiari sa pritom uvoľnili druhá ruka na modelovanie hlineného výrobku. Počas 9. storočia, v období rozmachu Veľkomoravskej ríše, sa postupne zvyšovala technická úroveň hrnčiarskej výroby. Hrnčiarstvo bolo postupne sústredené do samostatných výrobných centier vo veľkomoravských hradiskách, napríklad v Nitre-Lupke na západnom Slovensku alebo v zemplínskom Oboríne na východnom Slovensku. Produkcia sa okrem kuchynských výrobkov začala orientovať aj na hlinené výrobky pre remeselníkov. V 12. až 14. storočí prekonalo hrnčiarstvo na dnešnom území Slovenska technologickú stagnáciu z obdobia po páde Veľkej Moravy. Vývoj keramickej výroby postupoval v dvoch hlavných smeroch. Rozvíjalo sa dedinské a mestské hrnčiarstvo. Výrobcovia v osadách na vidieku nadväzovali na staršie slovanské vzory keramiky. Kvalita ich produkcie sa zvýšila s postupným rozširovaním rýchlorotujúceho hrnčiarskeho kruhu, ktorý umožňoval dosiahnuť širšiu škálu tvarov. Dominovali rôzne tvary hrnca, ale vyrábali aj misy, džbány, fľaše, iná keramika. Na vypaľovanie slúžila od 13. storočia hrnčiarska poľná pec. Poľná pec dosahovala vypaľovaciu teplotu 850 °C a vypaľovanie v peciach s horizontálnym plameňom trvalo okolo 20 hodín.

V 15. až 16. storočí sa na území Slovenska so značným časovým odstupom v porovnaní so svetom začala uplatňovať glazúra. Spočiatku slúžila na pokrytie vnútorných stien nádoby s cieľom zvýšiť jej vodonepriepustnosť. Až neskôr bola použitá na zdobenie vonkajších stien keramických výrobkov. Po tureckom vpáde v 16. storočí sa rozšírila keramika ovplyvnená tureckými vzormi. Išlo o bielu keramiku, zdobenú maľovanými geometrickými tvarmi. Pre hrnčiarsku výrobu v mestách bolo charakteristické časté preberanie cudzích vzorov a vyššia kvalita výrobkov, čo súviselo so systematickým využitím rýchlorotujúceho hrnčiarskeho kruhu. Mestskí hrnčiari dodávali široké spektrum keramiky pre kuchynské potreby. Charakteristickými sa stali stredoveké gotické poháre, plniace nielen úžitkové, ale najmä estetickú funkciu. V 15. až 16. storočí bola rytá výzdoba nahradená odtlačkami ozubeného kolesa. Kvalita vyvrcholila výrobou tenkostennej keramiky v rôznorodom farebnom prevedení. Rozšírila sa tiež výroba keramických svietidiel (ručné a závesné olejové kahance, svietniky).

Od konca 15. storočia až do polovice 19. storočia sa hrnčiarstvo v mestách na území Slovenska rozvíjalo v rámci stredovekých a novovekých cechov, podobne ako iné odbory

remeselnej výroby. Úlohou cechov bolo chrániť výrobu určitého druhu v jednotlivých mestách pred vonkajšou konkurenciou, zabezpečovať suroviny, plynulý odbyt, stabilné ceny a náležitú úroveň kvality. Cechy sa riadili prísnymi pravidlami, starali sa o výchovu remeselníkov a sociálnu starostlivosť dlhodobých členov. Priniesli novú, ale po nasledujúce dlhé stáročia stabilnú, výrobnú a sociálnu štruktúru remeselnej produkcie.

Prvý hrnčiarsky cech s vlastným štatútom bol na území Slovenska založený v roku 1475 v Bardejove. Počas nasledujúcich storočí vznikali hrnčiarske cechy v mestách rôznych regiónov Slovenska. Na konci 18. storočia ich už bolo 57 a v polovici 19. storočia 61.

V období rozvoja manufaktúrnej výroby v 18. a v prvej polovici 19. storočia si keramická výroba na území Slovenska zachovávala prevažne remeselný charakter a v mestách bola naďalej organizovaná v rámci cechov. Výrobná a sociálna štruktúra cechov sa však postupne menila a prísne predpisy o objeme výroby, cenách alebo počte výrobcov sa pod tlakom konkurencie manufaktúr a neskôr aj továrenskej výroby stále viac uvoľňovali. Keramická výroba nadobudla manufaktúrny charakter len v niektorých segmentoch špecializovanej produkcie, napríklad v oblasti výroby umeleckej keramiky, najmä fajansy, alebo pri výrobe keramických fajok. Prvú manufaktúru zameranú na výrobu keramiky, konkrétne fajansy, založil v roku 1743 manžel Márie Terézie František Lotrinský v Holíči. Do 20. rokov 19. storočia vzniklo v rôznych častiach Slovenska ďalších jedenásť keramických manufaktúr.

Tradičné slovenské hrnčiarstvo s dlhodobo zaužívanými výrobnými postupmi sa napriek nástupu manufaktúrnej výroby a industrializácie udržalo vo veľkom rozsahu v mestách aj na vidieku od vrcholného novoveku v 16. a 17. storočí až do začiatku 20. storočia. Hlavnou príčinnou trvalého rozvoja bol veľký dopyt po hlinenom riade a po ďalších hrnčiarskych výrobkoch v celej habsburskej monarchii a tiež za jej hranicami až do prelomu 19. a 20. storočia. Hrnčiarstvo zaznamenalo najväčší rozmach od konca 18. do konca 19. storočia, keď sa na celom území Slovenska rozvinulo okolo 40 centier keramickej výroby, či už to bolo v najvýznamnejších mestských centrách alebo v mestečkách a obciach, ako Pozdišovce, Snina, Stropkov, Gemerská Hôrka, Krupina, Ľubietová, Pukanec, Modra. Podľa uhorskej štatistiky z roku 1898 pôsobilo na Slovensku približne 600 výrobcov keramiky. Najväčšiu koncentráciu hrnčiarskej výroby dosahovali regióny Tekova a Gemeru. Od prelomu 19. a 20. storočia však začalo aj hrnčiarstvo podliehať tlaku továrenskej veľkovýroby, ktorá postupne nahradzovala úžitkovú keramiku v domácnostiach plechovým a smaltovaným riadom. Hrnčiari sa pokúšali tlaku brániť a napriek oficiálnemu zrušeniu cechov v Uhorsku v roku 1872 zakladali podporné organizácie s charakterom cechov. Hrnčiarstvu poskytovali čiastočnú pomoc aj nové spolky, družstvá a účastinné spoločnosti na podporu ľudovo-umeleckej činnosti, ktoré však keramickú výrobu smerovali predovšetkým do oblasti umeleckej tvorby, kde pretrvávala ďalšie desaťročia. Po roku 1918 sa tlak veľkovýroby na hrnčiarstvo ešte prehĺbil. Podľa sčítania živnostenských závodov z mája 1930 klesol počet profesionálnych výrobcov keramiky na Slovensku na 217.

Keramickú výrobu okrem ľudovo-umeleckej tvorby ešte niekoľko desaťročí udržoval čiastočne pretrvávajúci odbyt úžitkových hlinených výrobkov, najmä na vidieku, kde sa používali napríklad na dlhodobé uskladnenie potravín, na pečenie a iné účely. Keramická výroba sa počas 20. storočia stiahla do niekoľkých tradičných centier, známych až do súčasnosti, ako Pozdišovce, Ľubietová, Pukanec, Modra a udržovali ju tiež viacerí individuálni výrobcovia. Niektorí z nich preberali nové postupy, využívali nové materiály a posunuli výrobu keramiky do oblasti moderného umenia. Tradičnú ľudovú keramiku a jej výrobné postupy začala verejnosť vnímať ako významnú súčasť kultúrneho dedičstva, ktorá osobitým rôznorodým stvárnením charakterizuje jednotlivé regióny Slovenska. V tomto duchu bola po druhej svetovej vojne prijatá legislatíva na podporu ľudovo-umeleckej tvorby a transformáciu dielni ľudovo-umeleckej tvorby na družstvá, čo zasiahlo aj hrnčiarsku výrobu.

Vznikali štátom zakladané centrály na podchytenie ľudovo-umeleckej tvorby. V podmienkach Slovenska išlo predovšetkým o Ústredie ľudovej umeleckej výroby (ÚĽUV), ktoré v druhej polovici 20. storočia podporovalo výrobcov keramiky v rôznych častiach Slovenska.

Majolika a fajansa

Od 16. storočia sa významnou súčasťou keramickej výroby na území Slovenska stal nový druh ušľachtilej keramiky pre potreby vyšších spoločenských vrstiev a na dekoratívne účely. Vyvíjal sa v dvoch základných typoch

- ako majolika, čiže keramika s farebných črepom ,
- fajansa s bielym črepom.

Pre nový druh keramiky bola charakteristická biela nepriehľadná glazúra so štvorfarebných dekórom a technologický postup až trojnásobného vypaľovania. Na území Slovenska sa pre sledovaný druh keramiky zaužívalo aj označenie džbánkarstvo podľa najrozšírenejšieho typu nádob vyrábaných touto technikou. Pôvodná technológia výroby, z ktorej sa neskôr vyvinula majolika a fajansa, pochádzala zo starovekej Číny. Do Európy sa dostala najmä zásluhou arabskej kultúry a arabských obchodníkov. Nová technológia prenikla cez obchodné prístavy ostrova Malorka do Talianska, kde si ju osvojili a prispôbili miestni výrobcovia, ktorí ju následne preniesli v 16. storočí do Francúzska. Názov majolika vznikol v Taliansku pravdepodobne podľa ostrova Malorka (Majorka), prípadne podľa obchodnej spoločnosti Maiollo, ktorá keramiky do Talianska dovážala. Názov fajansa vznikol vo Francúzsku z označenia faience, ktorým nazývali keramiky vyrábanú talianskymi výrobcami z mesta Faenza.

Najväčší podiel na rozšírení fajansovej výroby na území dnešného Slovenska mala komunita Habánov, ktorá v 16. storočí unikala pred prenasledovaním z alpských krajín cez Moravu do Uhorska. Nemecky hovoriaci Habáni žili v oddelených habánskych dvoroch a podľa zásad svojho vierovyznania mali spoločný majetok, spoločnú výrobnú činnosť a rovnostársku spotrebu. Medzi ich najdôležitejšie výrobné činnosti sa zaradilo práve hrnčiarstvo. Habánske keramické dielne mali prísnu hierarchickú organizáciu a striktné pravidlá výroby a života výrobcov, prísnejšie než mestské cechy.

Pôvodná, teda pravá habánska fajansová keramika sa vyrábala od konca 16. do konca 18. storočia. Tento dvesto rokov trvajúci vývoj odborníci delia na dve hlavné obdobia, a to od konca 16. do polovice 18. storočia, keď Habáni preberali cudzie vzory a následne ich prispôbovali a obdobie druhej polovice 18. storočia, keď nastal prechod k tvorbe ľudovej džbánkarskej fajansy podľa vzorov kultúry väčšinového slovenského obyvateľstva. Obdobie nástupu slovenskej ľudovej fajansy (druhá polovica 18. storočia) súviselo s ukončením rekatolizácie Habánov a s ich postupným kultúrnym a jazykovým splyvaním so slovenským obyvateľstvom. Habánska keramika bola už v začiatkovej fáze vývoja fajansy výtvarene vyspelá a preberala niektoré prvky slovenskej ľudovej tvorby, napríklad výšivky a čipky. V druhej fáze sa rozšírila paleta farieb (biela, žltá, modrá, neskôr mramorová a fialová glazúra). Úspešný rozmach slovenskej ľudovej fajansy zastavila na prelome 19. a 20. storočia konkurencia porcelánu, kameniny a kuchynských výrobkov kovospracujúceho priemyslu. V 20. storočí sa výroba ľudovej fajansy postupne obmedzila na tvorbu jednotlivých majstrov a na keramický podnik v Modre.

Do zborníka spracovali: Ing. V. Kovár, CSc. A Ing. E. Smrčková, CSc., OAM FCHPT STU

SPOLUPRÁCA S PRIEMYSLOM V OBDOBÍ 2015 - 2022

2015

AMYLUM Slovakia, s.r.o., Boleráz , 919 08

Testy odpadovej kremeliny

Považská cementáreň a.s., Ladce, ul. J. kráľa, 018 63

Štúdium mikroštruktúry v stavebnom materiáli pomocou elektrónového mikroskopu

TSUS n.o., pobočka Bratislava

Štúdium fázového zloženia betónov

OLO a.s., Ivanská cesta 22, 82104 Bratislava

Posúdenie kvality vápna

KERAMTECH s.r.o., Horská 139, 54201 Žaclíř, ČR

Optimalizácia výrobných podmienok výrobkov z hmoty pyrostat

2016

Považská cementáreň, a.s., ul. J. Kráľa, 018 63 Ladce

Odborné školenie zamestnancov PCLA a.s.

TSUS n.o., pobočka Bratislava

Štúdium fázového zloženia betónov

Doprastav, a.s., generálne riaditeľstvo, Drieňová 27, Bratislava

Analýza vzorky cementovo-betónovej fasádnej dosky na prítomnosť azbestu

BETÓN RACIO s.r.o., Skladová 2,917 00, TRNAVA

Posúdenie kvality zámesovej vody do betónu

TSUS n.o., pobočka Bratislava

Štúdium fázového zloženia betónov

Keramtech s.r.o., Horská 139, 542 01 Zaclěř, ČR

Stanovenie Bigotovej krivky

2017

BaB real, s.r.o., Nitrianske Rudno, 972 26

Sledovanie mikroštruktúry vzorky stavebného materiálu

AL INVEST Břidličná, a.s., Bruntálská 167, 793 51 Břidličná, ČR

Analýzy keramickej hmoty Thermbond

Austria Beton Werk, s.r.o., Krasňany 403, 013 03 Varín, okres Žilina

Analýza obsahu dolomitického vápenca vo vzorke výplňového betónu z Kvaliformu

BetónRacio, s.r.o., Trnava

Analýza vôd používaných pri výrobe betónu

PCLA a.s., Ladce

PENOCEM - Vlastnosti cementových pien s objemovou hmotnosťou 300 kg / m³

TSUS n.o., pobočka Bratislava

Štúdium fázového zloženia betónov

Keramtech s.r.o., Horská 139, 542 01 Zaclěř, ČR

Vývoj “Keramickej hmoty pre elektrotechnické aplikácie” na báze steatitu.

2018

BetónRacio, s.r.o., Trnava –

Analýza vôd používaných pri výrobe betónu (pokračovanie zmluvy)

Keramtech s.r.o., Horská 139, 542 01 Zaclěř, ČR

„Keramická hmota pre elektrotechnické aplikácie“, akronym – KELAP

TSUS n.o., Bratislava

Štúdium fázového zloženia betónov

Transpetrol, a.s., Bratislava

Štúdium mikroštruktúry a fázového zloženia vzorky – zistenie prítomnosti azbestu

2019

Keramtech s.r.o., Horská 139, 542 01 Zaclěř, ČR

– pokračujúca spolupráca z roku 2018

Odvoz a likvidácia odpadu (OLO) a.s., Bratislava

Rámcová zmluva o vzájomnej spolupráci

ÚKSÚP – Ústredný kontrolný a skúšobný ústav poľnohospodársky v Bratislave

Zabezpečenie odborného preškolenia inšpektorov oddelenia pôdy, hnojív a ochrany rastlín

Odvoz a likvidácia odpadu (OLO) a.s., Bratislava

Zhodnotenie vlastností vzoriek vápna pre potreby Spaľovne

PCLA a.s., Ladce

Štúdium vplyvu vonkajších podmienok a obsahu plastifikátora resp. urýchľovača na vývin hydratačného tepla cementových kaší – projekt TUNEL

2020

TSUS n.o., Bratislava
Štúdium mikroštruktúry betónov

HSH Chemie, SK s.r.o., Sartorisova 11 | 821 08 Bratislava | Slovakia
Stanovenie parametrov vzorky SUPREX CLAY – kaolín

Injecta a.s., Stará Turá, 2020 - 2021
Posúdenie účinnosti čistiaceho procesu kanýl

2021

BetónRacio, s.r.o., Trnava
Chemická analýza vôd do betónu

TPA s.r.o., Spoločnosť pre zabezpečenie kvality a inovácie s.r.o., Bratislava
Štúdium vlastností kalu nachádzajúceho sa vo vodnej suspenzii vzorky

VUKI a.s., Rybníčná 38, 831 07 Bratislava
Zhodnotenie fázového zloženia plniva používaného do plastov

TSUS n.o., Bratislava
Štúdium mikroštruktúry omietok a betónov pomocou elektrónového mikroskopu

VEDECKÉ PROJEKTY ODDELENIA V OBDOBÍ 2015 - 2022

MEDZINÁRODNÉ PROJEKTY

Európska vesmírna agentúra

číslo: AO/1-8673/16/NL/NDE

Trojrozmerná tlač keramických komponentov technológiou FDM

Doba riešenia : 2018 - 2020

Zodpovedný riešiteľ: Ing. Ľuboš Bača, PhD.

AGENTÚRA NA PODPORU VÝSKUMU A VÝVOJA (APVV)

APVV– 0218-11

Mechanizmy korózie a mikromechanické vlastnosti dentálnych materiálov.

Doba riešenia : 2012 - 2015

Zodpovedná riešiteľka za OKSC: Ing. Eva Smrčková, CSc.

APVV – 16-0341

Hybridné kompozitné vlákna pre tavné nanášanie keramických prototypov

Doba riešenia : 2017 - 2020

Zodpovedný riešiteľ: doc. Marián Janek, PhD.

APVV – PP-COVID 2020

Vývoj a testovanie respirátorov s efektívnou degradáciou vírusov filtrami s obsahom antivirotických materiálov

Doba riešenia : 2020 - 2021

Zodpovedný riešiteľ za OAM: doc. Marián Janek, PhD.

APVV – 21-0173

Biokompatibilné personalizované náhrady produkované technológiou spracovania taviteľného filamentu

Doba riešenia : 2022 - 2025

Zodpovedný riešiteľ: doc. Marián Janek, PhD.

VEDECKÁ GRANTOVÁ AGENTÚRA MŠVVAŠ SR A SAV (VEGA)

VEGA – 1/0690/15

Transparentná korundová keramika pre energeticky úsporné osvetľovacie zdroje

Doba riešenia 2015 - 2018

Zodpovedná riešiteľka: Ing. Katarína Bodišová, PhD.

VEGA – 1/0696/15

Vysokoporézne anorganické materiály pre tepelno-izolačné aplikácie

Doba riešenia 2015 - 2018

Zodpovedný riešiteľ: Ing. Ľuboš Bača, PhD.

VEGA – 1/0906/17

Funkčné anorganické nanokompozity pre keramické objekty pripravované 3-D tlačou

Doba riešenia : 2017 - 2020

Zodpovedný riešiteľ: doc.Ing. Marián Janek, PhD.

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 - PROGRAM NA PODPORU MLADÝCH VÝSKUMNÍKOV

Chemizmus pokročilých nízkoenergetických anorganických spojív

Doba riešenia: 2016 - 2016

Zodpovedný riešiteľ: Ing. Matúš Žemlička

3D tlač keramických komponentov s použitím oxidu hlinitého

Doba riešenia: 2018 - 2018

Zodpovedná riešiteľka: Ing. Martina Orlovská

Progresívna oxidová keramika pripravená technológiou 3D tlače

Doba riešenia: 2020 – 2021

Zodpovedná riešiteľka: Ing. Martina Orlovská

Príprava kompozitov na výrobu neoxidových keramických materiálov s použitím 3D tlače

Doba riešenia: 2020 - 2021

Zodpovedná riešiteľka: Ing. Mária Vozárová

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.

ZOZNAM ABSOLVENTOV ODDELENIA ZA OBDOBIE 2015-2022

Diplomové práce - 2016

Meno	Téma	Vedúci práce
Tomáš Iľanovský	Vývoj zmesových bielych cementov s prídavkom pecných odpraškov	prof. Dr. Ing. Martin Tchingnabé Palou

Bakalárske práce - 2017

Meno	Téma	Vedúci práce
Katarína Berláková	Vplyv korózie na nízкотеплотnú degradáciu dentálnej keramiky na báze ZrO_{2}	Ing. Eva Kuzielová, PhD.
Lukáš Húlek	Vývoj / štúdium nových materiálov pre tepelné štíty raketoplánov	doc. Ing. Ľuboš Bača, PhD.
Veronika Nosková	Beztlakové spekanie karbidu bóru s prídavkom grafitu	doc. Ing. Ľuboš Bača, PhD.
Zuzana Žatkuláková	Environmentálne využitie geopolymérnych materiálov	Ing. Ivan Janotka, DrSc.

Diplomové práce - 2017

Meno	Téma	Vedúci práce
Martina Orlovská	Vplyv prídavku oxidu hlinitého na vlastnosti keramickej hmoty Pyrostat	doc. Ing. Ľuboš Bača, PhD.
Veronika Šusteková	Štúdium modelových systémov pre vývoj mnohozložkových spojivových materiálov	Ing. Eva Kuzielová, PhD.

Bakalárske práce - 2018

Meno	Téma	Vedúci práce
Júlia Kožíková	Príprava zeolitov transformáciou geopolymérov	Ing. Eva Kuzielová, PhD.
Linda Suroviaková	Príprava skla a sklokeramiky v systéme Li_2O-SiO_2 s prídavkom P_2O_5 vo forme fluórapatitu	prof. Dr. Ing. Martin Tchingnabé Palou

Dizertačné práce - 2018

Meno	Téma	Vedúci práce
Michal Bačuvčík	Mikroštruktúra a síranová odolnosť malty zhotovenej z nového druhu vysoko pevnostného cementu	Ing. Ivan Janotka, DrSc.
Peter Veteška	Štúdium systémov ákermanit a Sr-ákermanit dopovaných cérom a mangánom	prof. Ing. Dušan Galusek, DrSc.
Matúš Žemlička	Vplyv prímеси na priebeh hydratácie a vlastnosti cementov ošetrovaných rôznymi spôsobmi	prof. Dr. Ing. Martin Tchingnabé Palou

Bakalárske práce - 2019

Meno	Téma	Vedúci práce
Roman Fialka	Príprava a vlastnosti kompozitov na báze hydroxyapatitu pre bioaplikácie s 3D tlačou - vlastnosti kompozitov pri	doc. Ing. Marián Janek, PhD.

	vysokých teplotách	
Tatiana Gabošová	Príprava a vlastnosti kompozitov na báze hydroxyapatitu pre bioaplikácie s 3D tlačou - podmienky tlačiteľnosti kompozitných filamentov	doc. Ing. Marián Janek, PhD.

Diplomové práce - 2019

Meno	Téma	Vedúci práce
Lukáš Húlek	Štúdium spekania korundovej keramiky s prídavkom oxidu zirkoničitého	doc. Ing. Ľuboš Bača, PhD.

Dizertačné práce - 2019

Meno	Téma	Vedúci práce
Melinda Majerová	Hlinitanové sklá s fotoluminiscenčnými vlastnosťami	prof. Ing. Dušan Galusek, DrSc.

Dizertačné práce - 2020

Meno	Téma	Vedúci práce
Zuzana Kováčová	Kompozity na báze boridov pre vysokoteplotné aplikácie	doc. Ing. Ľuboš Bača, PhD.

Bakalárske práce - 2021

Meno	Téma	Vedúci práce
Katarína Durcová	Biokeramické kompozity na báze hydroxyapatitu pre aditívnu výrobu	Ing. Peter Veteška, PhD.
Martina Pischová	Príprava a charakterizácia kompozitných filamentov pre 3D tlač náhrady kostných tkanív	doc. Ing. Marián Janek, PhD.

Diplomové práce - 2021

Meno	Téma	Vedúci práce
Katarína Berláková	Využitie popola vznikajúceho pri spaľovaní komunálneho odpadu v OLO a.s. Bratislava v stavebníctve	Ing. Eva Smrčková, CSc.
Kristína Compeľová	Vplyv teploty, tlaku a zloženia geotermálnej vody na vlastnosti cementových spojív	Ing. Eva Kuzielová, PhD.
Kristína Tkáčová	Štúdium puzolánovej reaktivity hlinitokremičitanových materiálov používaných ako aktivačné prímеси hydratácie cementu	Ing. Ivan Janotka, DrSc.

Dizertačné práce - 2021

Meno	Téma	Vedúci práce
Martina Orlovská	Príprava a charakterizácia keramiky z oxidu hlinitého pripravenej pomocou 3D tlače	doc. Ing. Ľuboš Bača, PhD.
Anna Švančárková	Korózia sklenených a keramických biomateriálov vo vodných médiách	doc. Ing. Marián Janek, PhD.

REKLAMA



PRODUKTY PRE ŠIROKÉ PORTFÓLIO TECHNICKÝCH APLIKÁCIÍ:

Stavebníctvo
Výstavba ciest a diaľnic
Úprava vody a odpadov
Chemický priemysel
Agropotravinársky priemysel

Firma Calmit spol s.r.o. získala v roku 2022 už štvrtý rok po sebe ocenenie od Hospodárskych novín a firmy Dun & Bradstreet - certifikát o spoľahlivosti firmy a platobnej morálke na najvyššej úrovni „AAA“



Hodnotenie najvyššej dôveryhodnosti

Vápno je viac než len regulátor pH pôdy

Účinnok má iba „rozpustené“ vápno:

- Vápnik ako živina pre rastliny Ca^{2+}
- Vápnik zvyšuje účinok živín
- Vápnik zlepšuje pôdnu štruktúru Ca^{2+}
- Zásada ako neutralizátor kyslej pôdy (OH)-

Vápno – sadra – „hnojenie“ = meliorácia

Produkty:

- **Jemne mletý vápenec a dolomitický vápenec**
- **Vápno**
- **Zmesi pre poľnohospodárstvo**

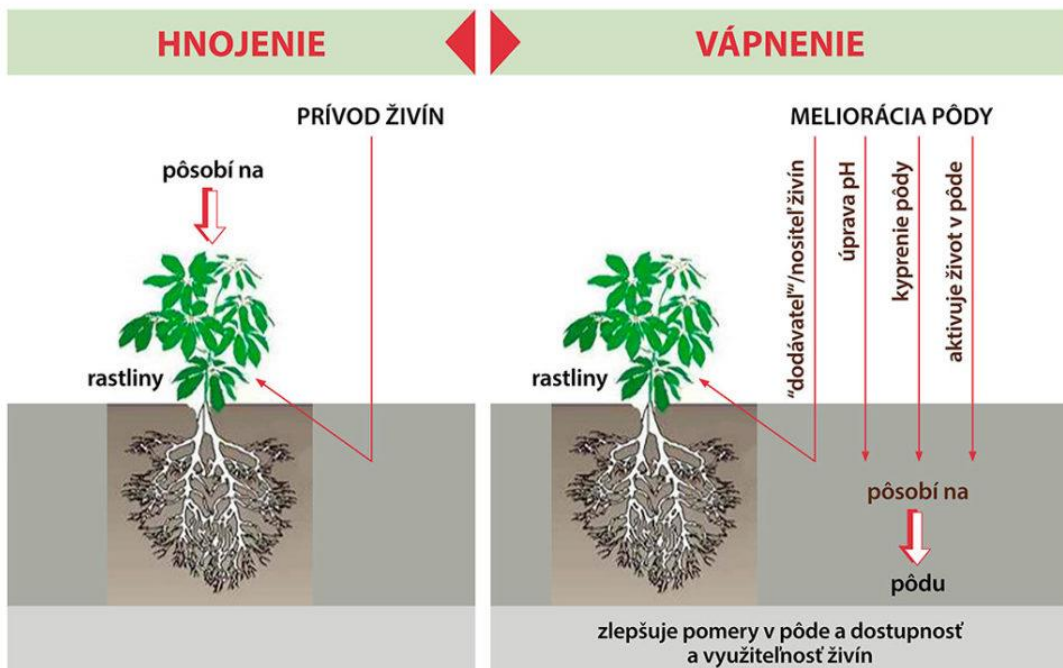
Dodávky zmesí podľa individuálnych potrieb zákazníka v zmysle výsledkov analýzy pôdy.

VÝZNAM POUŽITIA VÁPNA PRE APLIKÁCIE V AGROPOTRAVINÁRSTVE:



Prínosy používania vápna pre agro sektor:

- zlepšenie štruktúry pôdy
- umožnenie flokulácie ílovitých pôd



challenge.
create.
care.

KNAUFINSULATION

Knauf Insulation Nová Baňa je jediným závodom na výrobu kamennej minerálnej vlny s dlhoročnou tradíciou na Slovensku. Výroba v Novej Bani patrí do skupiny závodov Knauf Insulation na výrobu kamennej a sklenej minerálnej vlny a drevovláknitej vlny, ktorá pôsobí po celom svete.



Pre viac informácií o závode navštívte stránku

<https://www.knaufinsulation-zavod.sk/sk/>



HL'ADÁME POSILU !!!

Do tímu oddelenia **Proces a kvalita** v Novej Bani na pozíciu

Procesný inžinier

hľadáme kolegu.

Úlohou nášho nového kolegu/kolegyne bude organizovať a riadiť technologický proces výrobných zariadení a poskytovať podporné činnosti pre ich optimálny chod, navrhovať a vyhodnocovať nové riešenia s ohľadom na energetickú efektívnosť. Zameriavať sa pri tom bude na procesy tzv. studeného konca výrobných liniek, s presahom do procesov tzv. horúceho konca.

Kompletné informácie o pozícii môžete nájsť na Profesii:

<https://www.profesia.sk/praca/knauf-insulation/O4326685>





MAJLINGOVA & PARTNERS

MAJLINGOVA & PARTNERS, s.r.o.

Patentová a známková kancelária

Sme spoločnosť slovenských a európskych patentových zástupcov a poskytujeme služby v oblasti priemyselno-právnej ochrany na Slovensku aj v zahraničí.

Zastupujeme klientov pred Európskym patentovým úradom (EPO), Svetovou organizáciou duševného vlastníctva (WIPO), Úradom európskej únie pre duševné vlastníctvo (EU IPO).

Vypracovávame slovenské, európske a medzinárodné patentové prihlášky a prihlášky úžitkových vzorov zo všetkých oblastí techniky a prihlášky národných aj medzinárodných ochranných známk a prihlášky ochranných známk EU.

Zabezpečujeme všetky formy ochrany priemyselného vlastníctva vo všetkých štátoch sveta prostredníctvom našich spolupracujúcich kancelárií.

Poskytujeme aj služby pri vymáhaní práv pri porušovaní práv duševného vlastníctva.

Kontakt:

Tel: 02/63810093

Email: info@skpatent.sk

www: skpatent.sk



BRATISLAVSKÁ SPOLOČNOSŤ OLO SPUSTILA PROCES MODERNIZÁCIE A EKOLOGIZÁCIE ZARIADENIA NA ENERGETICKÉ VYUŽITIE ODPADU

Hlavné mesto Bratislava bude mať už o niekoľko rokov modernejšie, energeticky účinnejšie a k životnému prostrediu maximálne šetrné Zariadenie na energetické využitie odpadu (ZEVO). Spoločnosť Odvoz a likvidácia odpadu (OLO a.s.) spustila povoľovaciu fázu tohto investičného zámeru, ktorý aktuálne prechádza posudzovaním vplyvov na životné prostredie. Cieľom je zvýšiť spoľahlivosť a životnosť zariadenia a zároveň naplniť prísne environmentálne štandardy. Výsledkom energetického zhodnotenia nerecyklovateľných odpadov po modernizácii ZEVO bude vysoko účinná kombinovaná výroba elektrickej energie a tepla, ktoré OLO a.s. chce dodávať aj do bratislavských domácností.

Spoločnosť OLO a.s. v súčasnosti vo svojom areáli vo Vlčom hrdle využíva na spaľovanie zmesového komunálneho odpadu dva kotly (K1 a K2). Zámerom modernizácie je vytvoriť dve nezávislé spaľovacie linky – vybudovaním novej linky K3 a komplexnou rekonštrukciou kotla K2 do podoby druhej spaľovacej linky. Výstavba novej spaľovacej linky K3, s miernym navýšením spaľovacieho výkonu, nahradí kotol K1, ktorý je na hranici svojej životnosti a v budúcnosti bude tvoriť iba tzv. „chladnú rezervu“, teda záložný zdroj. V trvalej prevádzke budú dve spaľovacie linky K3 a K2. Takto OLO a.s. zabezpečí udržateľnosť prevádzky na minimálne ďalšie dve dekády s optimálnymi investičnými a prevádzkovými nákladmi. Docieli sa tým aj minimalizácia potrebných spoločných odstávok a zabezpečí sa kontinuita príjmu odpadu, ako aj dodávok energií.

Modernizácia ZEVO prinesie výrazné zvýšenie energetickej účinnosti až na 85 %. Výsledkom bude vysoko účinná kombinovaná výroba elektrickej energie a tepla s maximalizáciou využitia odpadového tepla. Ambíciou je napojenie „odpadového tepla“ zo ZEVO na dodávky tepla do sústavy centrálného zásobovania teplom (SCZT) Bratislavy, ktorú prevádzkuje štátna spoločnosť Bratislavská teplárenská, a.s. Elektrinu a teplo do domácností plánuje spoločnosť dodávať v rámci SCZT Bratislava – východ, pričom uvažuje o zabezpečení cca 30 % celkovej potreby tepla SCZT. V tomto rozsahu bude zabezpečenie dodávok tepla pre SCZT predstavovať plnú náhradu fosílnych palív (zemný plyn) a výraznú úsporu emisií CO₂, ako aj iných emisií, oproti súčasnej podobe výroby tepla. Dodávky „odpadového tepla“ do domácností zároveň pomôžu stabilizovať ceny tepla pre obyvateľov mesta. Spoločnosti OLO a.s. zároveň vzniknú nové, doposiaľ neexistujúce príjmy, ktoré bude môcť investovať do podpory triedenia, recyklácie či opätovného používania odpadu.

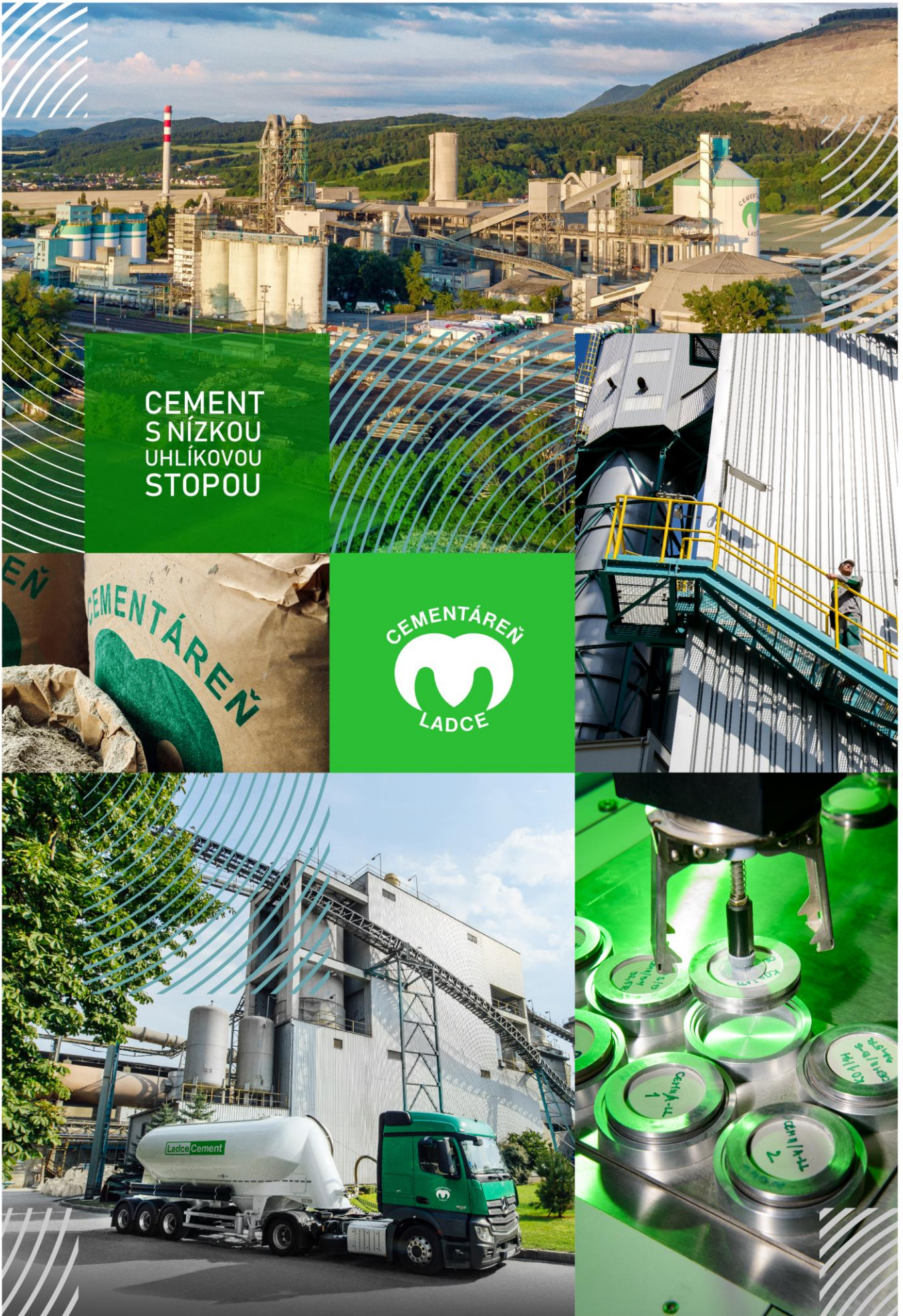
Prínosom modernizácie bude aj ekologizácia procesov. Obe spaľovacie linky (K3 a K2) budú disponovať oddelenými nezávislými systémami čistenia spalín, plne v súlade s prísnyimi emisnými limitmi (SNCR + SCR). Zároveň sa otvorí cesta na posilnenie škvarového hospodárstva. OLO a.s. bude schopné lepšie separovať železné aj neželezné kovy a sklo. Tie sa po extrahovaní zo škvary môžu znovu použiť na nové produkty, napríklad hliníkové odliatky pre automobilový priemysel. Samotná škvara (nespáliteľné zvyšky) bude vďaka dokonalejšej separácii a odstránení nebezpečných látok použiteľná

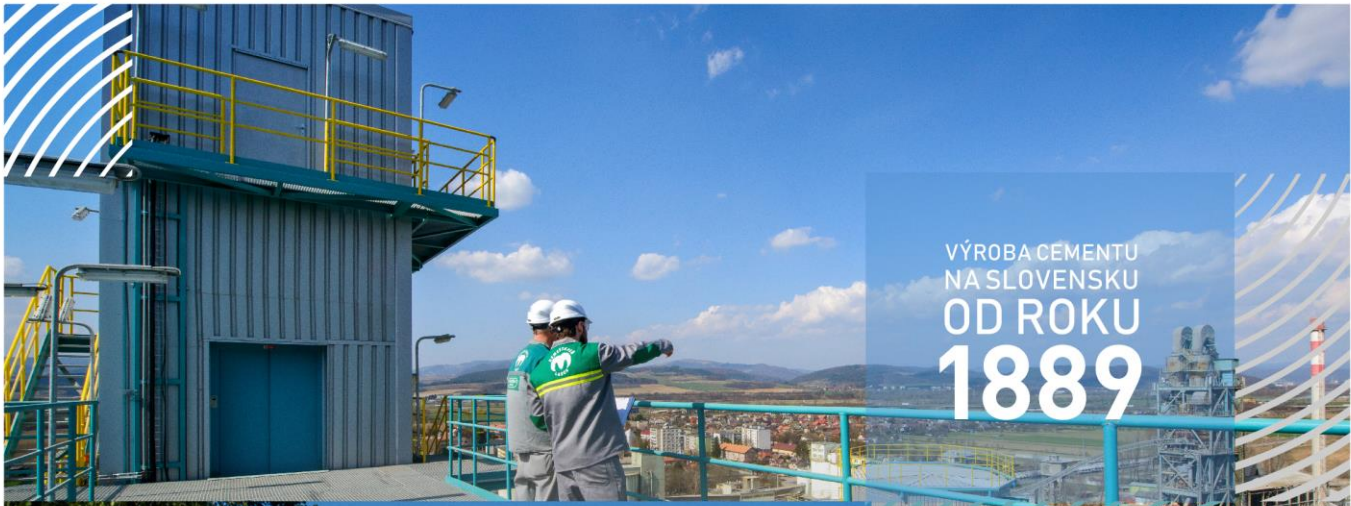
ako druhotná surovina pre stavebné účely. Hoci Bratislava patrí dlhodobo k mestám s najnižšou mierou skládkovania, po modernizácii ZEVO už nevznikne žiadna potreba ukladania komunálneho odpadu na skládku, čím bude zásadným spôsobom naplnený jeden zo strategických cieľov v oblasti odpadového hospodárstva zameraného na cirkulárnu ekonomiku.

Investícia do modernizácie zariadenia bude mať za výsledok aj pozdvihnutie pracovného prostredia, pretože cieľom je získať architektonicky zaujímavé riešenie v podobe moderného a čistého areálu. Prechod z projektovej do realizačnej fázy predpokladáme v závere roka 2023 a ukončenie samotnej modernizácie v lete 2026. Očakávané investičné náklady sú vo výške 110 miliónov eur. Vzhľadom na rozsah investície ju bude OLO a.s. financovať formou úveru. ZEVO OLO bude po modernizácii energeticky účinnejšie a ekologickejšie, a veľkým prínosom bude aj jeho ekonomické posilnenie. Prevádzka ZEVO bude generovať tržby nielen za príjem odpadu, ale nezanedbateľnou položkou budú aj tržby za predaj elektrickej energie a tepla. Svojou budúcou podobou bude nielen výrazným príspevkom k energetickej bezpečnosti hlavného mesta SR Bratislava s pozitívnym vplyvom na stabilizáciu cenovej úrovne tepla, ale aj regionálnym prispievateľom k napĺňaniu národných cieľov súvisiacich so znížením miery skládkovania. Bratislavská spoločnosť OLO a.s. pracuje na viacerých kľúčových projektoch. Vlni získala do svojho vlastníctva modernú optickú triediacu linku. Zároveň pracujeme na zriadení najmodernejšej a najväčšej kompostárne na Slovensku. Tento projekt aktuálne prechádza procesom EIA. Projekt modernizácie a ekologizácie ZEVO je ďalším významným míľnikom odpadovej spoločnosti OLO a.s., s cieľom stať sa lídrom v strednej Európe v efektívnom nakladaní s odpadmi, ich triedením, materiálovým zhodnotením a uplatňovaním inovatívnych riešení.

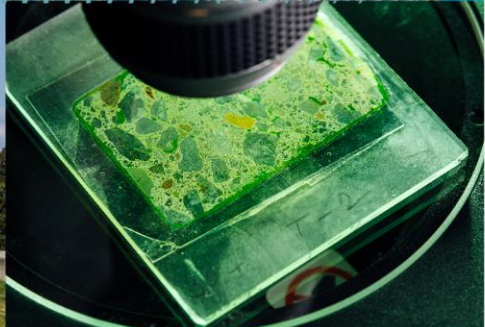


Vizualizácia modernizovanej prevádzky ZEVO

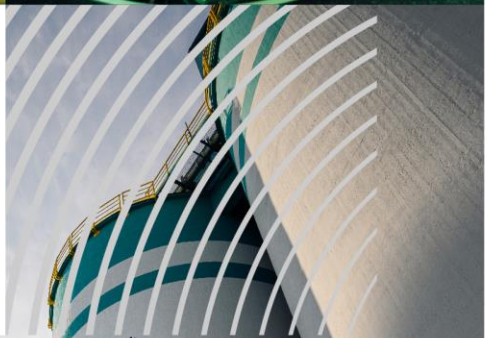




VÝROBA CEMENTU
NA SLOVENSKU
OD ROKU
1889



**MYSLEŤ
INAK**
KREATÍVNE
A BEZ LIMITOV



pcla.sk

ISBN 978-80-227-5219-0