



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Domantas Stungys

Cinko fosfatinio cemento sintezė ir savybės

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

Prof. Dr. Kęstutis Baltakys

Kaunas, 2018

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

CINKO FOSFATINIO CEMENTO SINTEZĖ IR SAVYBĖS

Baigiamasis magistro darbas

Studijų programa Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

Vadovas

Prof. Dr. Kęstutis Baltakys

Recenzentas

Doc. Dr. Anatolijus Eisinis

Darbą atliko

Stud. Domantas Stungys

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
Prof. E. Valatka

Suderinta: 2018-04-11
Silikatų technologijos katedros vedėjas
Prof. R. Kaminskas

Įsakymo Nr. ST18-F-02-3, 2018-04-11

Mokslinio-tiriamąjo pobūdžio
MAGISTRO BAIGIAMOJO PROJEKTO UŽDUOTIS

Išduota studentui Domantui Stungiui

1. Projekto tema: Cinko fosfatinio cemento sintezė ir savybės.
2. Darbo tikslas sukurti cinko fosfatinių cementų gamybos technologiją.
Darbo uždaviniai:
 - 2.1 nustatyti, terminio apdorojimo sąlygų įtaką klinkerio sudėčiai ir savybėms;
 - 2.2 parinkti optimalią fosfatinio cemento klinkerio ir skystosios terpės sudėtį;
 - 2.3 sukurti cinko fosfatinių cementų bandinių savybių vizualinę tyrimų metodiką;
 - 2.4 ištirti cinko fosfatinių cemento bandinių savybes.
3. Projekto sudėtinės dalys:
 - 3.1 Įvadas
 - 3.2 Literatūrinių duomenų analizė;
 - 3.3 Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika;
 - 3.4 Rezultatai ir jų aptarimas;
 - 3.5 Išvados;
 - 3.6 Literatūros sąrašas.

Užduoties išdavimo data 2018-04-10

Užbaigto projekto pateikimo terminas 2018-06-01

Vadovas: prof. dr. K. Baltakys 2018-05-28

Užduotį gavau, studentas: Domantas Stungys 2018-04-10



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Chemonės Technologijos Fakultetas

(Fakultetas)

Domantas Stungys

(Studento vardas, pavardė)

Chemojos inžinerija 621H81004

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

Cinko fosfatinio cemento sintezė ir savybės

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2018 m. birželio mėn. 1 d.

Patvirtinu, kad mano, **Domanto Stungio**, baigiamasis projektas tema „Cinko fosfatinio cemento sintezė ir savybės“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

SANTRUMPOS

BET – Brunauer – Emmett – Teller metodas

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

FT-IR – infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė

GIC – stiklo jonomerinis cementas

HEMA – Hidroksietilmetakrilatas

M/S – miltelių ir skysčio santykis

RMGIC – derva modifikuotas stiklo jonomerinis cementas

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

VTA – vienalaikė terminė analizė

TGA – termogravimetrinė analizė

ZOP – cinko polikarboksilatinis cementas

ZPC – cinko fosfatinis cementas

Turinys

Įvadas	9
1. LITERATŪRINIŲ DUOMENŲ ANALIZĖ	10
1.1 Rūgštinių-bazinių cementų klasifikacija ir panaudojimas	10
1.2 Cinko fosfatinio cemento kietėjimo ypatumai	13
1.3 Cinko fosfatinio cemento savybės	15
1.4 Cinko fosfatinio cemento gamyboje naudojamų medžiagų gavimas ir savybės.....	16
1.4.1 Cinko oksidas	16
1.4.2 Magnio oksidas	19
2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKA	22
2.1 Naudotos medžiagos	22
2.2 Tyrimų metodika.....	22
3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	26
3.1 Cinko fosfatinio cemento klinkerio sudėties parinkimas	26
3.2 Cemento klinkerio mineralinės sudėties tyrimai.....	29
3.3 Cinko fosfatinio cemento vizualinis įvertinimas	31
3.4 Susidariusių cementų mineralinė struktūra	34
3.5 Skystosios terpės įtaka susidariusio cemento struktūrai	37
3.6 Fosforo rūgšties koncentracijos įtaka cinko fosfatinio cemento struktūrai.....	43
3.7 Cinko fosfatinio cemento gamybos technologinės rekomendacijos	49
3.8 Darbuotojų sauga ir sveikata.....	50
Išvados	54
Priedai	55
Literatūros sąrašas.....	60

Stungys, Domantas. Cinko fosfatinio cemento sintezė ir savybės. Chemijos magistro baigiamasis darbas / vadovas Prof. Dr. Kęstutis Baltakys; Kauno technologijos universitetas, cheminės technologijos fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: inžineriniai mokslai, chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: cinko fosfatinis cementas, izoterminė sintezė.

Kaunas, 2018. 63 p.

Santrauka

Šiame darbe buvo parinkta optimali cinko fosfatinio cemento klinkerio ir skystosios terpės sudėtis, nustatyta degimo sąlygų įtaką klinkerio sudėčiai ir cemento savybėms. Ištirta, kad geriausiomis savybėmis pasižymėjo klinkeris, kurio sudėtis 90 % ZnO, 9 % MgO, 1 % AlF₃, o sintezės izoterminio išlaikymo trukmė 5 h, kai temperatūra 1200 °C. Nustatyta, jog cemento bandiniai sudaryti su skystąja terpe, S3 (H₃PO₄ (66 %) 85 %, Al(OH)₃ 10 %, ZnO 5 %) pasižymi fizinėmis savybėmis, kurios leidžia šį cementą naudoti odontologijos praktikoje.

Ištirta, kad didėjant fosforo rūgšties koncentracijai skystojoje terpėje nuo 56 % iki 66 %, cementų stipris gniuždant padidėjo nuo 49 MPa iki 67 MPa, kietėjimo pabaigos laikas pailgėjo nuo 240 s iki 300 s, tačiau padidėjo tirpumas pieno rūgšties/natrio laktato buferiniame tirpale.

Atlikus S_{BET} skaičiavimus nustatyta, kad didėjant fosforo rūgšties koncentracijai skystojoje terpėje, cinko fosfatinio cemento akmens savitasis paviršiaus plotas sumažėjo beveik 2 kartus.

Stungys, Domantas. The synthesis and properties of zinc phosphate cement: *Master's thesis in Chemistry.* / supervisor prof. Kęstutis Baltakys. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Research area and field: engineering sciences, chemical engineering.

Key words: zinc phosphate cement, isothermal synthesis.

Kaunas, 2018. 63 p.

Summary

In the current study optimal clinker and liquid medium compositions, synthesis conditions and properties of zinc phosphate cement were determined. Clinker composed of 90 % ZnO, 9 % MgO, 1 % AlF₃ had the best properties, when isothermal synthesis conditions were 5 h at 1200 °C. It was determined that when this clinker was mixed with liquid S3 (H₃PO₄ (66 %) 85 %, Al(OH)₃ 10 %, ZnO 5 %) it had the best physical properties, which enabled to use this product in dental application.

Futhermore, it was found that physical cement specimens properties was improved when phosphoric acid content in liquid increased from 56 % to 66 %, then compressive strength increased from 49 MPa to 67 MPa and setting time was prolonged from 240 s to 300 s, However, cement specimens solubility in lactic acid/sodium lactate solution also increased.

S_{BET} calculation showed that increase of phosphoric acid content in liquid reduced specific surface area of cement particles almost twice.

Ivadas

Vienos svarbiausių medžiagų naudojamų odontologijoje yra baziniai-rūgštiniai cementai, kurie pagal susidarančios matricos tipą skirstomi į cinko fosfatinį cementą, cinko polikarboksilatinių, cinko eugenolinių, stiklo jonomerinių ir polimerinėmis medžiagomis modifikuotą stiklo jonomerinį cementą. Priklausomai nuo sudėties šios medžiagos gali būti plačiai panaudojamos karūnėlėms klijuoti, kaip pamušalas ertmių apsaugai nuo cheminių medžiagų, karščio, mikrobu ir netgi smulkioms ertmėms užpildyti.

Vienas seniausių šios klasės cementų – cinko fosfatinis cementas (ZPC), kuris gaunamas sumaišius 2 komponentus: klinkerio miltelius ir skystąją terpę. Pagrindinis miltelių komponentas yra cinko oksidas, kurį išdegus aukštesnėje nei 1000 °C temperatūroje, ZnO tampa ne toks reakcingas ir įgauna gelsvą spalvą. Siekiant sumažinti degimo temperatūrą naudojami įvairūs priedai: MgO, Bi₂O₃, CaF₂ ir kiti. Skystąją terpę sudaro praskiesta fosforo rūgštis. Paprastai jos koncentracija tirpale kinta 45 – 65 % intervale. Cinko fosfatinis cementas kietėja vykstant reakcijai tarp cinko oksido ir fosforo rūgšties, susidarant pirminei, antrinei ir tretinei (hopeitas) fosforo druskoms. Cinko jonai dalyvauja rūgšties neutralizacijos reakcijoje, o aliuminio katijonai turi specialų efektą: jis apsaugo matricą nuo kristalitų susidarymo cemento kietėjimo metu, todėl pailgėja pradinės reakcijos trukmė. Susidariusio cemento cheminės ir mechaninės savybės labai priklauso nuo fosforo rūgšties koncentracijos, todėl skystoji terpė turi būti laikoma sandariai uždaryta neleidžiant patekti ar išgaruoti drėgmei.

Cinko fosfatinio cemento struktūra susideda iš cinko oksido dalelių pertekliaus ir amorfinės fosfatinės matricos. Cinko fosfatinio cemento akmuo tirpimo metu atpalaiduoja fluoro jonus, kurie suteikia antibakterinį poveikį, apsaugo nuo ėduonies, remineralizuoja pažeistą danties audinį ir apsaugo jį nuo demineralizacijos.

Mokslinėje literatūroje plačiai aprašomas cementų panaudojimas ir fizikinės savybės, tačiau išsamių šaltinių apie cementų struktūrą, susidarančius junginius, sudėties įtaką savybėms, sintezės sąlygas, ir gamybos technologiją nėra.

Darbo tikslas – sukurti cinko fosfatinų cementų gamybos technologiją.

Darbo uždaviniai:

1. nustatyti, terminio apdorojimo sąlygų įtaką klinkerio sudėčiai ir savybėms;
2. parinkti optimalią fosfatinio cemento klinkerio ir skystosios terpės sudėtį;
3. sukurti cinko fosfatinų cementų bandinių savybių vizualinę tyrimų metodiką;
4. ištirti cinko fosfatinų cemento bandinių savybes.

1. LITERATŪRINIŲ DUOMENŲ ANALIZĖ

1.1 Rūgštinių-bazinių cementų klasifikacija ir panaudojimas

Rūgštiniai – baziniai cementai yra vienos svarbiausių medžiagų naudojamų odontologijoje. Jie gali būti naudojami tiltų ir karūnelių cementavimui, minkštųjų audinių apsaugai nuo cheminių medžiagų, terminio streso, tai pat ertmių užpildymui. Kaip ir portlandcementis šie cementai paruošiami sumaišius miltelius ir skystąją terpę, tačiau šią terpę sudaro ne vanduo, o rūgštis. Rūgštinių-bazinių cementų milteliai sudaryti iš metalų oksidų ir atlieka bazės vaidmenį. Cementą sudaranti reakcija vyksta labai greitai, o cemento tešla sukietėja per kelias minutes po sumaišymo. R – B cementų susidarymo reakcija gali būti apibūdinama šia lygtimi:

skystoji terpė + milteliai → cemento akmuo

(rūgštis) + (bazė) → (druska + vanduo)

Rišamoji medžiaga sudaryta iš kompleksinės druskos ir jos matricoje likusios nesureagavusios bazės pertekliaus.

1.1 lentelė. Bazinių-rūgštinių cementų klasifikacija, pagal standarto LST EN ISO 9917-1:2008 reikalavimus

Tipas	Panaudojimas	Sluoksnių storis, μm	Kietėjimo trukmė, min		Stipris gniuždant, MPa	Rūgšties erozija, mm	Permatomumas, $C_{0,70}$		Rūgštyje tirpus As kiekis, mg/kg	Rūgštyje tirpus Pb kiekis, mg/kg
			Maks.	Min			Maks.	Min.		
ZPC	Cementavimas	25	2,5	8	50	0,30			2	100
ZOP		25	2,5	8	50	0,40			2	100
GIC		25	1,5	8	50	0,17				100
ZPC	Bazė/pamušalas		2	6	50	0,30			2	100
ZOP			2	6	50	0,40			2	100
GIC			1,5	6	50	0,17				100
GIC	Restauracija		1,5	6	100	0,17	0,35	0,90		100

Mokslinėje literatūroje [1-4] pateikiamos skirtingos R – B cementų klasifikacijos. W. E. O'Brien'as [1] suskirstė šias medžiagas pagal susidarančios matricos tipą:

- fosfatinė;

- fenolatinė;
- polikarboksilatinė;
- polimerinė.

Tuo tarpu T. E. Donovan'as [2] pasiūlė šias medžiagas skirstyti pagal pagrindinį bazę sudarantį komponentą ir panaudojimą:

- tradiciniai (cinko fosfatinis, karboksilatinis, stiklo jonomerinis);
- šiuolaikiniai (deriva modifikuoti).

A. D. Wilson'as [3] suskirstė rūgštinius-bazinius cementus pagal kietėjimo metu vykstančios cheminės reakcijos tipą:

- rūgštinė – bazinė reakcija;
- polimerizacija.

Pastaruosiu metu praktikoje ir literatūroje naudojama klasifikacija, kurią pasiūlė R. G. Craig'as [4], kurioje medžiagos skirstomos pagal pagrindinį matricoje susidarantį komponentą:

Cinko fosfatinis cementas (ZPC)

Pirmą kartą cinko fosfatinis cementas pristatytas Pensilvanijos odontologų asociacijos susitikime 1879 metais. Nors šio tipo cementas naudojamas daugiau nei šimtą metų tačiau jo savybės nėra iki galo iširtos ir tobulinamos iki šių dienų. ZPC plačiai taikomas cementavimui kaip pamušalinė medžiaga, tai pat kaip apsauga pulpai po metalo ar plastiko restauracijomis, karūnėlių tiltų, įklotų ir užklotų, ortodontinių breketų ir plokštelių cementavimui (žr. 1.2 skyrius) [5-7].

Cinko polikarboksilatinis cementas (ZOP)

Cinko polikarboksilatinį cementą atrado D.C. Smith'as 1968 metais. Tai buvo pirmasis odontologinis cementas, kuris galėjo adhezijos būdu prikibti prie danties struktūros. Šio cemento milteliai sudaryti iš cinko, magnio, bismuto, aliuminio oksidų, stipriui padidinti gali būti pridedama alavo fluorida. Skystoji terpė sudaryta iš poliakrilinės rūgšties ar jos kopolimerų vandeninio tirpalo [8]. ZOP kietėjimo reakcija vyksta apie 7 minutes. Paminėtina, kad pradinės reakcijos metu cemento tešlos pH vertė labai maža, tačiau didelė molekulinė masė apsaugo dentino kanalėlius nuo rūgšties poveikio. Dėl šios priežasties šis cementas gali būti suderinamas su minkštaisiais audiniais. Ankstyvasis cinko polikarboksilatinio cemento stipris gniuždant yra mažesnis už cinko fosfatinio cemento, tačiau jis pranoksta pastarąjį stipriu tempiant. ZOP, palyginti su ZPC, yra tirpesnis vandenyje ir ne toks atsparus erozijai rūgštinėje aplinkoje. Nustatyta, kad tirpimo metu cementas atpalaiduoja apie 15 % daugiau fluoro nei cinko fosfatinis cementas, tačiau 15 – 20 % mažiau nei stiklo jonomerinis cementas [9].

Cinko eugenolinis cementas

Cinko eugenolinis cementas kietėja reaguojant reaktyviam cinko oksidui ir eugenoliui (gvazdikėlių aliejui). Jis plačiai naudojamas bazėms ir pamušalams po amalgamomis, taip pat bazėms ir pamušalams po stiklo jonomeriais, laikiniems užpildams ir laikinam karūnėlių, tiltų fiksavimui. Nors šis cementas neturi stiprių mechaninių savybių, jis pasižymi raminančiu ir gydančiu poveikiu, yra tolerantiškas gyviems audiniams, produkto naudojimas nereikalauja ilgos darbo patirties [10].

Stiklo jonomerinis cementas (GIC)

1969 metais anglų chemikai A. D. Wilson'as ir B. E. Kent'as atrado stiklo jonomerinį cementą. Šis cementas kietėja reaguojant rūgštiniam polimerui ir baziniam stiklui vandeningoje terpėje. Susidaręs cementas sudaro organinę / neorganinę kompozitinę matricą su nesureagavusio stiklo dalelėmis. Stiklo jonomerinis cementas, turi geras adheazines savybes, nes gerai reaguoja su danties audinyje esančiais Ca^{2+} jonais, tai pat yra permatomas. Šis cementas atpalaiduoja fluorą, todėl neleidžia susidaryti ėduoniui, yra termiškai stabilus, biosuderinamas ir mažo citotoksiškumo. Šios savybės leidžia GIC naudoti cementavimui, plombavimui ir kaip pamušalinę medžiagą dantų vagelių ir duobelių šalinimui, III ir V klasės ėduonies pažeidimams, dantų kraštų atstatymui, minimaliai invaziniu būdu paruoštų ertmių atstatymui, dantų rekonstrukcijoms, ortodontinių breketų, karūnėlių, įklotų ir tiltų cementavimui, visų tipų ertmių šalinimui ir t. t. [11].

Polimerinėmis medžiagomis modifikuotas stiklo jonomerinis cementas (RMGIC)

Naujų medžiagų atsiradimas leido stipriai pagerinti stiklo jonomerinio cemento savybes [12]. Įtraukus monomero, paprastai HEMA komponentą į skystosios terpės sudėtį padidėjo mechaninis stipris, adhezija prie danties audinio, sumažėjo ankstyvasis cemento tirpumas vandenyje, pailgėjo kietėjimo trukmė. Polimerinėmis medžiagomis modifikuotas stiklo jonomerinis cementas kietėja dėl reakcijos tarp poliakrilinės rūgšties – stiklo ir dėl HEMA monomero polimerizacijos UV šviesoje [13]. Polimerizacijai suaktyvinti gali būti naudojami įvairūs iniciatoriai, tačiau dažniausiai naudojamas kamparchinonas dėl savo savybių gerai sugerti šviesą UV spinduliuotėje [14]. Sąveikai pagerinti poliakrilinė rūgštis modifikuojama prijungiant papildomas metakrilato grupes [15]. RMGIC paprastai naudojamas kaip pamušalinė medžiaga po amalgamomis arba kompozitais, priekinių dantų restauracijoms, V klasės ertmių restauracijoms, ar minimaliai invazinėms procedūroms situacijose, kai reikalingas kariostatinis poveikis ir t. t. [16].

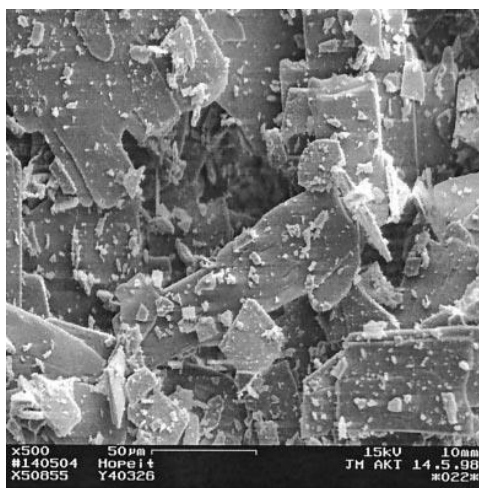
1.2 Cinko fosfatinio cemento kietėjimo ypatumai

Kaip jau minėta 1.1 skyriuje cinko fosfatinis cemento akmuo gaunamas sumaišius 2 komponentus: miltelius ir skystąją terpę [17]. Pagrindinis miltelių komponentas yra cinko oksidas, kurį išdegus aukštesnėje nei 1000 °C temperatūroje, tampa ne toks reakcingas ir įgauna gelsvą spalvą. Viena iš pagrindinių to priežasčių – degimo metu sumažinamas cinko oksido paviršiaus plotas, sutankinama struktūra, tai pat prarandama maža dalis deguonies ir oksidas tampa šiek tiek nestecheometrinės sudėties $Zn_{(1+x)}O$, kur x yra iki $7 \cdot 10^{-6}$ [18]. Kaip pagrindinis priedas klinkerio išdegimui pagerinti naudojamas MgO , o tai pat ir mažesni kiekiai Bi_2O_3 , CaF_2 .

Antrąjį komponentą sudaro praskiesta fosforo rūgštis [19]. Paprastai jos koncentracija tirpale kinta 45 – 65 % intervale. Cinko fosfatinis cemento akmuo kietėja vykstant reakcijai tarp cinko oksido ir fosforo rūgšties, susidarant pirminei (1), antrinei (2) bei tretinei (hopeitas) (3) fosforo druskoms [20].



Cinko fosfatinio cemento struktūra susideda cinko oksido dalelių pertekliaus ir amorfinės fosfatinės matricos (žr. 1.1 pav).



1.1 pav. Sintetinio hopeito struktūra (500x) [21]

Susidariusio cemento akmens cheminės ir mechaninės savybės labai priklauso nuo rūgšties koncentracijos, todėl skystosios terpės koncentracija turi būti pastovi ir tokios koncentracijos, kurią nurodo gamintojas [22].

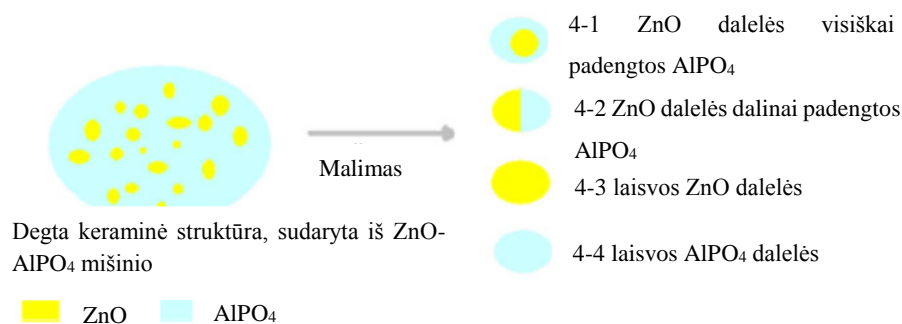
Cemento tešlos kietėjimo metu vyksta intensyvi egzoterminė reakcija [23], todėl reakcijos greitis kontroliuojamas modifikuojant fosforo rūgštį priedais, dažniausiai tai aliuminio (1 – 3 %), cinko (iki 10 %) ir kitų metalų turintys junginiai. R. S. Manly's ir kt. nustatė, kad naudojamos modifikuojančios medžiagos privalo būti:

- iš dalies tirpios;
- nekeisti tirpalo spalvos;
- netoksiškos.

W. D. Kingery's nustatė, kad katijonai tinkantys kaip priedai turi turėti mažą koordinacinį skaičių, mažą joninį spindulį, būti kintamo valentingumo bei pasižymėti dideliu joniniu potencialu. Minėtomis savybėmis pasižymi amfoteriniai arba silpnai baziniai metalai, tokie kaip aliuminis, cinkas, berilis, magnis. Didesnio baziškumo metalai tokie kaip baris, kalcis ar toris cemento savybes tik silpnina. Kaip jau minėta anksčiau, plačiausiai naudojami yra aliuminio ir cinko metalai. Cinko priedas dalyvauja rūgšties neutralizacijos reakcijoje, o aliuminis turi specialų efektą: jis apsaugo matricą nuo kristalitų susidarymo cemento kietėjimo metu, todėl pailgėja pradinės reakcijos trukmė [3].

M. Jabri su kolegomis [24] ištyrė aliuminio fosfato priedo įtaką fosfatinio cemento savybėms ir nustatė, kad šis priedas pratęsia kietėjimo trukmę ir suteikia geresnes mechanines savybes.

Tolesniuose tyrimuose M. Jabri [25] nustatinėjo aliuminio fosfato įtaką miltelių savybėms. Cinko oksidas išdegtas kartu su minėtu priedu 1200 °C temperatūroje pasidengia aliuminio fosfato sluoksniu, taip sumažinamas jo paviršiaus plotas ir milteliai tampa ne tokie aktyvūs.



1.2 pav. Degtų miltelių struktūra [25]

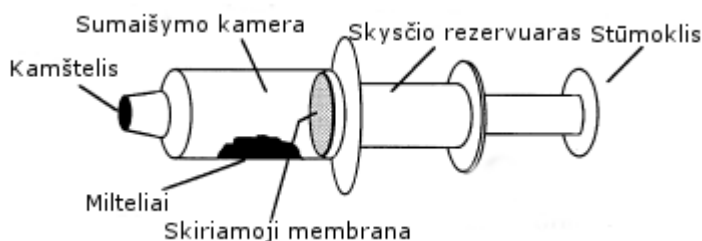
Sumalus klinkerį gaunamos skirtingai padengtos dalelės, kurių skirtumai matomi 1.2 paveiksle. Pirmuoju atveju (4 – 1) gaunamos visiškai aliuminio fosfatu padengtos dalelės, antruoju (4 – 2) – ZnO dalinai padengtas aliuminio fosfatu, trečiajame (4 – 3) grynas cinko oksidas ir galiausiai (4 – 4) laisvos AlPO₄ dalelės.

1.3 Cinko fosfatinio cemento savybės

Viena cinko fosfatinio cemento svarbiausių savybių – ilgaamžiškumas. A. Jokstad'o [27] atlikti tyrimai, kuriuose panaudotas ZPC parodė, kad didesnė dalis šia medžiaga, restauruotų dantų liko nepažeisti po 10 metų. Tuo tarpu H. Debacker'as [26], vykdė 20 metų trukusį klinikinį tyrimą, kurio metu dantys pagaminti iš metalų lydinių buvo užglaistyti cinko fosfatinio cementu. Tyrimas parodė, kad 65 % cementuotų dantų buvo sveiki ir po 20 metų, be jokio pradinio apdoravimo.

Dar viena labai svarbi šio cemento savybė – stipris gniuždant. Stipris gniuždant nėra pastovus dydis, jis priklauso nuo daugelio veiksnių. G. J. P. Fleming'as [28] ir kiti atliko tyrimą, kuriame siekė nustatyti kokia yra stiprio gniuždant priklausomybę nuo miltelių ir skystosios terpės (M/S) santykio. Bandymai parodė, kad kintant miltelių ir skystosios terpės santykiui nuo 1,7 iki 3,2 stipris gniuždant gali skirtis net dvigubai. Buvo nustatyta, jog naudojant gamintojo rekomenduojamą M/S santykį 25 % sumaišytų cementų nesiekė standarto ribos (50 MPa). Tam įtakos galėjo turėti maišymo technika ar operatoriaus klaida dozuojuant klinkerio miltelius.

Paprastai cinko fosfatinis cementas tiekiamas kaip du komponentai, t. y. milteliai ir skystis. Skystis dozuojamas lašintuvu, o milteliai – šaukšteliu. Toks dozavimo būdas labai priklauso nuo operatoriaus gebėjimų ir patirties, todėl siekiant sumažinti riziką suklysti G. J. P. Fleming'as [29] sukūrė dozavimo švirkštą (žr. 1.3 pav.) ir atliko stiprio gniuždant tyrimus, kuriuose lygino cemento gaminius maišytus švirkšto pagalba ir įprastu būdu. Gautos vertės buvo panašios (61 ir 74 MPa), todėl padaryta išvada, kad švirkštas nenaudingas ir tik padidina viso gaminio kainą.



1.3 pav. Dozavimo švirkšto schema [29]

J. L. Drummond'as ir kiti [30] tyrė cinko fosfatinio cemento bandinių stiprį. Cemento bandiniai buvo pamerkti į 37 °C temperatūros distiliuotą vandenį ir laikyti 758 paras. Po 122 parų cementinio akmens stipris buvo 56,45 MPa, išmatavus bandinių stiprį po 758 parų buvo gauti 53,66 MPa, nustatyta, jog cemento bandiniai išlaiko pastovų stiprį gniuždant ilgiau nei 2 metus.

ZPC pasižymi tinkamu kietėjimo laiku nesudėtingoms odontologinėms operacijoms. Kietėjimo trukmė labai priklauso nuo temperatūros. Siekiant jį pailginti naudojama šalto stiklo technika (*angl.* cool glass stab technique), kai cementas maišomas ant atšaldytos stiklo plokštelės.

Tai labai populiariu šilto klimato šalyse. Standarte LST EN ISO 9917-1:2008 Vandeniniai baziniai-rūgštiniai cementai nurodomas kietėjimo trukmė yra nuo 2,5 iki 6 min.

R. Nomono ir kiti [31] tyrė ZPC, GIC ir ZOP tirpumą pieno rūgšties ir pieno rūgšties/natrio laktato tirpaluose ir nustatė, kad cinko fosfatinis cementas yra mažiau tirpus nei cinko polikarboksilatinių cementas, bet tirpesnis nei stiklo jonomerinis cementas, šių medžiagų erozijos gyiliai atitinkamai kito: 153 μm , 244 μm , 24 μm .

Cinko fosfatinio cemento akmuo, tirpimo metu, atpalaiduoja fluoro jonus, kurie suteikia antibakterinį poveikį, apsaugo nuo ėduonies, remineralizuoja pažeistą danties audinį ir apsaugo jį nuo demineralizacijos. L. Forstein'as ir kt. nustatė, kad fluoro išsiskyrimas gali trukti iki 5 metų, tačiau cementui senstant jo išsiskiria vis mažiau. W.M. Tay ir M. Braden'as tyrinėjo reakcijų kinetiką ir pastebėjo, kad iš pradžių santykis tarp laiko ir fluoro išsiskyrimo tiesiogiai proporcingas $t^{1/2}$. Vėliau nustatyta, kad šis procesas priklauso nuo difuzijos reiškinio. R. W. Billington'as matavo išsiskyrusį fluoro kiekį 98 dienas ir nustatė, kad bendras išsiskyręs fluoro kiekis lygus 111 $\mu\text{mol/g}$ [32]. M. Jabri ir kiti ištyrė 3 fluoro druskų (NaF , SnF_2 , CaF_2) priedo įtaką fluoro jonų difuzijos kinetikai ir nustatė, kad daugiausiai fluoro atpalaiduojama pridėjus NaF priedo [33].

Nepaisant privalumų, ZPC turi ir trūkumų. Cinko fosfatinis cementas nėra estetiškos išvaizdos, turi maža stiprį tempiant, pasižymi tik nestipria adhezija prie danties audinio, naudojimas reikalauja operatoriaus praktinės patirties. Dėl žemo pH ir intensyvios pradinės egzoterminės reakcijos galimi minkštųjų audinių pažeidimai [20, 34].

1.4 Cinko fosfatinio cemento gamyboje naudojamų medžiagų gavimas ir savybės

1.4.1 Cinko oksidas

Cinko oksidas – pagrindinė cinko fosfatinio cemento klinkerio sudedamoji dalis. ZnO yra baltos spalvos amfoterinis junginys, kuris beveik netirpsta vandenyje, tačiau yra labai tirpus šarmuose ir rūgštyse. Cinko oksidas yra dažnai sutinkama medžiaga, kuri gali būti plačiai panaudota. Turbūt plačiausiai pastebimas jo panaudojimas – baltas pigmentas, dar vadinamas cinko baltuoju. ZnO tai pat naudojamas medicinoje, elektronikoje, gumos, katalizatorių gamyboje, tai pat šiuolaikinėje keramikoje [35, 36].

Yra labai daug cinko turinčių pramoninių žaliavų ir galimų technologinių procesų pritaikytų ZnO gamybai, dėl gaunamų savybių ir panaudojimo srities sintezės metodai dažniausiai skirstomi

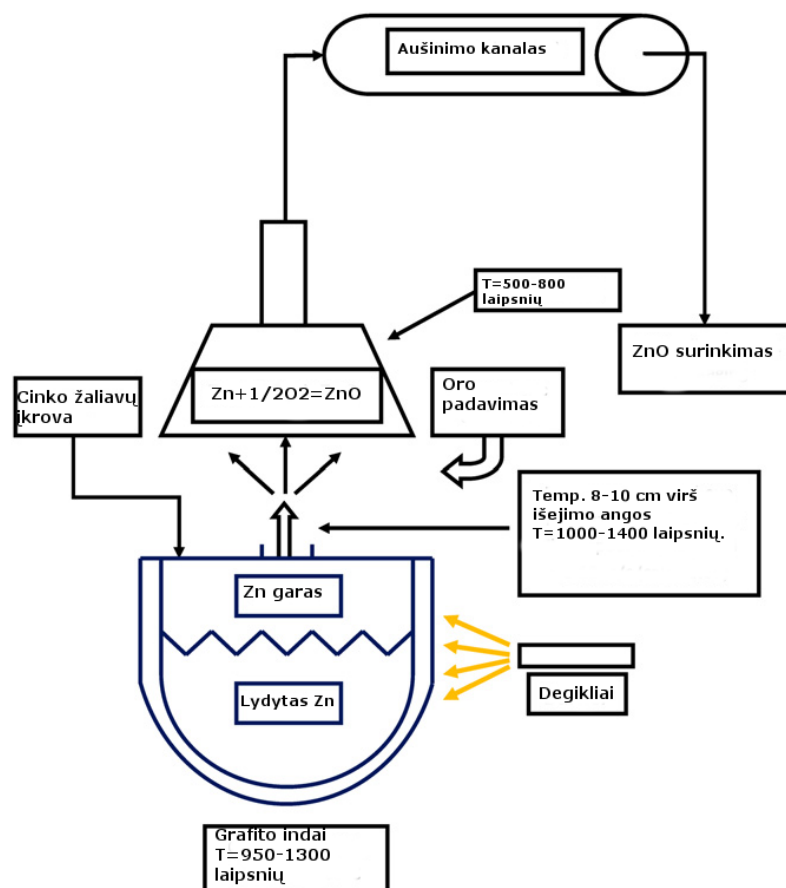
į 2 grupes: nebrangi, didelio kiekio pramoninė sintezė ir brangi, laboratorinė sintezė. Pagrindiniai metodų skirtumai:

- degimo temperatūra;
- cinko prekursorius;
- gamybos apimtis;
- atliekamų operacijų skaičius.

Pramoninėje gamyboje ZnO gaminamas pirometalurginiais metodais (tiesioginiu, netiesioginiu arba purškiamuoju būdu):

Netiesioginis procesas

Pradinė šio proceso medžiaga yra metališkas cinkas. Pakrautas tiglis uždengiamas dangčiu su skylė centre, per kurią garuoja išlydytas cinkas. Pasiekus 1230 – 1270 °C temperatūrą cinko garai sudaro 0,2 – 1,1 MPa slėgį (žr. 1.4 pav.).



1.4 pav. Netiesioginio proceso technologinė schema [38]

Atidengus centrinę skylę garas patenka į atmosferą per purkštuką kontroliuojamu 8 – 12 m/s greičiu, todėl Zn oksiduoja ir dega žalsvai balta liepsna, kurios temperatūra 1000 – 1400 °C. Po

to, siurbimo vamzdyje temperatūra per ~ 5 s sumažėja iki 500 – 800 °C, kur auga nevienodo dydžio ZnO kristalai. Degimo metu gautas cinko oksidas tiekiamas į 50 – 300 metrų ilgio aušinimo kanalą, kur atvėsta žemiau 100 °C ir gali būti surenkamas vertikaliuose medžiagos maišuose. Surinkti milteliai išskirstomi pagal frakcijas sijojant vibraciniuose bunkeriuose [37]. Šio proceso metu galima gauti iki 99,99 % švarumo cinko oksidą, paprastai iš vienos tonos Zn gaunama apie 1,2 tonos ZnO. Gaminant cinko oksidą netiesioginio proceso metu susidaro mazginės (*angl.* nodular) formos kristalai, kurių kristalitų dydis 30 – 2000 nm, o savitasis paviršiaus plotas siekia 3 – 5 m²/g, tačiau tinkamai kontroliuojant degimo sąlygas gaunami iki 12 m²/g savitojo paviršiaus ploto grūdėliai.

Tiesioginis procesas

Tiesioginio proceso metu cinko oksidas gali būti gaunamas iš įvairių cinko turinčių pramoninių žaliavų: cinko rūdos (sulfidinės, oksidinės), švino aukštakrosnių šlako, liejimo krosnių šlako, nešvaraus cinko oksido, cinko pelenų ir kt. Pelenuose gali būti švino ir chloridų, todėl prieš gamybą juos būtina pašalinti. Pirmoje šio proceso stadijoje iš žaliavų gaunamas cinko garas, kuris tiekiamas į degimo kamerą kur yra oksiduojamas panašiai kaip netiesioginiame procese. Kadangi šio proceso metu naudojamos nešvarios medžiagos ir anglies pagrindo gaunamas ZnO nėra toks švarus kaip netiesioginio proceso metu. Produktas gali turėti kadmio, švino ir sieros priemaišų, skirtingos partijos gali skirtis savo cheminėmis ir fizikinėmis savybėmis. Tiesioginio proceso metu gaunamas iki ~ 98,5 % grynumo cinko oksidas, kuriame gali būti iki 0,5 % drėgmės. Šio proceso metu gaunamų dalelių savitasis paviršiaus plotas kinta 1 – 3 m²/g [38, 39].

Išpurškimo metodas (*angl.* spray pyrolysis method)

Šio proceso metu cinko druskų tirpalai yra atomizuojami ir išpurškiami reaktoriuose arba panašiuose įrenginiuose, kur druskos skyla iki cinko oksido. Išpurškimo metodu gaunamos ZnO dalelės yra homogeniškos, didelio savitojo paviršiaus ploto (>12 m²/g), vienodos formos ir panašaus dydžio, todėl nesunkiai kontroliuojamas produkto grynumas. Šiam procesui kaip pradiniai tirpalai gali būti naudojami cinko acetatas, skruzdžių rūgšties druska, karboksilatas, nitratas ar sulfatas. Dažniausiai naudojamos organinės druskos dėl žemesnės skilimo temperatūros. Pavyzdžiui kaip, cinko acetatas, skruzdžių rūgšties druska ir sulfatas atitinkamai skyla 237 °C, 553 °C ir 680 °C temperatūrose. Prekursorius pasirenkamas pagal kainą, pradinį tirpumą, reakcingumą, stabilumą ir toksiškumą. Nustatyta, jog didėjant tirpalo koncentracijai ir degimo temperatūrai, mažėja gaunamo cinko oksido savitasis paviršiaus plotas. Pavyzdžiui skylant 32 % cinko acetato tirpalui 500 °C temperatūroje gaunamo ZnO savitasis paviršiaus plotas yra 35,6 m²/g, kai tos pačios koncentracijos tirpalui skylant 850 °C temperatūroje sumažėja iki 12,5 m²/g. Šiuo metodu gaminamo cinko oksido piltinis tankis labai mažas – 100 kg/m³ [38, 39].

1.4.2 Magnio oksidas

Dar viena labai svarbi medžiaga cinko fosfatinio cemento gamyboje – magnio oksidas dar žinomas kaip magnezija. Tai baltos spalvos, bekvapė, higroskopiška, mažai vandenyje tirpi medžiaga. Pagrindinės MgO fizikinės savybės pateiktos 1.2 lentelėje. Aukštesnėje nei 900 °C temperatūroje gautas magnio oksidas yra kristalinis ir reaguoja tik su verdančiu vandeniu.

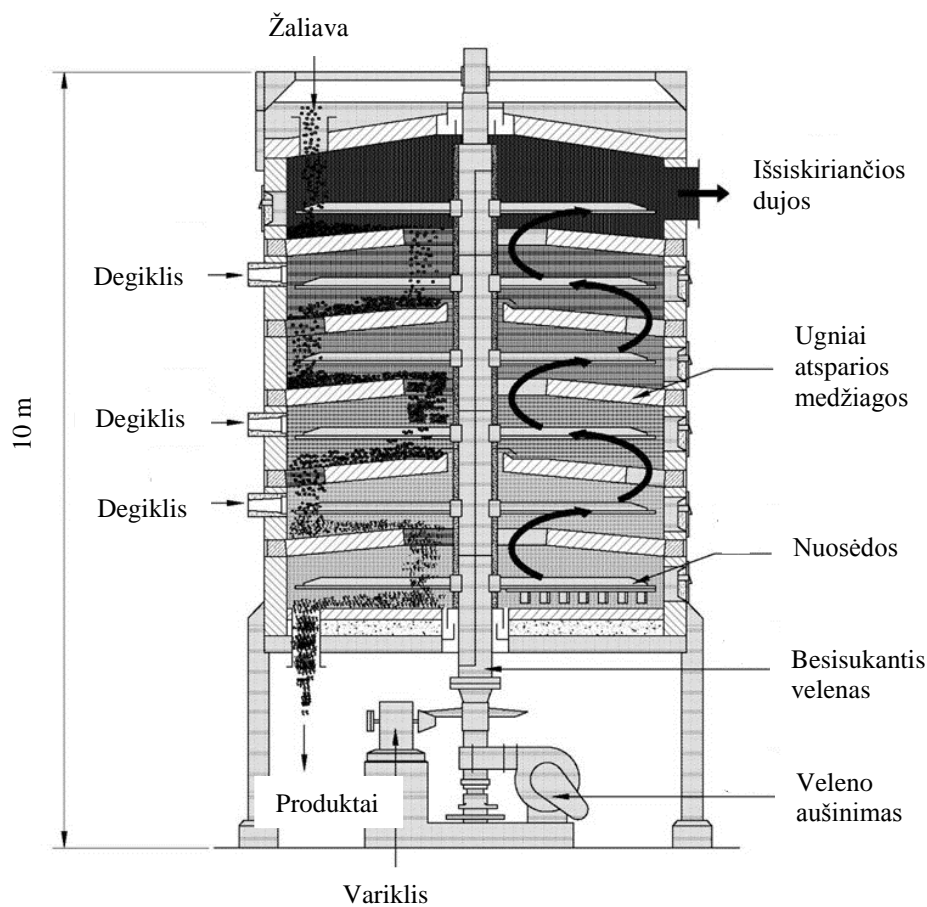
1.2 lentelė. Magnio oksido fizikinės savybės [40]

Molinė masė	40,30 g/mol
Tankis	3,58 g/cm ³
Lydimosi temperatūra	2852 °C
Virimo temperatūra	3600 °C
Tirpumas vandenyje	0,00062 g/100 mL (0 °C) 0,0086 g/100 mL (30 °C)
Tirpumas	Tirpus rūgštyse, amoniake Netirpus alkoholiuose
Kristalinė struktūra	Kubinė

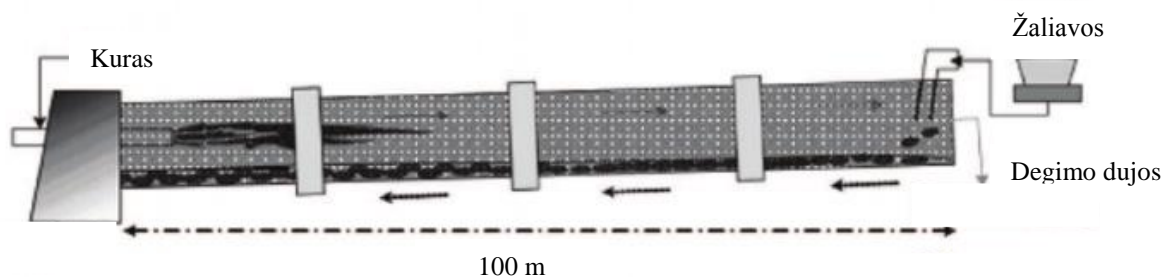
Dėl savo savybių magnio oksidas yra naudojamas katalizatorių gamyboje, atliekų valyme, tai pat kaip priedas ugniai atsparių medžiagų, dažų ir superlaidininkų gamyboje, medicinoje, cementų gamyboje [40-43].

Dažniausiai MgO gaminamas degant magnio karbonatą arba magnio hidroksidą. Pastarasis gaunamas reaguojant jūros vandenyje esančiam magnio chloridui ir kalkėmis. Viename litre jūros vandens gali būti iki 2 gramų magnio chlorido.

Pradinių žaliavų degimas skirtingose temperatūrose įtakoja magnio oksido reakcingumą. Degant aukštose temperatūrose (1500 – 2000 °C) stipriai sumažinamas savitasis paviršiaus plotas, gaunamas perdegęs (*angl.* dead burned) MgO, kuris naudojamas ugniai atsparioms medžiagoms gaminti. Degant 1000 – 1500 °C temperatūroje gaunamas riboto reakcingumo (*angl.* hard burned), o 700 – 1000 °C temperatūroje gaunama reakcinga forma, kuri vadinama lengva (*angl.* light burned). Pradinės medžiagos skyla ir žemesnėje nei 700 °C temperatūroje, tačiau susidaręs magnio oksidas labai greitai karbonizuojasi oro aplinkoje [44]. Norint gauti lengvąjį MgO su reikiamu paviršiaus plotu reikalingas labai tikslus temperatūrinis režimas, tam puikiai tinka daugiakamerinė Herreshoff'o tipo krosnis (*žr.* 1.5 pav., a). Perdegto tipo magnio oksidui gaminti dažniausiai naudojamos sukamosios krosnys (*žr.* 1.5 pav., b) [45].



a



b

1.5 pav. Daugiakamerinės (a) [46] ir rotacinės (b) [47] krosnių schemas

Gaminant degimo metodu gaunami palyginti dideli, skirtingų formų ir morfologijos grūdeliai, todėl specifinėse srityse netaikomi plačiai. Y. Ding'as su kolegomis [40] susintetino magnio hidroksidą hidroterminės sintezės metodu ir nustatė, kad jį išdegus gaunamas 450 °C temperatūroje gaunamas nano MgO, kuris pasižymėjo tokiomis pačiomis morfologinėmis savybėmis kaip ir jo prekursorius. J.K. Bartley [48] nustatė, kad kristalitų dydis, forma ir struktūra gali būti kontroliuojama naudojant skirtingus tirpiklius ir reakcijos sąlygas.

Apibendrinus literatūrinių duomenų analizę, galima teigti, kad cinko fosfatinis cementas yra vienas iš seniausių ir labiausiai paplitusių cementų odontologijos pasaulyje. Jis pasižymi dideliu stipriu gniuždant, mažu tirpumu ir pakankama kietėjimo trukme.

Šios savybės priklauso nuo pradinių žaliavų, klinkerio, skystosios terpės sudėties ir sintezės sąlygų. Daugelyje mokslinės literatūros šaltinių pateiktoje medžiagoje nagrinėjama cinko fosfatinų cementų panaudojimas ir jų savybių palyginimas su ZPC ir GIC, tačiau žinios apie pradinių žaliavų įtaka cementų struktūrai ir savybėms, sintezės sąlygas ir gamybos technologijos nėra detalizuojamos. Akcentuojama, kad fosfatinio cemento klinkerio sintezės sąlygos yra terminis apdorojimas 1000 – 1100 °C temperatūroje 20 – 40 h. Pažymėtina, kad susidariusio cemento cheminės ir mechaninės savybės labai priklauso nuo fosforo rūgšties koncentracijos, nes cinko fosfatinio cemento struktūra susideda iš cinko oksido dalelių pertekliaus ir amorfinės fosfatinės matricos. Todėl norint optimizuoti patį gamybos procesą nepabloginant, o pagerinant cemento savybes svarbu parinkti optimalius pradinių žaliavų santykius, terminio apdorojimo sąlygas.

2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKA

2.1 Naudotos medžiagos

Cinko oksidas (UAB „Medicinos linija“, Lietuva). Kaitmenys 0,1 %.

Kalcio fluoridas (UAB „Medicinos linija“, Lietuva).

Aliuminio fluoridas (UAB „Medicinos linija“, Lietuva).

Aliuminio hidroksidas (UAB „Medicinos linija“, Lietuva)

Magnio oksidas (UAB „Medicinos linija“, Lietuva). Kaitmenys 0,3 %.

85 % fosforo rūgšties tirpalas (UAB „Medicinos linija“, Lietuva).

Komercinis cinko fosfatinis cementas X (UAB „Medicinos linija“, Lietuva).

Kiti reagentai: distiliuotas vanduo, pieno rūgštis, natrio laktatas ir kt.

2.2 Tyrimų metodika

Klinkerio žaliavų paruošimas

Ruošiant pradinis mišinius, pasverti reikiami komponentų kiekiai buvo supilti į sandarius plastmasinius indus ir į juos įdėta po 3 porcelianinius malimo kūnus (homogenizavimo kokybei užtikrinti). Mišiniai homogenizuoti 30 min (50 aps/min greičiu) medžiagų homogenizavimo įrenginiu „TURBULA TYPE T 2 F“.

Klinkerio sintezės procesas

Homogenizuotas pradinis mišinys sudedamas į keramikinius indus po 10 – 20 g ir dedamas į krosnį. Sintzei naudota krosnis Nabertherm LH 14/30. Visų degimų temperatūra pasiekama naudojant vienodą temperatūros kėlimo greitį. Nuo ~ 23 °C iki 600 °C temperatūra buvo pasiekta per 1,5 h su atidarytomis oro įėjimo ir išėjimo angomis, toliau sklendės buvo uždaromos ir išlaikymo temperatūra pasiekama kaitinant 8 °C/min greičiu.

Kaitmenų nustatymas

Analitinėmis svarstyklėmis pasverta 1 g medžiagos, kuri suberta į iškaitintą tiglą. Jame medžiaga 60 min kaitinta iki pastovios masės 700 °C temperatūroje. Ataušintas tiglis pasvertas ir apskaičiuoti kaitmenys pagal formulę:

$$K = \frac{(m - m_1)}{m} \cdot 100 \%;$$

Čia: m – pradinė bandinio masė, g; m₁ – bandinio masė po kaitinimo, g.

Stiprio gniuždant nustatymas

Cementas buvo maišomas santykiu M/S 2:1. Suformuoti cilindrai, kurių skersmuo 6 mm ir aukštis 12 mm. Praėjus valandai po sumaišymo bandiniai įmerkiami į distiliuotą vandenį ir laikomi 24 h 37 °C temperatūroje. Stipris gniuždant buvo matuojamas dinamometru MARK-10, gniuždymo greitis 5 mm/s.

Rišimosi pabaigos nustatymas

Kietėjimo laikui nustatyti naudojama Gilmoro adata, kurios svoris 400±5 g, o diametras 1±0,1 mm. Į metalinį bloką, kurio matmenys 8 mm x 75mm x 100 mm, supilamas sumaišytas cementas. Cementas laikomas sukietėjusiu, kai paleista adata nebesusminga į cementą.

Sluoksnio storio nustatymas

Sumaišytas cementas patalpinamas tarp dviejų optiškai plokščių, kvadratinų plokštelių, kurių kontaktinis plotas 200±2 mm². Abi plokštelės turi būti vienodo storio ir ne plonesnės nei 5 mm. Plokštelės veikiamos 150±2 N (~15 kg) jėgos išlaikomos kol cementas sukietės. Praėjus nustatytai trukmei mikrometru išmatuojamas plokštelių storis. Sluoksnio storis apskaičiuojamas skirtumu tarp plokštelių storio su cementu ir storiu kai cemento nėra.

Rūgšties erozijos gylio nustatymas

Tirpalo paruošimas

Tirpalas privalo būti paruoštas ne mažiau kaip 18 valandų prieš testą. Ištirpinama 8,27 g pieno rūgšties ir 0,92 g natrio laktato (abu skaičiuojant kaip grynas medžiagas), praskiedžiama iki 1 l vandeniui. Po 18 h patikrinama tirpalo pH vertė, kuri turi būti 2,74±0,02.

Cemento bandinių paruošimas

Po sumaišymo cemento tešla patalpinama į formą, kurios vienas galas aklinau uždarytas. Praėjus 10 min bandiniai panardinami į 37 °C temperatūros distiliuotą vandenį ir išlaikomi 24h.

Matavimo procedūra

Po 24 h cemento bandiniai ištraukiami iš vandens. Išmatuojamas kiekvieno bandinio paviršiaus išgaubtumas, kur kaip atskaitos taškas naudojamas bandinio formos kraštas. Tada bandiniai pamerkiama į buferinį tirpalą. Po 24 h valandų bandiniai ištraukiami ir išmatuojamas jų paviršiaus išgaubtumas.

Erozijos gylis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$D = D_t - D_0$$

čia:

D₀ – bandinio išgaubtumas centre prieš mirkymą, mm;

D_t – bandinio išgaubtumas centre po mirkymo, mm.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

Atlikta difraktometru *BRUKER AXS D8 ADVANCE*. Naudota: spinduliuotė – $\text{CuK}\alpha$, filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis $0,02^\circ$, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, anodinė įtampa $U_a = 40 \text{ kV}$, srovės stipris $I = 40 \text{ mA}$. Rentgeno difrakcinės analizės matavimų tikslumas $2\theta = 0,01^\circ$.

Vienalaikė terminė analizė (VTA)

Tyrimai atlikti LINSEIS STA PT1000 terminiu analizatoriumi. DSK – TGA parametrai: temperatūros didinimo greitis – $15^\circ\text{C}/\text{min}$, temperatūros intervalas – $30 - 900^\circ\text{C}$, etalonas tuščias Pt tiglis, atmosfera krosnyje – oras. Matavimų tikslumas $\pm 3^\circ\text{C}$. VTA eksperimento atlikimo sąlygos yra visiškai identiškoms abiem TGA ir DSK metodams: tokia pat krosnies dujų aplinka, dujų tekėjimo greitis, garų slėgis virš bandinio, temperatūros kėlimo greitis, šiluminis kontaktas tarp bandinio tiglio ir laikiklio, spinduliavimo efektas ir t. t.

Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė (FT – IR)

Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė atlikta spektrometru „PerkinElmer FT-IR System“. Analizei naudota vakuuminėje presformoje supresuota tabletė (1 mg medžiagos sumaišyta su 200 mg KBr). Tirta infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 iki 400 cm^{-1} .

Savitojo paviršiaus parametrų nustatymas

Sintetinio cemento bandinių savitojo paviršiaus plotas buvo apskaičiuotas Brunauerio, Emmeto ir Tellerio (BET) metodu. Matavimai atlikti prietaisu KELVIN 1042 Sorptometer (Costech Instruments) panaudojant azoto adsorbcijos izotermę 77 K temperatūroje. Savitojo paviršiaus plotas skaičiuotas pagal BET lygtį, naudojant N_2 adsorbcijos izotermės duomenis $0,05 < p/p_0 < 0,35$ intervale:

$$\frac{1}{X \left(\frac{p_0}{p} - 1 \right)} = \frac{C - 1}{X_m C} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{X_m C}$$

čia:

X – N_2 adsorbuota masė, esant santykiniam slėgiui p/p_0 , g;

X_m – N_2 adsorbuota masė monomolekuliniame sluoksnyje, g;

C – BET konstanta, priklausanti nuo N_2 adsorbcijos aktyvacijos energijos monomolekuliniame sluoksnyje.

BET lygtis yra tiesė koordinatėse:

$$\frac{1}{X \left(\frac{p_0}{p} - 1 \right)} - \frac{p}{p_0}$$

Jos pokrypio kampas abscisių ašiai lygus:

$$S = \operatorname{tg} \alpha = \frac{C-1}{X_m \cdot C}$$

Ordinačių ašyje atkertamos atkarpos ilgis:

$$I = \frac{1}{X_m \cdot C}$$

Šie santykiai panaudoti X_m ir C skaitmeninėms reikšmėms nustatyti:

$$X_m = \frac{1}{S+I} \quad \text{ir} \quad C = \frac{1}{I \cdot X_m}$$

Tiesinė BET grafiko priklausomybė išlaikoma 0,05 – 0,35 santykinio slėgio (p/p_0) ribose. Bendras bandinio paviršiaus plotas S_t apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$S_t = \frac{X_M \cdot N \cdot A_{ad}}{M_a}$$

čia:

N – Avogadro skaičius ($6,023 \cdot 10^{23}$);

A_{ad} – adsorbato molekulės skerspjūvio plotas, m^2 (azotui $A_{ad} = 16,2 \cdot 10^{-20} m^2$);

M_a – adsorbato molekulinė masė, g.

Savitasis paviršiaus plotas apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$S_{BET} = \frac{S_t}{m}$$

čia: m – cemento bandinio masė, g.

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 Cinko fosfatinio cemento klinkerio sudėties parinkimas

Cinko fosfatinio cemento klinkerio sudėties parinkimas

Kaip jau minėta literatūros apžvalgoje cinko fosfatinio cemento akmuo gaunamas reaguojant bazinėmis savybėmis pasižyminčiam cemento klinkeriui ir praskiestai fosforo rūgščiai. Siekiant susintetinti standartą „LST EN ISO 9917-1:2008 Vandeniniai baziniai-rūgštiniai cementai“ atitinkantį cementą, buvo pasirinktos įkrovų sudėtys, kurios pateikiamos 3.1 – 3.3 lentelėse. Eksperimentinių sąlygų tinkamumas tikrintas naudojant gamintojo X klinkerį ir skystąją terpę, kurie atitinkamai pažymėti E1 ir E2.

Žinoma, kad pagrindinė problema gaminant cinko fosfatinį cementą yra klinkerio aktyvumo reguliavimas, susijęs su rišimosi pradžios ir pabaigos trukmėmis. Remiantis odontologinių medžiagų gamintojų tyrimais ir rekomendacijomis cementų klinkeriai buvo sintetinami 1100 – 1300 °C temperatūroje, 5 – 20 valandų.

Pirmiesiems bandymams pasirinktos įkrovų sudėtys N1 – N4. Nustatyta, kad net naudojant iki 10 % magnio oksido, cementai pasižymėjo labai trumpa rišimosi pabaiga (10 s – 30 s) ir porėta struktūra. Taigi pasirinktų įkrovų sudėtys ir jų sintezės sąlygos, 1100 °C 10 h yra netinkamas klinkerio gamybai (žr. 3.1 lentelė).

3.1 lentelė. Naidotų įkrovų sudėtys, terminio apdorojimo sąlygos ir rišimosi pabaiga naudojant E2 skystąją terpę

Įkrova	Procentinė sudėtis	Sintezės sąlygos	Rišimosi pabaiga
N1	ZnO 100 %	1100 °C, 10h	Momentinė
N2	ZnO 97 % MgO 3%		<10 s
N3	ZnO 93% MgO 7%		<10 s
N4	ZnO 90% MgO 10%		<30 s
E1	Etalonas	-	270 s

*- žymėjimas naudojamas darbe

Tolesniuose etapuose buvo koreguojama tiek įkrovos sudėtis, tiek ir sintezės sąlygos. Nustatyta, kad ilginant sintezės trukmę, kartu ilgėja ir rišimosi trukmė. Vykdam sintezę 8 h 1200

°C temperatūroje gauto klinkerio rišimosi trukmė pailgėjo keletą kartų, t.y. iki 60 s. Ilginant izoterminio išlaikymo trukmę iki 20 valandų, rišimosi pabaiga pailgėjo iki 130 s (žr. 3.2 lentelė).

3.2 lentelė. Naidotų įkrovų sudėtys, terminio apdorojimo sąlygos ir rišimosi pabaiga naudojant E2 skystąją terpę

Įkrova	Procentinė sudėtis	Sintezės sąlygos	Rišimosi pabaiga
N15	91 % ZnO 9% MgO	1200 °C, 8h	60 s
N16		1200 °C, 10h	65 s
N17		1200 °C, 17h	110 s
N18		1200 °C, 20h	130 s

3.3 lentelė. Naidotų įkrovų sudėtys, terminio apdorojimo sąlygos ir rišimosi pabaiga naudojant E2 skystąją terpę

Įkrova.	Procentinė sudėtis	Sintezės sąlygos	Rišimosi pabaiga
N22	ZnO 90 % MgO 7 % CaF ₂ 3 %	1300 °C, 5h	>8 min
N23	ZnO 90 % MgO 5 % AlF ₃ 5 %		>8 min
N24	ZnO 90 % MgO 5 % AlF ₃ 5 %	1200 °C, 5h	>8 min
N25	ZnO 90 % MgO 7 % AlF ₃ 3 %		~8 min
N26	ZnO 90 % MgO 9 % AlF ₃ 1 %		~6 min

Nors po sintezės 1200 °C temperatūroje 20 h, klinkerio rišimosi pabaiga atitiko standarto reikalavimus, tačiau įvertinus ekonominius kaštus ir technologinius ypatumus, nuspręsta į įkrovos

sudėtį įterpti trečią komponentą – fliusą, t. y. medžiagą, kuri padėtų sumažinti sintezės temperatūrą ir/ar sutrumpinti izoterminio išlaikymo trukmę. Iš literatūros duomenų žinoma, kad į cinko fosfatinių cementų sudėtį gali būti įmaišoma iki 5 % fliusų, todėl įkrovose naudota 1, 3, 5 % kalcio ar aliuminio fluorida junginių (CaF_2 , AlF_3).

Šiuo atveju sintezė buvo vykdyta 1200 – 1300 °C temperatūroje 5 h (žr. 3.3 lentelė). Įvertinus žaliavų įtaką klinkerio savybėms (spalva, aktyvumas, rišimo pabaiga ir mechaninės savybės), nustatyta, kad 1300 °C laipsnių temperatūroje cementinio akmens rišimosi pabaiga trunka ilgiau nei 8 minutes ir viršija standarte nurodytų reikalavimų ribą. Net ir sumažinus temperatūrą iki 1200 °C laipsnių ir naudojant 5 % aliuminio trifluorido priedo, rišimosi pabaiga buvo per ilga. Eksperimentinėmis sąlygomis nustatyta, kad trumpiausia rišimosi pabaiga pasižymėjo įkrova N26 (90 % ZnO , 9 % MgO ir 1 % AlF_3).

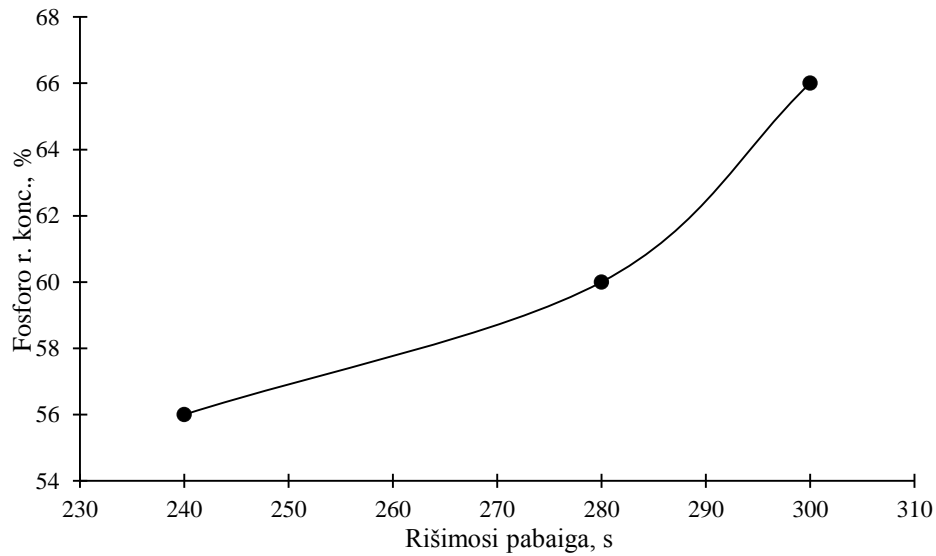
Cinko fosfatinio cemento skystosios terpės parinkimas

Cinko fosfatinio cemento skystosios terpės pagrindą sudaro fosforo rūgštis, kurios koncentracija tirpale paprastai kinta nuo 45 – 65 %, todėl siekiant nustatyti optimalų ortofosforo rūgšties kiekį, paruošti 3 tirpalai, kuriuose priedų t. y. aliuminio hidroksido ir cinko oksido, kiekis buvo vienodas. Skystųjų terpių sudėtys pateikiamos lentelėje 3.4.

3.4 lentelė. Naudotų skystųjų terpių sudėtys

Skystoji terpė	Procentinė sudėtis
E2	Etalonas
S1	H_3PO_4 (56 %) 85 % $\text{Al}(\text{OH})_3$ 10 % ZnO 5 %
S2	H_3PO_4 (60%) 85 % $\text{Al}(\text{OH})_3$ 10 % ZnO 5 %
S3	H_3PO_4 (66%) 85 % $\text{Al}(\text{OH})_3$ 10 % ZnO 5 %

Cementinių bandinių formavimui buvo pasirinktas optimaliausios sudėties klinkeris N26. Nustatyta, kad didėjant fosforo rūgšties koncentracijai tirpale, ilgėja cementų rišimosi pradžios trukmė. Naudojant 56 %, 60 % ir 66 % rūgštį tirpale rišimosi pabaiga atitinkamai buvo 240 s, 280 s, 300 s (žr. 3.1 pav.).

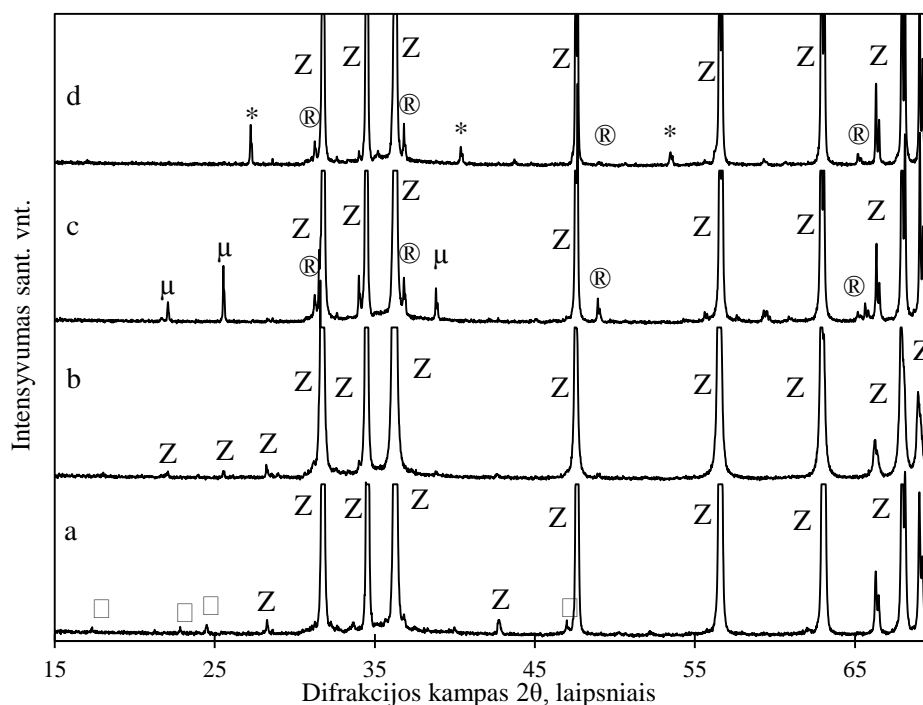


3.1 pav. Fosforo rūgšties koncentracijos įtaka bandinių rišimosi pabaigai

Nustačius pradinių žaliavų ir sintezės sąlygų įtaką cinko fosfatinio cemento rišimosi pabaigos laikui, sekančiame etape nuspręsta ištirti klinkerio mineralinę sudėtį.

3.2 Cemento klinkerio mineralinės sudėties tyrimai

Atlikus degtų mišinių rentgeno spindulių difrakcinę analizę nustatyta, kad visuose cinko fosfatinio cemento klinkeriuose vyrauja difrakciniai maksimumai būdingi cinko oksidui ir kitų metalų oksidų mišiniui ($d = 0,281, 0,260, 0,247$ nm) (žr. 3.2 pav.). Kadangi sunku tiksliai identifikuoti esamą oksidų mišinį buvo sudaryta galimų variantų lentelė (žr. 3.5 lentelė).



3.2 pav. Cinko fosfatinio cemento klinkerio RSDA analizės kreivės, kai: a – E1, b – N18, c – N26, d – N24, kur: □ – SiO₂, ® – ZnAl₂O₄, * – MgF₂, μ – α-Al₂O₃, Z – mišrūs metalų oksidai

3.5 lentelė. Galimų cinko ir kitų metalų oksidų pagrindinių tarpatominių plokštumų *d* pasiskirstymas

Atstumas tarp atominių plokštumų <i>d</i> , nm	Magnio cinko aliuminio oksidas Mg _{0,1} Zn _{0,85} Al _{0,05} PDF Nr. 04-020-2128	Magnio cinko oksidas Mg _{0,1} Zn _{0,9} PDF Nr. 04-014-5438	Magnio cinko oksidas Mg _{0,17} Zn _{0,83} PDF Nr. 04-005-6432	Cinko aliuminio oksidas Zn _{0,943} Al _{0,038} PDF Nr. 04-019-3163	Magnio cinko oksidas Mg _{0,15} Zn _{0,85} PDF Nr. 04-014-5439
0,15	0,1476	0,1477	0,1474	0,1473	0,1477
0,16	0,1627	0,1626	0,1627	0,1626	0,1626
0,25	0,2477	0,2477	0,2476	0,2475	0,2477
0,26	0,2600	0,2603	0,2594	0,2592	0,2602
0,28	0,2817	0,2816	0,2817	0,2816	0,2816

Tai pat priklausomai nuo klinkerio sudėties identifikuoti ir kiti mažo intensyvumo difrakciniai maksimumai. Nustatyta, kad cementų klinkeriuose randamas α aliuminio oksidas, kuris galėjo atsirasti dėl sukepimo su keraminiais aliuminio oksido degimo indais (žr. 3.2 pav. ,

c). Klinkeriuose, kur kaip flusas buvo naudojamas aliuminio fluoridas identifikuojami cinko aliuminio oksidui – ganitui (*angl. gahnite*) priskiriami difrakciniai maksimumai, kurio difrakciniai atspindžiai d randami 0,244, 0,285, 0,143 nm srityje, PDF nr. 00 – 001 – 1146 (*žr.* 3.2 pav. c, d). Klinkeryje N24, kur aliuminio fluorida kiekis pradiniam mišinyje siekė 5 % identifikuojamos difrakcinės kreivės būdingos magnio fluoridui selaitui (*angl. sellaite*) (PDF nr. 04 – 003 – 0647; d – 0,327, 0,223, 0,171 nm).

3.3 Cinko fosfatinio cemento vizualinis įvertinimas

Pagrindinės savybės pagal kurias vertinama cinko fosfatinio cemento kokybė yra jo stipris gniuždant, rišimosi pabaiga ir tirpumas rūgštyje, tačiau šių savybių tyrimai trunka keletą dienų, todėl buvo reikalingas metodas greitai įvertinti gautą cemento klinkerį iškart po gamybos, naudojimo vietoje. Šiam tikslui buvo sukurta „ekspres“ metodika, kurios dėka buvo galima įvertinti bandinius pagal kietėjimo trukmę, paviršiaus tolygumą ir patogumą dirbti (ar tešla lipo prie maišymo įrankio, ar mišinys lengvai maišomas ir t. t.) (*žr.* 3.7 lentelė). Bandinių vertinimui buvo pasitelkta skalė nuo -2 iki 2 (3.6 lentelė).

3.6 lentelė. Bandinių vertinimo skalė

-2	-1	0	1	2
Visiškai nepatenkinamai	Nepatenkinamai	Patenkinamai, bet yra trūkumų	Gerai	Puiku

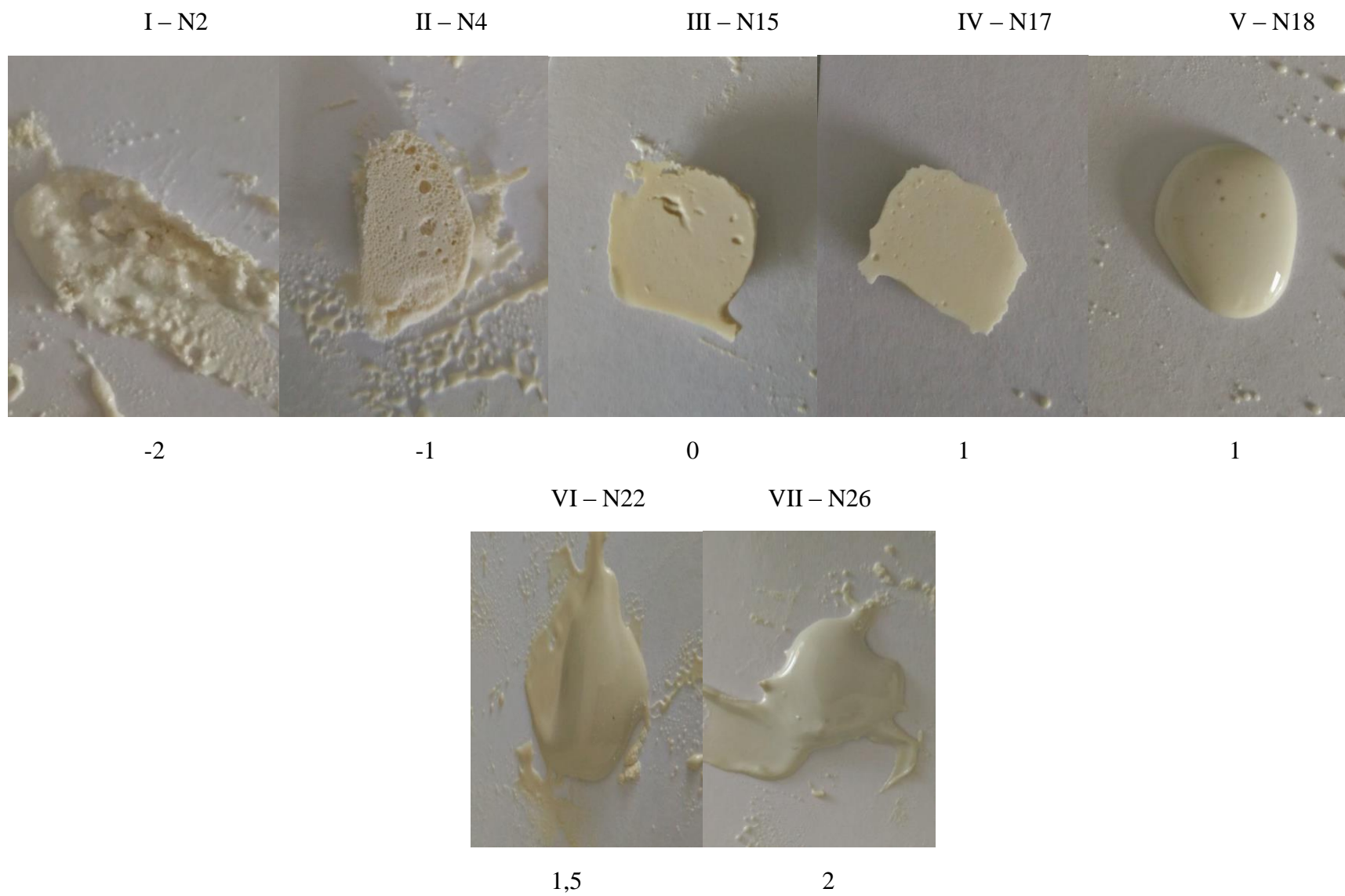
Visiškai nepatenkinamai (-2) įvertinti bandiniai, kurių rišimosi pabaiga nesiekė 10 s ir cementų maišymas bei formavimas buvo neįmanomas. Cemento bandiniai, kurių struktūroje vyravo poros, o kietėjimo trukmė buvo 10 s – 30 s, įvertinti -1. 0 skirtas mažiau porėtiems ir ilgesnį kietėjimo laiką turintiems bandiniams. Nors šiek tiek porėti, bet lengvai formuojami ir pasižymintys priimtiniu kietėjimo laiku (1 min – 2 min) įvertinti 1. Aukščiausias balas (2) skirtas cemento bandiniams, kurie pasižymėjo lengvu formavimu, ilga kietėjimo trukme (5 min – 7 min) ir lygiu paviršiumi ant kurio nėra plika akimi matomų porų.

Nuotraukose (*žr.* 3.3 pav.) pavaizduoti bandiniai buvo formuojami naudojant skirtingus mišinius, išdegtus skirtingomis sąlygomis ir maišytus su gamintojo X skysčiu, kai M/S santykiu 2:1, esant pastoviai 23 °C temperatūrai ir 50 % aplinkos drėgmei.

3.7 lentelė. Vizualinis cemento bandinių vertinimas

Bandinio Nr.	Rišimosi pabaiga	Paviršiaus tolygumas, išvaizda	Patogumas dirbti	Įvertinimas
I	< 10 s	-	-	-2
II	~30 s	Labai porėtas, nelygus paviršius	Pradedą kietėti vos sumaišius	-1
III	~1 min	Porėtas	Limpa prie metalinio įrankio, maišosi sunkiai	0
IV	>1min	Paviršius lygus, turi smulkių porų	Maišosi lengvai, beveik nelimpa prie metalinio įrankio	1
V	>1 min	Paviršius lygus, turi smulkių porų	Maišosi lengvai, beveik nelimpa prie metalinio įrankio	1
VI	~10 min	Paviršius lygus, porų nematyti. Spalva tamsi	Maišosi lengvai	1,5
VII	~7 min	Paviršius lygus, defektų nematyti	Maišosi lengvai	2

Remiantis sudaryta „ekspres“ metodika buvo galima patikimai įvertinti susidariusių cementų vizualinę išvaizdą, darbinės charakteristikas ir įvertinus gautus rezultatais daryti išvadas apie bandinių fizikines savybes. Tikimasi, kad „ekspres“ metodika sutaupys laiko ir pagerins gamintojo kokybės kontrolės darbuotojų našumą.



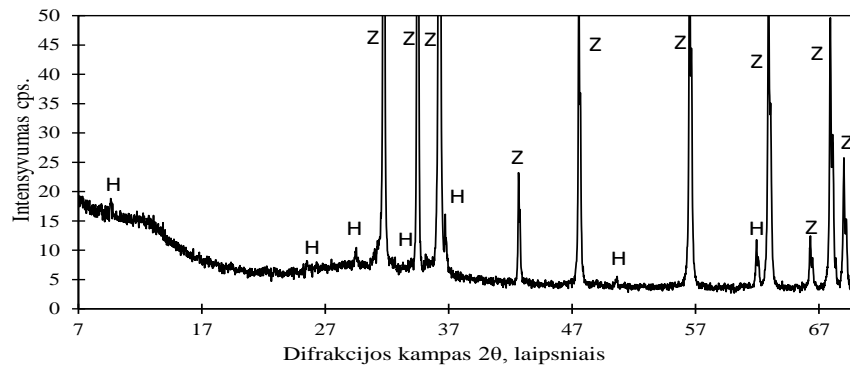
3.3 pav. Cinko fosfatinio cemento optinės bandinių nuotraukos

3.4 Susidariusių cementų mineralinė struktūra

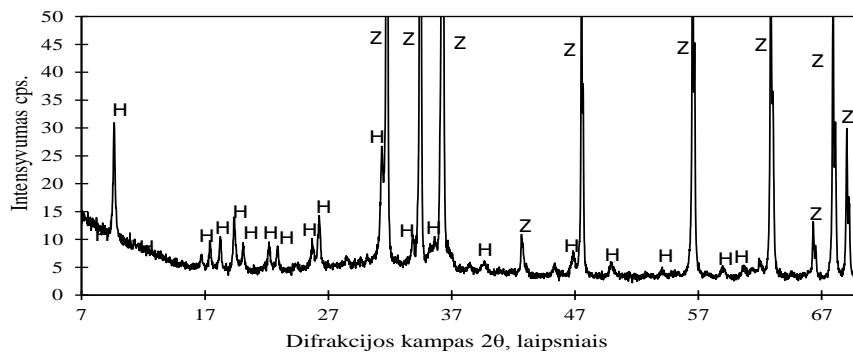
Siekiant ištirti klinkerio įtaką susidariusio cemento struktūrai buvo suformuoti bandiniai gauti maišant 3.1 skyriuje aprašytus cinko fosfatinio cemento klinkerius ir komercinę skystąją terpę pažymėtą numeriu E2. Atlikus rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę nustatyta, kad nepriklausomai nuo pasirinkto klinkerio sudėties, cementų struktūroje vyrauja pagrindinis cinko oksido ir fosforo rūgšties reakcijos produktas – hopeitas (*angl.* hopeite) $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, tretinės fosforo druskos tetrahidratas (PDF nr. 04 – 010 – 6623; d – 0,915, 0,458, 0,286 nm) bei nesureagavęs cinko ir kitų metalų oksidų mišinys, kuris cementinio akmens struktūroje atlieka užpildo funkciją (*žr.* 3.4 pav.).

Nors cementų kietėjimo laikai stipriai skyrėsi, RSDA kreivėse didelių struktūrinių pakitimų nepastebėta. Stipriai išsiskyrė tik bandinys N1, kuriame beveik nepastebimi hopeitui priklausantys difrakciniai maksimumai, tačiau pastebimas didesnis amorfinės fazės kiekis lyginant jį su kitomis kreivėmis.

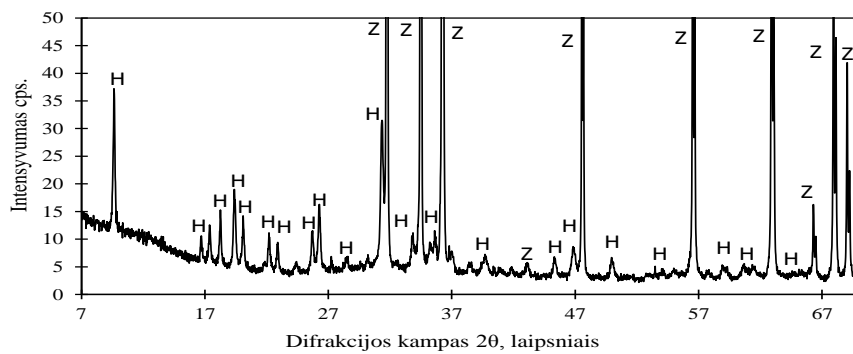
Buvo nuspręsta palyginti pagrindinių hopeito ir mišrių metalų oksidų difrakcinių kreivių plotus ir kristalitų dydžius (*žr.* 3.8 lentelė). Nustatyta, kad difrakciniam maksimumui, kuriam būdingas atstumas tarp plokštumų 0,915 nm kristalitų dydis svyruoja nuo 503 iki 802, o smailių plotas nuo 5,53 iki 10,23. Tuo tarpu difrakcinio maksimumo esančio 0,458 nm kristalitų dydis kinta nuo 404 iki 793, plotas 2,17 – 9,47. 0,268 nm identifikuojamų hopeito smailių kristalitų dydis svyruoja tarp 470 – 900, o smailių plotai 1,12 – 10,18.



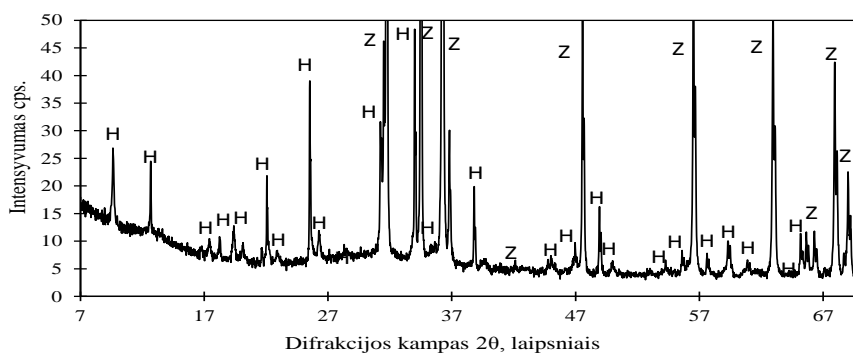
a



b



c



d

3.4 pav. Cinko fosfatinio cemento akmens RSDA analizė, kai a – N1, b – N3, c – N17, d – N24, kur H – hopeitas, Z – mišrūs metalų oksidai

Mišrių metalų oksidų esančių 0,281 nm srityje kristalitų dydis kinta nuo 655 – 1343, smailių plotas 21,14 – 34,49. 0,260 nm difrakcinių smailių kristalitų dydis svyruoja tarp 584 – 902, plotas 13,36 – 26,40. 0,247 nm kristalitų dydis keičiasi intervale 597 – 1447, ploto dydis 28,84 – 51, 69.

3.8 lentelė. Pagrindinių hopeito ir mišrių metalų oksidų difrakcinių smailių plotai ir kristalitų dydžiai

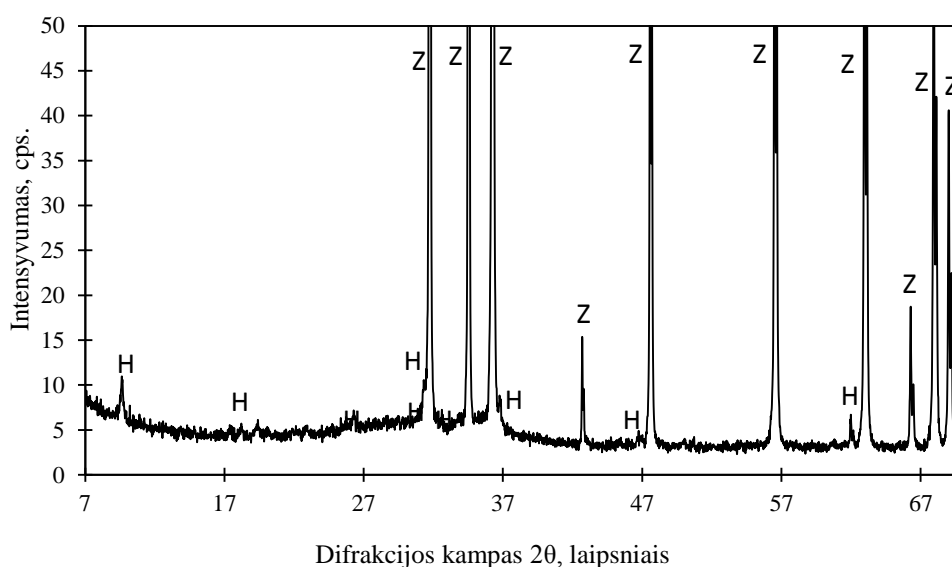
Bandinio Nr.	Vieta, nm	Hopeitas		Vieta, nm	Mišrūs metalų oksidai	
		Kristalitų dydis	Smailės plotas		Kristalitų dydis	Smailės plotas
N1	0,915	-	-	0,281	656	34,49
	0,458	-	-	0,260	584	23,11
	0,268	-	-	0,247	597	49,95
N2	0,915	503	8,46	0,281	655	29,68
	0,458	404	4,51	0,260	580	21,98
	0,268	610	1,12	0,247	611	46,04
N3	0,915	566	9,53	0,281	706	31,65
	0,458	577	7,24	0,260	578	24,11
	0,268	603	2,45	0,247	785	51,62
N4	0,915	802	5,53	0,281	734	28,54
	0,458	793	4,17	0,260	822	19,36
	0,268	900	1,14	0,247	638	44,61
N18	0,915	576	10,23	0,281	751	21,14
	0,458	420	9,47	0,260	707	13,36
	0,268	522	6,3	0,247	810	28,84
N17	0,915	621	8,59	0,281	971	32,90
	0,458	469	4,99	0,260	660	21,77
	0,268	481	10,2	0,247	1447	50,28
N24	0,915	722	7,1	0,281	764	23,20
	0,458	534	3,81	0,260	677	18,01
	0,268	712	5,98	0,247	807	38,92
N25	0,915	639	8,69	0,281	1343	32
	0,458	528	4,49	0,260	660	22,58
	0,268	476	10,18	0,247	876	51,69
N26	0,915	613	7,27	0,281	940	33,31
	0,458	575	3,46	0,260	902	26,40
	0,268	585	7,05	0,247	852	55,58
E1	0,915	584	6,33	0,281	688	32,90
	0,458	548	2,17	0,260	650	24,02
	0,268	470	5,68	0,247	621	51,54

Apibendrinus galima teigti, kad mineralinė cementinio akmens sudėtis kinta priklausomai nuo klinkerio sudėties ir izoterminės sintezės sąlygų. Sekančiame etape buvo nuspręsta ištirti skystosios terpės įtaką cinko fosfatinio cemento struktūrai.

3.5 Skystosios terpės įtaka susidariusio cemento struktūrai

Siekiant ištirti skystosios terpės įtaką susidariusio cementinio akmens struktūrai buvo pagaminti 3 skirtingų koncentracijų fosforo rūgšties tirpalai (S1 – S3), kurie modifikuoti tuo pačiu kiekiu priedų (sudėtys žr. 3.4 lentelė). Cemento bandinių sudarymui buvo naudotas klinkeris pažymėtas numeriu N26.

Atlikus rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę nustatyta, kad nepriklausomai nuo rūgšties koncentracijos skystojoje terpėje, visuose cemento akmenyse identifikuojamos smailės priklausančios nesureagavusiam cinko oksidui ir susidariusiam reakcijos produktui cinko fosfato tetrahidratui.

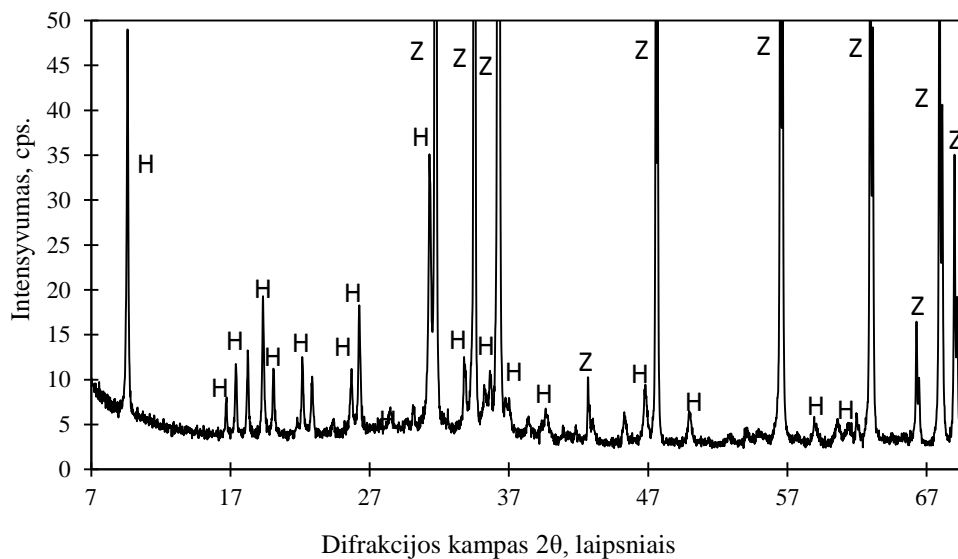


3.5 pav. Cinko fosfatinio cemento bandinio RSDA analizės kreivė, kai cemento paruošimui naudota skystoji terpė S1, kur H – hopeitas, Z – mišrūs metalų oksidai

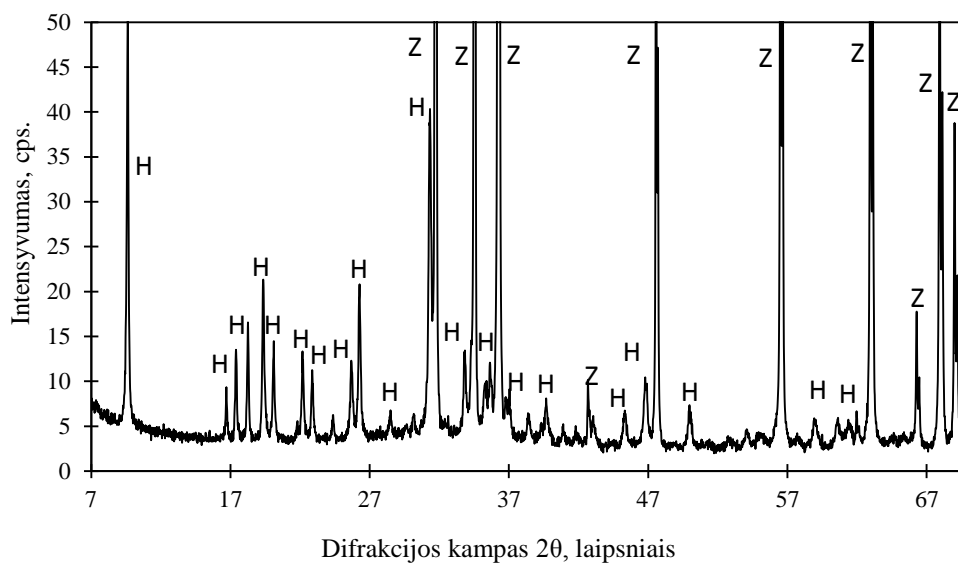
Pažymėtina, kad naudojant 56 % koncentracijos rūgštį hopeitui priklausančių difrakcinių smailių intensyvumai beveik nepastebimi (žr. 3.5 pav.), kai $d = 0,915$ nm, tai $I = 10$ cps, kai $d = 0,458$ nm, $I = 5$ cps ir kai $d = 0,286$ nm, $I = 8$ cps.

Išanalizavus RSDA grafiką priklausančią cemento bandiniui, kur fosforo rūgšties koncentracija skystojoje terpėje buvo 60 % (žr. 3.6 pav.), pagrindinių hopeito smailių intensyvumas atitinkamai kinta, kai $d = 0,915$ nm, tai $I = 49$ cps, $d = 0,458$ nm, $I = 18$ cps ir kai $d = 0,286$ nm, $I = 35$ cps. Atitinkamai naudojant 66 % rūgštį kaip skystosios terpės pagrindą

pagrindinių hopeito smailių intensyvumai (žr. 3.7 pav.): $d - 0,915 \text{ nm } I = 52 \text{ cps}$, $d - 0,458 \text{ nm } I = 20 \text{ cps}$, $d - 0,286 \text{ nm } I = 40 \text{ cps}$.



3.6 pav. Cinko fosfatinio cemento bandinio RSDA analizės kreivė, kai cemento sudarymui naudota skystoji terpė S2, kur H – hopeitas, Z – mišrūs metalų oksidai



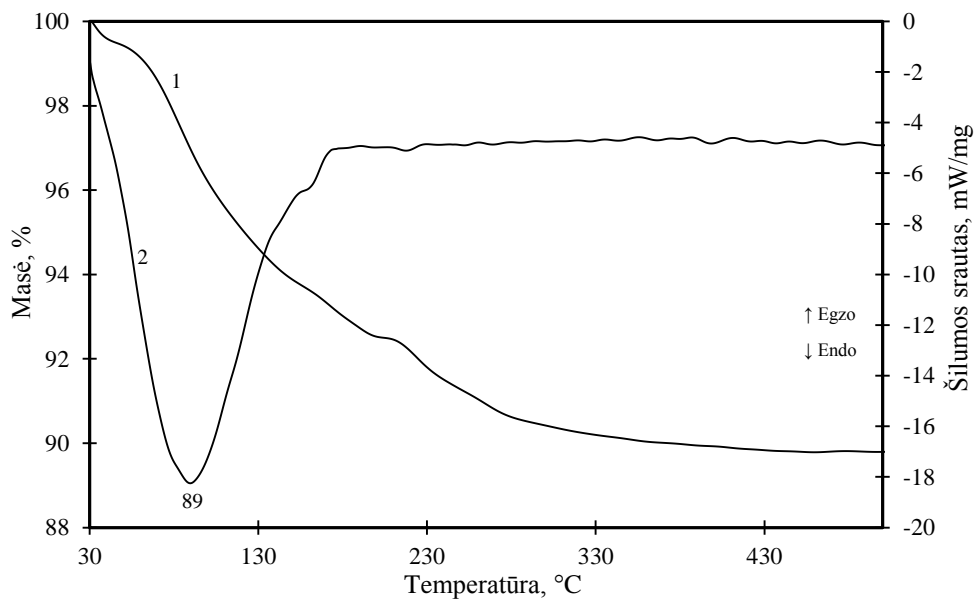
3.7 pav. Cinko fosfatinio cemento bandinio RSDA analizės kreivė, kai cemento paruošimui naudota skystoji terpė S3, kur H – hopeitas, Z – mišrūs metalų oksidai

Didėjant fosforo rūgšties koncentracijai tirpale, didėja ir kristaliniam hopeitui priklausančių difrakcinių maksimumų intensyvumai (žr. 3.9 lentelė).

3.9 lentelė. Hopeito pagrindinių difrakcinių maksimumų intensyvumai

Fosforo r. koncentracija skystojoje terpėje	Intensyvumas, cps.		
	0,915 nm	0,458 nm	0,286 nm
56 %	10	5	8
60 %	49	18	35
66 %	52	20	40

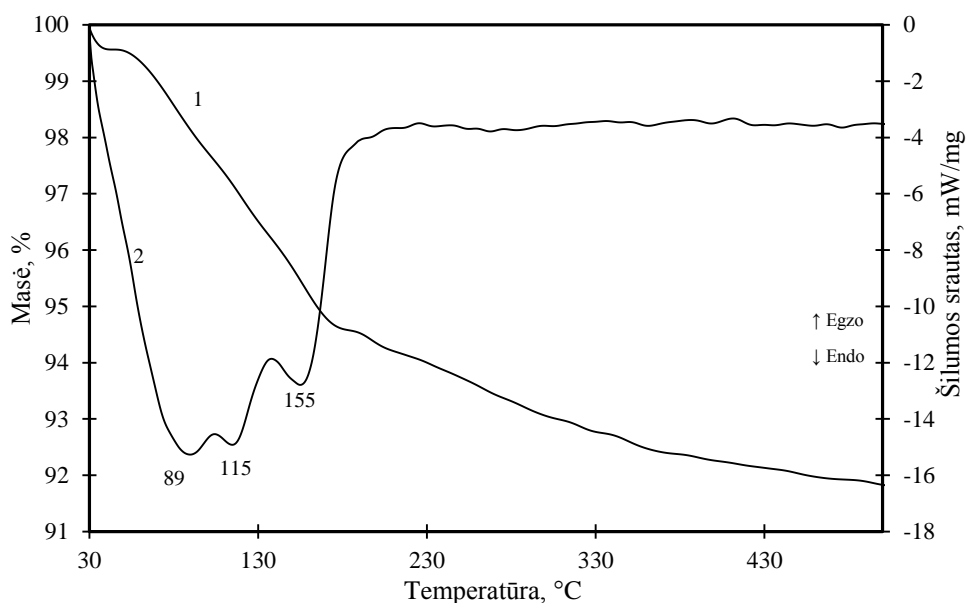
RSDA rezultatus iš dalies patvirtino vienalaikė terminė analizė. Nustatyta, kad naudojant skystąją terpę S1, kurios rūgšties koncentracijai tirpale 56 % 89 °C temperatūroje identifikuojamas vienas endoterminis efektas priklausantis hopeito skilimui, kurio dehidratacijos adsorbcijos šilumos vertė 301,41 J/g.



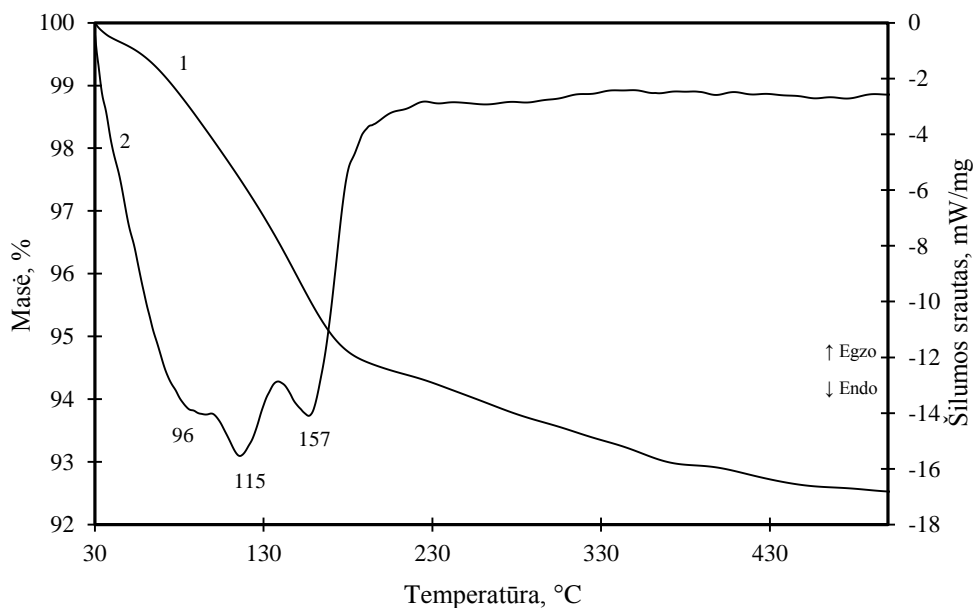
3.8 pav. Cinko fosfatinio cemento bandinio VTA kreivė (TGA (1 kr.) ir DSK (2 kr.)) kreivės, kai cemento paruošimui naudota skystoji terpė S1

Tuo tarpu cementų formuotų su 60 % fosforo rūgšties tirpalu (žr. 3.9 pav.) DSK kreivėje matomi 3 endoterminiai efektai 89 °C, 115 °C ir 155 °C temperatūrose, priskiriami hopeito vandens skilimo procesams, šių efektų bendra entalpija 382,06 J/g.

Cementinio akmens formuoto su 66 % fosforo rūgšties tirpalu (žr. 3.10 pav.) DSK kreivėje tai pat identifikuotas tripletas (96 °C, 115 °C ir 157 °C temperatūrose) priskiriamas kristalinio hopeito dehidracijos ir skilimo procesams, šių efektų bendra entalpiją – 419,53 J/g.



3.9 pav. Cinko fosfatinio cemento bandinio VTA (TGA (1 kr.) ir DSK (2 kr.)) kreivės, kai cemento paruošimui naudota skystoji terpė S2



3.10 pav. Cinko fosfatinio cemento bandinio VTA (TGA (1 kr.) ir DSK (2 kr.)) kreivės, kai cemento paruošimui naudota skystoji terpė S3

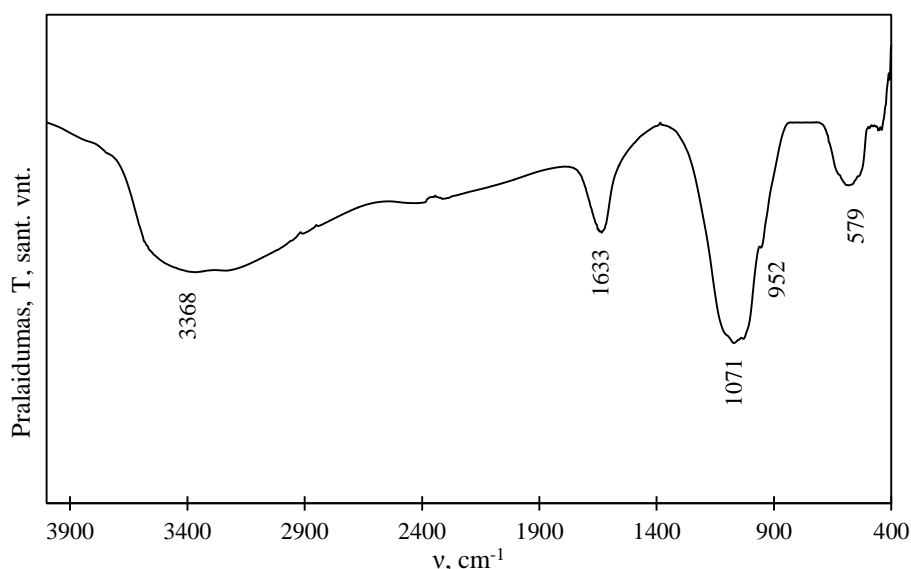
Įvertinus hopeito skilimo efektams priklausančių entalpijų skirtumus tarp cementų formuotų su skirtingomis skystosiomis terpėmis (žr. 3.10 lentelė), galima teigti, kad didėjant fosforo rūgšties koncentracijai tirpale, didėja ir susidarancio kristalinio hopeito kiekis.

3.10 lentelė. Hopeito skilimui priskiriamų endoterminių efektų entalpijos ir masės nuostoliai

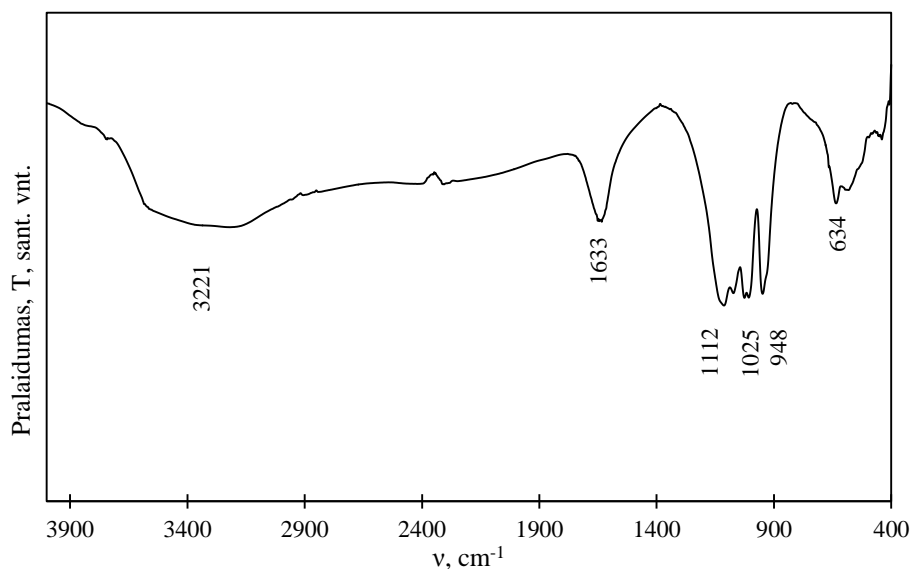
Fosforo rūgšties koncentracija, %	Entalpija, J/g	Masės nuostoliai, %
56	301,41	6,91
60	382,06	5,31
66	419,53	5,37

Siekiant geriau iširti susidariusio cemento struktūrą buvo pasitelktas FT – IR metodas, kuris patvirtino rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės ir vienalaikės terminės analizės rezultatus.

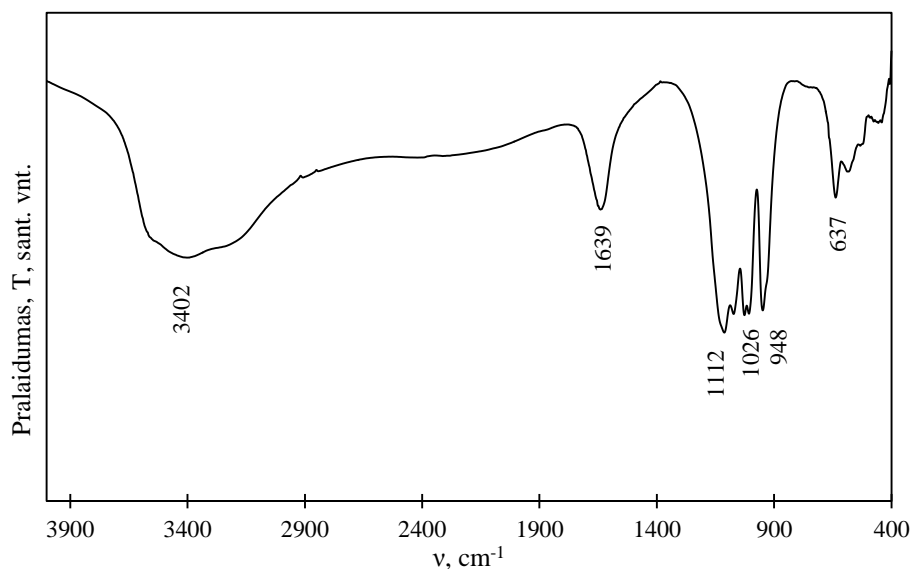
Cemento formavimui naudojant skystąją terpę S1 (žr. 3.11 pav.) identifikuojama plati smailė 3368 cm^{-1} srityje priskiriama O – H ryšio virpesiams, tai pat stebima adsorbcijos juosta 1633 cm^{-1} srityje būdinga adsorbcinio vandens deformaciniams virpesiams. Smailė esanti 1071 cm^{-1} srityje priklausanti fosfatinei $(\text{PO}_4)^{3-}$ grupei yra priskirtina tiksliniam hidratacijos produktui – hopeitui, nes tik šio junginio struktūroje susidaro minėta grupė. Didėjant bandinyje $(\text{PO}_4)^{3-}$ grupės kiekiui, taip pat kinta $1200 - 900\text{ cm}^{-1}$ srityje esančių smailių kiekis ir intensyvumas [49]. Ši tendencija stebima analizuojant 3.14 pav. – 3.15 pav. hidratuotų bandinių spektrus: kuriuose stebimos nebe viena o 3 – 4 sugerties juostos priskirtinos $(\text{PO}_4)^{3-}$ grupei (žr. 3.12 pav. ir 3.13 pav.). Šis faktas patvirtina kitų analizių rezultatus, kad mažiausias hopeito kiekis susidaro bandinyje, kai hidratacijai naudojamas skystis S1.



3.11 pav. Cinko fosfatinio cemento bandinio FT – IR analizės kreivė, kai cemento sudarymui naudotas skystis S1



3.12 pav. Cinko fosfatinio cemento bandinio FT – IR analizės kreivė, kai cemento sudarymui naudotas skystis S2



3.13 pav. Cinko fosfatinio cemento bandinio FT – IR analizės kreivė, kai cemento sudarymui naudotas skystis S3

Išanalizavus ZPC struktūrinius skirtumus, nuspręsta ištirti jo fizikines savybes (žr. 3.11 lentelė). Buvo išmatuotas stipris gniuždant, tirpumas pieno rūgšties/natrio laktato buferiniame tirpale, kietėjimo pabaiga ir cemento sluoksnio storis. Nustatyta, kad didėjant fosforo rūgšties koncentracijai skystojoje terpėje didėja ir cinko fosfatinių cementų stipris gniuždant, kuris išaugo nuo 49 MPa iki 63 MPa, lyginant 56 % ir 66 % fosforo rūgšties tirpalus.

Tirpumo pieno rūgšties/natrio laktato buferiniame tirpale tyrimas parodė, jog fosforo rūgšties koncentracijos didinimas turi priešingą efektą nei stipriui gniuždant. Nustatyta, jog didėjant koncentracijai didėja ir tirpumas.

Kaip jau minėta 3.1 skyriuje kietėjimo pabaigos trukmė buvo ilgiausia naudojant skystąją terpę S3, kuri didėjant rūgšties koncentracijai prasitęsė nuo 240 iki 300 sekundžių.

3.11 lentelė. Fizikinės cinko fosfatinių cementų bandinių savybės

Bandinio Nr.	Skystoji terpė	Stipris gniuždant, MPa	Tirpumas, mm	Kietėjimo pabaiga, s	Sluoksnio storis, μm
E1	E2	74	0,25	270	17
N26	S1	49	0,17	240	20
N26	S2	54	0,18	280	23
N26	S3	63	0,21	300	21

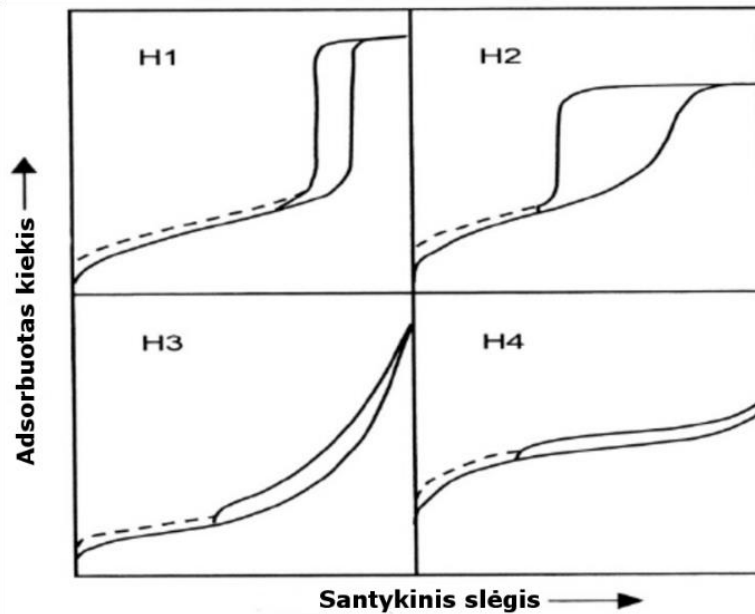
Taigi, apibendrinus gautus rezultatus, rekomenduojama naudoti skystąją terpę S3, kurioje fosforo rūgšties koncentracija buvo didžiausia t. y. 66 %. Nors atlikus struktūrinius cinko fosfatinio cemento bandinių tyrimus juose identifikuojamas didžiausias kiekis kristalinės fazės ir teoriškai jie turėtų pasižymėti prasčiausiomis stipruminėmis savybėmis. Fizikiniai tyrimai parodė, kad cemento bandiniai formuoti su terpe S3 turi didžiausia stiprį gniuždant ir ilgiausią kietėjimo trukmę ir nors buvo tirpiausi, tačiau atitinka standarto LST EN ISO 9917-1:2008 reikalavimus.

3.6 Fosforo rūgšties koncentracijos įtaka cinko fosfatinio cemento struktūrai

Medžiagos taikymo sritis ir eksploatacinės savybės labai priklauso nuo jos sandaros. Todėl buvo nustatytas sukietėjusių cinko fosfatinio cemento bandinių (M/S santykis 2:1) savitasis paviršiaus plotas, paviršiaus mikrostruktūra, kristalų dydis ir forma, vyraujantis porų dydis ir jų pasiskirstymas pagal spindulius.

Tarptautinė taikomosios chemijos sąjunga (*angl. IUPAC*) išskiria keturis histerezės kilpų tipus [50]:

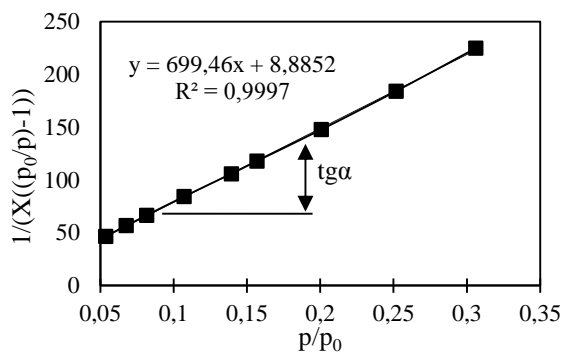
1. H1 tipo histerezė – vyrauja cilindrinės formos poros, kurios būdingos poringoms medžiagoms. Adsorbcijos – desorbcijos izotermos susiduria $p/p_0 \approx 0,7$ srityje.
2. H2 tipo histerezė – pasižymi skirtingo dydžio ir formos poromis, kitaip dar vadinamomis „butelio kaklelio“ formos poromis.
3. H3 tipo histerezė – apibūdina poras, kurios susidaro tarp lygiagrečių kristalinių plokštumų, adsorbcijos – desorbcijos izotermos susiduria $p/p_0 \approx 0,3$ srityje.
4. H4 tipo histerezė – būdinga mikroporėms medžiagoms, kuriose vyrauja mažos, siauros plyšių formos poros (žr. 3.14 pav.).



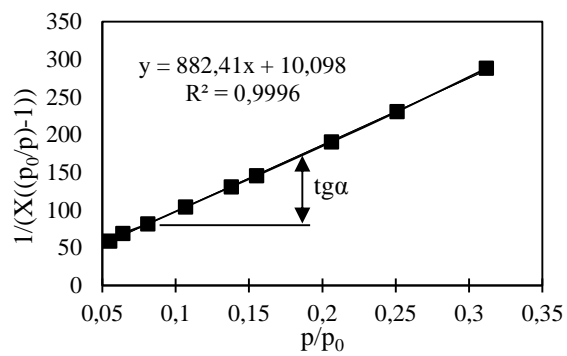
3.14 pav. Histerezės kilpų klasifikacija [50].

Išmatavus savitąjį paviršiaus plotą S_{BET} , pastebėta, jog naudojant skirtingas fosforo rūgšties koncentracijas (klinkeris ir priedų kiekis skystyje tas pats) keičiasi tiek savitasis paviršiaus plotas, tiek cemento struktūra. Nustatyta, kad ZPC porų paviršiuje susidaro stabilus adsorbuoto N_2 vienmolekulinis sluoksnis ir savitojo paviršiaus ploto skaičiavimai yra patikimi, nes esant santykiniam slėgiams $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,30$, BET koordinatėse $1/(X((p_0/p)-1))$ visiems cemento bandiniams gaunamos tiesės (žr. 3.15 pav.). Visų bandinių tiesės reikšmingumo koeficientai R^2 yra lygūs 0,999.

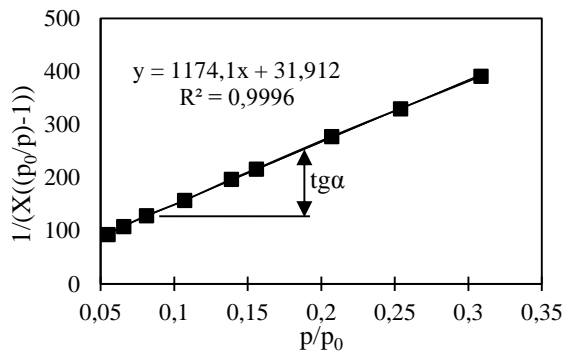
Atlikus skaičiavimus nustatyta (žr. 3.12 lentelė), kad didėjant fosforo rūgšties koncentracijai skystojoje terpėje mažėja savitasis dalelių paviršiaus plotas. Maišant klinkerį N26 su komercine skystąja terpe X, kurios fosforo rūgšties koncentracija nežinoma, gaunamos didžiausio savitojo paviršiaus ploto dalelės, kurių plotas lygus $4,92 \text{ m}^2/\text{g}$. Cemento akmuo, suformuoto su skystąja terpe S1, savitojo paviršiaus ploto reikšmė lygi $3,9 \text{ m}^2/\text{g}$, tuo tarpu ZPC gauto su skystąja terpe S2 – $2,89 \text{ m}^2/\text{g}$, o cemento akmuo gautas su skysčiu S3 pasižymi mažiausiu s. p. p. $2,57 \text{ m}^2/\text{g}$, kuris beveik 2 kartus mažesnis nei gautas su komercine terpe.



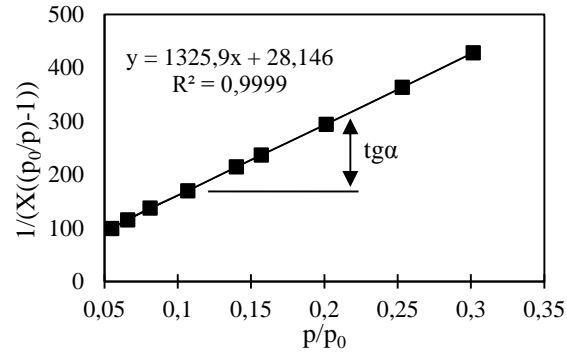
a



b



c



d

3.15 pav. Cinko fosfatinio cemento bandinių N_2 adsorbcijos izotermos BET koordinatėse esant $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,30$, kai naudota skystoji terpė: a – E2; b – S1; c – S2; d – S3

Remiantis Brunauer – Emmett – Teller metodo teorinėmis žiniomis, C_{BET} konstanta yra gimininga azoto monosluoksniu adsorbcijos energijai ir jei tarp molekulių nepasitaiko silpnos sąveikos ar cheminės adsorbcijos, jos reikšmė kinta 50 – 300 intervale. Jei minėtos konstantos vertė >50 izotermos pabaigos taškas B, būna puikiai išreikštas, jei konstantos vertė <50 , taškas B negali būti apibūdintas kaip vienas taškas izotermoje, o BET skaičiavimai gali turėti paklaidų.

Nustatyta, kad tik etaloninio cemento ir bandinių formuotų su skystąja terpe S1 C_{BET} konstantos viršija 50, kurių vertės atitinkamai 79,72 ir 88,38. Tuo tarpu cementų formuotų su skysčiais S2 ir S3 minėtos konstantos vertės šiek tiek mažesnės (37,79 ir 48,11), todėl galimos paklaidos.

3.12 lentelė. Cinko fosfatinio cemento bandinių S_{BET} skaičiavimo rezultatai

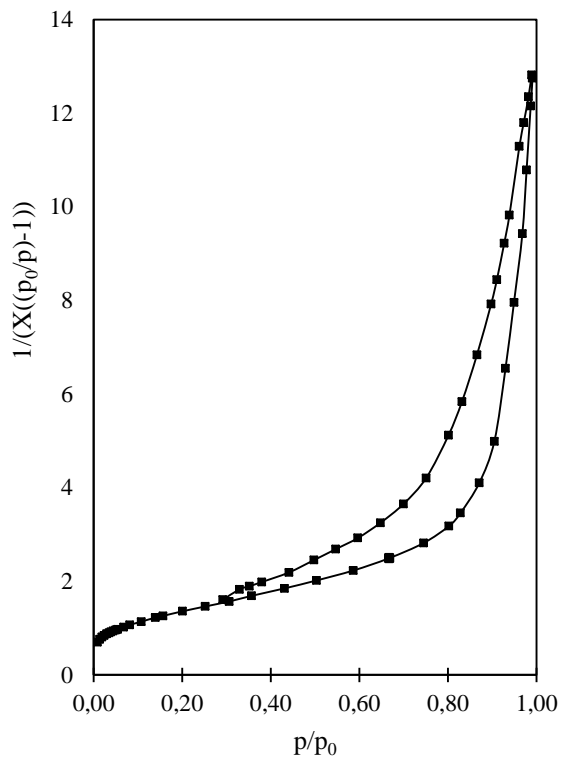
Fosforo rūgšties konc., %	BET tiesės lygties konstantos		Įkrovos monosluoksnio talpa, X_m , g	Savitasis paviršiaus plotas S_{BET} , m^2/g	Konstanta, C_{BET}	Patikimumo koeficientas, R^2
	Tiesės poslinkio kampas $S=tg\alpha$	Ordinačių ašyje atkertamos atkarpos ilgis, I				
1	2	3	4	5	6	7
Etalonas	699,46	8,8852	0,0014	4,92	79,72	0,9997
56	882,41	10,098	0,0011	3,90	88,38	0,9996
60	1174,1	31,912	0,0008	2,89	37,79	0,9996
66	1325,9	28,146	0,0007	2,57	48,11	0,9999

Išanalizavus adsorbcijos – desorbcijos grafikus (žr. 3.16 pav.), nustatyta, kad visiems cinko fosfatinio cemento bandiniams būdingas histerezės reiškinys: desorbcijos izotermė yra kairiau nei adsorbcijos.

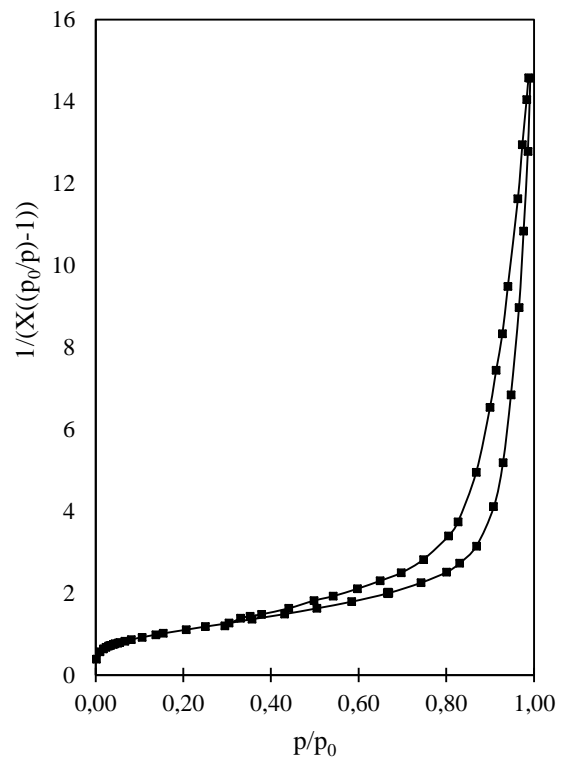
Gautų kreivių forma priskiriama H3 tipo histerezei (žr. 3.14 pav.), būdingai mezoporiams kietiesiems kūnams, kurių porų diametrai yra 1 – 50 nm. Grafikuose matyti nežymus išlinkimas žemų p/p_0 slėgių srityje, tuo tarpu mikroporės medžiagos $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,30$ intervale išlinkimo neturi.

Tai pat buvo išmatuotas porų pasiskirstymas pagal spindulius (žr. 3.17 pav.). Nustatyta, kad cinko fosfatinio cemento bandiniai yra labai tankūs, poros užima tik nedidelę dalį tūrio. Komercinio cemento ir cementų formuotų su skystosiomis terpėmis S2 ir S3 struktūroje vyrauja 3 – 4 nm dydžio poros. Tuo tarpu naudojant skystąją terpę S1 cementų struktūroje didžiausią dalį užima 3 – 4 nm poros, tačiau pastebimas ir nemažas kiekis porų, kurių dydis 10 – 20 nm.

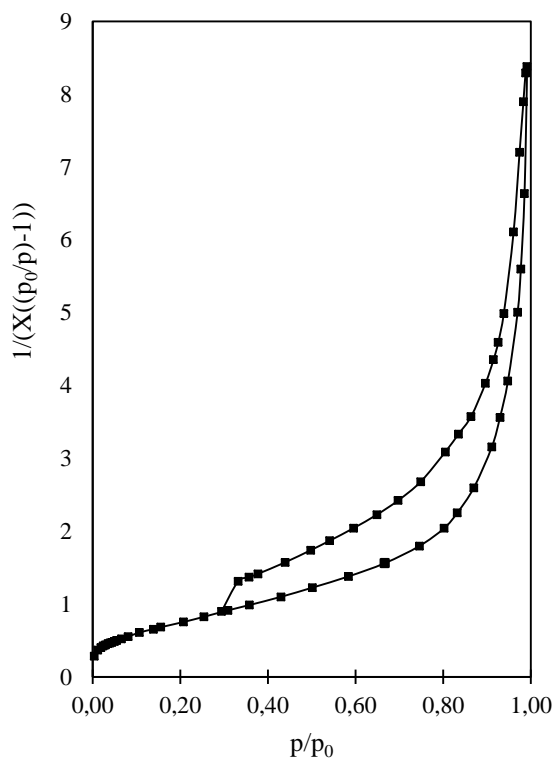
Tokį porų pasiskirstymą gali lemti vandens kiekis cemento struktūroje, kuris ilgainiui išgaruoja vietoj savęs palikdamas tuščias ertmes, todėl naudojant didesnės koncentracijos fosforo rūgšties tirpalus gaunami tankesnės struktūros cementai.



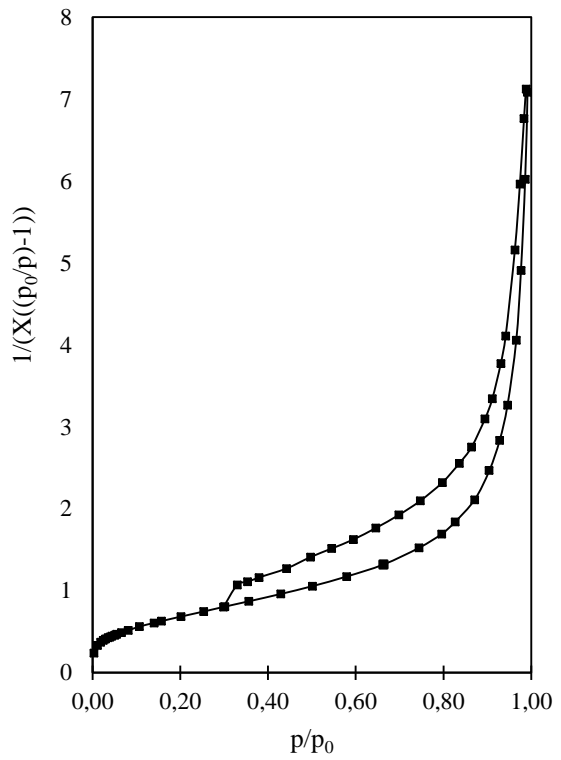
a



b

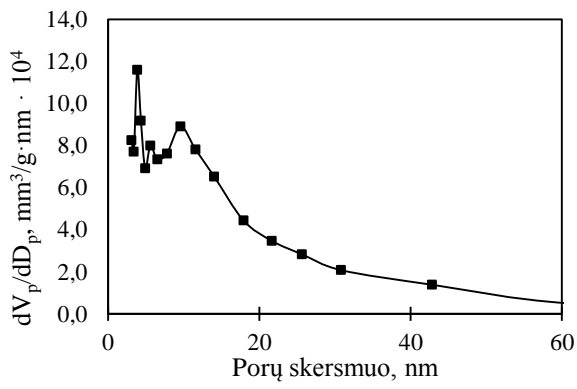


c

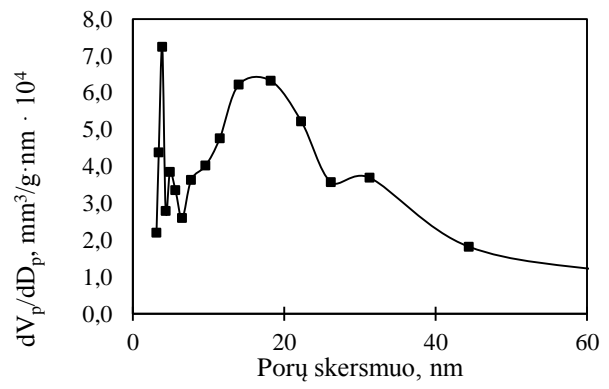


d

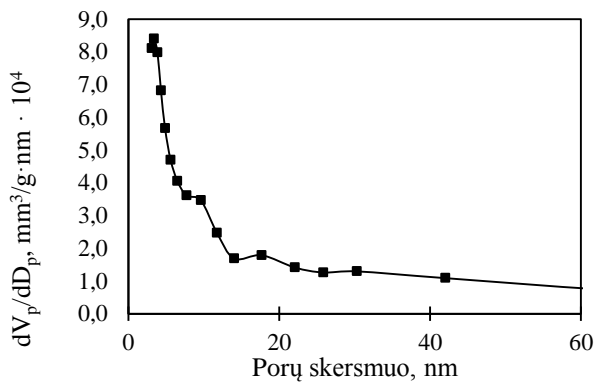
3.16 pav. Cinko fosfatinio cemento bandinių adsorbcijos ir desorbcijos izotermos esant 77 K temperatūrai, kai naudota skystoji terpė: a – E2; b – S1; c – S2; d – S3



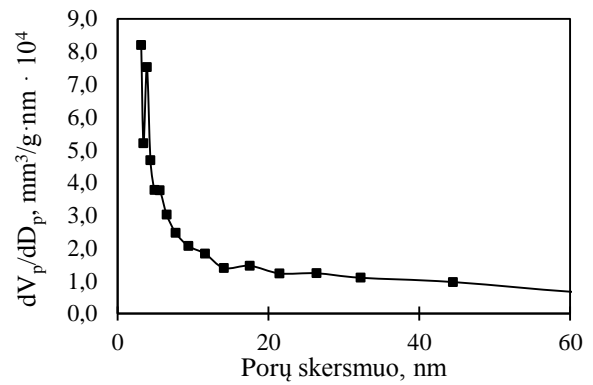
a



b



c



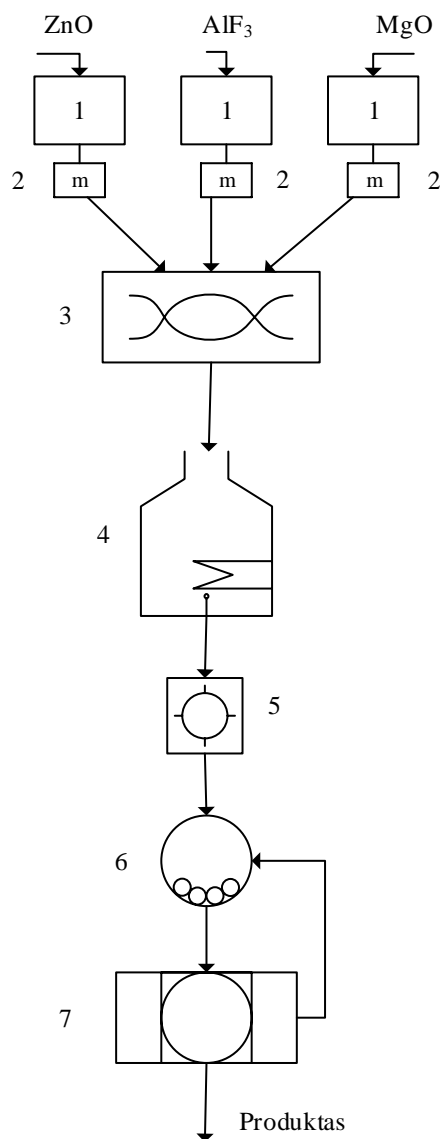
d

3.17 pav. Cinko fosfatinio cemento bandinių porų diferencinis pasiskirstymas pagal spindulius, kai skystoji terpė a – E2; b – S1; c – S2; d – S3

3.7 Cinko fosfatinio cemento gamybos technologinės rekomendacijos

Cinko fosfatinio cemento klinkerio sudėtis ir sintezės sąlygos parinktos remiantis darbe aprašytais tyrimais ir savybėmis, kurios atitinka standarto LST EN ISO 9917-1:2008 Vandeningieji baziniai-rūgštiniai cementai reikalavimus. Pradinį mišinį sudaro cinko, magnio oksidai ir aliuminio fluoridas, kurio procentinė sudėtis: 90 % ZnO, 9 % MgO, 1 % AlF₃. Mišinio degimo trukmė 5 h, 1200 °C.

Klinkerio gamybos procesas susideda iš šių etapų: žaliavų svėrimas, mišinio paruošimas, mišinio sukrovimas į indus, indų sukrovimas į krosnį, temperatūros kėlimas, temperatūros išlaikymas, krosnies vėsinimas, indų iškrovimas, pirminis susmulkinimas, malimas, sijojimas.



3.18 pav. Cinko fosfatinio cemento klinkerio principinė gamybos schema, kur: 1 – svoriniai dozatoriai, 2 – maišyklė, 3 – elektrinė krosnis, 4 – plaktukinis malūnas, 5 – rutulinis malūnas, 6 – vibracinis sietas

Rekomenduojama cinko fosfatinio cemento klinkerio gamybos principinė schema pateikiama 3.18 pav. Cinko oksidas, magnio oksidas ir aliuminio fluoridas laikomi žaliavų bunkeriuose (1) iš jų pradinės medžiagos tiekiamos į svorinius dozatorius (2). Pasvertos žaliavos transportuojamos į juostinę maišyklę (3), kur maišomos 30 apsisukimų per minutę greičiu, 1 valandą. Iš maišyklės įkrova tiekiami į krosnį (4), kur degama 1200 °C, 5 h. Išdegto klinkerio gabalai sutrupinami plaktukiniu malūnu 900 aps/min greičiu (5), iš jo smulkesnė frakcija keliauja į rutulinį malūną, kur malama 40 aps/min greičiu 6h (6). Gautas mišinys transportuojamas ant vibracinio sieto, kurio akučių dydis 25 μm (7), nuo galutinio produkto atskiriami malimo kūnai ir nesumaltas klinkeris. Neišsijota frakcija su malimo kūnais gražinama į malūną (6) ir malama dar valandą, išsijota – galutinis produktas, gabenamas į sandėlį.

3.8 Darbuotojų sauga ir sveikata

Atliekant magistrinio darbo tiriamąją dalį buvo naudotos kelios medžiagos. Visos Europos Sąjungoje naudojamos medžiagos klasifikuojamos pagal CLP. Tai Reglamentas (EB) Nr. 1272/2008 dėl cheminių medžiagų ir mišinių klasifikavimo, ženklinimo ir pakavimo, kuris įsigaliojo nuo 2009 m. sausio 20 d [51]. Remdamiesi šiuo dokumentu cheminių medžiagų gamintojai ir tiekėjai ženkliną, klasifikuoja ir transportuoja pavojingas medžiagas visoje Europoje. Pavojingų cheminių medžiagų klasifikavimo ir ženklinimo tikslas – užtikrinti aukšto lygio sveikatos ir aplinkos apsaugą, taip pat laisvą cheminių medžiagų, mišinių ir gaminių judėjimą. Klasifikavimas ir ženklinimas pagrįstas pasauline suderinta sistema, dėl kurios susitarta JT.

Tyrimams naudotas cinko oksidas (CAS nr. 1314 – 13 – 2) saugos duomenų lapuose žymimas signaliniu žodžiu – atsargiai ir pavojaus piktograma – aplinka (žr. 3.19 pav., d), kuri reiškia, jog medžiaga pavojinga vandens aplinkai.

Šiai medžiagai priskiriami pranešimai apie pavojų:

- H410 Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikiu pakitimus.

Įspėjamieji pranešimai:

- P273 Saugoti, kad nepatektų į aplinką;
- P501 Turinį/talpyklą išpilti (išmesti) į įteisintą atliekų šalinimo įmonę.

Papildoma cinko oksidui taikoma pavojingumo frazė – be kvapo.

Darbai su ZnO naudoti asmenines apsaugos priemonės: apsauginius akinius, nepralaidžius drabužius ir pirštines, respiratorių.

Cinko oksido dulkės ar garai dirgina kvėpavimo takus. Ilgalaikis sąlytis su oda gali sukelti stiprų dermatitą, vadinamą oksido raupais. Poveikis nuo didelio dulkių kiekio pasireiškia metalo skonio pojūčiu, kuris pasižymi troškuliu, nuovargio, silpnumo pojūčiais, raumenų skausmu ir

pykinimu, tai pat karščiavimu, šalčio pojūčiu. Labai didelis poveikis gali sukelti bronchitą arba pneumoniją, oda gali pasidaryti melsvo atspalvio., ilgai trunkantis arba pakartotinas poveikis gali sukelti grįžtamasias kepenų fermentų anomalijas, viduriavimą.

Higienos normoje HN 23:2011 cinko oksidas klasifikuojamas tik pagal ilgalaikio poveikio ribinį dydį (IPRD), kuris neturi viršyti 5 mg/m³.

Kita tyrimuose naudota medžiaga – magnio oksidas (CAS nr. 1309 – 48 – 4). Pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 ši medžiaga klasifikuojama kaip nepavojinga, todėl ji nėra ženklinama pavojaus piktogramomis, jai nėra priskiriamos pavojaus frazės. Pagal higienos normą HN 23:2011 magnio oksidas klasifikuojamas pagal tik pagal IPRD, kuris neturi viršyti 4 mg/m³.

Magnio oksido eksploatacijos metu saugos duomenų lapai rekomenduoja naudoti nepralaidžias pirštines, respiratorių apsaugantį nuo dulkių. Pagal naudojamos medžiagos kiekį pasirinkti tinkamus naudoti drabužius. Nurijus ar įkvėpus didelį kiekį magnio oksido, gali kilti karštligiška reakcija ir leukocitozė.

Pagal higienos normą HN 23:2011 magnio oksidas klasifikuojamas pagal tik pagal IPRD, kuris neturi viršyti 4 mg/m³.

Fosforo rūgštis (CAS nr. 7664 – 38 – 2) saugos duomenų lapuose žymima korozijos piktograma (žr. 3.19 pav., a) ir signaliniu žodžiu pavojinga.

Šiai medžiagai priskiriami pranešimai apie pavojų:

- H290 Gali ėsdinti metalus;
- H314 Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.

Įspėjamieji pranešimai:

- P280 Mūvėti apsaugines pirštines/ dėvėti apsauginius drabužius/ naudoti akių (veido) apsaugos priemones;
- P303 + P361 + P353 PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): nusivilkite visus užterštus drabužius. Nuplaukite odą vandeniu arba po dušu;
- P304 + P340 + P310 ĮKVĖPUS: išnešti nukentėjusį į gryną orą; jam būtina patogi padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti. Nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/kreiptis į gydytoją;
- P305 + P351 + P338 PATEKUS Į AKIS: Kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.

Ortofosforo rūgščiai priskiriama papildoma pavojingumo frazė – be kvapo.

Siekiant apsisaugoti nuo fosforo rūgšties poveikio rekomenduojama naudoti apsaugines pirštines, sandariai priglundančius akinius, kūno apsaugai – pilną komplektą, kuris apsaugotų nuo chemikalų poveikio, kvėpavimo takų apsaugai – visą veidą dengiantį respiratorių.

Dirbant su fosforo rūgštimi galimi šie šalutiniai poveikiai: deginimo pojūtis, kosulys, švokštimas, laringitas, dusulys, gerklos spazmas, uždegimas ir edema, bronchų spazmas, pneumonitas. Medžiaga ypač žalinga gleivinių audiniams ir viršutiniams kvėpavimo takams, akims ir odai. Pagal higienos normą HN 23:2011 fosforo rūgšties trumpalaikio poveikio ribinis dydis (TPRD) neturi viršyti 2 mg/m^3 , IPRD – 1 mg/m^3 .

Aliuminio fluoridas (CAS nr. 7429 – 90 – 5) saugos duomenų lapuose žymimas piktograma liepsna (žr. 3.19 pav., c) ir signaliniu žodžiu pavojinga.

Šiai medžiagai priskiriami pranešimai apie pavojų:

- H228 Degi kietoji medžiaga;
- H261 Kontaktuojami su vandeniu išskiria degias dujas, kurios gali savaime užsidegti;

Išpėjamieji pranešimai:

- P210 Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių/karštų paviršių/žiežirbų/atviros liepsnos. Nerūkyti;
- P370 + P378 Gaisro atveju: gesinimui naudoti smėlį;
- P402 + P404 Laikyti sausoje vietoje. Laikyti uždaroje talpykloje.

Naudojant aliuminio fluoridą būtina naudoti nepralaidžias pirštines, respiratorių, nepralaidžius drabužius, akinius su dangteliais šonuose. Pagal higienos normą HN 23:2011 ši medžiaga nėra klasifikuojama.

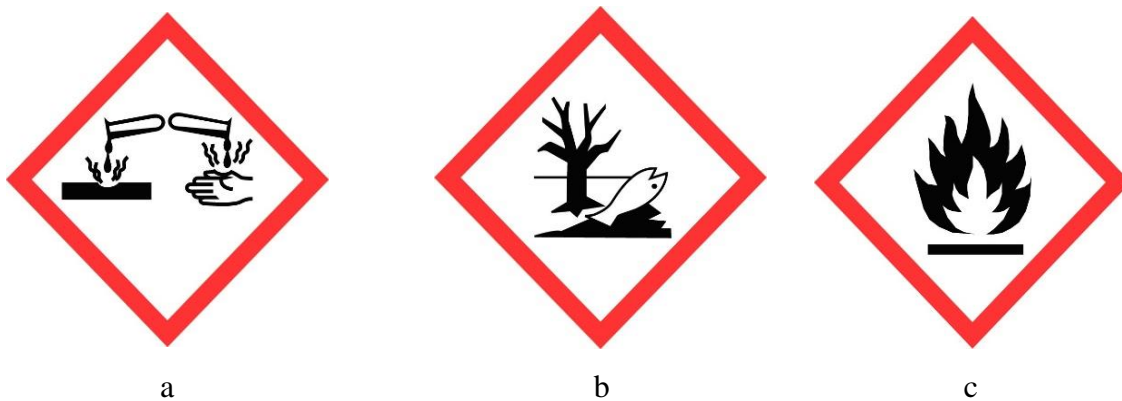
Aliumininio hidroksidas (CAS nr. 21645 – 51 – 2) nėra reglamentuojamas kaip pavojinga medžiaga pagal EB Nr. 1272/2008, todėl nėra ir ženklinama pavojaus piktogramomis. Pagal higienos normą HN 23:2011 IPRD neturi viršyti 6 mg/m^3 , jo poveikio sveikatai ypatumo žymuo – F.

Dirbant su dideliu kiekiu aliuminio hidroksido rekomenduojama naudoti pirštines, apsauginius akinius, respiratorių. Ilgalaikis poveikis gali sukelti pykinimą, vėmimą, vidurių užkietėjimą.

Kalcio fluoridas (CAS nr. 7789 – 75 – 5) nėra klasifikuojamas kaip pavojinga medžiaga pagal EB Nr. 1272/2008. Naudojant šią medžiagą rekomenduojama naudoti respiratorių, nepralaidžias pirštines, drabužius, apsauginius akinius. Galimos smarkios reakcijos su fluoru, vandenilio fluoridu, rūgštimis. Laikyti atokiau nuo ugnies šaltinių, nes degimo metu gali skirtis vandenilio fluoridas.

Atliekant tiriamąją dalį buvo naudota elektrinė krosnis Nabertherm LH 30/14. Siekiant išvengti nudegimų rekomenduojama neatidaryti krosnies kol ji karšta, naudoti karščiui atsparias pirštines. Kadangi mišinyje naudojami fluoridai patartina naudoti traukos sistemą, kaukę

apsaugančią nuo cheminių medžiagų, apsauginius akinius, nesant reikalui nebūti patalpoje degimo metu. Apsinuodijus nedelsiant kreiptis į gydytoją.



3.19 pav. Pavojaus piktogramos: a – korozija, b – aplinka, c – liepsna

Apsinuodijus cheminėmis medžiagomis nedelsiant kreiptis į gydytoją, parodyti naudotų medžiagų saugos duomenų lapus.

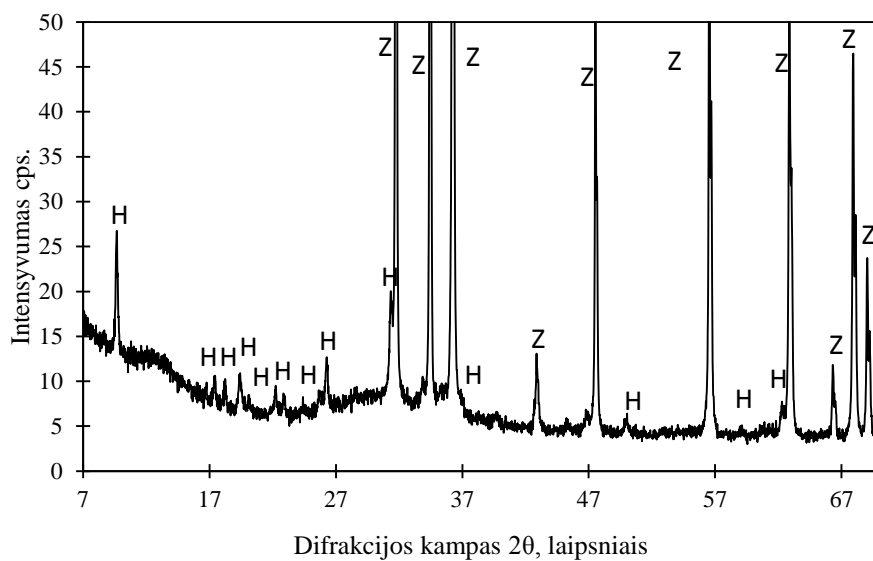
Išvados

1. Nustatyta, kad klinkerio sudėtis ir sintezės sąlygos turi didelę įtaką cinko fosfatinio cemento cheminei ir mineralinei sudėčiai bei rišimosi trukmei. Aliuminio fluorida ir kalcio fluorida priedai klinkerio izoterminio išlaikymo trukmę 1200 °C temperatūroje sutrumpina nuo 20 iki 5 valandų.
2. Ištirta, kad geriausiomis fizikinėmis savybėmis pasižymėjo cinko fosfatinio cemento bandiniai formuoti iš klinkerio, kurio procentinė sudėtis ZnO 90 %, MgO 9 %, AlF₃ 1 % ir skystosios terpės, kurioje fosforo rūgšties koncentracija 66 %. Remiantis bandinių savybėmis sukurta vizualinio įvertinimo metodika.
3. BET skaičiavimais nustatyta, kad didėjant rūgšties koncentracijai tirpale, tankėja cemento struktūra ir mažėja dalelių savitasis paviršiaus plotas. Cemento, suformuoto su skystąja terpe S1, savitojo paviršiaus ploto reikšmė lygi 3,9 m²/g, tuo tarpu ZPC gauto su skystąja terpe S2 – 2,89 m²/g, o cementas gautas su skysčiu S3 pasižymi mažiausiu savituoju paviršiaus plotu 2,57 m²/g.
4. Pasiūlyta cinko fosfatinio cemento periodinio veikimo gamyboje principinė schema, apjungianti pradinių žaliavų paruošimą, klinkerio sintezę ir produkto savybių valdymo metodus.

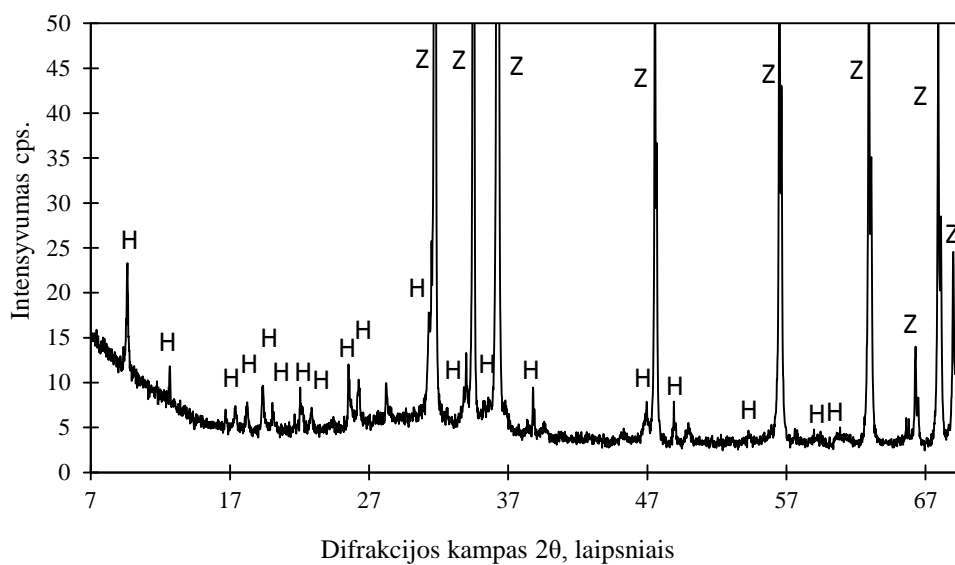
Priedai

1 priedas

Cemento bandinių RSDA kreivės

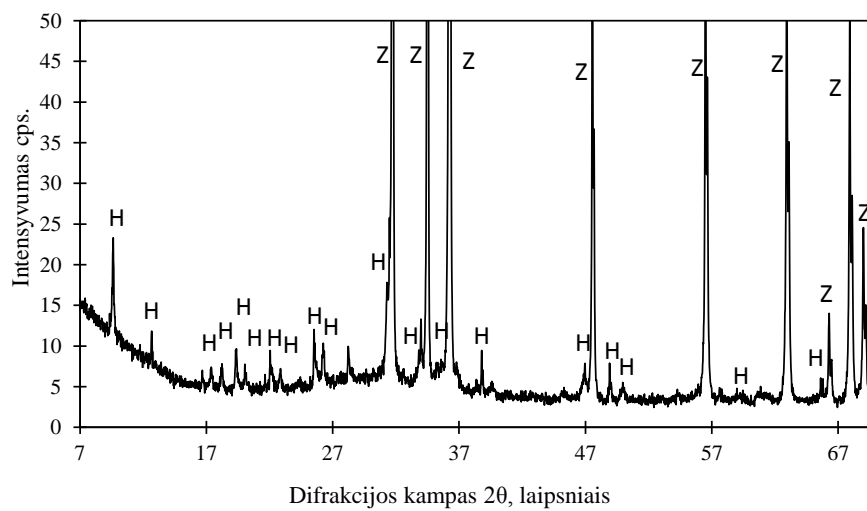


a

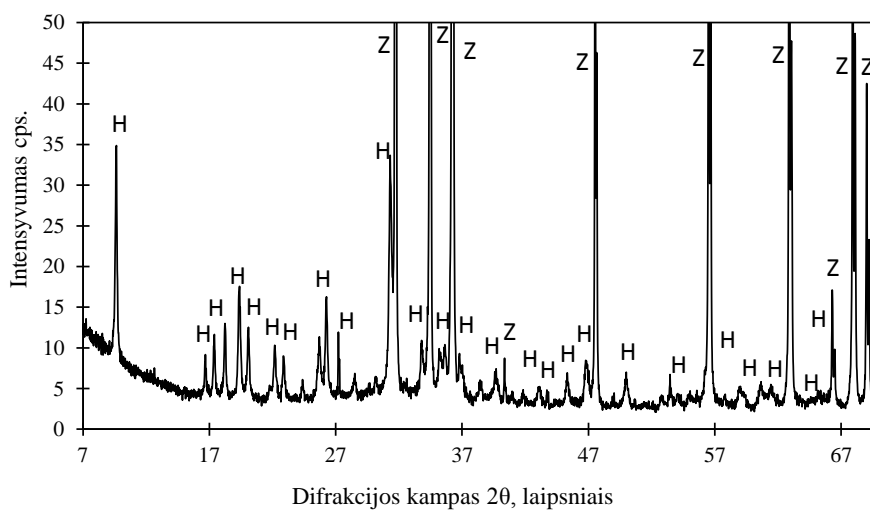


b

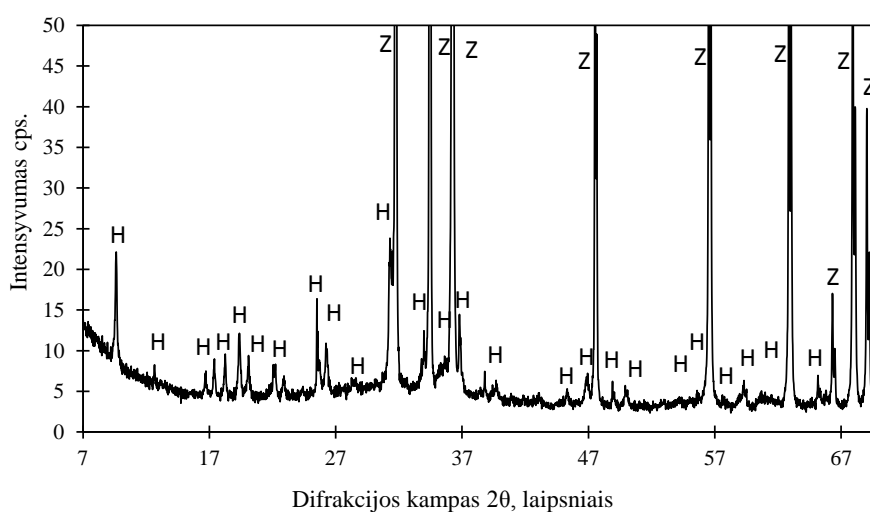
1 pav. Cinko fosfatinio cemento akmens RSDA analizė, kai a – N2, b – N4, kur H – hopeitas, Z – mišrūs metalų oksidai



a

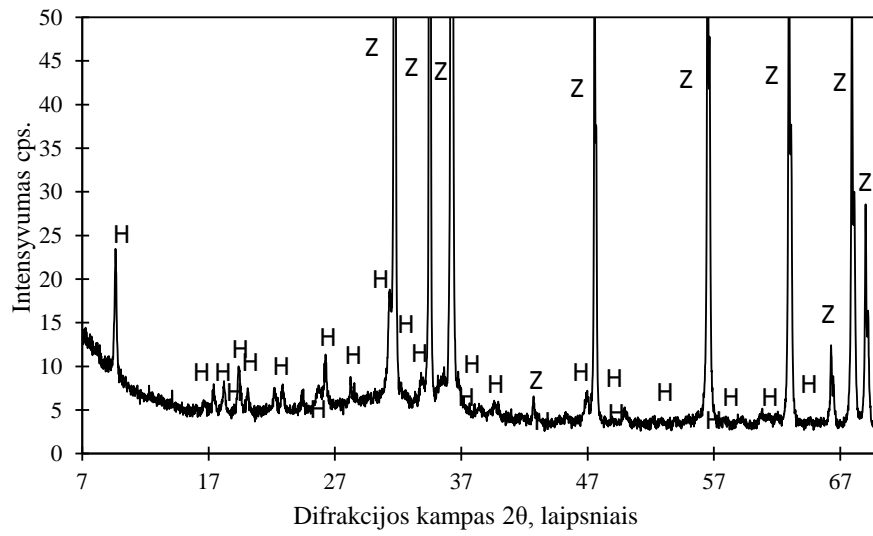


b



c

2 pav. Cinko fosfatinio cemento akmens RSDA analizė, kai a – N18, b – N25, c – N26, kur H – hopeitas, Z – mišrūs metalų oksidai



a

3 pav. Etaloninio cemento akmens X RSDA analizė, kur H – hopeitas, Z – mišrūs metalų oksidai

2 priedas

Gamintojų pateikiamos žaliavų specifikacijos

Cinko oksidas

Sudėtis

99,9 % ZnO

5 mg/kg Pb

1 mg/kg Cd

1 mg/kg Cu

1 mg/kg Fe

0,1 mg/kg Mn

Savitasis paviršiaus plotas 4,7 m²/g

Likutis ant 32 μm sieto 0,01 %

Aliuminio trifluoridas

Sudėtis

AlF₃ 91%

SiO₂ 0,1 %

Fe₂O₃ 0,02 %

SO₃ 0.1 %

Na₂O 0,2 %

CaO 0,05 %

P₂O₃ 0,02 %

Kaitmenys

0,5 % (550 °C – 1 h)

0,05 % H₂O (110 °C)

Tūrinis tankis 1,45 kg/dm³

Kalcio fluoridas

Sudėtis

CaF₂ 97 %

Fe 0,02 %

SO₄ 0,2 %

SiO₂ 0,15 %

Cl 0,03 %

Pb 0,0005 %

LOH 2,5 %

Tankis 3,18 g/cm³

Tūrinis tankis 500 – 600 g/l

Literatūros sąrašas

1. O'Brien, W.J. Dental Materials and their Selection, 2002. 233- 234 p.
2. Donovan, T.E. and Cho, G.C. Contemporary Evaluation of Dental Cements. Compendium of Continuing Education in Dentistry (Jamesburg, N.J.: 1995), Mar, 1999, vol. 20, nr. 3. p. 197-9, 202-8, 210 passim; quiz 220 ISSN 1548-8578; 1548-8578.
3. Wilson, A.D. and Nicholson, J.W. Acid-Base Cements: Their Biomedical and Industrial Applications. Cambridge University Press, 2005, p. 224.
4. Craig, R.G., Peyton, F.A. and Asgar, K. Restorative Dental Materials. Mosby, 1975.
5. Garrido, A.D., et al. Influence of Ultrasound, with and without Water Spray Cooling, on Removal of Posts Cemented with Resin Or Zinc Phosphate Cements. Journal of Endodontics, Mar, 2004, vol. 30, nr. 3. p. 173-176 ISSN 0099-2399; 0099-2399. DOI S0099-2399(05)60314-7.
6. Squier, R.S., Agar, J.R., Duncan, J.P. and Taylor, T.D. Retentiveness of Dental Cements used with Metallic Implant Components. International Journal of Oral & Maxillofacial Implants, 2001, vol. 16, nr. 6.
7. Soderholm, K.M., Mondragon, E. and Garcea, I. Use of Zinc Phosphate Cement as a Luting Agent for Denzir™ Copings: An in Vitro Study. BMC Oral Health, 2003, vol. 3, nr. 1. p. 1.
8. Pameijer, C.H. A Review of Luting Agents. International Journal of Dentistry, 2012, vol. 2012.
9. Lad, P.P., Kamath, M., Tarale, K. and Kusugal, P.B. Practical Clinical Considerations of Luting Cements: A Review. Journal of International Oral Health : JIOH, 20140226, Feb, 2014, vol. 6, no. 1. p. 116-120 ISSN 0976-7428; 0976-1799.
10. Going, R.E. and Mitchem, J.C. Cements for Permanent Luting: A Summarizing Review. The Journal of the American Dental Association, 1975, vol. 91, nr. 1. p. 107-117.
11. Moshaverinia, A., Roohpour, N., Chee, W.W. and Schricker, S.R. A Review of Powder Modifications in Conventional Glass-Ionomer Dental Cements. Journal of Materials Chemistry, 2011, vol. 21, nr. 5. p. 1319-1328.
12. Meyer, J., Cattani-Lorente, M. and Dupuis, V. Compomers: Between Glass-Ionomer Cements and Composites. Biomaterials, 1998, vol. 19, no. 6. p. 529-539.
13. Dursun, E., et al. HEMA Release and Degree of Conversion from a Resin-Modified Glass Ionomer Cement After various Delays of Light Activation. Dental Materials, 2016, vol. 32, nr. 5. p. 640-645.

14. Zhao, J. and Xie, D. A Novel Hyperbranched Poly (Acrylic Acid) for Improved Resin-Modified Glass-Ionomer Restoratives. *Dental Materials*, 2011, vol. 27, nr. 5. p. 478-486.
15. Young, A., Rafeeka, S. and Howlett, J. FTIR Investigation of Monomer Polymerisation and Polyacid Neutralisation Kinetics and Mechanisms in various Aesthetic Dental Restorative Materials. *Biomaterials*, 2004, vol. 25, nr. 5. p. 823-833.
16. Culbertson, B.M. Glass-Ionomer Dental Restoratives. *Progress in Polymer Science*, 2001, vol. 26, nr. 4. p. 577-604.
17. Chemani, B. and Chemani, H. Physico-Chemical and Mechanical Analysis of Dental Biomaterial "Cement Orthophosphate Zinc". *Procedia Engineering*, 2012, vol. 42. p. 1396-1401.
18. Dollimore, D. and Spooner, P. Sintering Studies on Zinc Oxide. *Transactions of the Faraday Society*, 1971, vol. 67. p. 2750-2759.
19. Odthon, P., et al. In Vitro Shear Bond Strength Test and Failure Mechanism of Zinc Phosphate Dental Cement. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2015, vol. 59. p. 98-104.
20. Nicholson, J.W. and Czarnecka, B. The Kinetics of Water Loss from Zinc Phosphate and Zinc Polycarboxylate Dental Cements. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2008, vol. 19, nr. 4. p. 1719-1722.
21. Pawlig, O. and Trettin, R. Synthesis and Characterization of A-Hopeite, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. *Materials Research Bulletin*, 1999, vol. 34, nr. 12. p. 1959-1966.
22. Czarnecka, B., Limanowska-Shaw, H. and Nicholson, J.W. Ion-Release, Dissolution and Buffering by Zinc Phosphate Dental Cements. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2003, vol. 14, nr. 7. p. 601-604.
23. Apih, T., Lebar, A., Pawlig, O. and Trettin, R. Continuous Monitoring of the Zinc-Phosphate Acid-Base Cement Setting Reaction by Proton Nuclear Magnetic Relaxation. *Journal of Applied Physics*, 2001, vol. 89, nr. 12. p. 7784-7790.
24. Jabri, M., Mejdoubi, E., El Gadi, M. and Hammouti, B. Optimisation of Hardness and Setting Time of Dental Zinc Phosphate Cement using a Design of Experiments. *Arabian Journal of Chemistry*, 2012, vol. 5, nr. 3. p. 347-351.
25. Jabri, M., Mejdoubi, E., El Gabi, M. and Hammputi, B. Hydratation Mechanism of a Zinc Phosphate Cement and Development of its Mechanical Profile. *Research on Chemical Intermediates*, 2013, vol. 39, nr. 7. p. 3117-3126.
26. De Backer, H., et al. A 20-Year Retrospective Survival Study of Fixed Partial Dentures. *International Journal of Prosthodontics*, 2006, vol. 19, nr. 2.

27. Jokstad, A. A Split-Mouth Randomized Clinical Trial of Single Crowns Retained with Resin-Modified Glass-Ionomer and Zinc Phosphate Luting Cements. *International Journal of Prosthodontics*, 2004, vol. 17, nr. 4.
28. Fleming, G., Marquis, P.M. and Shortall, A. The Influence of Clinically Induced Variability on the Distribution of Compressive Fracture Strengths of a Hand-Mixed Zinc Phosphate Dental Cement. *Dental Materials*, 1999, vol. 15, nr. 2. p. 87-97.
29. Fleming, G., Shortall, A., Shelton, R. and Marquis, P. Encapsulated Verses Hand-Mixed Zinc Phosphate Dental Cement. *Biomaterials*, 1999, vol. 20, nr. 22. p. 2147-2153.
30. Drummond, J., Lenke, J. and Randolph, R. Compressive Strength Comparison and Crystal Morphology of Dental Cements. *Dental Materials*, 1988, vol. 4, nr. 1. p. 38-40.
31. Nomoto, R. and McCabe, J.F. A Simple Acid Erosion Test for Dental Water-Based Cements. *Dental Materials : Official Publication of the Academy of Dental Materials*, Jan, 2001, vol. 17, nr. 1. p. 53-59 ISSN 0109-5641; 0109-5641. DOI S0109-5641(00)00058-0 [pii].
32. Billington, R., Hadley, P., Williams, J. and Pearson, G. Kinetics of Fluoride Release from Zinc Oxide-Based Cements. *Biomaterials*, 2001, vol. 22, nr. 18. p. 2507-2513.
33. Jabri, M., et al. Fluoride Release by Zinc Phosphate Cement: Kinetic and Antibacteriological Studies. *J.Mater.Environ.Sci*, 2010, vol. 1. p. 52.
34. Pegoraro, T.A., Da Silva, N.R. and Carvalho, R.M. Cements for use in Esthetic Dentistry. *Dental Clinics of North America*, Apr, 2007, vol. 51, no. 2. p. 453-71, x ISSN 0011-8532; 0011-8532. DOI S0011-8532(07)00005-5.
35. Woll, C. The Chemistry and Physics of Zinc Oxide Surfaces. *Progress in Surface Science*, 2007, vol. 82, nr. 2. p. 55-120.
36. Wang, Z.L. and Song, J. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays. *Science (New York, N.Y.)*, Apr 14, 2006, vol. 312, nr. 5771. p. 242-246 ISSN 1095-9203; 0036-8075. DOI 312/5771/242.
37. Mahmud, S., et al. Growth Model for Nanomallets of Zinc Oxide from a Catalyst-Free Combust-Oxidised Process. *Journal of Crystal Growth*, 2006, vol. 287, nr. 1. p. 118-123.
38. Moezzi, A., Mcdonagh, A.M. and Cortie, M.B. Zinc Oxide Particles: Synthesis, Properties and Applications. *Chemical Engineering Journal*, 2012, vol. 185. p. 1-22.
39. Kolodziejczak-Radzimska, A. and Jesionowski, T. Zinc Oxide—from Synthesis to Application: A Review. *Materials*, 2014, vol. 7, no. 4. p. 2833-2881.
40. Ding, Y., et al. Nanoscale Magnesium Hydroxide and Magnesium Oxide Powders: Control Over Size, Shape, and Structure Via Hydrothermal Synthesis. *Chemistry of Materials*, 2001, vol. 13, nr. 2. p. 435-440.

41. Wen, Z., et al. Synthesis of Biodiesel from Vegetable Oil with Methanol Catalyzed by Li-Doped Magnesium Oxide Catalysts. *Applied Energy*, 2010, vol. 87, nr. 3. p. 743-748.
42. Cao, C., et al. Superb Adsorption Capacity and Mechanism of Flowerlike Magnesium Oxide Nanostructures for Lead and Cadmium Ions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, vol. 4, nr. 8. p. 4283-4287.
43. Harrison, A.J.W. *Reactive Magnesium Oxide Cements*, 2008,
44. Ropp, R.C. *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*. Newnes, 2012.
45. SHAND, M.A. *Synthetic Magnesia. The Chemistry and Technology of Magnesia*, 2006. p. 39-61.
46. Deviatkin, I. *Wastewater Treatment and Deinking Sludge Utilization Possibilities for Energy and Material Recovery in the Leningrad Region*, 2013.
47. Kritzinger, H. and Kingsley, T. Modelling and Optimization of a Rotary Kiln Direct Reduction Process. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 2015, vol. 115, nr. 5. p. 419-424.
48. Bartley, J.K., et al. Simple Method to Synthesize High Surface Area Magnesium Oxide and its use as a Heterogeneous Base Catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, vol. 128. p. 31-38.
49. Ramesh, S. and Narayanan, V. Synthesis and Characterisation of Zinc Phosphate Nanoparticles by Precipitation Method ISSN 2347-3207.
50. Alothman, Z.A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*, 2012, vol. 5, nr. 12. p. 2874-2902.
51. Cheminių medžiagų ženklavimas ir klasifikavimas pagal CLP reglamentą. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018 – 05 – 01]. Prieiga per internetą:

<http://chemija.gamta.lt/cms/index?rubricId=2864aa1e-1af5-44d1-a263-a19f17704dea>