

302.935

ÉPÍTŐANYAG

*A SZILIKÁTIPARI
TUDOMÁNYOS EGYESÜLET
FOLYÓIRATA*

6

16. EVFOLYAM • BUDAPEST, 1964. JÚNIUS

A SZILIKÁTIPARI TUDOMÁNYOS EGYESÜLET LAPJA

A mész- és cementipar,
az üvegipar, a finom-
kerámia-, a téglá-, cserép-
és kőbányaipar tudományos
szakirodalmi folyóirata

*

Főszerkesztő:

Dr. Korach Mór

*

Szerkesztő:

Hinsenkamp Alfréd

*

Szerkesztőbizottság:

Dr. Beke Béla

Dr. Déri Márta

Erdély Imre

Dr. Grofcsik János

Kemény István

Dr. Knapp Oszkár

Lohner Ernő

Dr. Soltész Gáspár

Szentmártony Gusztáv

Dr. Tamás Ferenc

*

Szerkesztőség:

Budapest, V., Szabadság
tér 17

Telefon: 124-438

*

Kiadja:

Műszaki Könyvkiadó,

Budapest, V.,

Bajcsy-Zsilinszky út 22

Telefon: 113-450

*

Felelős kiadó:

Solt Sándor

Megjelenik havonként

TARTALOM

	Oldal
Déri Márta: Újabb eredmények az oxidkerámia területén	201
Albert János: Újabb kutatási eredmények a durvakerámiai építő- anyagiparban	208
Kilián József: Autoklávbetonok szerkezete és tulajdonságai	210
Gurmai Mihály: Az üvegolvasztás szilikátképződési periódusában lejátszódó reakciók termodinamikai vizsgálata	222
Bálint Pál: A gőzfeltárás hatásainak vizsgálata néhány hazai téglá- es cserépagyagnál	229
Sövegjártó Zoltán: Üveggyári gázgenerátorok működése és számításai	234

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Дери Марта: Новейшие результаты в области окисной керамики	201
Алберт Янош: Результаты новейших исследований в области грубой керамики	208
Килиан Йозеф: Структура и свойства автоклавных бетонов	210
Гурмай Михай: Термодинамическое исследование реакций, проте- кающих при стекловарении в период образования силикатов	222
Балинт Пал: Влияние паровой обработки на некоторые виды оте- чественных глин	229
Шевесярто Золтан: Действие и расчёт газогенераторов стеколь- ных заводов	234

CONTENTS

	Page
Márta Déri: New Results in the Research of Pure Oxide Ceramics	201
János Albert: New Results of Research in Heavy Ceramics	208
József Kilián: Structure and Properties of Autoclaved Concrete ...	210
Mihály Gurmai: Thermodynamical Investigation of the Silicate Formation Reactions of Glass Melting	222
Pál Bálint: The Effect of Steam Exposure of some Hungarian Clays used in the Brick-and-Tile Industry	229
Zoltán Sövegjártó: The Operation and Calculation of Gas Producers in the Glass Industry	234

INHALT

	Seite
Déri, Martha: Neuere Resultate auf dem Gebiet der Oxydkeramik	201
Albert, János: Neuere Forschungsergebnisse in der grobkeramischen Baustoffindustrie	208
Kilián, József: Struktur und Eigenschaften des Autoklavbetons ..	210
Gurmai, Mihály: Thermodynamische Untersuchung der beim Glas- schmelzen, in der Periode der Silikatbildung verlaufenden Reaktionen	222
Bálint, Pál: Die Einwirkung der Dampfaufbereitung auf verschie- dene ungarländische Ziegeltonen	229
Sövegjártó, Zoltán: Tätigkeit und Berechnung der Gasentwickler in der Glasindustrie	234

ÉPÍTŐANYAG

16. ÉVFOLYAM 6. SZÁM

Újabb kutatási eredmények az oxidkerámia területén*

DŐRI MÁRTA
(Veszprémi Vegyipari Egyetem)

Az utóbbi évtizedben az „oxidkerámia” fogalom bővült. Eredetileg (1) nagyon közel sztöchiometriai összetételű, egyetlen tiszta oxidból (pl. alumíniumoxid, magnéziumoxid, cirkóniumoxid stb.) álló polikristályos termékeket értettek alatta, amelyek elsősorban tűzállóságukkal tűntek ki.

Ma már az oxidkerámia szónak ilyen határozottan körvonalazott megfogalmazása nem célszerű. A rendszeres, tudományos kutatások során egyre több olyan kerámiai terméket állítanak elő a tiszta oxidokon kívül, amelyek alapanyaga szándékosan eltér a sztöchiometriai összetételtől, vagy alkalmasan választott szennyezéseket tartalmaz, sőt több oxidnak egyensúlyából keletkezett anyagnak tekinthető.

Éppen ezért az oxidkerámia területén végzett újabb kutatások összefoglalása nem könnyű feladat. A legkülönbözőbb irányokban folytatott kutatásokat talán az alábbi csoportosításban lehet áttekinthető rendszerbe foglalni.

1. Egyensúlyvizsgálatok

1.1 Fázisdiagramok.

1.11 Fém — oxigén egyensúlyok. Vegyületek, módosulatok, oldhatósági határok.

1.12 Oxidok egyensúlya.

1.2 A kristályszerkezet és mikrostruktúra befolyása a makroszkóposan észlelhető fizikai és kémiai tulajdonságokra.

1.21 Rácshibák, szennyezések, helyettesítések szerepe.

1.22 A szemcseméret és szemcseméretmegoszlás hatása.

2. Kinetikus vizsgálatok

2.1 Szilárd — folyadék határon lejátszódó reakciók mechanizmusa.

2.2 Szilárd fázisú folyamatok reakciókinetikája.

Ez az áttekintés a szerteágazó oxidkerámiai kutatásokat csak bizonyos keretbe kívánja foglalni. A cikkben az egyes fejezetek nem szerepelnek egyenlő súlyozással, különben az anyag túlőne egy hatalmas monográfia keretein is. A tárgyalás egyes, a kutatási területre legjobban jellemző eredmények vagy módszerek felsorolására, és elsősorban a hazai kutatások ismertetésére szorítkozik.

*A VIII. Szilikátipari Konferencia Vezető-előadása.

1. Egyensúlyvizsgálatok

1.1 Fázisdiagramok

A klasszikus fizikai-kémia a termodinamikailag stabil rendszereket fázisdiagramokban szemlélteti. A kerámiai szempontból fontos rendszerek fázisegyensúlyainak tanulmányozása azonban csak az utóbbi évtizedekben indult meg. Ennek oka minden valószínűség szerint a klasszikus kerámiai termékeket alkotó rendszerek rendkívül összetett, sokparaméter alakulásától függő mivolta lehetett. A tágabb értelemben vett oxidkerámiai anyagok azonban aránylag egyszerűbb felépítésűek és ezekre vonatkozóan a termodinamikai következtetések áttekinthetőbben alakulnak és konkrétabb eredményre vezethetnek.

Éppen ezért az oxidrendszerek között bekövetkező fázisegyensúlyok vizsgálata a kristályszerkezet, mikrostruktúra és a sztöchiometriai képlettől való eltérések megállapításával a modern oxidkerámiai kutatásnak fontos módszere lett.

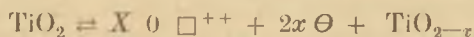
1.11 Fém-oxigén egyensúlyok

Az elmúlt 15 évben talán a legtöbbet vizsgált fém-oxigén egyensúly a titán — oxigén rendszeré volt. Ennek oka egyrészt a duktilis fémtitán előállítása, másrészt a titánoxid kerámiai rendszerek rendkívül sokirányú felhasználhatósága volt.

A titán-oxigén rendszer egyben rendkívül jó példája annak a sokféle változatnak, amely egy fém — oxigén kétkomponensű rendszerben előfordulhat. Az oxigén oldhatósága, a rácsparaméterek tág határok között való változása, az egyes komponenseknek, kialakuló vegyületeknek tág összetételhatárok között való létezése megmagyarázza azt a tényt, hogy egyes szerzők eredményei ezen a téren miért mondanak gyakran ellent egymásnak.

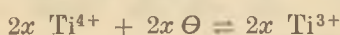
A rutil-alapú kondenzátordielektrikumok a kerámiai iparban ma már teljesen polgárjogot nyertek. Az utóbbi időben a titán oxigénvegyületeit félvezetőként és egyenirányítóként is alkalmazzzák.

A titánoxid anionhiány képzésére hajlamos, n típusú félvezetőként viselkedik.



Egy anionhiány folytán az elektroneutralitás követelménye szerint a rácsban két elektron-

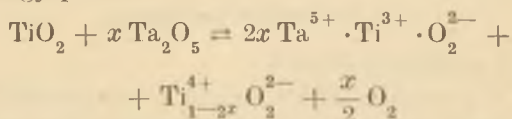
nak kell keletkeznie. Ezekkel a négyértékű titán-ion háromértékűvé alakul:



Így minden olyan folyamat, amely anionhiány létrejöttét, illetve a Ti^{4+} ionnak Ti^{3+} ionná való alakulását elősegíti, növeli az alaprács elektromos vezetőképességét.

Számos tanulmány foglalkozik a rutilkristályba szándékosan beépített szennyezések hatásával). Ezek szerint a négynél nagyobb vegyértékű kationok beépítése, miáltal a titán-ion háromvegyértékűvé redukálódik, nagymértékben növeli a vezetőképességét.

Így pl.



Az olyan szennyezések, amelyeknek vegyértéke négy, vagy ennél kisebb, tehát redukciót nem okoznak, majdnem teljesen hatástalanok.

Az utóbbi 5–6 évben a titán-oxigén egyensúlyon kívül több fém-oxigén rendszer fázisdiagramjának megállapítása foglalkoztatta a kutatókat, ezek közül legérdekesebbek kétségtelenül azok a vizsgálatok, melyek a reaktorokban felhasználható oxidkerámiai anyagokra vonatkoznak, elsősorban az uránium-oxigén, valamint a lantanida fém-oxigén egyensúlyok (3, 4). Ezek a kutatások azonban még annyira újak és az eredmények a kísérleti körülmények függvényében annyira szórnak, hogy tiszta képet felvázolni ezidő szerint nem lehet.

1.12 Oxidok egyensúlya

Két, vagy több komponensű oxidrendszerek egyensúlyi viszonyainak meghatározása az egyes kerámiai anyagok alaptulajdonságainak tisztázását célozza. Az ilyen egyensúlyok felderítése még a klasszikus kerámiai anyagok alapkutatói problémáiból indult ki. Az első fázisdiagramok azonban még nem terjedtek ki a szilárd állapotban való oldhatóság, sem a szilárd oldatok tág összetétel határok közt való létezésének tisztázására. Ezekre figyelembevételével az újabb kutatásoknak sikerült a szakirodalomban szereplő sok ellentmondást tisztázniuk.

A fázisegyensúlyok kutatása újabban MeO_2 -típusú nehézfémozidok és ritkaföldfémozidok által alkotott rendszerekre terjed ki talán legbővebben. A rendszerek tanulmányozásában nagy szerepet játszik mindenkor az oldhatósági határok tisztázása.

UO_2 -dal alkotott egyensúlyok kialakulásában nagy szerepet játszik az UO_2 könnyen történő oxidálhatósága. A keletkező U_3O_8 rombos rendszerű kristályokat alkot az UO_2 köbös fluorit-típusával ellentétben. Az oxidációval együjtjáró térfogatváltozás az UO_2 -ből készült formadarabok repedezéséhez vezet. Sok problémát okozhat az a körülmény is, hogy az UO_2 hajlamos nem sztöchiometriai összetételű, kristályok kialakítására. 1200 °C felett a nem sztöchiometrikus UO_{2+x}

tenziója és sugárzással szemben tanúsított érzékenysége lényegesen nagyobb, mint a sztöchiometriai összetételűé (5).

Az urániumoxidoknak oxidációban mutatott stabilitása nagymértékben befolyásolható különböző adalékokkal. Különösen azok a fémozidok hatásosak, amelyek az UO_2 és $\text{UO}_{2.67}$ oxidokkal fluoritszerkezetű szilárd oldatokat képeznek (6, 7).

A különböző fémozidokkal való oldhatóságra vonatkozóan nagy általánosságban az alábbi következtetések vonhatók az irodalmi adatok alapján.

A három- és négyértékű elemek oxidjai, ha fluoritszerkezetűek, vagy a fluorittal testvérszerkezetűek, széles összetétel határok között alkotnak az urániumoxidokkal szilárd oldatot.

A nehezebb atomsúlyú kétvegyértékű fémek oxidjai is képesek fluorit típusú kristályos szilárd oldatok kialakítására, azonban lényegesen szűkebb összetételhatárok közt, és csak rendkívül gondosan szabályozott kísérleti körülmények között.

A kialakuló fluorit-típusú szilárd oldatokban általában a kationok részcsepa hibátlan felépítésű, a sztöchiometriai képlettől való eltéréseket anionhiány, vagy pedig rácsközi beépülés okozza.

Kísérleti szempontból az urániumoxidokat tartalmazó kétkomponensű oxidrendszerek kutatása kiterjedő lehet:

1. oxidált rendszerek vizsgálata, melyeket az oxidok, vagy nitrátok együttes leválasztása útján, levegőben való izzítással készítenek,

2. vagy pedig redukált rendszerek, melyeket a vizsgálandó fémozidnak UO_2 -hoz történő adagolása útján gondosan ellenőrzött atmoszférában állítanak elő.

Az anionhiánnyal felépülő kristályrácsú rendszerekre jellemző, hogy ezt a hiányt a levegő oxigénje rendkívül könnyen hajlamos kitölteni, ha a rendszerben van olyan kation, amely nagyobb vegyértékűvé oxidálható. Az UO_2 -nak ittrium-, illetve lantanoxiddal alkotott kétkomponensű rendszereinek vizsgálata igazolta, hogy az anionhiány a kialakuló kristályrácsban az urániumkomponens oxidációjának okozójaként hat, amennyiben az összetételt az $\text{MO}_{2.0}$ határon túllévő oxigéntartalmak felé tolja el. (Itt M az együttes kationtartalmat jelzi, pl. $\text{U} + \text{La}$, az $\text{U}_2\text{La}_{1-x}\text{O}_{2+x}$ rendszerben.) Az 50 mol%-nál kevesebb urániumdioxidot tartalmazó összetételek könnyen az $\text{MO}_{1.75}$ összetételig redukálhatók, az ennél nagyobb urániumtartalmúak még hidrogénáramban 1750 °C-on izzítva sem redukálhatók az $\text{MO}_{2.0}$ összetétel alá (8).

Az oxidációs mechanizmus többféle módon képzelhető el. Így pl. az $\text{U}_{0.5}\text{O}_{1.75+x}$ rendszerben:

1. Az U^{4+} ionnak U^{6+} ionná történő oxidációja útján,

2. egy oxigénionnak egy anion üreshelyre való beépülésével,

3. egy oxigénionnak egy rácsközi helyre történő beépülésével.

A rácsparaméter változásának az O/M viszony függvényében való vizsgálata azt mutatja, hogy az MO_2 összetételnek megfelelő oxigéntartalom

határesetet jelent az oxidációs mechanizmus alakulásában, kisebb oxigéntartalom esetén az 1. és 2. folyamat, oxigénfelesleg előidézésében pedig az 1. és 3. feltétel a valószínű.

Az oxidrendszerek között beálló egyensúlynak vizsgálata legtöbbször gyakorlati célokat szolgál és arra irányul, hogy egyes fizikai, fizikai-kémiai, vagy kémiai tulajdonságoknak az összetétel és kristályszerkezet függvényében történő alakulását tisztázza. Az ilyen vizsgálatok egy részéről az 1. rész 2. fejezetében lesz szó.

1.2 A kristályszerkezet és mikrostruktúra befolyása a makroszkópos tulajdonságok alakulására

Oxidrendszerek egyensúlyi viszonyainak vizsgálata gyakran abból a gyakorlati célkitűzésből indul ki, hogy valamilyen meghatározott tulajdonságú kerámiai anyag milyen összetételhatárok között állítható elő legelőnyösebben. Talán a legtalálhatóbb és a szakirodalmat a legjobban foglalkoztató példa erre a seignetteelektromos, az antiseignetteelektromos és ferrielektromos anyagok problémája.

1.21. Rácshibák, szennyezések, helyettesítések szerepe

Mintegy két évtizede jelentek meg a kerámiai gyártmányok között az „igen nagy dielektromos állandójú” szigetelő anyagok. Ennek a csoportnak kialakulását az az elméleti szempontból rendkívüli nagy jelentőségű felismerés tette lehetővé, hogy vannak olyan seignetteelektromos anyagok, melyek nagyfokú kristályszimmetriájuk miatt polikristályos alakban is seignetteelektromosak. Mióta a báriumtitan-trioxidnak ez a tulajdonsága beigazolódott (9, 10) széles körű kutatás indult meg.

Évente több és több kristályos anyagról állapítják meg annak seignetteelektromos, illetve antiseignetteelektromos voltát. Az erre a témakörre vonatkozó szakirodalom óriásira duzzadt, egyidejűleg több helyen folyó kutatások gyakran különböző, sokszor egymásnak ellentmondó eredményekhez vezettek.

A seignetteelektromos kerámiai anyagok csoportja különösen alkalmas annak a ténynek igazolására, hogy rácshibák létesítése, szennyezések beépítése, vagy számdékos ionhelyettesítések végrehajtása, milyen mértékben befolyásolhatják a végtermék makroszkópos tulajdonságait.

A bárium-titan-trioxid a perovszkit-családba tartozó szerkezetű. A titan-ionnak hatos, a bárium ionnak tizenkettes koordinációja van az oxigénnel. Szerkezetére vonatkozóan az anionrács felépítése a döntő, — mint általában a kerámiai anyagok mindegyikénél, — és ez az anionrács az ideális perovszkit — szerkezethez képest szoba-hőmérsékleten négyzetessé torzult (11).

A seignetteelektromos anyagok szerkezetének és fizikai tulajdonságainak megállapítására irányuló kutatások tulajdonképpen két nagy csoportra oszthatók. Egyrészt új anyagokról, új kristálysoportokról igyekeztek megállapítani seignetteelektromos tulajdonságot, másrészt alkal-

masan megválasztott adalékanyagok segítségével kísérelték meg a már előállított seignetteelektromos kerámiai anyagok tulajdonságainak kedvező befolyásolását.

Az első csoportban említett kutatások első sorban *Matthias* azon hipotézisére támaszkodtak (12), mely szerint seignetteelektromosság létrejöttének feltétele, hogy egy nemes gáz konfigurációjú, nagymértékben polarizálható kationt oktaéderes szimmetriában övezzenek az oxigén-ionok.

Ilyen nagymértékben polarizálható, nemesgáz elektrokonfigurációjú ion a niobium és a tantálion. A kutatás során a niobium, illetve a tantálvegyületek között valóban több seignetteelektromos találtak.

Elsőként az ál-ilmenitszerkezetű lítium-niobiumtrioxidról (LiNbO_3) adott számot a szakirodalom (13). Az ólom-diniobium-hexoxid (PbNb_2O_6) seignetteelektromos voltát *Goodman* 1953-ban ismertette (14). A perovszkit-szerkezetű kálium-niobium-trioxidról 1954-ben (15), a piroklórszerkezetű dikalcium-di-niobium-heptoxidról ($\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) 1955-ben számoltak be (16).

Az adalékanyagok hatásának vizsgálatára vonatkozó kutatómunka elsősorban annak a körülménynek megvizsgálására irányult, hogy seignetteelektromos anyagok milyen oldhatósági határok között létezhetnek.

Ezek a vizsgálatok mind elméleti, mind gyakorlati szempontból jelentősek. Egyrészt a szerkezetek tanulmányozása számos elméleti kérdés megoldásához vezetett, másrészt sok kerámiai anyagként felhasználható anyagrendszer kialakítását hozta magával.

Az ionhelyettesítések kezdetben úgy történtek, hogy a seignetteelektromos alapanyag ionjait azonos vegyértékű ionokkal helyettesítve vizsgálták a keletkező anyagrendszerek tulajdonságait. Így a bárium-titan-trioxidban a báriumot kalcium, stroncium, kadmium, berillium, magnézium, cink, ólom stb. kétvegyértékű, a titánt, ón, ólom, cirkónium, hafnium cerium stb. négyértékű ionokkal helyettesítették (17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26).

Perovszkit-szerkezetű oxidok egyensúlyának tanulmányozása során érdekes közlemények jelennek meg seignetteelektromos és antiseignetteelektromos oxidok egymással alkotott szilárd oldatainak tulajdonságaira vonatkozóan.

Hazai kutatásaink ezen a területen elsősorban a titándioxidot tartalmazó csoportnak szoba-hőmérsékleten is seignetteelektromos két tagjának a bárium-, illetve az ólom-titan-trioxidnak alkáliföldfém-titan-trioxidokkal alkotott szilárd oldatainak vizsgálatára irányultak (27, 28, 29).

Ezek során megállapítást nyert, hogy minden összetételarányban szilárd oldatot fenti titándioxid kettős oxidokkal olyan kettős oxidot képeznek, melyekben az alkáliföldfém ionjának sugara legfeljebb 14–18%-kal kisebb a bárium, illetve az ólom-ion sugaránál. Ezekben a szilárd oldatokban a molarány változtatásával a seignetteelektromos Curie-pont hőmérséklete eltolódik.

Ha viszont a helyettesítő alkáliföldfémion sugara a fenti határnál kisebb, de az idegen titán-

dioxid-kettős oxid mennyisége olyan, hogy az összetételből számított „átlagos” ionsugár az alapvegyületet alkotó ionsugárnál legfeljebb 22–24%-kal kisebb, a polikristályos szilárd oldat seignetteelektromos marad, a Curie-pont hőmérséklete alig változik, de a dielektromos állandó értéke általában csökken a rácsba beépített idegen ionok mennyiségének függvényében.

Ha azonban a vizsgált titán-dioxid-kettős oxid elegyben az összetételből számított „átlagos” ionsugár az alapot alkotó két vegyértékű kationtól több mint 24%-kal különbözik, a seignetteelektromos tulajdonságok megszűnnek.

Érdekes annak a ténynek a megfigyelése, hogy a bárium és ólom ionsugarának különbözősége folytán, pl. a kalcium-titán-trioxiddal alkotott szilárd oldatok mennyiben eltérőek. A kalcium az ólmot minden arányban úgy helyettesíti, hogy a keletkező szilárd oldat seignetteelektromos, és a Curie-pont hőmérséklete az összetétel függvényében eltolódik (29).

A bárium helyettesítésekor azonban a kalcium-ion-sugara kisebb, semhogy minden összetételarányban szilárd oldat keletkezzék. A vizsgált polikristályos vegyületek seignetteelektromosak, a seignetteelektromos átalakulás hőmérséklete a kalcium-titán-trioxid hozzáadásakor csak kismértékben tolódik el (10 °C) (27, 30) és hosszú összetételközben állandó marad. A megfigyelések teljes összhangban vannak a *DeVries* és *Roy* (30) megállapításaival, akik (kalcium-bárium)-titán-trioxid fázisegyensúlyok vizsgálata során megállapították, hogy a bárium-titán-trioxid mintegy 20–25 mol%-nyi kalciumvegyületet képes oldani. Az oldott kalciumionok mennyiségének függvényében a bárium-titán-trioxid elemi cellájának méretei megváltoznak a fenti kalciumvegyület tartalomig, majd aztán a méretek nem változnak, kétféle kristályos fázis lesz jelen együtt.

Az újabb időkben egyre több olyan közlemény jelenik meg, amely a 2–4 típusú (bárium-titán-trioxid) és az 1–5 típusú (kálium-niobium-trioxid) perovszkiteknak egymással alkotott szilárd oldataira vonatkozik. Az ilyen, különböző vegyértékű ionok helyettesítése azonban legtöbbször félvezető tulajdonságú kerámiai anyagot eredményez (31).

A La_2O_3 – TiO_2 rendszerben tartozó kettős oxidok érdekes dielektromos tulajdonságúak. Kevés (mintegy 0,1 mol%) lantanoxid tartalom esetén félvezető tulajdonságúak, nagyobb lantanoxid mennyiség hatására szigetelők lesznek. A két oxid által alkotott vegyületek összetételére és szerkezetére vonatkozóan a szakirodalom állásfoglalása nem egységes.

Mac Chesney és *Sauer* a $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$; $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ és a $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{TiO}_2$ összetételű kettős oxidok keletkezéséről számol be (32). Nem találták meg a $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ vegyület előállításának lehetőségeit, amiről *Jonker*, *Repp*, valamint *Kestigian* és *Ward* beszámolnak (33, 34, 35). Ez utóbbi vegyület perovszkit szerkezetű, amelyben az A kationok harmadrésze hiányzik. Keletkezéséhez az oxigén parciális nyomásának a levegőben levőnél kisebb

értékre való csökkentése, vagy csekély mennyiségű alkáli földfémadalék szükséges.

Az $\text{A}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BO}_2$ típusú kettős oxidok (ahol A háromvegyértékű, B négyvegyértékű kationt jelent) *Roth* vizsgálatai szerint pirolór típusúak. Így az $(\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Yb})_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$, valamint a $(\text{La}, \text{Nd})_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{Sn}, \text{Zr})\text{O}_2$ (36).

1.22. A szemcseméret és szemcseceloszlás hatása

A makroszkópos tulajdonságoknak a szemcsemérettől, illetve szemcseméreteloszlástól való függését egyre több közleményben vizsgálják.

Hazai viszonylatban említésre méltó *Lőcsei Béla*-nak lemezesen kristályosodó alkálimentes korund előállítására irányuló munkája (37), valamint azok a kutatások, melyek a Híradástechnikai Ipari Kutató Intézet Adócsőlaboratóriumában folyó kerámiai elektroncsövek előállítására vonatkozóan.

Az alumíniumoxid kerámiai anyagok zsugorítása, valamint a kiindulási anyag plasztikussága szempontjából rendkívül előnyös lemezesen kristályosodó korund felhasználása. A lemezes habitust általában alkáloxid-adalékok hozzáadásával szokás elérni (38). *Lőcsei* kísérleteiből kitűnik, hogy tiszta alumíniumfloridnak 800 °C-on, fluid viszonyok között történő hidrolízise során lehet alkálimentes, lemezes szerkezetű korundot készíteni. Minél kisebb a hőkezelési időtartam, annál kisebbek a keletkezett korundkistályok.

Kerámiai anyagoknak elektroncsövek burkolataként történő felhasználásakor döntő kérdés a megszokott követelményeken (kis veszteségi tényező, nagy mechanikai szilárdság) kívül a fémekkel való forrasztathóság, valamint a vákuumbiztos tömörség elérése. Fémalkatrészekkel vákuumzáró kötés létesítése legkönnyebben olyan kerámiai anyagokkal oldható meg, melyek kis mennyiségben üvegfázist is tartalmaznak. Itt a forrasztás beégetett fémbevonat segítségével aránylag könnyen létesíthető (39).

Üveges fázist tartalmazó kerámiai anyagok azonban nem elégíthetik ki azt a követelményt, ami a dielektromos veszteségi tényező, valamint a mechanikai szilárdság értékeire vonatkozóan fennáll. E két utóbbi követelményt elsősorban a tiszta alumíniumoxidból készült kerámiai anyagok esetében sikerült megvalósítani. Itt azonban fémekkel vákuumtechnikai szempontból is megfelelő kötés kialakítása lényegesen nehezebb feladat. A HIKI Adócsőlaboratóriumában végzett ez irányú vizsgálatok igazolták, hogy vákuumtechnikailag jó kötés létrehozása csak finomkristályos, mintegy 2–3 μ közötti szemcse-nagyságú zsugorított alumíniumoxid-kerámiák esetében hozható létre (40). Durvakristályos alumíniumoxid-kerámikon a forrasztás csak felületi kötetést ad, míg aprókristályos termékek esetében a felületi kötéshez egy, az oxidkerámiában történő diffúzió is járult.

Ez, a *Csordás István* által kidolgozott, finomkristályos alumíniumoxid-kerámia egyébként, oly előnyösen egyesíti az elektromos és mechanikai követelmények által állított megfelelő tulajdonságokat, hogy az, elektroncső és egyéb híradás-

technikai felhasználáson kívül, mint esztétizáló-
zási válogatlapka is megfelel és minden más ilyen
gyártmánnyal egyenértékű eredményeket ad.

Hogy a mikrostruktúra nagymértékben be-
folyásolja a makroszkópos tulajdonságokat, ez
az utóbbi évtized egyik legfontosabb felismerése
kerámiai szemcszögből nézve.

Az utóbbi 4—5 évben egyre több közlemény
foglalkozik a szöveti szerkezet szemléltetésének
lehetőségeivel és különböző nagyítási módszerek
technikai kivitelezésével. Ennek szép példája az
a „Keramografikus” kiállítás, amit az Amerikai
Kerámiai Társaság „American Ceramic Society”
rendezett 65. ülészsaka alkalmából (41).

Logikai összefüggésben itt kell megemlíteni
azokat a kutatásokat, melyek oxid-egy kristályok
előállítására és különböző tulajdonságaik meg-
határozására irányulnak. Itt különösen az alumínium-
oxid berilliumoxid és magnéziumoxid egykristá-
lyok vizsgálata van az érdeklődés központjában
(42, 43, 44, 45, 46, 47, 48; 49, 50).

Ez a kutatási irány is teljesen új, és a szí-
gorúan vett „oxidkerámia” határán kívül esik.

2. Kinetikus vizsgálatok

Kerámiai rendszerek keletkezése nagy álta-
lánosságban heterogén fázisban végbemenő ké-
miai folyamatnak tekinthető. A tudományos ku-
tatás kezdeti szakaszában elsősorban az egyen-
súlyi viszonyok kialakulásának vizsgálatára he-
lyezték a súlyt. Kerámiai anyagok képződésének
kinetikájára irányuló vizsgálatok újak, és első-
sorban a heterogén fázisokban, fázisok határán
fellépő folyamatok tanulmányozására vonatkozik.
Ezek között is legtöbbet a diffúzióval, az átkris-
tályosodással, a módosulatváltozásokkal, a kris-
tálymag képződésével és növekedési sebességével
foglalkoznak.

A heterogén fázisokban végbemenő folya-
matok kinetikáját azonban részletesen ismertetni
külön monográfiának lenne feladata, itt meg kell
elégednünk egyes kérdések felvetésével, hiszen
a megoldást hosszú kutatómunka kell megelőzze.

Elsősorban hazai kutatások eredményeiről
kíváncsi beszámolni és csak néhány, elsősorban
elvi szempontból, vagy mérési módszertanilag
fontos külföldi közleményeket említek meg.

Oxidkerámiai szempontból talán nem első-
rendű fontosságú azon oxidok keletkezési mecha-
nizmusa, melyek fémek korróziója alkalmából
gázfázisnak való kölcsönhatás következtében jön-
nek létre.

Sokkal fontosabbak az olvadákfázis jelenlé-
tében vagy pedig szilárd fázisú folyamatok során
keletkezett oxidrendszerek.

Az olvadákfázis jelenlétében bekövetkező zsu-
gorítási folyamatokban általában három esetet
szokás megkülönböztetni (51).

1. Olvadákfázis képződése, amely csak abban
az esetben vezet teljes tömörödéshez, ha a zsu-
gorítás hőmérsékletén a szilárd szemcsék közötti
teret teljesen kitölti.

2. A sűrűség növekedése oldódás és újra
történő kicsapódás útján, és

3. egy szilárd váz képződése, mely a tömörö-
dést akadályozza. Ez utóbbi jelenség lép fel min-
den olyan esetben, mikor a keletkező olvadék a
szilárd szemcséket nem nedvesíti.

A modern kerámiai kutatásnak egyik leg-
hálásabb és újabban talán legtöbb eredményt
felmutatni tudó területe a szilárd fázisban végb-
menő folyamatok reakciókinetikájának vizsgálata.
A diffúzióval, a kristálymag keletkezésének és
növekedésének a zsugorítása, valamint esetleges
kémiai folyamatok végbemenetelére gyakorolt
hatását rendszeres, mélyreható kutatásokban ta-
nulmányozzák. Ennek ellenére a kísérleti adatok-
ból levonható eredmények ma még csak kezde-
teknek tekinthetők.

Az oxidrendszerek tanulmányozásában gyak-
ran a fémeknél alkalmazott metodikát veszik
igénybe, és a hosszabb, többévtizedes tudományos
tapasztalatokat próbálják — megfelelő módon
változtatva, — az oxidrendszerekre vonatkozóan
átvinni. Ez az eljárás sok esetben igen termékeny-
nek bizonyult, de nem szabad minden vonalon,
kritika nélkül alkalmazni.

Tiszta oxidokban a kristálymagok növekedé-
sére vonatkozóan elképzelhető, hogy az a fémek-
ben végbemenő növekedési mechanizmus szerint
történik, azaz, hogy adott hőmérsékleten az átlag-
os szemcseátmérő négyzete az idővel egyenesen
arányos. Az itt szereplő arányossági tényező pedig
a hőmérséklettel egy Arrhenius-féle összefüggés
szerint változik.

$$D^2 - D_0^2 = k \cdot V \cdot t$$

V az atomtérfogat, a felületi energia, k a
szemcsehatáron végbemenő diffúzió állandójával
arányos és a hőmérséklettel

$$k = k_0 \exp \left(-\frac{H^+}{R \cdot T} \right)$$

összefüggés szerint változik. k_0 a hőmérséklettől
független, magába foglalja a frekvencia tényezőt,
egy konfigurációs állandót és az aktiválási entró-
piának függvénye. H^+ a magnövekedés aktiválási
energiája (52).

A szemcsefelületeken történő vándorlás akti-
válási energiája kb. ugyanakkora, mint az öndif-
fúzióé. Szennyezések rendszerint megnövelik az
aktiválási energia értékét és sok szennyezést
tartalmazó anyagokban az átmérő 3. hatványá-
nak az idővel való arányosságát okozzák. Ez annyit
jelent, hogy a magok növekedése a szennyezések
hatására meglassul, amint az átlagos átmérő
nagyobb lesz. Tiszta CaO és MgO-ban fenti össze-
függések valóban teljesülnek. A kristálymag-
növekedésből számított aktiválási energiák 110,
illetve 60 kcal/mol értéke azonban nagyobb, mint
az a szemcsehatármenti diffúzióra vonatkozóan
várható lenne nagy tisztaságú anyagokban.

Különösen érdekesek azok a vizsgálatok,
amelyek nem sztöchiometriai felépítésű oxidok-
ban lefolyó diffúzió mechanizmusára vonatko-
znak (53). Az ilyen tárgyú tanulmányok általában
a zsugorítás folyamatának felismerését célozzák.
Két gömbnek feltételezett részecske közt a kötés

megindulását több anyagmozgási folyamat okozhatja felületi és térfogati diffúzió, plaztikus és viszkózus folyás és szublimáció. (Ez utóbbi a konvex felületekről a konkáv felületekre való átkondenzálással történik.) Kuczynski (54) szerint a zsugorítás kezdeti szakaszának lefolyását a

$$\frac{x^n}{a^m} = Kt$$

összefüggés írja le, ahol

K a hőmérséklettől függő állandó,

t a zsugorítás ideje és

$n = 2$, $m = 1$ plaztikus vagy viszkózus folyásra

3 1 szublimációra

5 2 térfogati diffúzióra

7 3 felületi diffúzióra.

Eszerint $\log \frac{x}{a} - \log t$ függvényében egyenes vonal, melynek hajlásszöge megadja az anyagmozgás jellegét. Vákuumban redukált rutilra vonatkozóan $a = \text{konstanst-t}$ feltételezve a „nyak” sugara 5. hatvány szerint változik, ami térfogati diffúzióra enged következtetni.

Rutil redukciókor fémfölösleggel rendelkező, n -típusú félvezető lesz. Nem egységes a vélemény, hogy a sztöchiometriától való eltérést rácsközti Ti ionok, vagy rácsban levő O ionhiány okozza-e. Sokak szerint (55) O^{2-} hiány a rácsban idézi elő a félvezető tulajdonságokat, ezek elektronokat képesek befogadni és mint donor-központok működnek. A rutilnak a környező oxigén parciális nyomásától függő izoterm súlyvesztése is azt mutatja, hogy oxigénhiány kell legyen a rácsban (56). Ugyancsak ezt igazolják rutil porokon végzett sűrűség és rácsparaméter mérések is (57). Az oxigénhiány 0,5–0,8 atom%, és a sűrűség, valamint a rácsparaméter változások ezzel megmagyarázhatók.

Chester (58) azonban oxigénhiányos rutil egy kristályon folyékony hélium hőmérsékleten végzett elektronspinrezonancia kísérletekben megállapította, hogy H_2 redukcióval létesített paramágneses centrumok különböznek a vákuumban előállítottaktól. Lehet, hogy ezeket rácsközti helyen levő Ti^{3+} okozza. Fémtitánnak oxidációjára vonatkozóan, kinetikai tanulmányok (ahol csak TiO_2 volt fedőréteg) nem vezettek eredményre. Egyesek szerint (59, 60) rácsközti kationdiffúzió a sebességszabályozó folyamat, mások (61, 62) szerint az oxigénion diffúziója. Jelen szerzők is ezt állítják oxigénöndiffúziójára vonatkozóan, elméleti megfontolások és kísérleti eredmények (56) összhangja alapján $D_{O_2} = 1,6 \cdot \exp(-7400/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \cdot 850-1300 \text{ C}^\circ$.

Szilárd fázisban végbemenő kémiai folyamatok előrehaladásának nyomon követése meglehetősen nehéz feladat. Érdekes ebből a szempontból Szabó Zoltán-nak és munkatársainak nikkelferit spinell képződési mechanizmusának tanulmányozására irányuló munkái (63, 64). A reakció abban az esetben a mágneses szuszceptibilitás mérésével jól nyomon követhető. Vizsgálataik elsősorban a hibás rácsfelépítésnek a spinellképződés sebességére gyakorolt hatását igyekeztek fel-

deríteni. Megállapították, hogy a nikkeloxidvas(III)-oxid rendszerben a spinellképződés sebessége a kiindulási anyagok hiba-helyszerkezetétől függ. A hibahelyek szerkezetét idegen anyagok hozzáadásával változtatták. A nikkeloxidot króm-oxidokkal, illetve lítiumoxiddal szennyezték, a vas(III)-oxidot pedig titándioxiddal. Az idegen ionok beépülése jelentékenyen befolyásolja a spinellképződés sebességét. Eredményeik jó megegyezésben vannak Hauffe-nak azon általános megállapításával, hogy elektronhiányos oxidokhoz, ha magasabb értékű oxidokat adnak, pl. Cr_2O_3 -t NiO -hoz, az a zsugorítást kedvezően befolyásolja. Elektronfölösleggel vezető oxidokban ilyen hatást kisebb értékű oxidok adagolásával lehet elérni, pl. Li_2O -t adva ZnO -hoz (65).

Al_2O_3 és Fe_2O_3 zsugorítás oxigénfelesleg segítségével meggyorsítható. Ez azzal magyarázható, hogy oxigénadszorpció következtében megnő a felületi rétegben a hibahelyek koncentrációja (66). Ezáltal növekszik a felületi rétegben a diffúziós állandó és a zsugorítás alatt elegendő nagy diffúziós áramlás van.

A zsugorítási folyamatok tárgyalásában általánosan a zsugorítási hőmérsékletnek a felület nagyságára, a kristályok méretére, a sűrűsége és a térfogati zsugorodásra gyakorolt hatását szokás vizsgálni, lehetőleg különbözőképpen előkezelt kiindulási anyagokon. Az oxidkerámiai anyagok közül az újabb időkben nagyon sok közlemény jelenik meg ThO_2 és urániumoxid zsugorításának körülményeiről. Az összetettebb rendszerek közt pedig a kordierit anyagokról. Az előbbiekkal az amerikai, az utóbbival pedig a szovjet kerámiai iskolák foglalkoznak legerőteljesebben (67, 68).

IRODALOM

- [1] Ryschkewitsch, E. Oxydkeramik.
- [2] Buessem, W. R., Butler, S. R.: Defect Reactions in TiO_2 . Rep. Endicott House Conference on Kinetics of High-Temperature Processes. 1957. 13.
- [3] Levin, E. M., McMurdie, H. F.: Phase diagrams for Ceramists II. 21. Ohio 1959.
- [4] Mint előbb, 17. old.
- [5] Ackermann, R. J., Thorn, R. J., Alexander, C., Tetenbaum, M.: J. Phys. Chem. 64. 350. 1960.
- [6] Anderson, J. S., Edgington, D. N., Roberts, L. E. J., Walt E.: J. Chem. Soc. 1954. 3324.
- [7] Hund, F., Peetz, U.: Z. anorg. allg. Chemie, 271. 6. 1952.
- [8] Hill, D. C.: J. Am. Ceram. Soc. 45. 258. 1962.
- [9] Vul, B. M.: Dokl. Akad. Nauk SzSzsR. 60. 41. 1948.
- [10] Vul, B. M., Goldman, I. M.: Dokl. Akad. Nauk SzSzsR. 46. 154. 1945.
- [11] Megaw, H. D.: Proc. Phys. Soc. London 58. 133. 1946.
- [12] Matthias, B. T.: Science 113. 591. 1951.
- [13] Matthias, B. T., Remeika, J. P.: Phys. Rev. 76. 1886. 1949.
- [14] Goodmann, G. J.: Am. Ceram. Soc. 36. 368. 1953.
- [15] Shirane, G., Newnham, R., Pepinsky, R.: Phys. Rev. 96. 581. 1954.
- [16] Jona, F., Shirane, G., Pepinsky, R.: Phys. Rev. 98. 903. 1955.
- [17] Bunting, E. N., Shelton, G. G., Creamer, A. S.: J. Research 38. 337. 1947. 41. 17. 1948. 43. 237. 1949.
- [18] Coffeen, W. W.: J. Am. Ceram. Soc. 36. 207. 1953. 36. 215. 1953. 37. 480. 1954.
- [19] Medorov, A. I.: Izv. Ak. Nauk SzSzsR. Ser. Fiz. 22. 1512. 1958.

- [20] Obukhov, A. A.: *Izv. Ak. Nauk SzSzsR. Szer. Fiz.* 22. 1531. 1958.
- [21] Rez, I. Sz.—Szmaszevszkaja, E. G.—Kacsakceva, M. M.: *Izv. Akad. Nauk. SzSzsR. Szer. Fiz.* 22. 1950. (1958).
- [22] Shirane, G., Hoshino, S., Suzuki, K.: *Phys. Rev.* 80. 1105. 1950.
- [23] Solohovics, M. L.—Ranicseva, V. J.: *Izv. Akad. Nauk. SzSzsR. Szer. Fiz.* 22. 1449. (1958).
- [24] Szkanavi, G. I.—Neiman, A. D.: *Elektricsesztvo* 1949. 237.
- [25] Szmolenszkij, G. A.—Kosevnyikova, N. V.: *Dokl. Akad. Nauk. SzSzsR.* 76. 519. (1951).
- [26] Vul, B. M.: *Elektricsesztvo* 3. 12. 1946.
- [27] Déri M.: *Acta Techn. Hung.* 5. 207. 1952.
- [28] Déri M.: *Építőanyag* 2. 227. 1950.
- [29] Déri M.: *Periodica Polytechnica Chem. Eng.* 4. 307. 1960.
- [30] DeVries, R. C., Roy, R.: *J. Am. Ceram. Soc.* 38. 142. 1955.
- [31] Willardson, R. K., Moody, J. W., Goering, H. L.: *J. Inorg. et Nuclear Chem.* 6. 19. 1958.
- [32] Jonker, G. H., van Santen, I. H.: *Science* 109. 632. 1949.
- [33] Repp, H.: *Physik. Verhandl.* 8. 252. 1957.
- [34] Kestigian, M., Ward, R.: *J. Am. Ceram. Soc.* 77. 6199. 1955.
- [35] Roth, R. S.: *Research Natl. Bur. Stand.* 56. 17. 1956.
- [36] Lőcsei B.: *Veszprémi Vegyip. Egyetem Közl.* 6. 29. 1962.
- [37] Harders, F., Kirnow, S.: *Feuerfestkunde.* Springer 1960.
- [38] Fulrath, R. M., Mitoff, S. P., Pask, J. A.: *J. Am. Ceram. Soc.* 40. 269. 1957.
- [39] Koncz, I.: szóbeli közlés.
- [40] Blue ribbon winners in ceramographic exhibit. *Ceram. Bull.* 42. 456. 1963.
- [41] Chung, D. H., Svica, J. J., Crandall, W. B.: *J. Am. Ceram. Soc.* 46. 452. 1963.
- [42] Mc. Brayer, R. D., Palmour, H., Mehta, P. K.: *J. Am. Ceram. Soc.* 46. 504. 1963.
- [43] Stiefbold, D. R., Boston, J. R., Huggins, R. A.: *J. Am. Ceram. Soc.* 46. 507. 1963.
- [44] Hulse, C. O., Copley, S. M., Pask, J. A.: *J. Am. Ceram. Soc.* 46. 317. 1963.
- [45] Elkington, W. E., Thomas, G., Washburn, J.: *J. Am. Ceram. Soc.* 46. 307. 1963.
- [46] Sjodaahl, L. H., Chandler, B. A.: *J. Am. Ceram. Soc.* 46. 351. 1963.
- [47] Klein, M. J., Rough, F. A., Simons, C. C.: *J. Am. Ceram. Soc.* 46. 356. 1963.
- [48] Alford, W. J., Stephens, D. L.: *J. Am. Ceram. Soc.* 46. 193. 1963.
- [49] Austerman, S. B.: *J. Am. Ceram. Soc.* 46. 6. 1963.
- [50] Cannon, H. S., Lenel, F. V., Plansee Seminar, 1952. Reutte 106. 1953.
- [51] Daniels, A. U. Jr., Lowrie, R. C. Jr., Gibby, R. L., Cutler, I. B., J. Amer. Ceram. Soc. 45. 282. 1962.
- [52] Whitmore, D. H., Toshihiko, Kawai, J. Am. Ceram. Soc. 45. 375. 1962.
- [53] Kuczynski, G. C., J. Metals 1. No. 2. Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng. 185. 169. 1949.
- [54] Grant, F. A., Revs. Modern Phys. 31. 646. 1959.
- [55] Hauffe, K., Grunewald, H., Tranckler—Greese, R., Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges, phys. Chem. 56. 937. 1952.
- [56] Straumanis, M. E., Ejima, T., James, W. J. Acta Cryst. 14. 493. 1961.
- [57] Chester, P. F., J. Appl. Phys. 32. 866. 1961.
- [58] Gulbransen, E. A., Andrew, K. F., J. Metals 1. No. 10. Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng. 185. 741. 1949.
- [59] Kinna, W., Knorr, W. Z. Metallkunde 47. 594. 1956.
- [60] Hauffe, K. Reaktionen in und an festen Stoffen. Springer 1955.
- [61] Daviesm. H., Birchenall, C. E., J. Metals 3. No. 10. Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng. 191: 877. 1951.
- [62] Solymosi, F., Szabó Z. G., Magyar Kémiai Folyóirat 67. 8. 1961.
- [63] Szabó Z. G., Batta I., Solymosi F. Proc. of the IV. Intern. Symp. on the Reactivity of Solids. Amsterdam, 1960. p. 490.
- [64] Hauffe, K. Disc. on Sintering and Vitrification. Rep. Endicott House Conference on Kinetics of High-Temperature Processes, 1958. p. 194. New York, 1959.
- [65] Kuczynski, G. C., Plansee Seminar 4. Reutte Tyrol, 1961. p. 166. Reutte 1962.
- [66] Harada, Y., Baskin, Y., Handwerk, J. H., J. Am. Ceram. Soc. 45. 253. 1952.
- [67] Gontcsarow, V. V., Prokofiewa, E. A., Ogneupory 25. 266. 1960.

Déri Márta: Újabb eredmények az oxidkerámia területén

A munkában kísérlet történt arra vonatkozóan, hogy egységes keretbe lehessen foglalni annak a rendkívülien nagy mennyiségű és szerteágazó tudományos kutatásnak eredményeit, ami az utolsó öt-hat évben az oxidkerámia területén folyt. A csoportosítás teljes mértékben önkényes, amennyiben egyedül a fizikai-kémia terminológiája szerint történt, de annyiból indokolt, hogy a feldolgozott irodalom teljesen alap-kutatás jellegű és gyakorlatiasabb triviálisabb felosztása nem lehetséges.

Деру Марта: НОВЕЙШИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ В ОБЛАСТИ ОКИСНОЙ КЕРАМИКИ

В работе сделана попытка обобщения результатов необычайно большого количества весьма разоб-
щественных научных исследований, проведенных в последние пять-шесть лет в области окисной керамики. Группировка является совершенно произвольной, в связи с тем, что была проведена исключительно согласно физико-химической терминологии. Так как обработанная литература относится к типу фундаментальных исследований более практическая и более тривиальная группировка является невозможной.

Déri, Martha: Neuere Resultate auf dem Gebiet der Oxydkeramik

Die Abhandlung versucht die ungewöhnlich zahlreichen und weitverzweigten Ergebnisse der wissenschaftlichen Experimente, welche man in den vergangenen fünf-sechs Jahren auf dem Gebiete der Oxydkeramik vorgenommen hat, in einem einheitlichen Rahmen zu fassen. Die Einteilung ist durchwegs willkürlich, indem sie allein laut physikalisch-chemischer Terminologie erfolgte; dennoch erscheint sie als begründet, da die gesamte bearbeitete Literatur von grundlegenden Forschungen zeugt und ihre eher praktische, triviale Einteilung kaum möglich wäre. (S. G.)

Márta Déri: New Results in the Research of Pure Oxide Ceramics

The extremely intensive and branched research in the field of pure oxide ceramics in the last five-six years is systematized. The grouping is arbitrary, done according to the terminology of physical chemistry. This rather theoretical systematization is necessary, because only results of basic research are discussed.

Újabb kutatási eredmények a durvakerámiai építőanyagiparban*

ALBERT JÁNOS

Az Építőanyagipari Kutató Intézet Durvakerámia Technológiai és Anyagkutató osztálya, továbbá a Téglá- és cserépipari Tröszt Laboratóriuma, 1963. évben jelentős kutatási eredményeket ért el a durvakerámiai építőanyagiparban. Néhány fontosabbat a következőkben ismertetünk.

1. Kerámiakötésű perlit-hőszigetelő anyagok. A rioporit néven nevezett nagy hőállóságú kerámiai hőszigetelő anyagok gyártástechnológiai eljárását az ÉaKKI Durvakerámiai Tagozata 1958. évben dolgozta ki [1]. A kétféle minőségben előállított termékek, a 900 °C hőmérsékletáig használható hőálló és az 1250 °C-ig alkalmazható tűzálló rioporit műszaki jellemzőit összehasonlítva az azonos célra használt kerámiai termékekkel, a termalit és diatomit téglákkal és idomtestekkel, valamint a könnyű samott téglákkal, megállapítható, hogy a rioporit-hőszigetelő anyagok hazai és külföldi viszonylatban egyaránt kiemelkedő helyet foglalnak el. A 900 °C hőállóságú rioporit hőszigetelő képessége 50—70%-kal jobb, mint a kovaföldalapú termalité, vagy diatomité és szilárdsága is nagyobb, annak ellenére, hogy térfogatsúlya lényegesen kisebb, 500—600 kg/m³-rel szemben mindössze 280—320 kg/m³. A 900 °C hőállóságú termék a kerámiaipar eddig ismert termékei között a legkisebb térfogatsúlyú és a leghatásosabb hőszigetelő anyag. Az 1250 °C hőállóságú tűzálló rioporitnak is jobb műszaki jellemzői vannak, mint az azonos hőállóságú könnyűsamott gyártmányoknak. A 700 és 1100 kg/m³ térfogatsúlyhatárok között gyártható termékek 1 mm-nél kisebb pórusméreteik következtében kisebb hővezetési tényezőjük és 30—70%-kal nagyobb szilárdságúak, mint az azonos térfogatsúlyú könnyűsamott-gyártmányok.

A rioporit üzemszerű termelésének megindítása, és a kísérleti üzem felépítése sokáig húzódott. A 900 °C hőállóságú termék gyártását 1962. év második felében indította meg a Kerámia Téglagyár, igénybe véve az évekkal azelőtt épített kísérleti szénportüzelésű alagútkemencét és alagútszáritót, a szénportüzelés helyett olajtüzelést alkalmazva. Az üzem a kutatási eredményeknek megfelelő minőségű anyagot állít elő, a technológiai előírások pontos betartása esetén. Teljesítőképessége 16 órás műszak mellett 3000 m³/év = 1 500 000 téglagység/év. A termék gyártási költsége 1088 Ft/m³, azonos a termalit tégláéval.

Az 1250 °C hőállóságú, tűzálló rioporit gyártására 1962. évben a Parafakőgyár területén létesült kísérleti üzem. A vibrósajton formázott idomtestek szárítására recirkulációs műszáritó szolgál, égetésére átcsapólagú kamrás kemence. A prés teljesítménye 8 órás műszakban 1200 m³/év, a műszáritóé 1000 m³/év, a kemence teljesítménye 720 m³/év = 360 000 téglagység/év. A gyár-

tást 1963. évben az ÉaKKI Durvakerámia Technológiai osztálya irányította. 1964. januárjával a kísérleti gyárat — mint tervszerűen és eredményesen működő üzemet — az ÉaKKI a Könnyűbeton és Hőszigetelőanyagipari Vállalatnak adta át. 1963. évben az üzem 235 m³ = 117 000 téglagység rioporit idomtestet állított elő különböző méretekben, túlnyomórészt a Tiszavidéki Vegyikombinát és a Villamosforgógépgyár részére. A legyártott és leszállított anyaggal szemben kifogások nem merültek fel. A felhasználó cégek a terméket, mint a műszaki követelményeket tökéletesen kielégítő anyagot vették át. Itt meg kell említeni, hogy a kísérleti gyár az 1963. év folyamán fellépő igényeket nem tudta teljesíteni, így a Gyárkémény-, Kemence-, Kazánépítő-, Hő-, és Savszigetelő Vállalat exportkemence építéséhez rendelt több ezer db tűzálló idomtest gyártását nem tudta vállalni.

A tűzálló rioporit önköltsége 3700 Ft/m³. Ez az összeg üzemszerű folyamatos gyártás mellett még jelentős mértékben csökkenthető. Az előállítási költség előnyösnek mondható, tekintve azt, hogy az NSZK-ban a könnyűsamott idomtestek ára 600 DM/m³.

Az ÉaKKI Tudományos Tanácsa a Durvakerámia Technológiai osztályának a rioporit üzemi bevezetésével kapcsolatos eredményes munkásságát elismeréssel vette tudomásul.

A Téglá- és Cserépipari Tröszt a rioporit nagyüzemi gyártását 1967—68. évre irányozza elő. A gyár Nyíregyházán fog felépülni és az első ütemben 8000 m³ évi kapacitásra tervezik.

2. Gözfeltárási kísérletek. Az ÉaKKI Durvakerámia Anyagkutató osztálya laboratóriumi szinten végzett kísérletei számszerűen alátámasztják és igazolják azokat az irodalomból ismert megállapításokat [2], hogy gözfeltárással a közönséges agyagok formázhatósága növekvő hőmérséklettel 10—25%-kal emelhető, megmunkálási víztartalma 10—15%-kal csökkenthető és végül, hogy a kiformázott és kiszáritott idomtestek hajlító szilárdsága is számottevő mértékben, 10—50%-kal fokozható. A kísérletekhez solymári, devecseri, törökbálinti és szegedi márgás agyagokat használtak.

A gőz, ill. melegfeltárással kapcsolatos vizsgálatok azonban még nem tekinthetők befejezeteknek. Meg kell állapítanunk, hogy

1. a gözfeltárással valóban minden agyagfajtnál előnyös-e, vagy pedig vannak olyan agyagfajták, melyeknél a gözfeltárással különösebb előnyöket nem biztosít;
2. a kérdéses agyagfajtnál melyik a legkedvezőbb gözfeltárási hőmérséklet;
3. a gözfeltárással mekkora mechanikai energiamegtakarítás érhető el a nyersanyag-előkészítés és megmunkálás során;
4. a nedvességgel telített agyagoknál, melyeknél gözfeltárással nem alkalmazható, van-e jelentősége a Bedakalor-eljárásnak, melynél a massa felhe-

* Beszámoló a Magyar Tudományos Akadémia Szilikátkohászati bizottságának 1964. március 13-án tartott ülésén.

vítését füstgázakkal történő hőátadással biztosítják;

5. milyen agyagoknál alkalmazható a Grimal-féle túlhevített gőzzel való feltárás és végül, hogy

6. a gőz- vagy melegfeltárással milyen mértékben csökkenthető a szárítási időtartama a legkedvezőbb szárítási feltételek mellett.

E kérdések szabatos meghatározása csak üzemszerű kísérletekkel valósítható meg. Erre a Technológiai osztály hivatott.

3. *Recirkulációs szárítási kísérletek.* Az ÉaKKI Durvakerámia Anyagkutató és Technológiai osztálya üzemi szárítási kísérleteket végzett a törökbalinti, devecseri, szegedi és mályi agyagokból formázott különböző méretű idomtestekkel a Csillaghegyi Téglagyár recirkulációs műszárítójában az 50—70% üregtérfogatú idomtestek szárító berendezésének méretezéséhez szükséges műszaki adatok meghatározása céljából.

A kísérletek folyamán kitűnt, hogy a gyár szárító berendezésével a szárítási paraméterek tetsszerint nem változtathatók és így az optimális szárítási feltételek nem állapíthatók meg a különböző összetételű és anyagtulajdonságú téglaiipari anyagokra.

A szárítás optimális feltételeinek megállapításához olyan külföldön már alkalmazott és jól bevált hordozható kísérleti szárítókészülék beszerzése, vagy elkészítése kívánatos, mellyel a szárítási sebesség, relatív nedvességtartalom és a szárítási hőmérséklet tág határok között változtatható a recirkulációs és lépcsős műszárítás követelményeinek megfelelően.

4. *Vizsgálati módszer a nyersperlit minősítésére.* Az ÉaKKI Durvakerámia Anyagkutató osztálya vizsgálati módszert dolgozott ki és készüléket szerkesztett a nyersperlit minősítésére, az Intézet régebbi kutatási eredményeinek felhasználásával [3].

Az elvégzett kísérletek szerint a készülék megbízható adatokat szolgáltat a legkülönbözőbb hazai és külföldi perlitközetek minőségének szabatos meghatározására. Lehetővé teszi a duzzasztott perlit halmaztérfogatsúlyának, ill. litersúlyának megállapítását a duzzasztási hőmérséklet és az időtartam függvényében 900—1200 °C hőmérséklet határok között. A duzzasztási időtartamot 1 mp-től kezdődően Gamma kapcsoló relé által vezérelt mágneses kiemelő szerkezettel lehet változtatni. A készülék lehetőséget nyújt a közetminták dehidratációs görbéinek, valamint a duzzasztás szempontjából hatásos és nem hatásos víztartalom meghatározására is. A vizsgálati módszer 5 párhuzamos mérés esetén $\pm 10\%$, 10 párhuzamos mérésnél $\pm 5\%$ hibával alkalmas a közet anyagtulajdonságainak meghatározására.

A vizsgálati módszer pontos leírását az Építőanyag legközelebbi száma közölni fogja.

5. *Szemcsés felületű kerámiai burkolóelemek.* Az ÉaKKI Durvakerámia Anyagkutató osztálya gyártástechnológiai eljárást dolgozott ki laboratóriumi szinten a természetes szemcsés közetből kialakított építőipari burkolóelemekhez hasonló kerámiai elemek előállítására [4]. A termék alapanyaga két különböző színűre égő közönséges

alacsony olvadáspontú agyag. Az egyiket 0,5—2,5 mm szemcsenagyságú 950—1150 °C-on előégetett dara formájában adagolják a nyersanyagkeverékhez, a másikat kötőanyagként. Az előégetett dara és a képlékeny kötőagyag jól átdolgozott masszából idomtesteket formáznak, földnedves állapotban sajtolva. Az idomtesteket kiszárítják, majd drótkéfével ellátott szalagrendszeren vezetik keresztül, mikor is a felületük a beagyazó kötőanyagtól megtisztul és az előégetett szemcsék kidomborodnak. Az így előkészített elemeket 900—1000 °C hőmérsékleten kiégetik. A kiégetett termék fagyálló, vízfeltevő képessége a 20%-ot nem haladja meg, oldható sókat nem tartalmaz és kedvező esztétikai hatású.

6. *Kőagyag burkolólapok közönséges agyagból.* Az ÉaKKI Durvakerámia Tagozata és a Téglás Cserépipari Központi Laboratórium 1961—1962. években felülvizsgálta az összes hazai téglagyárak agyagbányáit [5] Megállapította, hogy különösen az osztrák határ mentén és a Tokaji hegységben előforduló egyes agyagtelepülések, ill. azoknak egyes rétegei alacsony hőmérsékleten tömörre égő élénk piros, vagy sötét vörös színű burkoló elemek előállítására alkalmas alapanyagot szolgáltatnak.

A Tröszt Laboratóriuma több ilyen mész-szegény agyagfajtaival gyakorlati kísérleteket végzett és próbatesteket állított elő laboratóriumi, és üzemi méretekben. A legjobb eredményeket eddig a sárospataki agyag felhasználásával érte el, melynek tömörreégési hőmérséklete és olvadáspontja között 70 °C a különbség. A finomra őrölt agyagból 300 kg/m² nyomással félszárazon sajtolt 10×10×0,8 cm méretű lapokat 1100 °C-on égették ki olajtüzelésű csökmencében. A barnászöld színárnyalatú idomtesteken számottevő vetemedés nem észlelhető és vízfeltevő képességük mindössze 1,5—2,0%, tehát a kőagyag burkolólapok szabványos minőségi követelményeit kielégítik.

IRODALOM

- [1] ÉaKKI 146. sz. jelentés: Kerámiai kötési perlit hőszigetelő anyagok. 1960.
ÉaKKI 146.790, 148.386. és 148.387. sz. Magyar Szabadalom 1960.
Albert J.: Építőanyag. XI. (1959.) 1—16. old.
- [2] Lindl, P.: Ziegelindustrie XV. (1962.) 663—669. old.
- [3] ÉaKKI 57. sz. jelentés: Duzzasztott perlit. 1958.
Albert, J.: Silikattechnik. IX. (1958) 453—457. old.
- [4] ÉaKKI Magyar szabadalmi bejelentés 1963.
- [5] ÉaKKI Tudományos közlemények. 7, 11. 1962—1963.

Albert János: Újabb kutatási eredmények a durvakerámiai építőanyagiparban.

Алберт Янош: РЕЗУЛЬТАТЫ НОВЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ГРУБОЙ КЕРАМИКИ.

Albert, János: Neuere Forschungsergebnisse in der grobkeramischen Baustoffindustrie

János Albert: New Results of Research in Heavy Ceramics

Autoklávbetonok szerkezete és tulajdonságai

KILIAN JÓZSEF

(Építőipari és Közlekedési Műszaki Egyetem Építőanyagok tanszék, Budapest)

1. Bevezetés

A beton szerkezete és tulajdonságai közötti összefüggések kutatása a normális hőmérsékleten szilárdult betonok esetében is csupán néhány évtizede kezdődött. Még rövidebb időszakra lehet visszatekinteni a hidrotermális kezelés és ezen belül a nagynyomású gőzölés, vagy autokláválás hatásainak vizsgálatánál.

A hidrotermális kezelés meglehetősen radikális és néhány vonatkozásában káros beavatkozás a beton szilárdulási folyamatába. Tapasztalnak olyan jelenségeket, amelyek azt mutatják, hogy egyes esetekben az atmoszférikus gőzölés (100 °C alatti gőzkezelés) is előnytelenül változtatja meg a beton szerkezetét és néhány tulajdonságát. Méginkább fennáll ez a lehetőség autokláválásnál, különösen ha nagy gőznyomást alkalmaznak szilárdulásgyorsítás céljából és hosszú ideig tart a gőzkezelés.

A szerkezet és a tulajdonságok összefüggéseit fémeknél és ötvözeteknél már kiterjedten vizsgálják. A beton tulajdonságait általában még ma is makroszkópikus vizsgálatokkal állapítják meg. Az utóbbi évtizedekben egyre nyilvánvalóbbá vált, hogy a beton fizikai és mechanikai tulajdonságait meg lehet ugyan állapítani nagymintás vizsgálatokkal, de a tulajdonságok változásának okait, illetve megváltoztatásának lehetőségeit kutatva be kell hatolni az anyag szerkezetébe.

A beton szerkezetének vizsgálatánál annak heterogén volta miatt bizonyos — általános esetekben nem jelentős — tényezők hatásától el lehet tekinteni. Pl. az esetek többségében a beton szerkezetét az adalékanyagtól függetlenül lehet vizsgálni. Ilyen módon a tulajdonságok hordozója a cementpép, illetve a cementkő.

2. Az autokláválás hatására bekövetkező szerkezeti változások

A portlandcement kötése és szilárdulása kémiai és fizikai változásokkal jár. Ezt a folyamatot, amelynek egy részét átfogóan a cement hidratációjának neveznek, az elmúlt évtizedben számosan vizsgálták, de az autoklávkezelés hatásával kapcsolatban még koránt sincs mindenben egységes állásfoglalás.

Az autoklávbetonok cementkövében természetesen — az előbbieken alapján — a cement + őrlött kvachomokból álló kötőanyagkeverék szilárdulási folyamata kapcsán bekövetkezett változásokat kell elsősorban vizsgálni. A fizikai és kémiai szerkezetváltozások többnyire együtt jelentkeznek. A továbbiakban először a fizikai szerkezeti változásokra és vizsgálatokra helyezük a hangsúlyt.

Az autoklávbetonban a cementkő szövetszerkezetét meghatározó komponensek a hidratációs termékek, a gélpórusok, a kapillaris pórusok és a hidratációs termékekbe beágyazott hidratálatlan

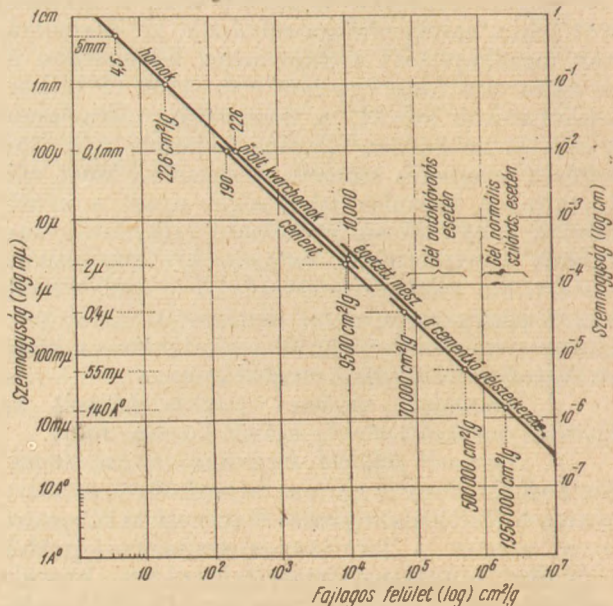
szemcsék (cement-, illetve kvarcliszt szemcsék). Ezek általában nagyságrendben különböznek egymástól. Csupán a nagyságrendek illusztrálása céljából gömb alakúnak vettük az egyes alkotókat és egyszemcsés tömör halmazt tételeztünk fel a habarcs, illetve cementkő alkotók fajlagos felületének, valamint diszperzitásfokának 1. ábrán való szemléltetésénél. A cementpor, illetve az autoklávbeton cementjéhez adagolt őrlött kvarchomok diszperzitásfoka általában egyenlő nagyságrendű 2—90 mikron szemeseátmérővel jellemezhető és a fajlagos felület (Blaine szerint mérve) cementjeinknél 2000—2500 cm²/g, az optimális őrlésfinomságú kvarchomoknál pedig 4000—6000 cm²/g. Ezzel szemben a hidratációs termékek nagyrészt kitevő gél fajlagos felülete normális szilárdulás esetén 1,9—2,1 millió cm²/g, ami kb. 14 millimikron szemnagyságú egyszemcsés gömbhalmaznak felel meg. Powers (1961) szerint ezt a cementgél legtömörebb állapotában is mintegy 28% gélpórus hálózza át és a gélpórusok átlagos átmérője 1—12 millimikron.

A gélpórusok tehát a gél alkotórészének tekinthetők. A gél szerkezet változó porozitását a kapillaris pórusok nagysága és mennyisége határozza meg. A gélpórusok nagyságrendjét Powers 0,1 mikronban adja meg, mások szerint egy nagyságrenddel nagyobbak a pórusátmérők.

A hidrotermális kezelés Powers és Brownard (1946), valamint Ludwig és Pence (1956) szerint a cementgél szövetszerkezetének durvulását eredményezi. Az autoklávolt cementkő szövetszerkezetére az irodalmi adatok szerint 0,07—0,50

Fajlagos felület a szemnagyság függvényében

Feltételezés: gömbölkü egyszemcsés, tömör halmaz
 $f_s = 3,15 - 2,65 - 2,2 - 2,0$



1. ábra. Fajlagos felület a szemnagyság függvényében

millió cm^2/g fajlagos felület jellemző. Ez tehát annyit jelent, hogy szélső esetben mintegy 30-szorosára csökken az autoklávolt cementkő gél-szerkezetének fajlagos felülete. Az autoklávolt szerkezetváltoztató hatását több kutató szerint a gőznyomás, illetve gőzhőmérséklet emelkedése esetén egyrészt növekedő kristálméretetek jellemzik, amelyek Ludwig és Pence (1956) szerint elérhetik a mikroszkopikus méretet is, másrészt a kapillárisok átmérőjének kb. megkétszereződése következik be. A normális hőmérsékleten hidratált cementpépben 1—1,5 mikron átmérőjűek a kapilláris pórusok — amelyek mennyisége elsősorban a pép víztartalmával függ össze — és autokláv kezelés után 2—3 mikron átmérőjű kapillárisokat mértek. Az autoklávolt cementkőben — a 100°C alatti hőmérsékleten gőzölt habarcsokhoz hasonlóan — egyirányú (irányított) kapillárisok kialakulását állapították meg. Popov és Csujkó (1955) a hőmérséklet hatására bekövetkező mikrorepedésekről írnak. Szepesi Károly szerint hidrotermális kezelésnél a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durva-kristályos formában válik ki és ez előnytelenül hat a cementgél szövetszerkezetére. A gél-szerkezet itt felsorolt változásai általában abban a nagyságrendben észlelhetők, amelyben közönséges mikroszkóppal már nem lehet dolgozni. További változásokat — és bizonyos mértékig az előzőkben felsoroltakat követve — tapasztaltunk mikroszkópiail, DTG, röntgenográfiai és egyéb fizikai mérések során.

A cementkő fizikai szerkezetének tanulmányozására a felületi csiszolatok vizsgálatát választottuk, mert a vékony csiszolatok a szerkezetet alkotó anyagok eltérő keménységi foka miatt nem készíthetők megbízhatóan. A csiszolásnál nedvesítőanyagként benzolt, olajat, illetve különböző alkoholokat alkalmaztunk. A csiszolatokat 1%-os alkoholos salétromsav oldattal marattuk. A felvételeket — mint az számos hasonló vizsgálatnál megállapítható — nem érdemes leközozni, mert a fényképek a nyomdai áttételnél sokat veszítenek az élességükből. Egyébként sem sokat mondanak a szövetszerkezet kis területéről készült felvételek. A szerkezet megismerése céljából minden egyes csiszolatnál végig kell vizsgálni a teljes felületet és a szövetalkotókat azonosítani kell. Mintegy 100 csiszolatot megvizsgálva az alábbiakat tapasztaltuk:

— Tiszta cementpéptestek autoklávoltása esetén a szemcsék körvonalai elmosódottabbak és fedettebbek, mint normális szilárdulás után,

— A finom kvarchomok tartalmú autoklávolt habarcsok szövetszerkezete egyöntetűbb, mint az ugyanilyen összetételű normálisan szilárdult habarcsoké, illetve az autoklávolt tiszta cementpépeké. Az autoklávolt cementkőben a homokszemcsék kerületén keskeny, sötét tónusú gyűrűk keletkeznek. Feltehető, hogy ezek a gyűrűk a homokszemcsék felületéről, azok belseje felé haladó kémiai leköötődés eredményei. Az autokláv kezelés hatására kialakuló egységesebb szövetszerkezet elsősorban a hidrotermális reakció során keletkező $\text{Ca}(\text{OH})_2$ felhasználódásának, annak a kvarchomokba való beépülésének következménye.

DTG és analitikai vizsgálatok szerint az autoklávolt jóval nagyobb mértékű hidratációt okoz, mint a normális szilárdulás. 10 atmoszférán 6 órás izotermikus érlelés után kb. 70—75%-os hidratáció lehetséges.

A nagyobb mértékű hidratáció és a hőkezelés okozta gél-száradás növelte a gél tömörségét, ami nagy szilárdságokban, a vízfelszívás csökkenésében és a vízzáróság javulásában jelentkezett. Mindezek az előnyös szerkezeti változások azonban csak optimális esetben következnek be és autoklávoltásnál sokkal inkább fennáll a szerkezet roncsolódások veszélye, mint normális szilárdulásnál. Ezért megnő a tervezési és technológiai figyelem jelentősége a habarcsok és betonok hidrotermális kezelésénél, de különösen az autoklávoltásnál.

A szerkezetroncsolódás elsősorban a hőmérséklet változás hatásából és a képződményekből következhet be, mely utóbbi lényegében a kötőanyag keverék összetételétől és az autoklávoltási technológiától függ. A hőmérsékletváltozás negatív hatásait a szilárdítástechnológián kívül megfelelő gyártmánymérettel lehet korlátozni. A kötőanyag keverék megfelelő összetételével el lehet érni a hidrotermális kezelés során felszabaduló $\text{Ca}(\text{OH})_2$ felhasználódását, ami az egységesebb szövetszerkezet kialakítását segíti elő. A másik probléma a cement duzzadási hajlama, amit autoklávoltásnál fokozottabban figyelembe kell venni. Négy hazai cementtel végzett (ASTM szabvány szerinti) autokláv-duzzadási vizsgálat eredményeit az I. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Négy hazai cement ASTM szerinti autokláv-duzzadása

A cement megnevezése	A k l i n k e r		Átlagos duzzadás %-ban
	MgO tartalma %	szabad CaO tartalma %	
Lábatlani 500-as pc ...	2,44	1,40	0,27
S 54-es pc	0,96	—	0,02
Hejőcsabai 400-as kohósalak pc	1,06	3,04	0,20
Tatabányai 600-as pc	2,64	—	0,45
	4,20	—	0,97
	4,45	—	1,43

Az I. táblázatban megnevezett cementekből készült 450 kg/m^3 tiszta cement, illetve 30% kvareliszt kötőanyag adagolású földnedves betonok 10—12 atmoszférán, 6 órás izotermikus érlelésű autoklávoltás közben átlagosan 0,005—0,035 százalékos duzzadtak. Az eredmények nagyon szórtak, mert a friss betonon végzett kiinduló mérések bizonytalanok. Általában duzzadást észleltünk, amely a klinker növekvő MgO, illetve szabad CaO tartalma esetén betonoknál is nagyobb mértékű volt, hasonlóan a cementpépeken tapasztaltakhoz. A különböző MgO tartalmú tatabányai

600-as pc. és kvarciszt kötőanyag keverékkel készült betonok duzzadása azonban nem növekedett a pépek ASTM autokláv-duzzadása arányában. A savanyú adalék duzzadásgátló szerepe autoklávoltás esetén nagyon kedvező, mert ugyanakkor szilárdságnövelés szempontjából is ajánlatos a cementhez kovasavat adagolni. Kovasav jelenlétében az ASTM előírás 0,5%-os felső határértékét túllépő duzzadású cementek sem eredményeznek az autoklávbetonnál veszélyes duzzadást. A 3%-nál nagyobb MgO tartalom és ezzel egyidejűleg jelentős mennyiségű szabad CaO azonban veszélyes.

Az autoklávoltást kísérő fizikai jelenség többek között a betonkéreg fellazulása, különösen a zsaluzatlan (szabad) felület környezetében. Ez elsősorban a hidrotermális kezelés hőmérsékletétől függ és a hőmérsékletváltozás nagyságától. A betonkéreg fellazulása a vízfelszívás növekedésében, a beton ridegebbé válásában, a fagyállóság romlásában (esetleg vízáteresztésben), rugalmassági modulus csökkenésben és szilárdságcsökkenésben jelentkezik. A vízfelszívás mértékét, illetve a szilárdulás végén a betonból még elpárologtatható víztartalmat a 2. táblázatban közöljük.

2. táblázat
Víztartalom és vízfelszívás

Szilárdítási mód	A beton kora vizsgálatkor (nap)	Elpárologtatható víztartalom (%)	Vízfelszívás mértéke (%)
Normális szilárdulás vízalatti tárolással	28	4,10	4,10
8 atmoszférán autoklávolt	2	2,15	4,30
10 atmoszférán autoklávolt	2	2,05	4,30
16 atmoszférán autoklávolt	2	1,35	5,25

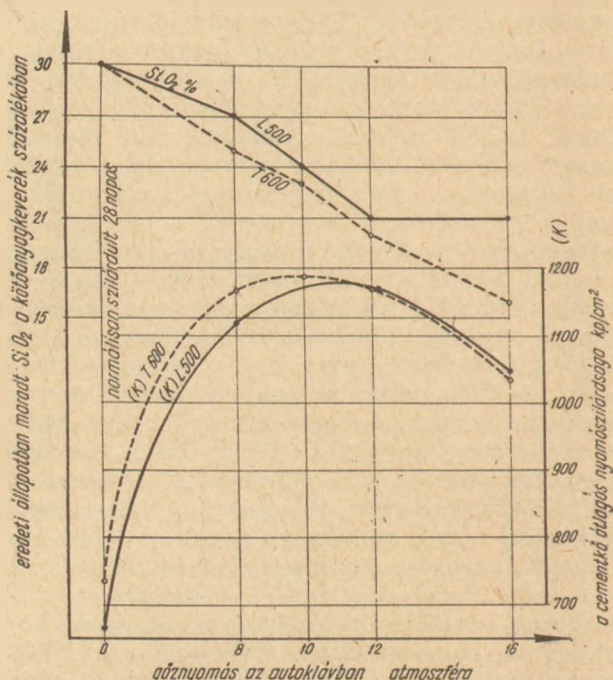
A betonkéreg fellazulása az adatok szerint 16 atmoszférás autoklávoltásnál számottevő, ami jelentkezt a szilárdságcsökkenésben és a vízzáróság romlásában is.

Az autoklávoltás alatti kiszáradás 8–10 atmoszférán kb. 50%-a a telítési víznek (kapillaris víztelítésre vonatkoztatva). 16 atmoszférás kezelés után a kiszáradás is nagymértékű, kb. 70%-os.

A kémiai és fizikai szerkezetváltozások autoklávoltás esetén nehezen választhatók szét. Általában együtt jelentkeznek és az utóbbi sok esetben lerontja az előbbi hatását. Példa erre a gőznyomás növelésének hatásvizsgálata a 2. ábrán, amely szerint az SiO_2 feltáródása növekvő autoklávoltási gőznyomás esetén növekszik, ennek ellenére a cementkő nyomószilárdsága csak 10 atmoszféráig emelkedik, magasabb gőznyomásnál már csökken. Nyilvánvaló, hogy a nagyobb gőznyomáson elérhető jobb, mélyebb hidratáció eredmé-

A gőznyomás hatása a kvarchomok feltáródására

Autoklávoltás: 8–16 atmoszférán 6 órás izotermikus érleléssel.
Kötőanyagkeverék: 70% cement, + 30% őrlött kvachomok (5615 cm³/g)
Cement: — lábatlani 500-as pc. = L500
○ — tatabányai 600-as pc. = T600



2. ábra. A gőznyomás hatása a kvarchomok feltáródására

nyét lerontja a kialakuló durva szerkezet és a szövet roncsolódása.

Hasonló okok szabnak határt az izotermikus érlelési idő nagyságának és általában az autoklávoltás időtartamának is. A 3. ábrán a nagyobb C_3S tartalmú tatabányai 600-as portlandcementből készült habarcsok, illetve betonok szilárdsági eredményeit ábrázoltuk az izotermikus érlelési idő függvényében. 50 óránál hosszabb hőkezelésű habarcsok szilárdsága rohamosan csökken. Különösen veszélyes a hosszú hőkezelési időtartam 20% homoktartalom esetén, amikor — feltehetően a klinker nagy MgO tartalma miatt — a habarcs szét is eshet. A 4. ábrán ugyanezt a vizsgálatot közöljük lábatlani 500-as portlandcementre, összekötve az SiO_2 feltáródás, illetve a pH-változás mérésével. Ez a kísérletsorozat átfogó képet adott a hidratáció előrehaladásának és a szerkezetváltozásoknak az összefüggéseiről. Kiválasztva a 20% és a 40% őrlött kvarchomok tartalmú kötőanyagkeveréket, az alábbi megállapítások tehetők:

— a túlautoklávoltás negatív hatása annál rövidebb idejű izotermikus érlelésnél jelentkezik, minél kevesebb a kötőanyagban az SiO_2 ,

— a kötőanyag kis SiO_2 tartalma (pl. 20% kvarchomok) esetén 20–30 órás autoklávoltás után az SiO_2 feltáródás meglassul, illetve megáll, a kötőanyag kis SiO_2 tartalma esetén a cementkő pH-értéke 6 órától 100 óráig terjedő izotermikus érlelési intervallumban sem változik lényeges mértékben, tehát „mészfelesleg” tapasztalható a rendszerben,

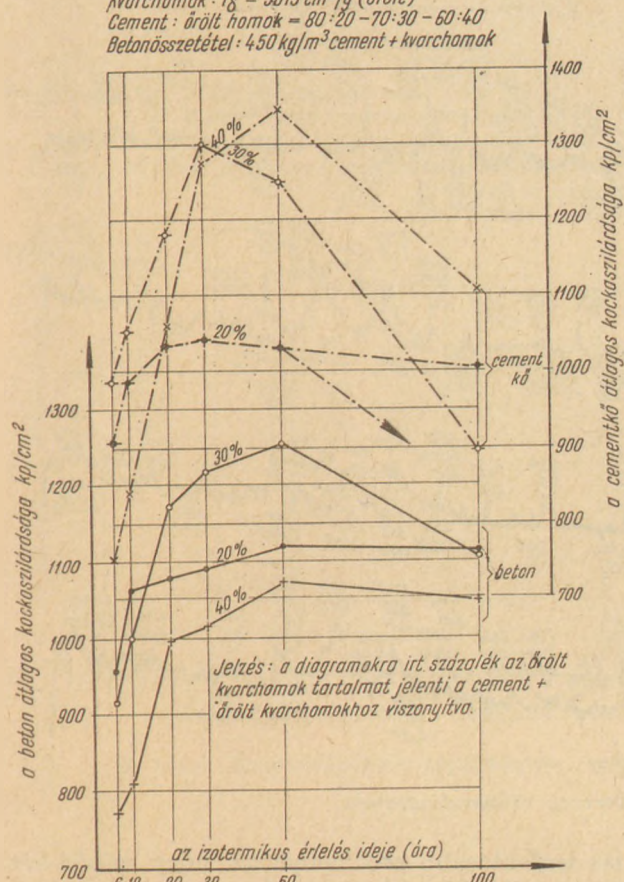
Az izotermikus érlelés időtartama

Autokláválás: 12 atmoszférán

Cement: Totabányai 600-as pc.

Kvarchomok: $\tau_5 = 5615 \text{ cm}^2/\text{g}$ (őrölt)

Cement: őrölt homok = 80:20 - 70:30 - 60:40

Betonösszetétel: 450 kg/m^3 cement + kvarchomok

3. ábra. Az izotermikus érlelés időtartama (T 600-as pc)

— amennyiben a kötőanyag sok SiO_2 -t tartalmaz (pl. 40% kvarchomoktartalom esetén) az SiO_2 feltáródás egészen 100 órás autokláválásig fokozódik, bár kezdetben (30 órás hőkezelésig) gyorsabb ütemű,

— a nagy SiO_2 tartalmú kötőanyag keverékekből készült habarcsok és betonok hosszú ideig tartó autokláválását a rendszer jelentős mértékű savanyodása kíséri, a pH-érték a 6 órás izotermikus érlelésnél mért 12,5-ről 100 órás kezelés után 11,2-re csökken, ami azt jelzi, hogy a túlautokláválás nemcsak a „pillanatnyi szilárdságot” csökkenti, hanem a cementkő tartósságát, időállóságát is veszélyezteti,

— az izotermikus érlelési időnek 10 órán túl való megnövelése betontechnológiai szempontból nem gazdaságos, mert a várható hatás (pl. szilárdság növekedés) nem áll arányban az érlelési idővel 30 óránál hosszabb érlelés pedig egyenesen káros, mert kihangsúlyozódnak az autokláválásnál előálló szerkezetromlások.

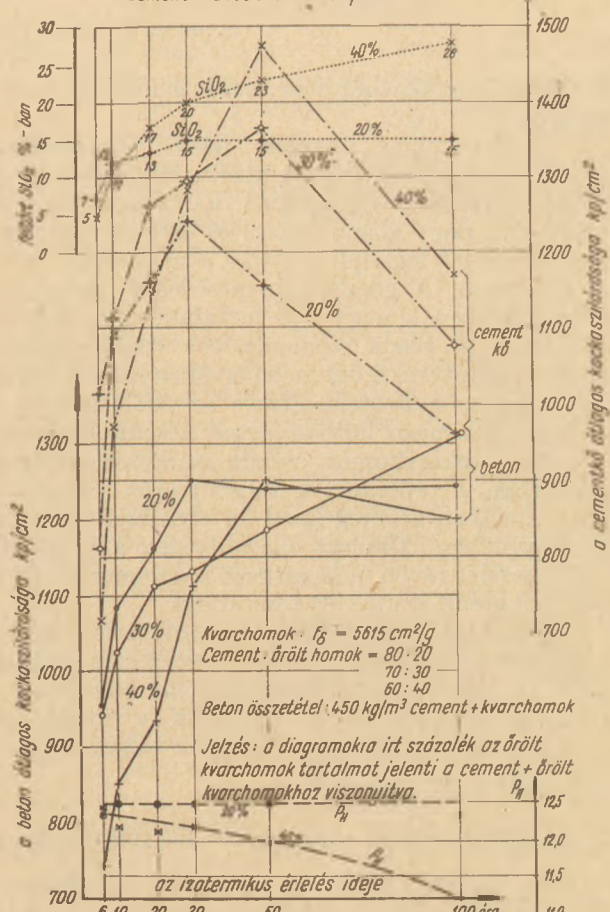
Megvizsgáltuk az autokláválásnál keletkezett cementkő hidrátvegyületeit röntgenográfiai úton. A vizsgálatokat Gyarmathy Gyula vegyészmérnök végezte. Némileg következtetni lehet a vizsgálatokból a röntgenamorfi és a kristályos állapotú termékek arányára és valószínűsíthető, hogy a

normálisan szilárdult cementkőhöz hasonlítva az autoklávált cementkőben a kristályos hidrátvegyületek mennyisége nagyobb. A diffraktométeres méréseket úgy értékeltük ki, hogy először a teljes szögterománnyon végigmenve a felvételeken azonosítottuk a kapott reflexiókat, majd az egyes azonosítható vegyületek jellemző és különálló vonalain számlálással állapítottuk meg a relatív mennyiségeket. Az 5. ábra lábatlani 500-as portlandcementhabarcsok vizsgálatát tartalmazza (80% cement + 20% őrölt kvarchomok kötőanyagkeveréken). Az a) diagram a normálisan szilárdult 28 napig víz alatt tárolt cementkőre vonatkozik a b) — d) diagramok pedig 12 atmoszféra túlnyomáson autoklávált habarcsok vizsgálatát tartalmazzák. Utóbbiaknál 6—30—100 óra volt az izotermikus érlelési idő. Az 5. ábra lehetővé tette a 4. ábrán látható eredmények kiszámítását a kvarcfeltáródást illetően. Az 5. ábrán látható, hogy az autokláválás idejének növekedésével csökken az SiO_2 . Hat óránál hosszabb autokláv kezelés után szabad $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -t általában már nem észleltünk. Mértük azonban a hidrotermális kezelésnél elsődlegesen keletkezett dikalciumszilikáthidrát csökkenését, ami arra mutat, hogy a „mész-kvarc reakciókra” a mészforrást továbbiakban a dikalciumszilikáthidrátnak alacsonyabb

Az izotermikus érlelés időtartama

Autokláválás: 12 atmoszférán.

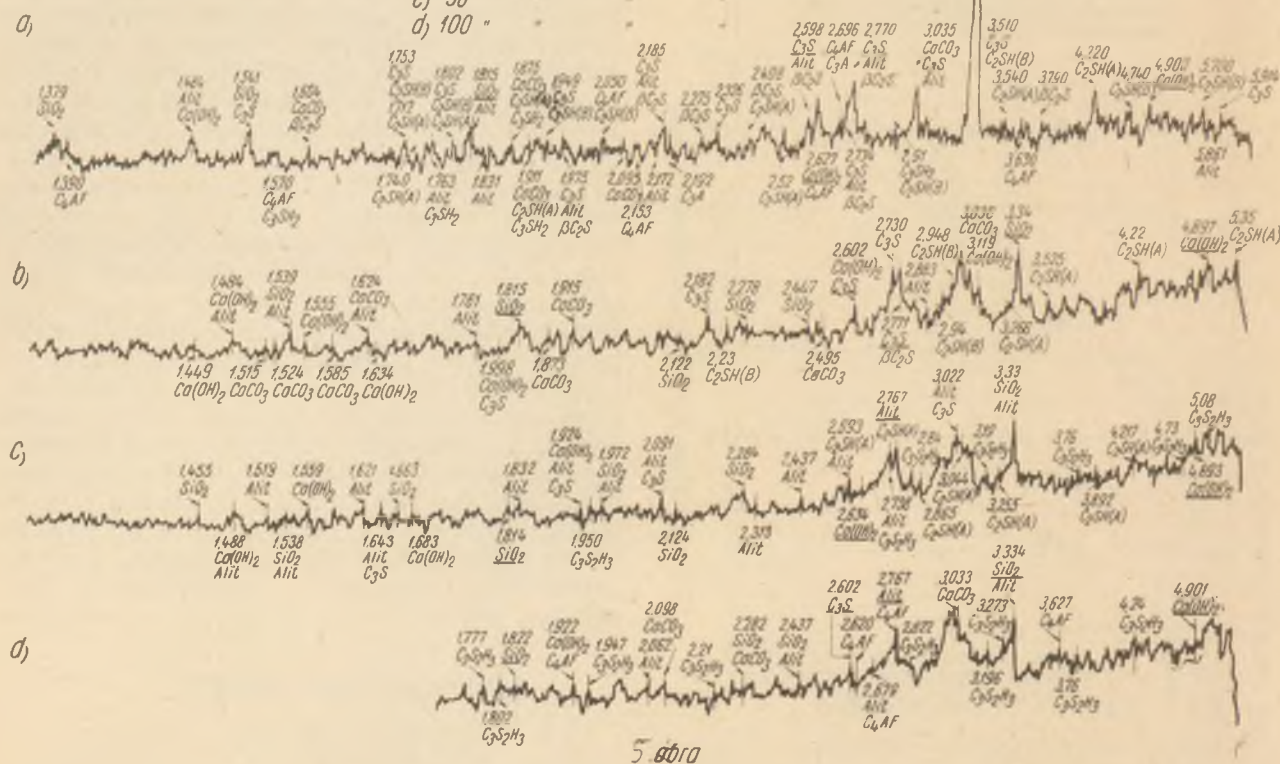
Cement: Lábatlani 500-as pc.



4. ábra. Az izotermikus érlelési időtartama (L 500-as pc)

L. 500-as habarcsok röntgendiagramjai (érlelési idő hatása)

Autokláválás: 12 atmoszférán
 Örölt kvarchomok tartalom: 20% (5615 cm²/g)
 a) normálisan szilárdult
 b) 6 órás izoterm érleléssel autoklávált
 c) 30 "
 d) 100 "



5. ábra. L 500-as pc. habarcsok röntgendiagramjai

bázicitású szilikáthidrátta való lebomlása szolgáltatta.

A gőznyomás növelése hazai cementekből készült betonoknál 10—12 atmoszféra felett okoz szerkezetromlást. Cementdús habarcsok érzékenyebbek a nagy gőznyomásra és ezért a hidrotermális kezelést legfeljebb 8—10 atmoszférán érdemes végezni. A gőznyomás növelésére és a túlautokláválásra a nagy C_3S tartalmú cementek és általában a tiszta cementpépek (tisztá cement kötőanyagkeverékű betonok) érzékenyebbek, mint a heterogén cementek, illetve az örölt kvarchomokot tartalmazó kötőanyaggal készült betonok.

Az autoklávkezelés okozta szerkezetlazulások elsősorban a próbatestek külső részén jelentkeznek, általában a kéreg lazul fel a szabad felületek környezetében. Mindezt ellensúlyozza a hidrotermális kezelés révén bekövetkező nagymérvű hidratációból eredő szerkezeti tömörödés.

Az autokláválás által bekövetkezett kémiai szerkezeti változásokról a szerző előző cikke beszámolt (Kilián 1964). A továbbiakban elsősorban a tulajdonságváltozásokra helyezük a hangsúlyt a nagyszilárdságú autoklávbetonok tulajdonságainak ismertetése során.

3. A nagyszilárdságú autoklávbetonok tulajdonságai

Az autoklávbetonok tervezésével foglalkozó előző cikkben Kilián (1964) ismertette az ilyen betonok szilárdságának alakulását. Az autoklávó-

lás legfontosabb eredménye az, hogy másfél-kétszeres szilárdság érhető el vele, szemben az ugyanilyen összetételű betonok 28-napos, normális körülmények között nyert szilárdságával. Ezzel a jelenlegi 50—500 kp/cm² kockaszilárdsági határ kitolható egészen 1000 kp/cm²-ig.

A fagyállóság romlásának veszélye az előzőekben tárgyalt szerkezetlazulások miatt fennáll. Vizsgálataink, melyek eredményeit a 6. ábrán közöljük, azt mutatják, hogy a fagyállóság elsősorban 10—12 atmoszféránál nagyobb gőznyomású autokláválás esetén romolhat. Az a jelenség, hogy a fagyasztott betonok szilárdsági görbéje a szobalevegőn utókezelteké alatt fut, önmagában még nem jelenti a fagyállóság romlását, mert elsősorban víztelítettségből eredhet az alacsonyabb szilárdság. Ez pedig normálisan szilárdult betonoknál is bekövetkezik, ugyanis kísérleteink szerint a normális szilárdulású, szobalevegőn tárolt betonok átlagos kockaszilárdsága 507 kp/cm² volt, a fagyasztottaké pedig 461 kp/cm², pedig ilyen nagyszilárdságú betonok közismerten fagyállóak.

A hajlítóhúzó-szilárdság alakulását a 7—9. ábrák szemléltetik. A 7. ábra szerint cementhabarcsok esetén nincs lényeges különbség a normálisan szilárdult T 600-as portlandcementek, illetve az autoklávált cementtestek hajlítóhúzó-szilárdsága között. A jelek mellé írt számok az autokláválási gőznyomást jelentik atmoszférában. A 8.

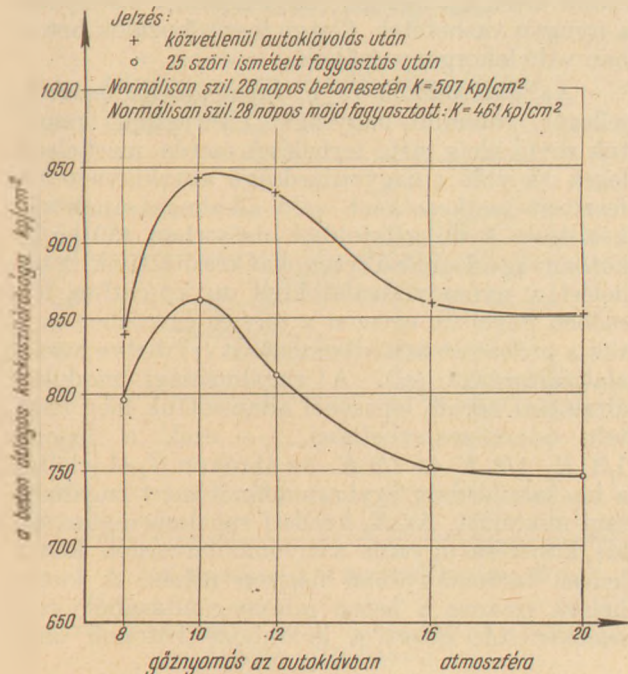
Az autoklávbeton fagyállósága

Cementminőség: Bélapátfalvi 500-as pc.

Betonösszetétel: 315 kg/m³ cement

135 kg/m³ őrlött kvarchomok ($f_g = 5615 \text{ cm}^2/\text{g}$)

Autokláválás: Izotermikus érlelés 6 óráig



6. ábra. Az autoklávbeton fagyállósága

Az autoklávbeton hajlítóhúzószilárdsága

Cementminőség: Tatobányai 600-as pc.

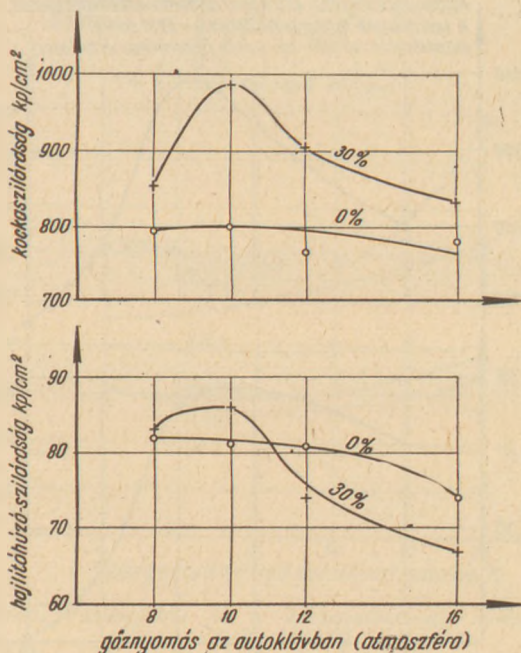
Kötőanyagadagolás: 450 kg/m³ cement + kvarchomok.

Jelölés: Cement: őrlött kvarchomok ($f_g = 5231 \text{ cm}^2/\text{g}$).

+ 70 : 30

o 100 : 0

Izotermikus érlelés ideje 6 óra.



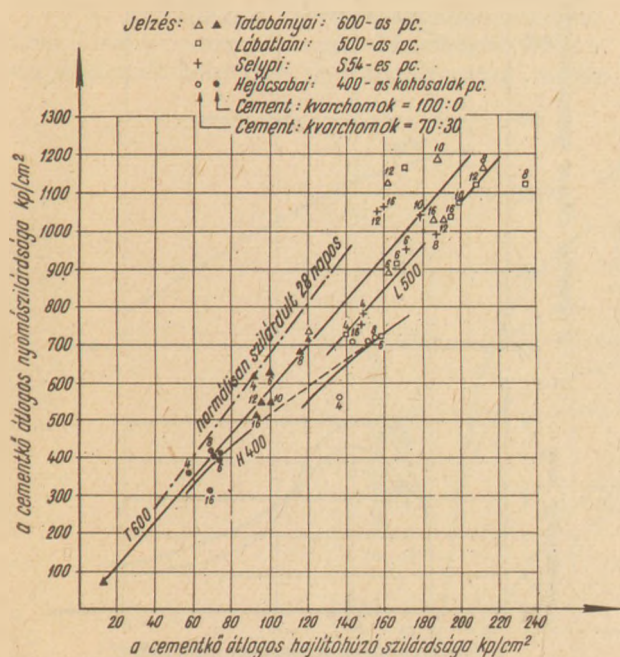
8. ábra. Az autoklávolt beton hajlítóhúzó-szilárdsága (atmoszféra)

Az autoklávolt habarcs nyomó és hajlítóhúzó szilárdsága

Autokláválás: 4-16 atmoszféra (lásd a jelek mellé írt számokat).

Izotermikus érlelés 6 óráig.

Kvarchomok: 5588 - 5615 cm²/g (őrlött)



7. ábra. Az autoklávolt habarcs nyomó- és hajlítóhúzó-szilárdsága

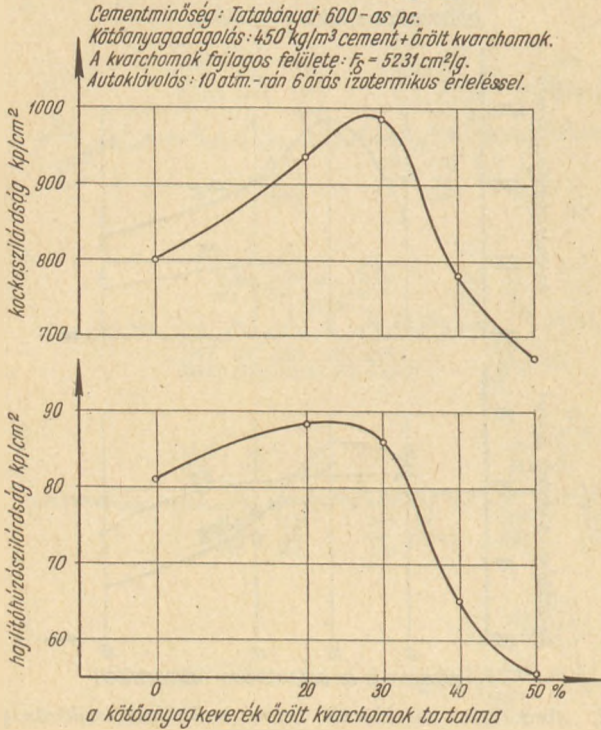
ábra megvilágítja azt, hogy autokláválás esetén a betonok hajlítóhúzó-szilárdsága hasonló jellegűen változik a gőznyomás nagyságától függően, mint a kockaszilárdság. A 9. ábra a szilárdságok változásának azonos jellegű lefutását mutatja be a kötőanyagkeverék őrlött kvarchomok tartalmának függvényében. A hajlítóhúzó-szilárdság alakulására betonok esetén az jellemző, hogy a kockaszilárdsághoz (K) viszonyítva 0,09 K —0,10 K értékűek. Ez a relatív érték 30—40%-kal kisebb, mint az ugyanolyan összetételű normálisan szilárdult betonok esetén. Az autoklávbetonok hajlítóhúzó-szilárdságának romlása az ilyen betonok törekenységének kialakulására és egyéb szerkezetromlásokra mutat.

Az ütbellenállás vizsgálatát eddig csak kis méretű mintákon tudtuk elvégezni. Ezek a kísérletek nem mutatták azt a nagyfokú törekenységet és ridegséget, amit az előzmények szerint várni lehetne. Ezért a 10. és 11. ábrán közölt diagramokat fenntartással kell kezelni, mert az eredmények jóval biztatóbbak, mint az autoklávolt gyártmányokkal nyert tapasztalatok. A problémát az ÉTI-ben folyó feszített vasbeton alj vizsgálatok hozhatják közelebb a megoldáshoz.

A vastapadás vizsgálata autokláválás esetén jóval kisebb relatív értékeket adott, mint normális szilárdulás közben. A 12. és 13. ábrák szerint a vastapadás a kockaszilárdsághoz (K) viszonyítva autokláválás esetén $0,06 = 0,08 K$ nagyságú, tehát 40—60%-kal kisebb, mint ugyanolyan összetételű normálisan szilárdult betonoknál. Fel kell

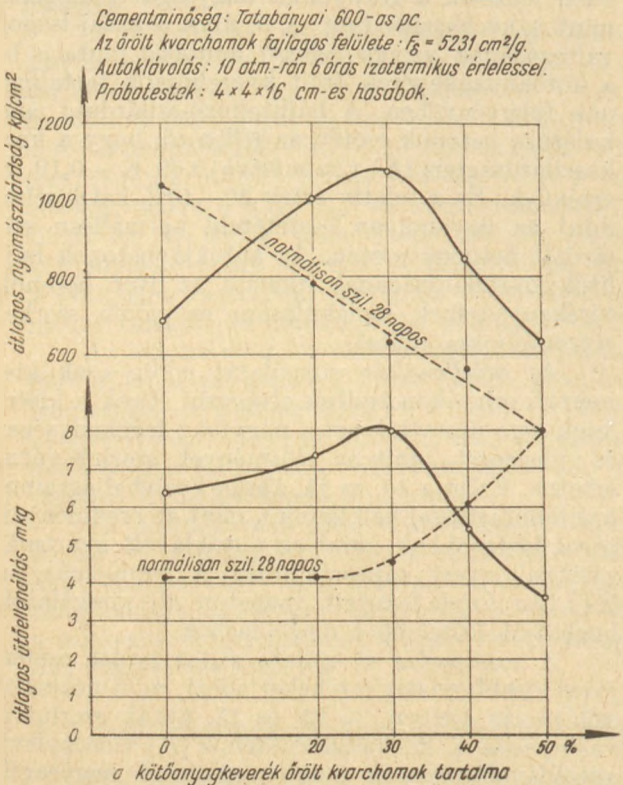
hívni arra is a figyelmet, hogy a vastapadás romlik akkor, ha az autoklávoltási gőznyomást 8 atmoszféra fölé emelik (lásd 13. ábrát). Mindezek alapján felmerül az a kérdés, hogy alkalmas-e az

Az autoklávbeton hajlítóhúzószilárdsága



9. ábra. Az autoklávolt beton hajlítóhúzó-szilárdsága (homoktartalom)

Az autoklávolt cementkő ütőellenállása

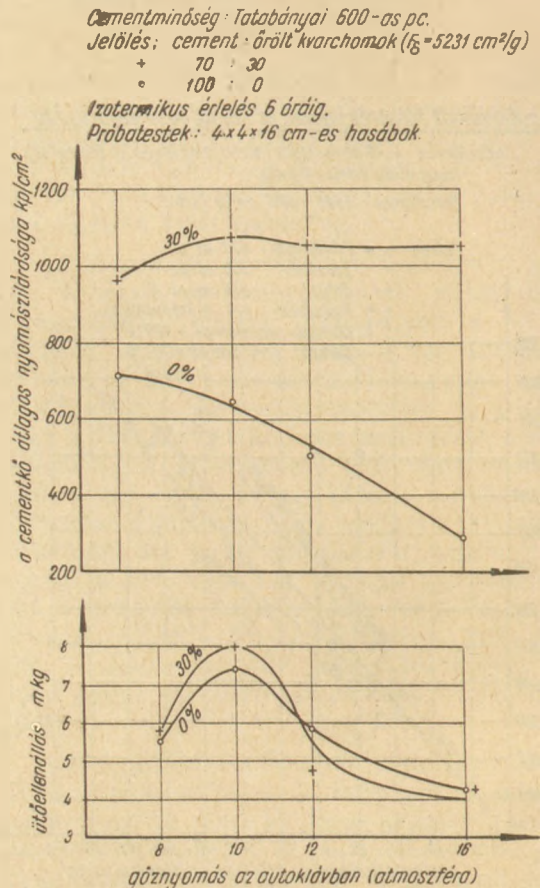


10. ábra. Az autoklávolt cementkő ütőellenállása (homoktartalom)

autoklávoltás vasbeton szerkezetek szilárdítására. Talán bizalmatlanságot idéz elő az autoklávbetonok vastapadásának relative alacsony értéke, de hozzá kell tenni, hogy óvatossággal a vastapadás esetén a nyomószilárdság 40–60%-os emelkedésével lehet számolni. Ezt figyelembevéve, abszolút értékben kielégítő és elegendő a vastapadás a nyugvó vasbetétek, illetve feszítőhuzalok betonban való lehorgonyzásához.

Az alakváltozás és a rugalmassági modulus jellegét, valamint nagyságát kiterjedten vizsgáltuk rövid ideig tartó terhelések esetén, mert elsődleges cél volt a nagyszilárdságú autoklávbetonok feszített szerkezetként való alkalmazásának előkészítése. A vizsgálatokhoz elsősorban 450 kg/m³ kötőanyag adagolású betonokat készítettünk. A terhelést a nyomóvizsgálatoknál 40 kg/cm²-es lépcsőben növeltük egészen a törésig és közben mértük a próbatest összenyomódását (ϵ) illetve haránt alakváltozását (ϵ_A). A rugalmassági modulus általában három lépcsőnél állapítottuk meg ismételt oda-visszaterheléssel, — ezek a lépcsők $1/3 K$, $1/2 K$ és $7/8 K$. Az ábrákon E_1 -el jelöltük a kockaszilárdság egyharmadánál mért rugalmassági modulus. Az E_0 kezdeti rugalmassági modulus kimérése ugyanis a nyomódiagramok kisterhelésű tartományában nagyon nehéz. A kisterhelésű szakasz a beton inhomogenitásából eredő excentricitás miatt a különböző betonok alak-

Az autoklávolt cementkő ütőellenállása



11. ábra. Az autoklávolt cementkő ütőellenállása (atmoszfér)

A vastapadás és a kockaszilárdság viszonya

Cementminőség: Tatabányai 600-as pc.

Jelölés: 300 kg/m³ cement + őrlt kvarchomok

▲ autoklávolt 1 napos

△ normálisan szilárdult 28 napos

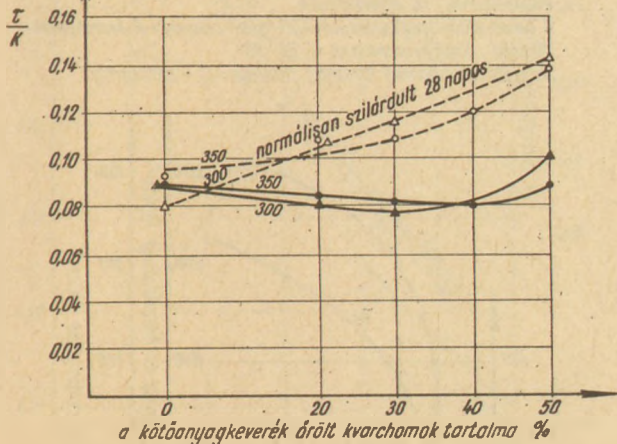
350 kg/m³ cement + őrlt kvarchomok

● autoklávolt 1 napos

○ normálisan szilárdult 28 napos

Autoklávolt: 8 atm-rán 4 órás izoterm. érleléssel

Előzetes pihentetés: 2 óra

Acélbetét: ϕ 10 mm12. ábra. Vastapadás és a kockaszilárdság viszonya (300—350 kg/m³)A vastapadás és a kockaszilárdság viszonya

Cementminőség: Tatabányai 600-as pc.

Kötőanyagadagolás: 450 kg/m³ cement + őrlt kvarchomokŐrlt kvarchomok: $f_g = 4474 \text{ cm}^2/\text{g}$

Előzetes pihentetés: 2 óra

Autoklávolt: 8-12-16 atm-rán 4 órás izoterm. érleléssel

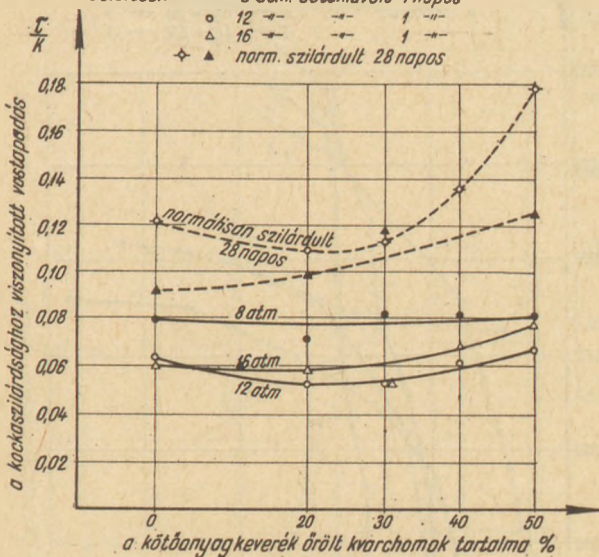
Acélbetét: ϕ 10 mm

Jelölések: ● 8 atm. autoklávolt 1 napos

○ 12 atm. autoklávolt 1 napos

△ 16 atm. autoklávolt 1 napos

✦ norm. szilárdult 28 napos

13. ábra. Vastapadás és a kockaszilárdság viszonya (450 kg/m³)

változásának és rugalmassági modulusának összehasonlítására általában nem alkalmas. A kísérleti eredményeket a 14—21. ábrák szemléltetik. Az ábrák szerint az alábbi megállapítások tehetők:

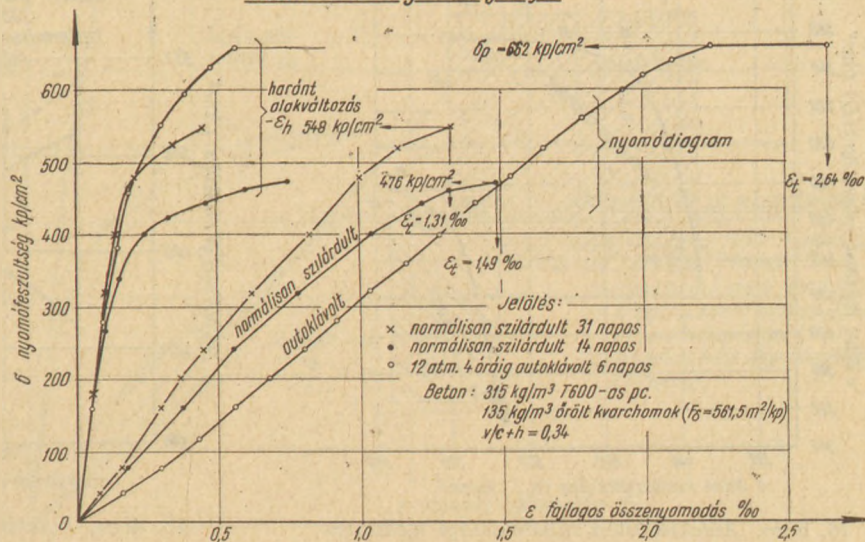
— az autoklávolt betonok összenyomhatósága nagyobb (14. ábra) és haránt alakváltozása kisebb (15. ábra), mint az ugyanolyan összetételű normálisan szilárdult betonoké,

— az autoklávolt betonok rugalmassági modulusa kisebb, mint a hasonló összetételű, normálisan szilárdult betonoké, de a rugalmassági modu-

lus az autoklávbetonok utólagos pihentetése során lényegesen nő (16. ábra),

— az autoklávolt idő növelése a beton rugalmassági modulusa szempontjából előnyte-lebb, mint szilárdsági szempontból (17. ábra), tehát a túlautoklávolt ilyen vonatkozásban a legveszélyesebb,

— az autoklávolt gőznyomás növelése esetén nő a beton összenyomhatósága, vagyis csökken a rugalmassági modulusa. A rugalmassági modulusnak a gőznyomás növelése hatására bekö-

Autoklávbeton nyomódiagramja

14. ábra. Autoklávbeton nyomódiagramja

Autoklávbeton alakváltozási viszonyai

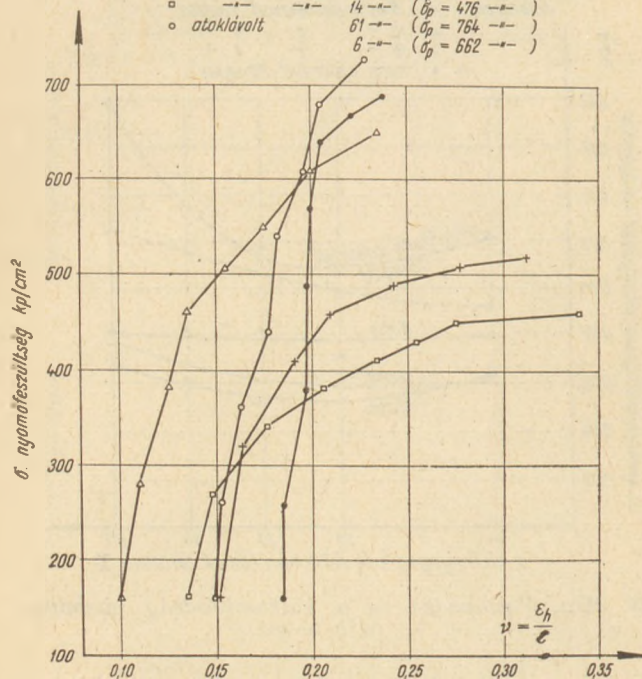
Autoklávoldás: 12 atmoszférán. 4 óra.

Beton: 315 kg/m³ tatabányai 600-as pc.

135 kg/m³ őrlött kvarchomok ($f_g = 5615 \text{ cm}^2/\text{g}$)

Jelölés:

- normálisan szilárdult 61 napos ($\sigma_p = 704 \text{ kp/cm}^2$)
- + ——— 31 ——— ($\sigma_p = 548 \text{ ———}$)
- 14 ——— ($\sigma_p = 476 \text{ ———}$)
- o atoklávolt 61 ——— ($\sigma_p = 764 \text{ ———}$)
- 6 ——— ($\sigma_p = 662 \text{ ———}$)



15. ábra. Autoklávbeton alakváltozási viszonyai

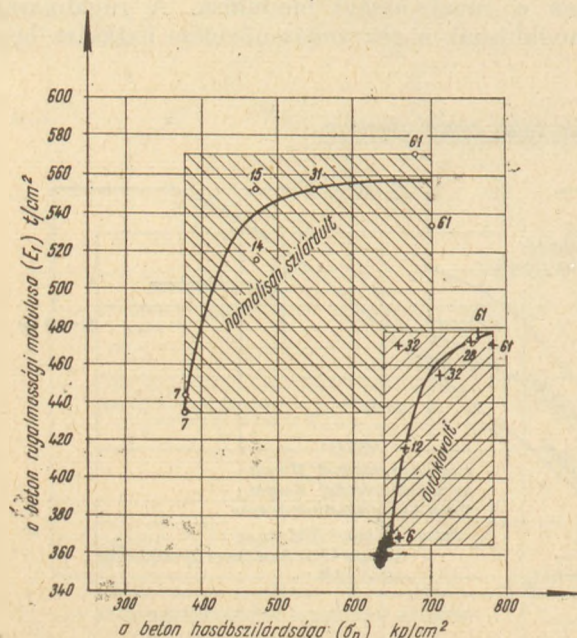
Autoklávbeton rugalmassági modulusa

Autoklávoldás: 12 atmoszférán, izotermikus érlelés 4 óra.

Beton: 315 kg/m³ tatabányai 600-as pc.

135 kg/m³ őrlött kvarchomok ($f_g = 5615 \text{ cm}^2/\text{g}$)

Megjegyzés: a jelek mellé írt számok a beton korát jelentik napokban.



16. ábra. Autoklávbeton rugalmassági modulusa (hasábszilárdság)

vetkező csökkenése mérséklethető a próbatestek vizes utókezelésével (18. ábra),

— a rugalmassági modulus értékének változása a kötőanyag kvarchomoktartalmának függvényében hasonló jellegű, mint a hasábszilárdság változása (19. ábra). A legnagyobb rugalmassági

A rugalmassági modulus változása az izotermikus érlelési idő függvényében

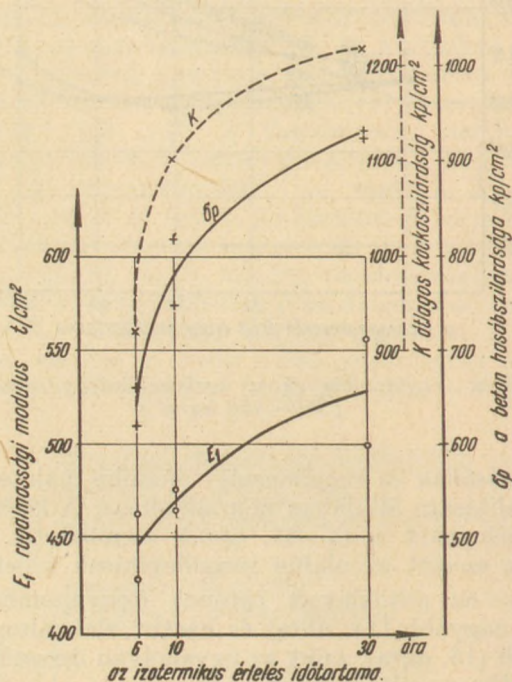
Cementminőség: Tatabányai 600-as pc.

Autoklávoldás: 10 atmoszférán.

A beton kötőanyagtartalma: 450 kg/m³ cement + őrl. kvarchomok.

Cement: őrlött kvarchomok = 70 : 30

Az őrlött kvarchomok fajlagos felülete: $f_g = 5615 \text{ cm}^2/\text{g}$



17. ábra. A rugalmassági modulus változása az izotermikus érlelési idő függvényében

Autoklávbeton rugalmassági modulusa

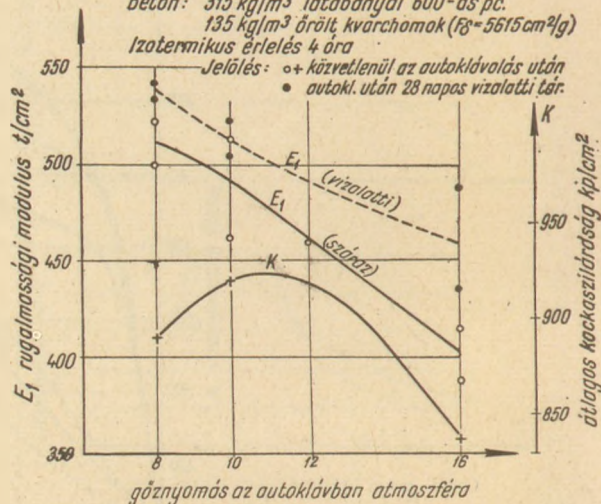
Beton: 315 kg/m³ Tatabányai 600-as pc.

135 kg/m³ őrlött kvarchomok ($f_g = 5615 \text{ cm}^2/\text{g}$)

Izotermikus érlelés 4 óra

Jelölés: o+ közvetlenül az autoklávoldás után

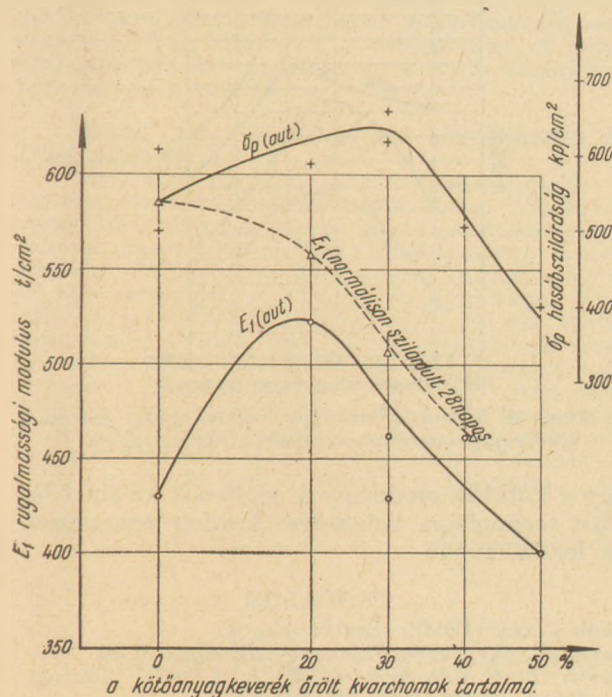
• autokl. után 28 napos vizalatti tár.



18. ábra. Autoklávbeton rugalmassági modulusa (atmoszféra)

A rugalmassági modulus változása a homoktartalom függvényében

Cementminőség: Tatabányai 600-as pc.
Autokláválás: 12 atmoszférán 4 órás izotermikus érleléssel.
A beton kötőanyagtartalma: 450 kg/m³ cement + őrlt kvarchomok (5615 cm²/g)



19. ábra. A rugalmassági modulus változása a homoktartalom függvényében

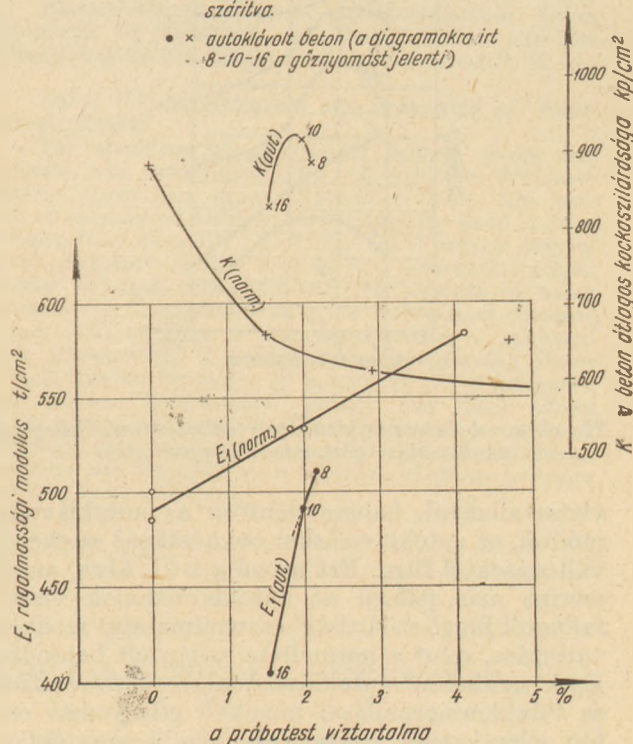
modulussal a 20% finom kvarchomok tartalmú betonok rendelkeztek,

— az autoklávbetonok nyomódiagramja nem a betonoknál szokásos parabola alakú görbe, hanem közelítően egyenes vonal. Ezt elsősorban a kapillaris víztartalom nagymértékű csökkenése okozza, mint a 20. ábrán látható. Azonos betonokat vizsgáltunk vízzel telített, illetve súlyállandósá-

A rugalmassági modulus és a víztartalom

Beton: 315 kg/m³ Tatabányai 600-as pc.
135 kg/m³ őrlt kvarchomok ($E_s = 5615 \text{ cm}^2/\text{g}$)
Jelölés: $\circ$ normálisan szilárdult 28 napos beton.
vizsgálat előtt a jelzett víztartalomra szárítva.

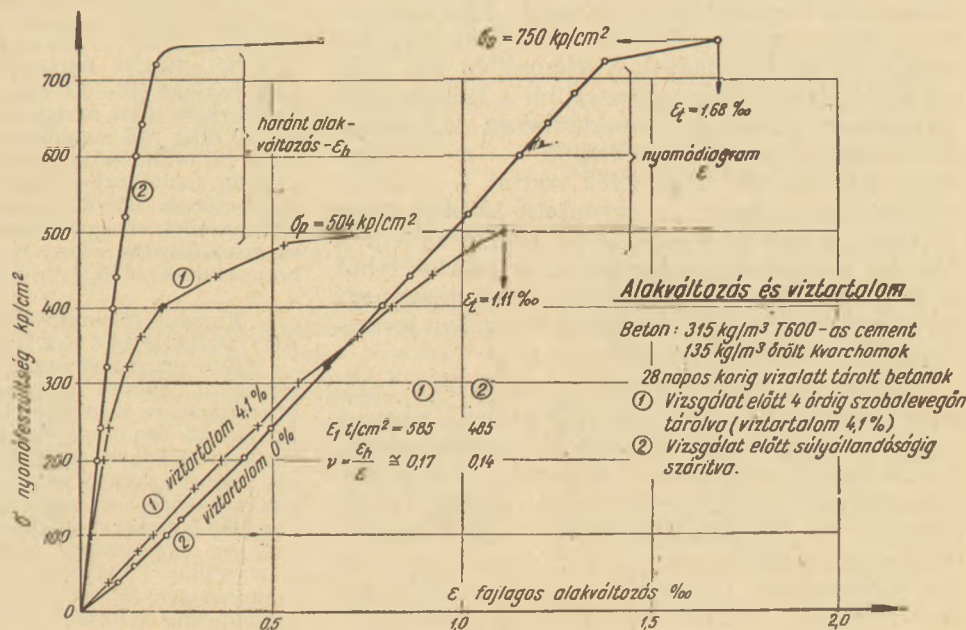
$\times$ autoklávolt beton (a diagramokra írt 8-10-16 a gőznyomást jelenti)



20. ábra. A rugalmassági modulus és a víztartalom

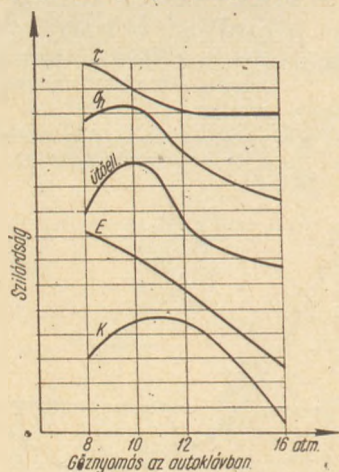
gig szárított állapotban és a diagramok azt jelezték, hogy a rövid ideig tartó terhelés egyrészét a betonban levő víz veszi fel. Többek között ezért kisebb tehát az autoklávbeton rugalmassági modulusa is a normálisan szilárdult betonéhoz képest,

— az autoklávbeton rugalmassági modulusának, illetve szilárdságának változása nem fejezhető ki azonban egyértelműen a beton kapillaris



21. ábra. Alakváltozás és víztartalom

A betontulajdonságok változásának jellege az autokláválási gőznyomás függvényében



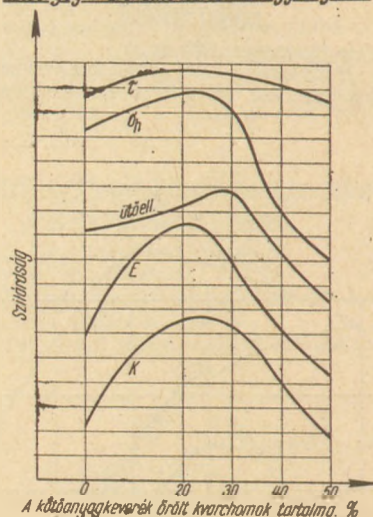
22. ábra. A betontulajdonságok változásának jellege az autokláválási gőznyomás függvényében

víz tartalmával, hanem döntően az autokláválási módtól, az autokláváláskor bekövetkező szerkezeti változásoktól függ. Ezt igazolja a 21. ábra, amely szerint más jellegű az autoklávbetonok víztartalomtól függő szilárdság- és rugalmassági modulus változása, mint a normálisan szilárdult betonoké. Ezek szerint az autoklávbeton szerkezetromlásai és tulajdonságromlásai növekvő gőznyomás esetén jelentkeznek egyre veszélyesebb mértékben.

Az autoklávbeton tulajdonságainak szempontjából tehát két fontos tényező vizsgálata szükséges; a gőznyomás nagyságáé és a kötőanyagkeverék finom kvarchomok tartalmáé. A gőznyomás nagyságától függő változásokat a 22. ábra szemlélteti. A beton szilárdsági tulajdonságai szempontjából a változások jellege azonos, mert a kockaszilárdság (K), a hajlítóhúzó-szilárdság (δ_h) és az ütéllenállás értékét tekintve 10–12 atmoszféra az optimális gőznyomás. A tapadás (τ) és a beton rugalmassági modulusa (E) egyaránt csökken a gőznyomásnak 8 atmoszféra fölé való emelése folytán. Még egyöntetűbb a tulajdonságváltozások jellege az autoklávbeton kötőanyag tartalmának finom kvarchomok — mennyisége függvényében, 23. ábra. Ezek szerint — mint az előzőkből is kiderült — egyöntetű jó szerkezetet 20–30% finom kvarchomok biztosít és ez adja a legjobb betontulajdonságokat is. Ajánlatos tehát a nagyszilárdságú autoklávbetonok kötőanyagát 70% cement és 30% optimális finomságú kvarchomok keverékéből összeállítani.

Végezetül ismételtén aláhúzzuk, hogy a betonok hidrotermális kezelése előnytelen lehet a cementkő szerkezetének kialakulása szempontjából, de negatív hatásai csökkenthetők, sőt megszüntethetők a tulajdonságváltozások okainak ismeretében. Az autokláválás pedig a különlegesen nagyszilárdságú betonok előállításánál ma még nélkülözhetetlen. Ez a cél vezette a kutatást, amelyről jelen cikkben beszámoltunk. Remélhető,

A betontulajdonságok változásának jellege a kötőanyag kvarchomoktartalma függvényében



23. ábra. A betontulajdonságok változásának jellege a kötőanyag kvarchomoktartalma függvényében

hogy a kutatási eredmények segítenek az autokláválási technológia bevezetése kezdeti nehézségeinek leküzdésében.

IRODALOM

- Kilián József (1964): Építőanyag 4.
 Powers, T. C. (1964): Zement-Kalk-Gips 3. 81.
 Powers, T. C.—Brownyard, T. L. (1946): Journal, Amer. Concr. Inst. 18. 101.
 Ludwig, N. C.—Pence, S. S. (1956): Journal. Amer. Concr. Inst. 2. 657.
 Popov, N. A.—Csujko, A. V. (1955): Gidrot. Sztr. 7. 240.

Kilián József: Autoklávbetonok szerkezete és tulajdonságai

Az autoklávált cementkő szerkezeti változásainak vizsgálatára alkalmasak a mikroszkópiai, DTG, röntgenográfiai és egyéb fizikai mérések. A finom kvarchomoktartalmú autoklávált habarcsok szövetszerkezete egyöntetűbb, mint az ugyanolyan összetételű normális szilárdult habarcsoké. Az autokláválás szerkezetre gyakorolt hatása egyes esetekben a vízfelszívás növekedésében és szilárdságcsökkenésben jelentkezik. Az autoklávbetonok MgO okozta duzzadása nem jelentkezik olyan határozottan, mint a cementpépé, illetve habarcs esetében. A SiO_2 növekvő feltáródása ellenére romlik a beton tulajdonsága 10–12 atmoszféra feletti gőznyomásos való kezelés alatt és ugyanilyen hatású az autokláválási idő 30 órán túli megnövelése. A túl-autokláválás jelenségét pH értékcsökkenés is kíséri. Kutatási eredmények alapján foglalkozik a szerző a nagyszilárdságú autoklávbetonok fagyállóságának, vastapadásának, alakváltozásának és rugalmassági modulusának alakulásával az autokláválási gőznyomás, valamint a finom kvarchomoktartalom függvényében.

Килиан Йозеф: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АВТОКЛАВНЫХ БЕТОНОВ.

Для исследования структурных изменений автоклавного цемента пригодны микроскопические, DTG, рентгеновские и другие физические методы измерения. Структура автоклавных растворов, содержащих тонкомолотый кварцевый песок, является более однородной, чем структура нормально твердеющего раствора аналогичного состава. Разрушительное влияние автоклавной обработки на структуру раствора в отдельных случаях сказывается в увеличении водопоглощения и падении прочности. Магнезиальное расширение автоклавных бетонов проявляется менее резко, чем расширение образцов из цементного теста или рас-

вора. Несмотря на увеличивающееся растворение SiO_2 , при давлении пара выше 10—12 атмосфер, свойства бетона ухудшаются, аналогичное влияние оказывает увеличение времени автоклавной обработки свыше 30 часов. Явление слишком продолжительной автоклавной обработки сопровождается снижением значения РН. Автор занимается вопросами морозостойкости и сцепления с железом автоклавных бетонов высокой прочности, а также деформацией и изменением модуля упругости в зависимости от давления пара при автоклавной обработке и содержания тонкомолотого кварца.

Kilián, Josef: Struktur und Eigenschaften des Autoklavbetons

Zur Untersuchung der Strukturänderungen des im Autoklav behandelten Zementsteins eignen sich Mikroskopie, DTG, Röntgenographie, wie auch weitere physikalische Messverfahren. Die Gewebestruktur der im Autoklav behandelten feinkquarzsandhaltigen, Mörtel ist eher einheitlich als die der in gewohnter Weise erhärteten. In einzelnen Fällen wird die das Gefüge zerstörende Wirkung der Autoklavbehandlung durch Anwachsen des Wasseransaugens und Rückgang der Festigkeit manifestiert. Das vom MgO verursachte Schwellen der Autoklavbetone erscheint weniger auffällig als es beim Zementteig und bei Mörtelkörpern beobachtet werden kann. Stellt sich der Dampfdruck höher als 10—12 Atm während der Behandlung, als-

dann verschlechtern sich die Eigenschaften des Betons trotz fortschreitenden Aufschlusses des SiO_2 , und dieselbe Wirkung übt die Autoklavbehandlung auch in Fällen aus, wo sie länger als 30 Stunden währt.

Auf Grund der eigenen Forschungsergebnisse behandelt der Autor die Fragen der Frostbeständigkeit, des Haftens an der Stahlbewehrung, der Deformation und des Elastizitätsmoduls von Autoklavbetonen hoher Festigkeit, in Funktion des Dampfdruckes bei der Behandlung, ferner des feinen Quarzsandanteils. (S. G.)

József Kilián: Structure and Properties of Autoclaved Concrete

The structure of autoclaved cement stone and concrete was investigated by microscopic, derivatographic, X-ray and other physical methods. The texture of autoclaved mortars containing fine sand is more uniform than normally cured mortars of similar composition. Autoclave curing may have a destructive action causing strength reduction and the increase of water penetration. Magnesia-swelling of autoclaved concrete is less distinct than with cement pastes or mortars. As a consequence of too intensive autoclaving above 10—12 atm and/or above 30 hours) the pH is decreased and concrete deteriorated, though the silica shows higher degree of reaction. The frost resistance, steel adhesion, deformation, elastic properties of autoclaved concretes are discussed as a function of steam pressure and fine sand contents.

AZ ÉPÍTÉSÜGYI DOKUMENTÁCIÓS IRODA KÜLFÖLDI LAPSZEMLEJE

SZKLO I KERAMIKA
1963. 12. sz.

Chmielenszki, J.: A tűzállóanyagokkal érintkező olvadt üvegmassza felhabzásának okai. (p. 322—329, á: 7, t: 1)

Tűzállóanyagok és üvegolvadékok egymásközi reakcióinak elmélete. Kísérleti eredmények gázbuborékok képződésével kapcsolatban, amelyek a samottal, porzsolt timfölddel, ömlesztett szilíciummal érintkező tömör flintüvegben, koronaüvegben és tömör báriumkoronaüvegben keletkeznek. Megállapították, hogy 1200 °C hőmérsékletig a nagy ólom- és kis alkáliatartalmú üvegek esetén a legjobb az ömlesztett szilícium, míg alkáliát nem tartalmazó és nagy báriumtartalmú üvegeknél a porzsolt timföld a legmegfelelőbb tűzállóanyag.

SZKLO I CERAMIKA
1964. 1. sz.

Cyranowicz, K.: Az enzstatit-szintézis vizsgálatának eredményei. (p. 16—26, á:22, t:6, b:17)

A szteatit-termékek előállításához használt magnéziumtartalmú nyersanyagok természetes tulajdonságai nagyfeszültségű szigetelők gyártásának szempontjából. Kísérleti enzstatit-szintézis, amelynél mineralizátorként BaO -t, K_2O -t és Al_2O_3 -t használtak. Ezeknek a

mineralizátoroknak alkalmazása lehetővé teszi a szintézis hőmérsékletének leszállítását 1400 °C-ról 1300 °C-ra.

SZTEKLO I KERAMIKA
1964. 1. sz.

Kitajgorodszkij, I. J.—Sirkevic, T. L. Kristályosított habüveg előállítása. (p. 5—9, á: 5, t: 3, b: 2)

Hőálló üvegbe titándioxidot adagoltak a kristályosodás elősegítése végett. Legjobb habosító-anyagnak a szilíciumkarbid és a korom bizonyult. Megállapították, hogy a kristályosított habüvegek szilárdsága kisebb mint az azonos térfogatsúlyú közönséges habüvegeké azonban hőállóságuk nagyobb, hőtágulásuk kisebb.

Vilniz, K. K. és társai: Sötétzöld-üvegolvasztókemencék optimális mélysége. (p.: a-13, á: 7, t: 1, b: 8.)

A konsztantinovi palacküveggyárban végzett vizsgálatok során megállapították, hogy a sötétzöld átlátszó, valamint matt üvegek olvasztásánál is végbemenő konvektív anyagáramlás jellege lényegesen eltér a táblaüvegolvasztókemencékben végbemenő konvekciós folyamatoktól. Az eredeti 900 mm-es mélységről 600 mm-re történő átállás lehetőséget adott a selejt csökkentésére, a termelés növelé-

sére, a gyártott palackok súlyának csökkentésére, mert az üvegmassza minősége javult.

Kondrasev, F.—Popilskij, R. J.: A levegő rugalmas tágulásáról és a vákuumozás hatékonyságáról kerámiái anyagok sajtolásánál. (p. 17—22, á: 5, t: 2, b: 14)

A szerzők megállapították, hogy kerámiái csempemasszák sajtolásánál 6—8% nedvességtartalom esetén az egyoldali nyomás és vákuumozás egyenértékű a kétoldali nyomással. A 9% feletti nedvességtartalmú masszánál pedig a vákuumozás alkalmazása egyoldali sajtolásnál is igen magas tömörséget biztosít. Ismertetik az általuk kidolgozott és a nagy teljesítményű préseknél alkalmazható vákuumforma szerkezetét.

Cigler, V. D.—Pindrik, B. E.: Nagy gázáteresztő-képességű, timföldös kerámia. (p.: 22—22, a: 4, b: 10.) Kiegészítő adatok alkalmazása segítségével sikerült előállítani 70,8% Al_2O_3 , 1,2—1,3 kg/dm³ térfogatsúlyú, 25—52 kg/cm³ nyomószilárdságú és kb. 771. m/m² óra mm v. o. gázáteresztő-képességű kerámiákat. Maximális gyártási súly 37 kg. A szerzők érdekes vizsgálati módszert közölnek a gázáteresztő-képesség 900 °C alatti mérésére. Megállapították, hogy 900 °C-on a gázáteresztőképesség az eredeti hetedére vagy kilencedére esik.

Az alábbiakban a már említett adott összetételű üveg keverékének rekuperátoros nappali kiskádkemencébe helyezett 5 db kísérleti téglében történt olvasztásakor keletkezett fémoxidok SiO₂-vel való vegyrokonságának az idővel változását, az együtt-szilikátosodás kezdetéhez tartozó koncentrációkat és az üvegfürdőnek az idővel változását feltüntető elméleti görbék pontjait a következő feltételezésekkel számítottam:

A keverék összetétele:
A műveletek időtartama:

Az olvasztás 1 m² olvasztófelületű, 30 cm mély, üres olvasztótérbe helyezett 5 db 100 mm belső Ø-jű és 200 mm magas, olvasztott timföldből öntött téglékben történt. A tégléket üresen behelyezve 1420 C°-on jól előmelegítettük. Különösen ügyeltünk a kemencefenék alapos felmelegítésére, melynek hőmérséklete 1490 C° volt. Ezután 5 db műanyag zacskóba, egyenként pontosan 2228,2 g keveréket tömve, egyidőben a téglékbe raktunk. Ettől az időponttól számítva az 1. téglét 95 perc, a 2. téglét 115 perc, a 3. téglét 215 perc, a 4. téglét 275 perc, míg az 5. téglét 370 perc múlva kiemeltük a kemencéből s hűtőkemencében hűtöttük. A tégléket ezután hosszában ketté fűrészeltük, a szivacsos felső réteget, a kristályos tömör középső réteget és az üveges tömör alsó réteget (zárványok figyelmen kívül hagyásával) elhatároltuk, az anyagot a tégléktől elválasztottuk, rétegenként mértük és elemeztük. A fajsúlyokat a teljes rétegvastagságokban függőlegesen kifűrészelt darabokkal piknométerben vízzel mértük.

Mérési eredmények:
A rétegek keresztmetszete:
Súlymérések:

Szemre: keverék rétegek: szivacsos állomány átszivárgásokkal;
szilikát rétegek: tömött kristályos állomány, szemcsés-hólyagos zárványokkal;
üveg rétegek: tömör, tisztán üveges állomány;
1—4. téglékben hólyagos zárványokkal, az 5. téglékben tiszta, hólyagmentes üveg, felszínén rendkívül vékony lepedékszerű réteggel. Al₂O₃-tartalom növekedése a téglék anyagából.

Munkahőmérséklet 1420 C°.

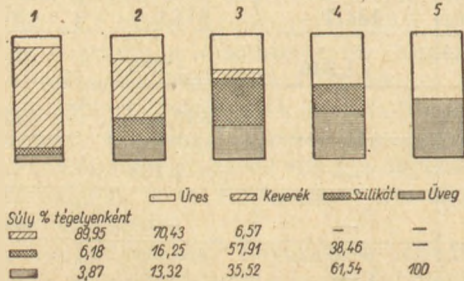
Az üvegfürdő rétegenként minden pillanatban homogén.

A kemencében a nyomás 0,006 ata.

A kemence 0-vonala (ahol a nyomás-szívás értéke 0) a téglék felső szintjén van.

A CO₂ pillanatnyi parciális nyomása 0,004 ata.

Az O₂ pillanatnyi parciális nyomása 0,002 ata.



1. ábra. Az átfűrészelt téglék keresztmetszetének vázlata

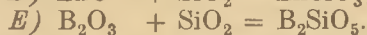
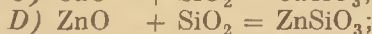
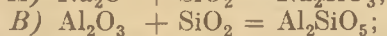
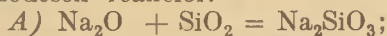
3. táblázat

Elemzési eredmények																			
A minta vételi ideje száma		K e v e r é k					S z i l i k á t					Ü v e g							
		SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	ZnO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	ZnO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	ZnO	B ₂ O ₃
a teljes tégléltartalomra vonatkoztatott százalékok																			
0	0	67,50	14,50	2,68	6,58	6,84	1,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	95	55,85	11,73	2,13	5,35	5,70	0,47	7,8	1,53	0,34	0,85	0,74	1,32	3,85	1,22	0,20	0,37	0,39	0,11
2	155	29,50	6,45	1,25	2,95	3,10	—	18,6	3,95	0,70	1,80	1,84	1,37	19,40	4,10	0,74	1,83	1,92	0,53
3	215	6,5	1,35	0,30	0,63	0,49	—	29,5	6,35	1,15	2,85	3,00	1,00	31,50	6,80	1,23	3,10	3,20	0,90
4	275	—	—	—	—	—	—	21,5	—	0,75	1,80	1,90	0,003	46,00	14,45	1,95	4,45	3,70	1,85
5	370	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	67,42	14,37	3,10	6,55	6,70	1,80

A minták száma, a téglék kiemelésének időpontja és a minták összetétele (rétegenként mintavétel a teljes rétegvastagságból történt, rétegenként így kapott elemzési eredmények a teljes tégléltartalomra vannak átszámítva):

Az oxidok aktivitása a molaránnyal egyenlő.

Az egyszerűség és rövidség kedvéért a vizsgálat tárgyává tett elsődlegesnek vélt szilikátképződések reakciói:



Az eddig felsorolt, részint méréseken (a számszerűek) alapuló, részint önkényesen felvett feltevések képezik alapját a következő eljárási rendszernek. A felhasznált számszerű termodinamikai adatokat az irodalomban felsorolt forrásmunkákból vettem ki.

A kiinduló állapot molarányainak (x) számítása:

$$n_{\text{SiO}_2} = \frac{67,5}{60} = 1,112;$$

$$n_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{14,5}{62} = 0,235;$$

$$n_{\text{CaO}} = \frac{6,58}{56} = 0,117;$$

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{2,68}{102} = 0,026;$$

$$n_{\text{ZnO}} = \frac{6,84}{81} = 0,084;$$

$$n_{\text{B}_2\text{O}_3} = \frac{1,9}{70} = 0,027$$

$$\Sigma n = 1,601;$$

$$X_{\text{SiO}_2} = \frac{1,112}{1,601} = 0,690;$$

$$X_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{0,235}{1,601} = 0,147;$$

$$X_{\text{CaO}} = \frac{0,117}{1,601} = 0,075;$$

$$X_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{0,026}{1,601} = 0,016;$$

$$X_{\text{ZnO}} = \frac{0,084}{1,601} = 0,055;$$

$$X_{\text{B}_2\text{O}_3} = \frac{0,027}{1,601} = 0,017;$$

$$\Sigma X = 1,000$$

$$X_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} = \frac{0,235}{0,489} = 0,481;$$

$$X_{\text{Al}_2\text{SiO}_5} = \frac{0,026}{0,489} = 0,065;$$

$$X_{\text{CaSiO}_3} = \frac{0,117}{0,489} = 0,252;$$

$$X_{\text{ZnSiO}_3} = \frac{0,084}{0,489} = 0,180;$$

$$X_{\text{B}_2\text{SiO}_5} = \frac{0,027}{0,489} = 0,022;$$

$$\Sigma X = 1,000$$

A végállapot molarányai:

$$0,235 \text{Na}_2\text{O} + 0,235 \text{SiO}_2 \rightarrow 0,235 \text{Na}_2\text{SiO}_3;$$

$$0,026 \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,026 \text{SiO}_2 \rightarrow 0,026 \text{Al}_2\text{SiO}_5;$$

$$0,117 \text{CaO} + 0,117 \text{SiO}_2 \rightarrow 0,117 \text{CaSiO}_3;$$

$$0,084 \text{ZnO} + 0,084 \text{SiO}_2 \rightarrow 0,084 \text{ZnSiO}_3;$$

$$0,027 \text{B}_2\text{O}_3 + 0,027 \text{SiO}_2 \rightarrow 0,027 \text{B}_2\text{SiO}_5;$$

$$\text{Monoszilikátok } \Sigma n = 0,489$$

$$\text{Szabad kovasav} = 0,623$$

Megjegyzés: A szabad kovasavat miután az már reakcióba nem léphet, kihagytam és a továbbiakban a mólszázalékban kifejezett szilikáttal számoltam.

A reakciók termodinamikai potenciálja: ($\ln = 2,303 \log$)

$$\Delta G_A = \Delta G_A^\circ + 2,303T \log \frac{X_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}}{X_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot X_{\text{SiO}_2}};$$

$$\Delta G_B = \Delta G_B^\circ + 2,303T \log \frac{X_{\text{Al}_2\text{SiO}_5}}{X_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot X_{\text{SiO}_2}};$$

$$\Delta G_C = \Delta G_C^\circ + 2,303T \log \frac{X_{\text{CaSiO}_3}}{X_{\text{CaO}} \cdot X_{\text{SiO}_2}};$$

$$\Delta G_D = \Delta G_D^\circ + 2,303T \log \frac{X_{\text{ZnSiO}_3}}{X_{\text{ZnO}} \cdot X_{\text{SiO}_2}};$$

$$\Delta G_E = \Delta G_E^\circ + 2,303T \log \frac{X_{\text{B}_2\text{SiO}_5}}{X_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot X_{\text{SiO}_2}};$$

Táblázatból:

$$\begin{aligned} \Delta G_A^\circ &= \Delta H_A^\circ - T\Delta S_A^\circ = -56\,500 - 1693 \cdot 31,5 = \\ &= -109\,894 \frac{\text{kg-kal}}{\text{g-mól}}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_B^\circ &= \Delta H_B^\circ - T\Delta S_B^\circ = -45\,950 - 1693 \cdot 27,0 = \\ &= -91\,661 \frac{\text{kg-kal}}{\text{g-mól}}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_C^\circ &= \Delta H_C^\circ - T\Delta S_C^\circ = -21\,750 - 1693 \cdot 19,6 = \\ &= -54\,933 \frac{\text{kg-kal}}{\text{g-mól}}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_D^\circ &= \Delta H_D^\circ - T\Delta S_D^\circ = -990 - 1693 \cdot 19,7 = \\ &= -34\,342 \frac{\text{kg-kal}}{\text{g-mól}}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_E^\circ &= \Delta H_E^\circ - T\Delta S_E^\circ = -29\,430 - 1693 \cdot 1,7 = \\ &= -32\,767 \frac{\text{kg-kal}}{\text{g-mól}}; \end{aligned}$$

A munkahőmérsékleten, 1420 °C-on a termodinamikai potenciálok értékei:

$$\Delta G_A = \Delta G_A^\circ - 2,303 \cdot 1693 \cdot \log 0,69 +$$

$$+ 2,303 \cdot 1693 \log \frac{X_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}}{X_{\text{Na}_2\text{O}}} =$$

$$= \Delta G_A^\circ + 630 + 3900 \log \frac{X_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}}{X_{\text{Na}_2\text{O}}} =$$

$$= -109\,894 + 630 - 1469 = -110\,733 \frac{\text{kg-kal}}{\text{g-mól}};$$

$$\Delta G_B = \Delta G_B^\circ + 630 + 3900 \log \frac{X_{Al_2SiO_5}}{X_{Al_2O_3}} =$$

$$= -91\,661 + 630 + 4251 = -86\,780 \frac{\text{kg-kal}}{\text{g-mól}};$$

$$\Delta G_C = \Delta G_C^\circ + 630 + 3900 \log \frac{X_{CaSiO_3}}{X_{CaO}} =$$

$$= -54\,933 + 630 + 5977 = -48\,326 \frac{\text{kg-kal}}{\text{g-mól}};$$

$$\Delta G_D = \Delta G_D^\circ + 630 + 3900 \log \frac{X_{ZnSiO_3}}{X_{ZnO}} =$$

$$= -34\,342 + 630 + 5614 = -28\,098 \frac{\text{kg-kal}}{\text{g-mól}};$$

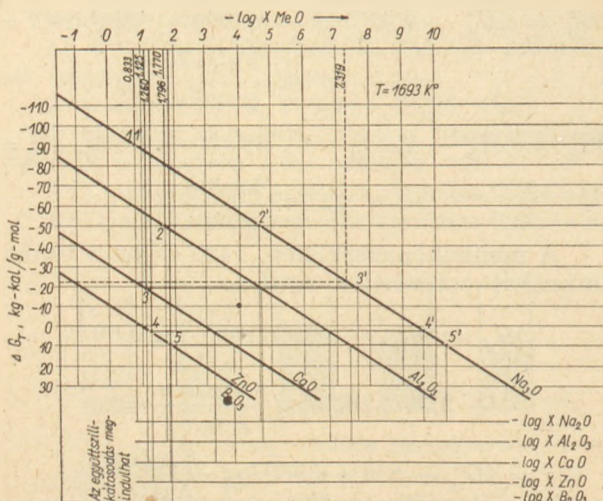
$$\Delta G_E = \Delta G_E^\circ + 630 + 3900 \log \frac{X_{B_2SiO_5}}{X_{B_2O_3}} =$$

$$= -32\,767 + 630 + 4112 = -28\,025 \frac{\text{kg-kal}}{\text{g-mól}};$$

Ezek az egyenletek azt mutatják, hogy ΔG_T -nek $\log \frac{X_{MeSiO_3}}{X_{MeO}}$ -val való változását olyan egymással párhuzamos egyenesek szemléltetik, amelyek az ordinátát ($\Delta G_T^\circ + 630$) távolságban metszik és amelyeknek iránytangense 3900.

A 2. ábra a reakciók termodinamikai potenciáljának ($-\log X_{MeO}$ -val való változását mutatja. Ugyanebbe az ábrába a kiinduló állapotnak megfelelő ($-\log X_{MeO}$) értékeket is berajzoltam.

A 2. ábrán a kiinduló állapotnak megfelelő pontokhoz tartozó termodinamikai potenciálok ismeretében megállapíthatjuk, hogy 1420 °C-on olvadéunkban először az Na_2O (1-es pont) fog szilikátosodni, azután az Al_2O_3 (2-es pont), CaO (3-as pont), ZnO (4-es pont) és B_2O_3 (5-ös pont) lesz a szilikátképződés sorrendje. A ZnO és B_2O_3 termodinamikai egyenesét a csekély potenciál különbség miatt az áttekinthetőség kedvéért egy egyenesnek vettem.



2. ábra. A vizsgált reakciók termodinamikai potenciáljának ($-\log X_{MeO}$ -val való változása

Láthatjuk, hogy az előzőleg már rögzített körülmények között a CaO , ZnO és B_2O_3 csak az Al_2O_3 szilikátosodásának megindulása után szilikátosítható, ha Al_2O_3 van jelen, különben ugyanez vonatkozik a CaO -ra.

A 2. ábrából az együtt szilikátosodás megindulásának megfelelő ($-\log X_{MeO}$) értékeket is leolvashatjuk, ezekből pedig a megfelelő molarányokat számíthatjuk. Így pl. ($-\log X_{Na_2O}$) nagyságát az Al_2O_3 szilikátosodásának megindulásakor a 2'-pont, az első $CaSiO_3$ molekulák megjelenésekor a 3'-pont, a ZnO együtt szilikátosodásakor a 4'-pont, a B_2SiO_5 -képződésekor az 5'-pont abszcisszája mutatja. Ugyanígy a ($-\log X_{Al_2O_3}$)-értékét a CaO szilikátosodásának megindulásakor a 3-as ponton át húzott vízszintesnek a $\Delta G_T = f(-\log X_{Al_2O_3})$ görbével való metszéspontjához tartozó abszcissza adja. Ugyanez a függvény pl. az első $ZnSiO_3$ molekulák megjelenésekor a 4-es ponton áthaladó vízszintesnek a $\Delta G_T = f(-\log X_{Al_2O_3})$ görbével való metszéspontjából határozható meg. Hasonlóképpen eljárva kapjuk a többi oxid szilikátosodásához tartozó ($-\log X_{MeO}$)-értéket a SiO_2 -höz való vegyrokonság sorrendjében az illető oxid után következő oxid szilikátosodásának a megindulásakor.

Valamely oxidhoz az együtszilikátosodás megindulásakor tartozó ($-\log X_{MeO}$)-értékeket a 2. ábra alatt levő vízszinteseknek a rajtuk végződő ordinátákkal való metszéspontjából olvashatjuk le. Így pl. a ($-\log X_{CaO}$) léptéken a bal oldali ordináta talppontja a kiinduló állapotra érvényes, a középső a cinkoxid szilikátosodásának a megindulására vonatkozik, a jobb oldali pedig akkor mutatja ($-\log X_{CaO}$)-értékét, amikor a bóroxid kezd szilikátosodni. Az előzőleg leírt módon eljárva az együtszilikátosodás megindulásához tartozó ($-\log X_{MeO}$)-értékeket a 4. táblázatban foglaltam össze, az 5. táblázatban pedig az együtt szilikátosodás megindulásakor X_{MeO} nagyságát számítottam.

4. táblázat

Az együtt szilikátosodás megindulásához tartozó ($-\log X_{MeO}$ -értékek

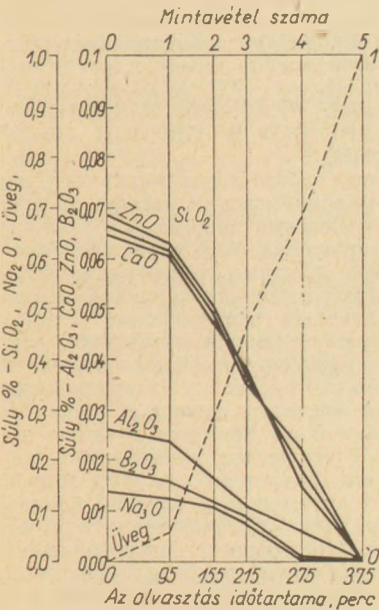
Az együtt-szilikátosodó oxid	$-\log X_{Na_2O}$	$-\log X_{Al_2O_3}$	$-\log X_{CaO}$	$-\log X_{ZnO}$	$-\log X_{B_2O_3}$
Na_2O	0,833	1,796	1,125	1,260	1,170
Al_2O_3	4,660	1,796	1,125	1,260	1,170
CaO	7,710	4,720	1,125	1,260	1,170
ZnO	9,750	6,850	3,185	1,260	1,170
B_2O_3	10,355	7,640	3,920	2,680	1,170

A 3. ábra az olvadék összetételének az idővel való változását feltüntető gyakorlati, a 4. pedig az elméleti görbéket tartalmazza. Ennek megfelelően a 3. ábra a 2. ábra kiinduló adatait szemlélteti a 4. ábrát pedig úgy szerkesztettem, hogy a 3. ábrából az elméleti számítás szerint

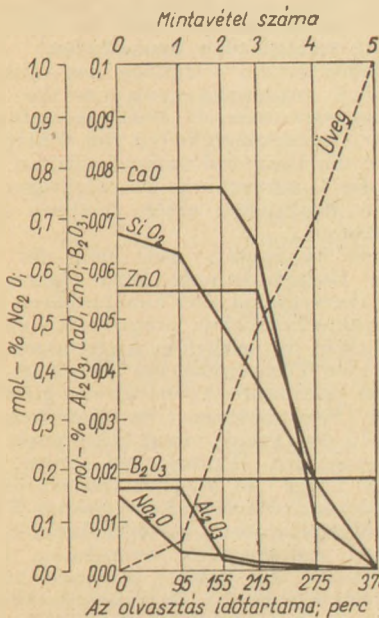
Az együtt szilikátosodás megindulásakor TS_{ss}-hoz tartozó értékek nagysága

5. táblázat

A szilikátosodó oxid	X _{Na₂O}	X _{Al₂O₃}	X _{CaO}	X _{ZnO}	X _{B₂O₃}
Na ² O	14,7 · 10 ⁻²	1,6 · 10 ⁻²	7,5 · 10 ⁻²	5,5 · 10 ⁻²	1,48 · 10 ⁻²
Al ² O ³	2,19 · 10 ⁻⁴	1,6 · 10 ⁻²	7,5 · 10 ⁻²	5,5 · 10 ⁻²	1,48 · 10 ⁻²
CaO	1,95 · 10 ⁻⁷	0,19 · 10 ⁻⁴	7,5 · 10 ⁻²	5,5 · 10 ⁻²	1,48 · 10 ⁻²
ZnO	0,18 · 10 ⁻⁹	0,10 · 10 ⁻⁶	6,5 · 10 ⁻³	5,5 · 10 ⁻²	1,48 · 10 ⁻²
B ² O ³	0,04 · 10 ⁻¹⁰	0,02 · 10 ⁻⁷	1,2 · 10 ⁻⁴	1,7 · 10 ⁻³	1,48 · 10 ⁻²



3. ábra. Az üvegfürdő összetételének az idővel való változását feltüntető gyakorlati görbék



4. ábra. Az üvegfürdő összetételének az idővel változását feltüntető elméleti görbék

fogyó SiO₂-re vonatkozó görbét átmásoltam, a többi görbét pedig úgy rajzoltam, hogy azoknak ordinátái a 4. táblázat második oszlopából meghatározható és mólszázalékban megadott SiO₂ koncentrációnak megfelelő időpontokban az 5. táblázat megfelelő oszlopából kiolvasható mólarányok százszorosával legyenek egyenlők. Ezen az ábrán a görbék végpontjainak megfelelő mólszázalékokat úgy határoztam meg, hogy először az olvasztásnál vett 4. minta Na₂O tartalmának (0,0000048 mól-%) megfelelő (—log X_{Na₂O}) értéket számítottam:

—log 0,000000048 = 7,319

azután a 2. ábrában az Na₂O-ra vonatkozó görbéből a 7,319-es (—log X_{MeO})-értéknek megfelelő termodinamikai potenciálváltozást olvastam le. Továbbiakban az így adódó —23 kg-kal/g-mól értéknek megfelelő és az Al₂O₃-ra, CaO-ra, ZnO-ra és B₂O₃-ra vonatkozó (—log X_{MeO})-értékeket határoztam meg, ezekből pedig a 4. minta Na₂O-tartalmának megfelelő mólarányokat számítottam:

—log X _{MeO}	X _{MeO}
—log 0,000000048 = 7,319	X _{Na₂O} = 0,0000048
—log X _{Al₂O₃} = 4,780	X _{Al₂O₃} = 0,0000604
—log X _{CaO} = 0,833	X _{CaO} = 6,81
—log X _{ZnO} = -1,120	X _{ZnO} = 13,2
—log X _{B₂O₃} = -1,120	X _{B₂O₃} = 13,2

a mólszázalékok a mólarányok százszorosával egyenlők.

A 3. és 4. ábrán levő görbéket összehasonlítva azt állapíthatjuk meg, hogy az elemzési adatok alapján szerkesztett és a számított görbék jellege a szilikátképződés derekán azonos.

Az eddigieket a következőképpen foglalhatjuk össze:

1. Az üvegolvasztás szilikátképződési periódusában lejátszódó folyamatokban némi betekintést kapunk, ha a reakciókat termodinamikai alapon vizsgáljuk.

2. A dolgozat elején felsorolt feltételek fennállásakor, az 1. táblázatban ismertetett összetételű üveg olvasztásának szilikátosodási periódusában az SiO₂-höz való vegyrokonság sorrendjét a 4. táblázat mutatja.

3. Az oxidoknak a SiO_2 -höz való jelen munka alapján kapott vegyrokonsága más feltételekkel változhat.

4. A CaO -nak az SiO_2 -höz való vegyrokonsága nagy mértékben nő, ha pillanatnyi aktivitása kicsiny.

5. A ZnO és a B_2O_3 a SiO_2 -höz való vegyrokonság sorrendjében a vizsgált esetben az utolsó helyet foglalja el.

6. A szilikátosodási periódus elméleti görbéinek jellege megfelel a gyakorlati görbék jellegének.

7. Az elméleti görbék egyes pontjai nem pontosan azonosak a gyakorlati görbék pontjaival, mert a valóságban lejátszódó folyamatok sokkal bonyolultabbak, ugyanis:

a) egyszerűség kedvéért elhagytam a gázfejlődések és oxidképződések folyamatának számítását s ezért a kiinduló állapot nem pontos;

b) csak a legfontosabb reakciókkal számoltam s ugyancsak az egyszerűség kedvéért elhanyagoltam az egyenletekből a gázok hatását;

c) a folyékony fázisban levő komponensek aktivitása nem egyenlő a mólaránnal;

d) lehet hogy szilikátosodás közben a vizsgáltaknál bonyolultabb vegyületek (pl. kettős karbonátok, kettős, hármas, stb. szilikátok, alumínátok, cinkátok stb., stb.) is keletkeznek;

e) a szilikátok és az üveg között az üvegeképződés előrehaladtával megoszlási egyensúly is iparkodik kialakulni, úgy hogy a szilikátrétegben a bonyolultabb vegyületeken kívül, ezekkel egyensúlyban szabad oxidok is vannak.

Megállapíthatjuk, hogy már a fontosabb reakciók termodinamikai vizsgálatával is figyelemmel kísérhetjük a lejátszódó folyamatokat.

A bemutatott elméleti számítási mód részletesebb, mélyebb kidolgozásban alkalmas arra, hogy valamennyi feltételezhető reakció vizsgálatával kiszűrhetők a legvalószínűbbek, ezek felhasználásával mélyebb betekintés nyerhető a reakciók lefolyásának időbeli változására; kiszámítható a folyamat elméleti hőmérséklete, meghatározott folyamatokhoz pedig az alkotók aránya. A legkedvezőbb feltételek eléréséhez támpontot ad arra nézve is, hogy a fizikai és kémiai követelmények alapján tervezett alkotókat milyen vegyületben célszerű bevinni s ezek hogyan befolyásolják a folyamat időbeli alakulását. Ilyen elméleti adatok birtokában mind a keverék összeállítása, mind az olvasztás optimális feltételei tervezhetőkké válnak.

IRODALOM

A munkához felhasznált adatok és grafikonok forrásai:

1. Kerpely Kálmán: Kohászati Táblázatok. Műszaki Könyvkiadó. Bp. 1957.
2. Széki-Horváth: Általános kohászat. Tankönyvkiadó. Bp. 1953.
3. O. Á. Eszin i. P. V. Geljd: Fiziceszkaja chimija pirometallurgicseszkich processzov, 301. oldal, 86. ábra.
4. Journal of Metals, 1950, 601. oldal.
5. The Faraday Society, 260. oldal, 1. ábra.
6. Journal of Metals, 1950, 606. oldal.

Gurmai Mihály: Az üvegolvasztás szilikátképződési periódusában lejátszódó reakciók termodinamikai vizsgálata

Az üvegolvasztás folyamataiba betekintést nyerhetünk, ha a reakciókat termodinamikai módszerrel vizsgáljuk, az átalakulásokat kísérő energiaváltozások törvényszerűségei alapján. A folyamatokba azzal is némi betekintést kapunk, ha a feltételezett reakciók közül a legfontosabbakat vizsgáljuk.

A bemutatott elméleti számítási módot a szerző alkalmasnak tartja arra, hogy valamennyi feltételezhető reakció vizsgálatával kiszűrhetők a legvalószínűbbek, betekintés nyerhető a reakciók időbeli változására, kiszámítható a folyamatok elméleti hőszükséglete. E számítási módok elmélyítésével a gyakorlatban az optimális feltételek biztosításához támpontot kaphatunk arra nézve is, hogy a fizikai és kémiai követelmények alapján tervezett alkotókat milyen vegyületben célszerű bevinni a folyamatba s ezek hogyan befolyásolják a folyamat időbeli alakulását. Ilyen elméleti adatok birtokában úgy a keverék összeállítása, mint az olvasztás legkedvezőbb feltételei tervezhetőkké válnak.

Гурмай Мухай: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ СТЕКЛОВАРЕНИИ В ПЕРИОД ОБРАЗОВАНИЯ СИЛИКАТОВ.

Процессы варки стекла могут быть изучены с помощью термодинамических методов на основе закономерностей изменения энергии, сопровождающей различные превращения. Некоторое представление о процессах можно получить также, если исследовать несколько наиболее важных из предполагаемых реакций.

Предлагаемый теоретический метод расчета, по мнению автора, является пригодным для выделения наиболее вероятных из общего числа исследуемых реакций, данный расчет дает представление о течении реакций во времени, позволяет рассчитать теоретическую температуру процесса, а также наиболее благоприятное соотношение компонентов для определенного процесса. Знание этих данных дает возможность обеспечения оптимальных условий в практике, главным образом, при определении того, в форме какого химического соединения целесообразно вводить в процесс компоненты, запроектированные на основе физических и химических требований, а также их влияние на течение процессов во времени.

Располагая такими теоретическими данными, можно заранее проектировать состав стеклорасплава и обеспечивать наиболее благоприятные условия стекловарения.

Gurmai, Mihály: Thermodynamische Untersuchung der beim Glasschmelzen, in der Periode der Silikatbildung verlaufenden Reaktionen

Man kann in die Vorgänge des Glasschmelzens einen Einblick gewinnen, wenn man die Reaktionen mittels thermodynamischer Methode untersucht, auf Grund jener Gesetzmäßigkeiten der Energieumwandlung, welche die Umgestaltungen begleiten. Es ermöglicht auch die Untersuchung der wichtigsten von den supponierten Reaktionen einen gewissen Einblick in den Mechanismus.

Es wird behauptet, dass sich die angeführte theoretische Rechenmethode dazu eignet, um nach beendeter Untersuchung aller annehmbaren Reaktionen die meist wahrscheinlichsten auszuwählen; man gewinnt einen Einblick in die zeitlichen Änderungen, man kann die theoretische Temperatur der Vorgänge berechnen, wie auch für bestimmte Vorgänge die günstigste Proportion der Komponenten. In Kenntnis derselben erhält man in der Praxis einen Stützpunkt zur Sicherung der optimalen Bedingungen, unzw. auch hinsichtlich der Frage: in welcher Gestalt man die auf Grund der physikalischen und chemischen Forderungen geplanten Komponenten vorteilhaftest in den Vorgang einführe, und inwiefern beeinflussen dieselbe den zeitlichen Ablauf? Im Besitze solcherlei theoretischer Daten können sowohl die Zusammensetzung des Gemisches, wie auch die günstigsten Bedingungen des Schmelzens vorausgesehen werden. (S. G.)

(Angol kivonat a 233. oldalon)

A gőzfeltárás hatásainak vizsgálata néhány hazai tégl- és cserépagyagnál

BÁLINT PÁL
(ÉAKKI)

1. Elméleti rész

Az agyagok feltáródása alatt technológiai értelemben azon folyamatokat értjük, melyek a megmunkálás során az aprítás, nedvesítés és formázás hatására végbemennek (1).

Az agyagok feltáródásának időtartama — mint ismeretes — a következő tényezőktől függ:

a) Az agyagok képlékenységtől, illetve agyagásványtartalmától,

b) az agyagok aprítási fokától, illetve őrlési finomságától

c) az agyagok szöveti szerkezetétől, illetve tömörségétől,

d) a megmunkálási víz hőfokától, illetve viszkozitásától,

e) a megmunkálási vízben oldott anyagok minőségétől, illetve tömörségétől.

A folyadékoknak vékony csövekben, ill. kapillárisokban történő áramlására érvényes a Poiseuille-törvény, amely szerint az R-sugarú kapilláris keresztmetszetén az időegységben átáramlott folyadék mennyisége:

$$v = \frac{p\pi R^4}{8\eta l}$$

ahol p az áramlást előidéző nyomást, l a kapilláris hosszúságát, η pedig a víz viszkozitását jelenti.

A Poiseuille-képlet értelmében tehát a kapilláris vízáramlás sebessége fordítottan arányos a víz viszkozitásával. Hőmérséklet emelésével — amint azt az 1. táblázat mutatja — a víz viszkozitása rohamosan csökken (2), és ennek következtében a nagyobb hőfokú, tehát kisebb viszkozitású víz könnyebben behatol az agyag kapillárisaiba.

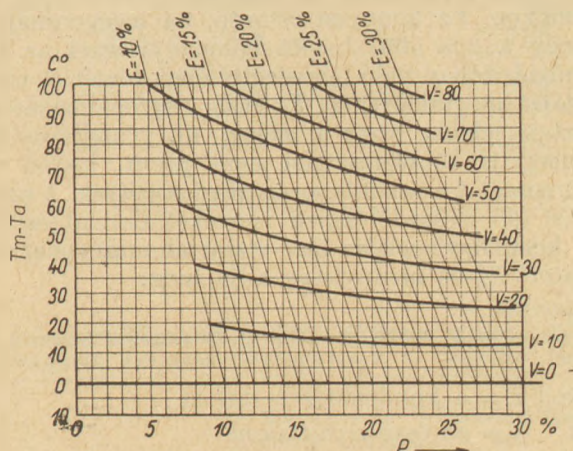
1. táblázat

A víz viszkozitása

Hőfok C°	Viszkozitás Cp
0	1,7921
4	1,5674
20	1,0060
40	0,6560
60	0,4688
80	0,3565

A 150 C°-ú telített gőz viszkozitása 0,18 cp, így a kapilláris behatoló képessége ennek megfelelően tízszer nagyobb, mint a 0,0 C°-ú vízé (3). A 150 C°-ú túlhevített gőz viszkozitása ezzel szemben csupán 0,015 cp, ami azt jelenti, hogy a túlhevített gőz ezen a hőfokon kb. 120-szor nagyobb kapilláris behatolóképeséggel bír, mint a 0,0 C°-ú víz.

A francia Grimal (4) olyan diagramot szerkesztett, amelynek segítségével a gőzfeltáráshoz szükséges legfontosabb paramétereket megkap-
hatjuk.



1. ábra. Grimal-féle diagram, az 1 tonna agyag gőzfeltáráshoz szükséges technológiai adatok kiszámításához

Az 1. ábrán látható diagramról a következő technológiai adatokat olvashatjuk le:

a) a függőleges tengelyen a $T_m - T_a$ különbséget láthatjuk, mely az agyagmassza hőmérsékletének és a környezet, ill. a bányaalapottú agyag hőmérsékletének különbségét jelenti,

b) a vízszintes tengely a hideg víz, azaz a bányanedvesség %-os mennyiségét, $P\%$ -ot adja meg,

c) a ferde egyenesen az összes vízmennyiség $\%$ -át, $E\%$ -ot kapjuk meg,

d) a görbéken pedig az 1 tonna száraz agyaghoz szükséges gőz súlyát, V kg-ot tudjuk leolvasni.

A gőzfeltárás előnyeit vizsgálva megállapíthatjuk, hogy az agyagba történő gőzbevezetésnek kettős szerepe van. Egyrészt a nagyobb kapilláris behatolóképeség folytán a gőz sokkal gyorsabb és tökéletesebb feltárást, — vízzel való egyenletes átnedvesedést — eredményez, mint a hideg víz. Különös jelentősége ennek elsősorban a nehezen feltáródó, nagy képlékenységgű és tömött szöveti szerkezetű agyagoknál van. A montmorillonit tartalmú, duzzadásra hajlamos agyagok esetében gőzbevezetés hatására a duzzadás viszonyítva a hideg vízzel való megmunkáláshoz, lényegesen gyorsabban megy végbe (5).

Másrészt a gőzfeltárás során az agyag bizonyos hőmennyiséget vesz fel és T_m masszahőmérsékletre melegszik fel. Tekintettel arra, hogy az agyag-víz rendszer „mozgékonyaságát”, ill. képlékenységet a víz viszkozitása lényegesen befolyásolja, ezért a gőzzel T_m hőmérsékletre felmelegített agyagmassza formázhatósága a benne lévő víz T_m hőfokon fellépő viszkozitás csökkenése folytán nagyobb lesz. Ezt a tényt számos szerző, főleg kísérleti adatokkal támasztja alá. Így többek között Stapenhorst H. (6), Avenhaus (7), Rolke (8), C. Milde (9). Az említett kutatók egybehangzóan megállapítják, hogy az agyagoknak gőzfeltárást

hatására jelentkező formázhatóság növekedése a préselésnél energiamegtakarítást eredményez.

A gőzfeltárás során az agyagba bevitt hőmennyiségnek másik és talán a legnagyobb előnye a szárításnál van. Általában megállapított, hogy a gőzfeltárás hatására a szárítási idő 20–30%-kal csökken. Ez könnyen érthető, ha meggondoljuk, hogy a gőz által bevitt hőmennyiséggel az áru műszárításban való felmelegítésének idejét és energiáját megtakarítjuk. Ez más megfogalmazásban azt is jelenti, hogy a meleg, ill. gőzfeltárás hőenergiája többletkiadást nem jelent, hiszen ezt az energiát a szárítás során megtakarítjuk. A szárítási idő lerövidülésének mértékét Grimal szerint a kondenzvíznek az össz-víztartalomra vonatkoztatott %-os mennyisége adja meg:

$$\frac{x}{E} = \text{a szárítási idő } \% \text{-os csökkenése}$$

ahol x = a kondenzvíz tartalom

E = az össz-víztartalom

Ezen állítását gyakorlati eredményekkel is beigazolta.

Nem hanyagolható el a gőzfeltárás azon lényeges előnye sem, hogy az agyagok száradási érzékenységét csökkenti. A száradási érzékenység csökkenését a következőképpen magyarázhatjuk. A magasabb hőmérsékletű masszában a gőznyomás a pórusokon belül nő. A nagyobb parciális gőznyomás és a hő hatására bekövetkező pórusnövekedés hatására a nedvesség a mag belsejéből könnyebben áramlik a felületre, megnő a kapilláris vízáramlás intenzitása, miáltal repedésmentes és egyenletes szárítási folyamat jön létre (10).

Több szerző egybehangzó véleménye szerint egyértelműen megállapíthatjuk, hogy a gőzfeltárás legnagyobb előnye elsősorban az említett szárítási tulajdonságok javításában — nevezetesen a szárítási idő és a száradási érzékenység csökkentésében — van, míg a gyorsabb és tökéletesebb feltárás és az ezzel kapcsolatos selejtsökkenés és minőségjavulás csupán másodlagos jellegű.

2. Kísérleti rész

a) A kísérleti agyagok ismertetése.

A kísérletekhez felhasznált solymári, deveseri, törökbálinti és Szeged II. átlagagyagok műszaki jellemzőit a 2. táblázat tartalmazza.

b) A különféle hőmérsékletű masszák ún. optimális megmunkálási víztartalmának meghatározása.

Laboratóriumi modellkísérlet-sorozattal meghatároztuk a különféle hőmérsékletre hevített masszák ún. optimális megmunkálási víztartalmát. Ezt a következőképpen végeztük el:

Az egyes kísérleti masszák 40 mm magas és 30 mm átmérőjű próbatesteket formáztunk és azokat a nagymérvű vízvesztesség elkerülése céljából patent-üvegekben melegítettük fel a kívánt masszahőmérsékletre. Hét különféle hőfokon Pfefferkorn készülékkel megállapítottuk négy-négy

darab különféle nedvességtartalmú próbatest $\frac{h_0}{h_{tm}}$

összenyomódási értékszámát és azokat a nedvességtartalom függvényében ábrázolva, a kapott egyenesről leolvastuk a 3,25 összenyomódási értékhez tartozó nedvességtartalmat. A fenti törben $h_0 = 40$ mm, azaz a próbatest eredeti magassága mm-ben és h_{tm} = a próbatest összenyomódás utáni vastagsága mm-ben a t_m hőmérsékleten.

Pfefferkorn módszere szerint a 3,25-s összenyomódási értékszám jelenti a megmunkáláshoz szükséges optimális víztartalmat. Kísérleti agyagainkra vonatkozóan ezeket a 3. táblázat tartalmazza.

c) A száradási érzékenység masszahőmérséklettel való változása.

A száradási érzékenység masszahőmérséklettel való csökkenésének megállapítása céljából 20 és 50 C°-os masszából 10×5×2,5 cm méretű próbatesteket formáztunk és azoknak meghatároztuk a száradási érzékenységet Macey módszere szerint. A kísérleti agyagok 20 és 50 C°-os masszák

A kísérleti agyagok műszaki jellemzői

2. táblázat

Az agyagok megnevezése	Solymári kék	Deveseri kék	Deveseri sárga	Török- bálinti kék	Török- bálinti sárga	Szegedi átlag
Képlékenységi szám						
Atterberg szerint	21	22	12	21	24	14
Pfefferkorn szerint	33,6	38,2	26,2	33,9	38,8	28,6
Szemszerkezet						
200—40 μ	11	12	14	5	4	15
40—25 μ	10	13	18	16	8	14
25—10 μ	18	16	22	21	17	21
< 10 μ	61	59	46	58	71	50
Száradási érzékenység						
Macey szerint 24 óra	3,5	3,1	2,0	3,4	5,5	2,8
A kiformázott próbatestek megmunkálási víztartalma %	26,8	29,5	24,0	30,5	33,8	24,3
lineáris zsugorodás szárazon %	7,1	7,2	5,8	7,4	7,9	6,0
térfogatsúlya szárazon g/ml	1,91	1,85	1,81	1,87	1,78	1,89

3. táblázat

A különféle hőmérsékletű masszák optimális megmunkálási víztartalma

Az anyag megnevezése	20 C°	30 C°	40 C°	50 C°	60 C°	70 C°	80 C°
Solymári kék	33,6	33,1	32,6	32,1	31,5	30,8	29,1
Devecseri kék	38,2	38,1	38,0	37,9	37,8	37,3	37,0
Devecseri sárga	26,2	26,0	25,9	25,7	25,3	25,1	25,0
Törökbálinti kék	33,9	33,6	33,2	32,6	31,9	31,2	30,2
Törökbálinti sárga	38,8	37,1	36,4	36,0	35,1	33,8	33,5
Szeged II. átlag	28,6	28,5	28,3	27,1	26,0	25,1	24,4

jából készített próbatesteket a hossz tengely irányában függőlegesen csempére állítva a legfelső vízszintes lapjai kivételével Zapon-lakkal bekentük, majd 24 óráig 75% relatív nedvességtartalmú térben 30 C°-on szárítottuk. 24 óra eltelte után a mintadarabokat 10 egyenlő részre felszeleteltük és meghatároztuk az egyes szeletek nedvességének %-át a szárazanyagra vonatkoztatva. A száradási érzékenységet az alsó és a felső szelet %-os nedvesség-különbsége adja meg. A kísérleti agyagok 20 és 50 C°-os masszájából készített próbatestek 24 órás száradási érzékenységet a 4. táblázat tartalmazza.

d) A szárítási idő masszahőmérséklettel való változásának meghatározása.

A szárítási idő masszahőmérséklettel való csökkenésének megállapítása céljából a 20 és 50 C°-os masszából 5×5×5 cm méretű próbatesteket formáztunk és a kiformázott mintadarabokat 50 C°-on 50% rel. nedvességtartalmú térben 2% maradék nedvességtartalomig szárítottuk.

A kísérleti agyagok 20 és 50 C°-os masszájából készített próbatestek szárítási időit a 4. táblázat tartalmazza.

e) Nagylaboratóriumi gőzfeltárási kísérletek.

A kísérleti berendezést a 2. ábra szemlélteti. Az ábrán látható nagylaboratóriumi gőzfeltáráskaverő készülék, mely P. Lindl irodalmi közleménye nyomán készült, (11) 2—5 kg agyag megmunkálására alkalmas. A központi gőz-körvezetékbeől leágazó fix beépítésű, alul perforált függőleges gőzcsovek között a keverő lapátjai forognak. A keverő edény teteje ugyancsak stabil beépítésű, míg maga a keverő edény a töltés és ürítés biztosítása céljából csigán átvezetett zsinórra erősített ellensúlyokkal fel-le elmozdítható. Gőzfeltáráskor a keverő zárt, de nem tömített állapotban van és így túlnyomás a rendszerben nem alakulhat ki. A gőz bevezetését a keverőedény tetején levő központi gőzbevezető nyíláshoz csatlakozó külső gőzvezeték szolgáltatta. A gőzfeltáráshoz szükséges 12 att. nyomású gőzt az Ujlaki I. Tgy. 220 m² fűtőfelületű BW kazánja biztosította.

Az előzők során ismertetett 10 l űrtartalmú, nagylaboratóriumi keverő készülékünkben a solymári, devecseri, törökbálinti és Szeged II. átlag-agyagokkal 3, 8 és 12 att. nyomású gőz alkalmazása mellett végeztünk gőzfeltárási kísérleteket.

4. táblázat

A kísérleti agyagok 20 és 50 C°-os masszájából készített próbatestek száradási érzékenysége és szárítási ideje

Az agyag megnevezése	Száradási érzékenység Macey szerint 24 óra		Szárítási idő óra	
	20 C°-os masszából formázva	50 C°-os masszából formázva	20 C°-os masszából formázva	50 C°-os masszából formázva
Solymári kék	3,5	3,1	23,0	17,5
Devecseri kék	3,1	1,6	24,5	19,0
Devecseri sárga	2,0	1,3	20,0	14,5
Törökbálinti kék	3,4	2,3	23,0	16,0
Törökbálinti sárga	5,5	4,9	25,5	16,5
Szeged II. átlag	2,8	2,5	21,1	15,8

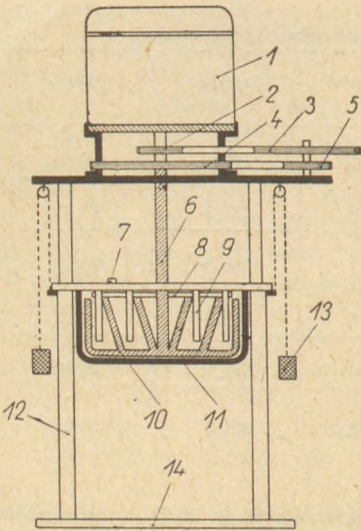
A kísérletek rövid leírása a következő: 2—2 kg 0—4 mm őrlési finomságú szárazagyagot esetenként 5—20% hideg vízzel a kísérleti keverőben összekevertünk, majd a félszáraz agyagot 3, 8 és 12 att. nyomású gőzzel 3—7 percig tartó keverés mellett gőzöltük. Közvetlenül a keverő nyitása után meghatároztuk a massa hőfokát, valamint Pfeifferkorn készülékkel a masszából formázott próbatest összenyomódásának számértékét, a

$\frac{h_0}{h_{tm}}$ viszonyszámot és a hozzátartozó hőmérsék-

letet. Ezután a lineáris zsugorodás, a térfogat-súly, valamint a hajlítószilárdság meghatározásához 6—6 db kis téglalapot és 10—10 db pálcikát formáztunk. A massa kihűlése után szobahőmérsékleten, 20—22 C°-on ismét meghatároztuk a massa összenyomódásának számértékét Pfeifferkorn módszere szerint.

A hat különféle kísérleti agyaggal elvégzett gőzfeltárási kísérleti feltételeit az 5. táblázat tartalmazza.

A kísérleti eredmények kiértékeléséhez meghatároztuk a gőzfeltárással készített masszából



2. ábra. Nagylaboratóriumi gőzfeltáró-keverő készülék
Jelmagyarázat: 1 = 1 kW-os peremes motor, $n = 720$ ford./perc, 2, 3, 4, 5 = ékszíjtárcsák, 6 = keverőtengely, 7 = központi gőzbevezető nyílás, 8 = gőz körvezeték, 9 = a gőz körvezetékbeli elágazó alul perforált gőzesővek, 10 = keverő lapátok, 11 = 10 literes keverő edény, 12 = tartórúd, illetve keverőállvány, 13 = ellensúly, 14 = a keverőállvány talprésze

formázott próbatetek megmunkálási víztartalmát, lineáris zsugorodását, hajlítószilárdságát száraz és égetett állapotban.

Végül a Pfeifferkorn-féle $\frac{h_0}{h_{t_h}}$ és $\frac{h_0}{h_{t_m}}$ össze-
nyomódási értékszámokból kiszámítottuk a formázhatóság növekedésének mértékszámát. (10)
A formázhatóság növekedésének mértékszámát a
 $t_h = 20-22\text{ }^\circ\text{C}$ -on kapott $p_h = \frac{h_0}{h_{t_h}}$ és a t_m massa-
hőmérsékleten az azonos nedvességtartalmú pró-
batestnél adódó $p_m = \frac{h_0}{h_{t_m}}$ összenyomódási érték-
számok hányadosa a $\frac{p_h}{p_m}$ viszonyszám adja meg.

5. táblázat
A 3, 8 és 12 att. nyomáson végzett gőzfeltárás kísérleti feltételei

Gőznyomás att.	3	8	12
Gőz hőfoka $^\circ\text{C}$	132	184	196
Az agyag mennyisége kg	2	2	2
Az agyag őrlési finomsága mm	< 4	< 4	< 4
Az agyaghoz adagolt hideg víz mennyisége %	5	19,0	18,0
Keverési idő hidegen perc	1	1	1
Keverési idő gőzöléssel perc	3—5	4—6	4—7
A massa hőfoka gőzölés után $^\circ\text{C}$	87	94	96

Az anyag megnevezése	A gőzfeltárás kísérleti eredményeinek összesítése											
	A formázhatóság növekedésének mértéke			Lineáris zsugorodás szárazon %			Térfogatsúly szárazon g/ml			Hajlítószilárdság szárazon, kp/cm ²		
	H	3	8	H	3	8	H	3	8	H	3	8
Solymári kék	1,0	1,16/50°	1,21/55°	1,28/70°	7,1	7,0	1,91	1,92	1,96	72	70	76
Devecseri kék	1,0	1,08/50°	1,12/59°	1,14/60°	7,2	6,8	1,85	1,86	1,88	41	48	61
Devecseri sárga	1,0	1,16/50°	1,20/52°	1,22/55°	5,8	5,6	1,81	1,85	1,87	29	30	45
Törökbálinti kék	1,0	1,14/50°	1,16/55°	1,20/60°	7,4	7,1	1,87	1,96	2,01	67	70	75
Törökbálinti sárga	1,0	1,14/50°	1,15/52°	1,18/58°	7,9	7,8	1,78	1,97	2,04	81	101	105
Szeged II. átlag	1,0	1,13/50°	1,18/55°	1,23/60°	6,0	5,8	1,89	1,93	1,96	39	49	61

12 = 12 att. nyomású gőzzel feltárva. 12 = 12 att. nyomású gőzzel feltárva.
H = hidegen feltárva. 3 = 3 att. nyomású gőzzel feltárva. 8 = 8 att. nyomású gőzzel feltárva.

Eszerint minden egyes t_m masszahőmérséklethez tartozik egy t_h hőmérsékletre vonatkoztatott mértékszám, amely a formázhatóság növekedését mutatja meg.

A három különféle gőznyomás mellett a hat különféle agyaggal elvégzett gőzfeltárás kísérleti eredményeinek összesítését a 6. táblázat tartalmazza.

5. Összefoglalás

A törökbálinti, devecseri, solymári és szegedi agyagok 3, 8 és 12 att. nyomású gőzzel elvégzett nagylaboratóriumi gőzfeltárásának kísérleti eredményei alapján a következőket állapíthatjuk meg:

a) A gőz hőtartalmának növelésével, tehát magasabb hőmérsékletű telített vagy túlhevített gőz alkalmazásával, az elérhető masszahőmérséklet növekszik.

b) Növekvő masszahőmérséklettel az agyagok formázhatósága 10–25%-kal növekszik. Ennek megfelelően a formázáshoz, ill. sajtoláshoz szükséges energiában üzemileg 10–25% csökkenés várható.

c) A megmunkálási víztartalom gőzfeltárási kísérleteink tanúsága szerint 5–10%-kal csökken.

d) Gőzfeltárás hatására az agyagok feltáródási foka nő és ennek megfelelően a gőzfeltárt masszából formázott próbatestek hajlítószilárdsága kedvezőbb értékeket mutat. A hajlítószilárdság növekedésének mértéke mind a nyers, mind pedig az égetett próbatesteknél 10–50%.

e) A gőzfeltárás eredményeként a magasabb hőmérsékletű masszából formázott próbatestek száradási tulajdonságai számottevően javulnak. Így többek között 5–10%-kal csökken a lineáris zsugorodás mértéke szárazon. Továbbá a szárítási idő 20–30%-kal lerövidül, valamint a száradási érzékenység az egyes agyagfajtáktól függően 10–50%-kal csökken.

IRODALOM

- [1] Bálint P.: Építőanyag. 1962. 4. 155. old.
- [2] Schlenker R.: Baustoffindustrie. 1962. 7. 188. old.
- [3] Die Ziegelindustrie. 12, 1959. 389. old.
- [4] M. Grimal: Bulletin de la Soc. Française de Ceramique, 40, 1958.
- [5] M. G. Lundina: Silikattechnik. 1952. 5. sz.
- [6] Stepenhorst, H.: Die Ziegelindustrie. 1960. nov. 777. old.

- [7] Avenhaus: Die Ziegelindustrie. 13, 1954.
- [8] Rolke: Silikattechnik. 1956. 1, 21–23. old.
- [9] C. Milde: Die Ziegelindustrie. 1959. 2.
- [10] Schiener: Die Ziegelindustrie. 1954. 18.
- [11] P. Lindl: Die Ziegelindustrie. 1962. 19.

Bálint Pál: A gőzfeltárás hatásainak vizsgálata néhány hazai tégl- és cserépagyagnál

Néhány hazai tégl- és cserépagyagnál vizsgáltuk a gőzfeltárás hatásait. A 3, 8 és 12 att. nyomású gőzzel elvégzett nagylaboratóriumi gőzfeltárás kísérleti eredményei azt mutatják, hogy ezen agyagoknál gőzfeltárás hatására nő a formázhatóság, a hajlítószilárdság száraz és égetett állapotban, csökken a megmunkáláshoz szükséges vízmennyiség és a lineáris zsugorodás értéke. A kísérleti agyagainkra vonatkozóan megállapítottuk, hogy meleg megmunkálás hatására csökken a száradási érzékenység és lerövidül a szárítási idő.

Балинт Пал: ВЛИЯНИЕ ПАРОВОЙ ОБРАБОТКИ НА НЕКОТОРЫЕ ВИДЫ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ГЛИН.

Было исследовано влияние паровой обработки на некоторые виды отечественных кирпичных и черепичных глин. Результаты ползаводских экспериментов, проведенных при давлении пара 3, 8 и 12 ати, показали, что под влиянием паровой обработки улучшается формовость этих глин, повышается их прочность при изгибе в сухом и обожженном состоянии, снижается количество воды, необходимое для обработки, а также значение линейной усадки. Было установлено, что под влиянием тепловой обработки уменьшается чувствительность глин к усыханию и сокращается время их сушки.

Bálint, Pál: Die Einwirkung der Dampfaufbereitung auf verschiedene ungarländische Ziegeltonen

Es wurde die Wirkung der Dampfaufbereitung bei etlichen Tonen der Ziegel- und Kachelindustrie untersucht. Die Resultate der betriebsmässigen Laborversuche — durchgeführt mittels Dampf von 3, 8 resp. 12 Atmosphären — haben bezeugt, dass, die Formbarkeit infolge der Dampfwirkung ansteigt, desgleichen die Biegefestigkeit in trockenem und gebranntem Zustand, während sich die zur Bearbeitung erforderliche Wassermenge und der Wert der linearen Schrumpfung vermindern. Man hat ferner an den untersuchten Tonen festgestellt, dass infolge der Wärmebehandlung die Trockenempfindlichkeit kleiner, die Trockenzeit kürzer wird. (S. G.)

Pál Bálint: The Effect of Steam Exposure of some Hungarian Clays Used in the Brick-and-Tile Industry

The effect of steam exposure was investigated in large scale laboratory experiments, using high-pressure (3, 8 and 12 atm) steam. As a consequence of steam exposure plasticity, green and fired strengths are increased, water to be added to assure workability, linear shrinkage, drying sensitivity and drying time are reduced.

(Folytatás a 228. oldalról)

Mihály Gurmai: Thermodynamical Investigation of the Silicate Formation Reactions of Glass Melting

The interpretation of reactions taking place during the silicate formation period of glass melting can be done by investigating the energy changes of the processes. To avoid too complex systems only principal reactions should be examined. A theoretical method of calculation is given by which the principal reactions can be picked out from all possible reactions; the method further enables to follow the

rate of processes, to calculate optimum temperature of a given reaction and the optimum proportion of components for a given process. The knowledge of these data has high industrial importance; questions as e. g. which is the most advantageous compound to introduce a certain oxide or how the rate processes of glass formation are influenced by the of compound can be easily solved by the thermodynamical method. Precalculated thermodynamical data enable the accurate planning of batch composition and the proper choice of melting parameters.

Üveggyári gázgenerátorok működése és számításai

SÖVEGJÁRTÓ ZOLTÁN
(Tokodi Üveggyár)

A hazai üvegipari termeléshez, a szükséges hőenergiát ma még túlnyomó részben generátorgázzal biztosítjuk. Üveggyáraink közül jelenleg Nagykanizsa rendelkezik földgázzal, és az épülő Orosházi Üveggyár az alföldi földgáz bázisból biztosítja majd hőenergiáját. Tervekben szerepel a Sajószentpéteri Üveggyár földgázzal való ellátása is. Fokozatosan tehát a lehetőségek figyelembevételével a hőenergia hordozóban szerkezeti változás áll be. A döntő súlyt azonban még jelentősen a generátorgáz képviseli és ezért látszik szükségesnek, hogy megvizsgáljuk iparágunk ezen termelő egységeit.

Az elmúlt években gyáraink generátortelepén jelentős rekonstrukciót hajtottak végre. A régi, elavult és a jelenlegi gyengébb minőségű szenekre kedvezőtlen generátorokat felváltották a Koller-rendszerű forgókúprostélyos generátorok (1. táblázat).

1. táblázat

A generátortelepek adatai

	Koller 2600 Ø	Egyéb	Megjegyzés
Sajószentpéter	6	1x	= szűkített nyakú
Salgótarjáni Öblös	8	—	—
Salgótarjáni Sík	8x	—	= szűkített nyakú
Tokod	5x	—	= 1 db kísérleti
Ajka	3	—	—
Parád	2	—	—
Összesen	32	1	—

Általánosságban használatos Koller-rendszerű 2600 Ø-jú generátorok maximális teljesítőképessége 3000 Nm³/óra generátorgáz. Ezen értékek alapján kb. 1,3 Nm³/kg szén fajlagos gázítási érték mellett 55 000 kg szén gázosítható el, generátorként. A gyakorlatban generátorainknál az ilyen terhelés ritkán fordul elő, mivel megfelelő tartalék generátorokkal rendelkezünk.

A gázgenerátor tüzelőanyaga, elgázosítás

Iparágunk generátortelepei az ország három-féle szénmedencéjének szénkincsét használja fel elgázosításra:

Bordosi szén	Sajószentpéteri Üveggyár
Nógrádi szén	Salgótarjáni Öblösüveggyár
	Salgótarjáni Síküveggyár
Dunántúli szén	Tokodi Üveggyár
	Ajkai Üveggyár

A generátortelepek egy-két kivétellel több-fajta szenet használnak fel, úgy, hogy a beérkező különböző minőségű szeneket a tárolókban fogadják és megfelelő arányban keverik. A 2. és 3. táblázatban üveggyáraink használt szénfélésegeit, valamint azok fűtőértékeit foglaltuk össze.

A táblázatból látható a generátortelepek szénfélésegei, valamint azon törekvés, hogy folyamatosan olcsóbb és alacsonyabb kalóriájú szeneket használjanak fel a generátorgáz előállítására. A szénféléseket mindenhol fedett tárolókban rakják ki a vagonokból és lehetőség szerint minőség szerint külön-külön tárolják. Ennek fontosságát azért hangsúlyozom, mert ellenkező esetben az ún. keverési arálynak jelentősége nincs. Ez a tényező pedig igen kihat a gázosítás körülményeire.

A gázosítás folyamatának következő mozzanata a *portalánítás*. Sajnos meg kell állapítanunk, hogy ezt az igen fontos előkészítő műveletet egy-két helytől eltekintve elhanyagolják generátortelepeink. Pedig az elgázosítás legnagyobb ellensége a poros szén. Ha poros szén kerül a generátorba gázosításra, vagy hibásan vezetett gázosítás következtében a generátorban szétesett szén kerül gázosításra, akkor a szokottnál — kb. 0,2%-nál több oxigént találunk a gázösszetételben. Az ilyen tüzelőanyag-oszlopban ugyanis függőleges csatornák keletkeznek, amelyen az oxigén egy része felhasználatlanul áramlik át. Ezt bizonyítja az egyidejűleg jelentkező megnövekedett nitrogéntartalom is.

Poros szenet lehetőleg nagy terheléssel gázosítsunk, amikor a bolygatás nagymértékű és ilyenkor a függőleges csatornák kifejlődésére nincsen idő.

2. táblázat

Üveggyáraink által használt szénfélésegek

Sajószentpéter	Salgótarjáni Öblös	Salgótarjáni Sík	Tokod	Ajka
Berentei egységes dió	Nagybátonyi „A” kocka	Kisterenyei dió	Dorogi „B” dió Dorogi „C” dió	Alsócsingeri. Ajkai központi osztályozó „A”
	Nagybátonyi „B” dió	Egercsehi dió	Dorogi „C” rostált akna (pala)	Ajkai központi osztályozó „B”
	Zagyvai rostált akna	Délnógrádi dió Csipkési dió	Tokodi „A” dió Tokodi „B” dió pala.	
	Vízválasztói rostált akna	Berentei egyéges dió	Oroszlányi Ebszónyi	

3. táblázat

Különböző szenek fűtőértékei (Kcal/kg)

Szénfélésegek	Sajó-szentpéter	Salgótarjáni Öblös	Salgótarjáni Sfk	Tokod	Ajka	Megjegyzés
Berentei egységes	3000	—	3000	—	—	
Kisterenyei dió	—	—	3000	—	—	
Egersei dió	—	—	4000	—	—	
Délnógrádi dió	—	—	3300	—	—	
Csipkési dió	—	—	3300	—	—	
Dorogi „B” dió	—	—	—	4300	—	
Dorogi „C” dió	—	—	—	4500	—	
Dorogi C rostált akna	—	—	—	3200	—	
Tokodi „A” dió	—	—	—	4350	—	
Tokodi „B” dió (pala)	—	—	—	3450	—	
Oroszlányi (pala)	—	—	—	3200	—	
Ebszónyi	—	—	—	3600	—	
Alsócsingeri	—	—	—	—	3000	
Ajkai központi o. „A”	—	—	—	—	3130	
Ajkai központi o. „B”	—	—	—	—	2800	
Nagybáttonyi „A”	—	3400	—	—	—	
Nagybáttonyi „B” dió	—	2800	—	—	—	
Zagyvai rostált akna	—	2600	—	—	—	
Vízválasztói rostált akna	—	2600	—	—	—	
Átlagos (kb)	3000	2970	3250	3850	3000	

A poros szén legnagyobb kártevése a salakéghető megnövekedésében van, amelyet később tárgyalok.

A továbbiakban a *lepárlási zónában* történő folyamatra kívánok kitérni. Ebben a zónában történik a száraz szén kigázosodása, kb. 250—550 C°-on. A kigázosodás már a szárító zónában megindul a szén jellemző tulajdonságaitól függően. Jelentős a generátorgáz előállításánál a kátránytartalom felszabadulása és gáz alakban való eltávozása. Az ún. őskátrány 150—200 C° körül kezd lassan ledesztillállódni és gőz alakban a gázzal együtt a felső szénrétegen keresztül távozik. A kátrány kinyerése szempontjából a lassú felmelegedés a kedvező, mert ebben az esetben a könnyen illó, igen értékes fenol, krezol stb. tartalmú könnyű párlatok elbomlás nélkül távoznak a gázokkal. Ha túlzottan alacsony a szárító zónában levő szén hőmérséklete, úgy a távozó kátránytermékek egyrésze lekondezálódik, elhomlik és ezzel az értékes anyagok nem kerülnek a gázba. Az ismételt elpárolgott és lekondenzált, közben állandóan krakkoló kátránytermékek végül is nehéz szurok formájában a szén felületére tapadva mind lejjebb kerülnek, míg végül is a generátorban elégnének anélkül, hogy azok kinyerhetők volnának.

A kátránygőzök felszabadulásával egyidejűleg történik az alacsony hőmérsékletű lepárlású gázok, az ún. Schwell-gázok felszabadulása is. A Schwell-gázok jelentős széndioxid, metán, kénhidrogén, és ammóniatartalmúak, a szénmonoxid és hidrogénen kívül. A felszabaduló ammóniát a felső zónában a vízgőz elnyeli, mely később a gázvízben található.

A lepárlási gázok és a kátrány mennyisége a generátorüzem vezetésén kívül elsősorban a tüzelőanyag összetételétől függ. A nagy illótartalmú barnaszének jelentős mennyiségű lepárlási gázt adnak, amely általában kedvezően növeli a generátorgáz fűtőértékét és égési tulajdonságait. Az idősebb kőszénknél a lepárlási gázok és a felszabaduló kátránygőzök mennyisége jelentősen alacsonyabb. A különböző szénminőségek függvényében megállapítható, az a nyersgáz hőmérséklet, amelyen belül a maximális kátránykihozatal és lepárlási gáz mennyiség adódik. Törekednünk kell arra, hogy a felszabaduló kátránygőzök minél kisebb ideig tartózkodjanak a magasabb hőmérsékletű zónában, hogy ezzel a nagyobb szénhidrogén láncolatú vegyületek elbomlása csökkenjen és a gázok minél jobban kinyerhetők legyenek. Ezt gyakorlati megfigyelések alapján úgy biztosíthatjuk, ha a csonknál kilépő nyersgáz hőmérsékletét 90—110 C°-ban határozzuk meg

A generátorgáz összetétele, értékelése

A technológiai előírások pontos kidolgozásával a generátortelepen egyenletes minőségű gázt tudnak előállítani. Ehhez azonban szükséges néhány alapvető összefüggést ismerni, amely biztosítéka a jó generátorgáznak.

A várható gázösszetételre számos kutatónak különböző számításai ismeretesek. Az ideális viszonyok az üzemi életben csak korlátozott mértékben biztosíthatók, azonban ezek felé kell törekednünk. A részletes számítási eljárás elhagyásával közlöm Ferencz Mihály munkáját az alapgáz összetételére vonatkozóan (4. táblázat).

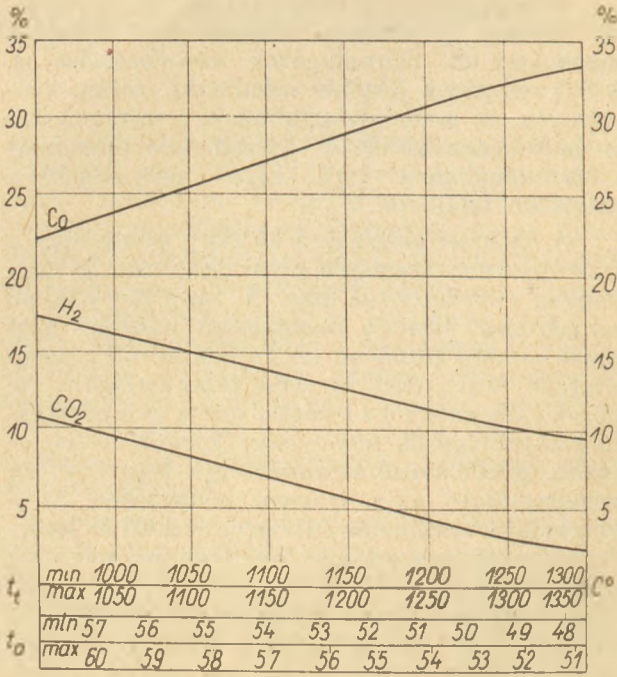
A táblázat adatait az 1. ábra mutatja, amellyel könnyebben dolgozhatunk. Ezt a diagramot úgy használjuk, hogy a *t_i* C° skála min. sorában megkeressük a megengedhető tűztér hőmérsékletet és

4. táblázat

Az alapgáz százalékos összetétele

CO ₂	H ₂	CO	N ₂	t _a C° min. max.	t _t C° min. max.
2	9,3	34,3	54,4	40—45	1405—1320
3	10,2	33,0	53,8	44—51	1330—1270
4	11,1	31,5	53,4	48—52	1280—1225
5	12,0	30,2	52,8	51—55	1235—1185
6	12,9	28,8	52,3	53—57	1195—1145
7	13,8	27,4	51,8	55—58	1155—1105
8	14,7	26,0	51,3	57—60	1115—1065
9	15,6	24,6	50,8	59—62	1075—1025
10	16,2	23,3	50,2	61—63	1035—985
11	17,4	22,9	49,7	62—66	995—945
12	18,3	20,5	49,2	64—66	955—

t_a = aláfűvási hőmérséklet ; t_t = tűztér hőmérséklet



1. ábra. Alapgáz összetétel a tüztérhőmérséklet függvényében (t_a aláfűvési hőmérséklete)

5. táblázat
Hazai szénfélések salakjának ragadósági pontjai és folyási határai szemnagyság szerint

Megnevezés	Szemnagyság mm	Ragadósági pont C°	Folyáshatár, ill. olv. pont C°
Ajka	30—90	1152	1258
Alsócsinger I.	15—40	1058	1338
Alsócsinger II.	40—90	1096	1200
Berente	20—80	1086	1208
Csipkés II.	20—40	1115	1394
Csipkés III.	80—	1069	1273
Délnógrádi I.	40—80	1090	1318
Délnógrádi II.	20—40	1119	1376
Dorog II.	30—80	1122	1314
Ebszőny	50—	1072	—
Nagybátony	40—80	1090	1318
Oroszlány	40—	1098	1170
Sajószentpéter	20—80	1064	1164
Tokod I.	20—50	1142	1352
Vízválasztó I.	80—	1078	1395
Vízválasztó II.	20—80	1134	1446
Kisterenyei I.	40—80	1087	1400
Kisterenyei II.	20—40	1108	1400

levetítve megkapjuk a t_a C° max sorában a szükséges aláfűvési hőmérsékletet. Ezeket a hőmérsékleti értékeket felvetítve megkapjuk azt az alapgázösszetételt, amit feltétlenül el kell érniünk a kérdéses szén vagy szénkeverék elgázosításánál. A t_t C° hőmérsékletet üzemi méretekben úgy közelítjük meg, hogy a szén hamujának ragadósági és folyáshatár, illetve olvadáspont (5. táblázat) hőmérsékletének számtani középértékét vesszük.

A gázgenerátort ezután úgy vezetjük, hogy fokozatosan lejjebb vesszük az aláfűvési hőmér-

sékletet mindaddig, amíg el nem érjük a t_t C° maximum sorában megengedhető tüztérhőmérsékletet, amiből az aláfűvési min. hőmérséklet is adódik.

Állandóan figyeljük a salakot, nehogy nagyobb összesülés álljon elő. Ha az összesült salak eléri az ökolnagyságot, beállítottuk a legkedvezőbb gázosítást.

Az alapgáz összetételt módosítja az ún. korrekciós hidrogén (H'_{2g}), és a képződő metán (CH'_{4g}) amelyet az ábrából leolvasott értékekhez hozzá kell adni.

A korrekciós hidrogént a következő megfontolásként számítjuk. A szénben levő hidrogén több felé oszlik el. A kátrányba kerül 0,07 része, a szén SON O_2 tartalmával képződő termékekre ugyancsak 0,07 rész jut. A fennmaradt hidrogén a gázba jut és ennek fele a metán mennyiségét adja Nm^3 -ben 1 kg szénre vonatkoztatva.

$$H'_{2g} = \frac{H_2 \text{ szén} (1 - 0,07) - SON \cdot 0,07}{0,09 \cdot 2} Nm^3/kg \text{ szén}$$

$$CH'_{4g} = \frac{H'_{2g}}{2} Nm^3/kg \text{ szén.}$$

(A 0,09 a H_2 fajsúlya).

1 Nm^3 várható mennyiséget úgy kapjuk meg, ha osztjuk a gázosítási tényezővel.

$$H_{2g} = \frac{H'_{2g}}{f} Nm^3/Nm^3 \text{ gáz ;}$$

$$CH_{4g} = \frac{CH'_{4g}}{f} Nm^3/Nm^3 \text{ gáz.}$$

A szén H_2 és SON tartalmából 100 kg szénre számított korrekciós hidrogén és metán Nm^3 -ben a 6. táblázatban található.

Az elmondottakból következik, hogy milyen alapfeltételeket kell biztosítani az elgázosításnál.

Az elmondottakat a következő példán mutatom be.

A szén összetétele :

nedvesség	15,97
hamu	40,18
C	30,00
H_2	1,80
S	1,30
O_2	10,00
N_2	0,75
	12,05 (SON)
	100,00

terhelés 320 kg/m² óra.

A szén portartalma 5%.

A szén hamu ragadósági és olvadáspontjának középértéke: 1143 C°.

Salakéghető : 13,4%.

Salakvesztesség:

$$C = 40,18 \frac{13,4}{100 - 13,4} = 6,2 \text{ kg/100 kg szén}$$

6. táblázat

Korrektíós hidrogén és metán											
H ₂ % szén		1		2		3		4		5	
SON	%	H' _{2g}	CH' _{4g}	H' _{2g}	CH' _{4g}	H' _{2g}	CH' _{4g}	H' _{2g}	CH' _{4g}	H' _{2g}	CH' _{4g}
5		3,22	1,61	8,40	4,20	13,6	6,8	18,7	9,3	23,8	11,9
6		2,84	1,42	8,00	4,00	13,2	6,6	18,3	9,1	23,5	11,7
7		2,44	1,22	7,62	3,81	12,8	6,4	17,9	8,9	23,1	11,5
8		2,06	1,03	7,22	3,61	12,4	6,2	17,6	8,8	22,8	11,4
9		1,66	0,83	6,84	3,42	12,0	6,0	17,2	8,6	22,4	11,2
10		1,28	0,64	6,45	3,22	11,6	5,8	16,8	8,4	22,0	11,0
11		0,89	0,45	6,06	3,03	11,2	5,6	16,4	8,2	21,6	10,8
12		0,50	0,25	5,66	2,83	10,8	5,4	16,0	8,0	21,2	10,6
13		0,11	0,06	5,28	2,64	10,4	5,2	15,6	7,8	20,8	10,4
14	—	—	—	4,88	2,44	10,0	5,0	15,2	7,6	20,4	10,2
15	—	—	—	4,50	2,25	9,7	4,8	14,8	7,4	20,0	10,0
16	—	—	—	4,12	2,06	9,3	4,6	14,4	7,2	19,6	9,8
17	—	—	—	3,72	1,86	8,9	4,4	14,0	7,0	19,2	9,6

Kátrány:

$0,018 \cdot 0,07 \cdot 10^x = 0,012 \text{ kg/kg szén} \dots\dots 1,2\%$
 $C = 1,2 \cdot 0,75 = 0,9\%$
 $x = 1 \text{ kg kátrányhoz } 0,1 \text{ kg H}_2 \text{ szükséges.}$

Korrektíós hidrogén és metán:

$$(H_2)' = \frac{1,8(1 - 0,07) - 12,05 \cdot 0,07}{0,09 \cdot 2} =$$

$$= 4,62 \text{ Nm}^3/\text{kg szén.}$$

$$(CH_4)' = \frac{(H_2)'}{2} = 2,31 \text{ Nm}^3/\text{kg szén.}$$

Alapgázösszetétel.

CO ^a	5,2%
H ₂ ^a	12,3%
CO ^a	29,3%
N ₂ ^a	53,2%
100,0%	

$(CO_2^a + CO^a) 0,536 = 18,5 \text{ kg C/100 m}^3 \text{ alap-}$
 gáz.

Gázosítási tényező:

$$f = \frac{30,0 - (6,2 + 0,9)}{18,5} = 1,24 \text{ Nm}^3/\text{kg szén.}$$

Ezzel a korrektíós hidrogén és metán:

$H_2^K = (H_2)' : 1,24 = 3,72 \text{ Nm}^3/\text{Nm}^3 \text{ gáz,}$

$CH_4 = (CH_4)' : 1,24 = 1,86 \text{ Nm}^3/\text{Nm}^3 \text{ gáz,}$

$\text{Összesen:} = 5,58 \text{ Nm}^3/\text{Nm}^3 \text{ gáz}$

Végző gázösszetétel:

CO ₂ = CO ₂ ^a · (100 — 5,58) = 5,2 · 94,42 =	4,90 %
CO = CO ^a · (100 — 5,58) = 29,3 · 94,42 =	27,60 %
H ₂ = H ₂ ^a · (100 — 5,58) + 3,72	= 15,32 %
CH ₄ =	= 1,86 %
N ₂ = N ₂ ^a · (100 — 5,58)	= 50,32 %
= 100,00%	

A generátortelepeinknél az átlagos gázössze-
tétel az alábbiak szerint alakul (7. táblázat).

7. táblázat

Generátorgáz összetétel %

Üvegyárak	CO ₂	H ₂ S	CO	CH ₄	H ₂	O ₂	N ₂
Sajószentpéter	6,2	1,0	26,2	1,8	15,5	0,3	49,0
Salgótarjáni							
Öblös	6,1	1,0	25,2	3,6	14,8	0,2	49,1
Salgótarjáni							
Sík	5,9	1,0	25,2	2,5	15,4	0,2	49,8
Tokod*	6,1	1,2	26,5	2,8	19,0	0,2	43,9
Ajka	6,8	1,0	27,2	2,4	14,2	0,2	47,6

* tisztított gáz

A 8. táblázatban látható az átlagosan bevitt
szénkalória, a kitermelt gázkalória és fajlagos ada-
tok, melyek az egyes generátortelepek gazdaságos
működésére mutatnak.

8. táblázat

Üvegyárak	Szén Kcal/kg	Gáz Kcal/Nm ³	Fajlagos kihozatal Nm ³ /kg szén
Salgótarjáni Öblös	2970	1470	1,25—1,27
Sajószentpéter	3000	1400	1,25—1,35
Salgótarjáni Sík	3250	1430	1,20—1,25
Tokod	3850	1590	1,25—1,35
Ajka	3000	1450	1,25—1,35
Parád	3020	—	—

A táblázatban levő fajlagos adatok a gene-
rátor üzemi jelentésektől eltérően az üzemi ellen-
őrző vizsgálatokon ténylegesen megállapított érté-
kek. Ez a szám összefüggésben van a szén száza-
lékos karbontartalmával, amely általában fel-
vett érték.

Salakéghető alakulása és befolyásoló tényezői

A generátortelepek egyik fontos és állandóan
szem előtt tartott gazdasági és technológiai muta-
tója a salak éghető tartalma. Mielőtt az elért ered-
ményeket összefoglalnám, néhány szempontot
felvetek a salak szerepével kapcsolatban, amely
természetszerűen az éghető tartalmat is döntően
befolyásolja.

Az elgázosításban a salaknak igen döntő

szerpe van, annak ellenére, hogy nem adunk neki mindig elég fontosságot.

A jól kialakított salakzóna ugyanis a többi zóna igen fontos feladatait is megoldja. A salak kettős szerepet tölt be a generátorok üzemében. Egyrészt az elgázosító közeg — levegő, vízgőz — jó elosztása, másrészt az előmelegítés, amellyel a hatásfokot jelentősen emelni lehet.

A levegő-gőzkeverék elosztását akkor tudja a salak elvégezni, ha szemcsézettsége 30—60 mm-es nagyságban és lehetőség szerint pormentesen keletkezik. A kialakult salakzónára jellemző, hogy a rostély és a salak között az aláfúvási nyomás 60—80%-a felemésződik, attól függően, hogy milyen a szemcsézettsége. Törekedni kell tehát a darabos salak előállítására, amelyet az aláfúvási hőmérséklet megfelelő beállításával érhetünk el.

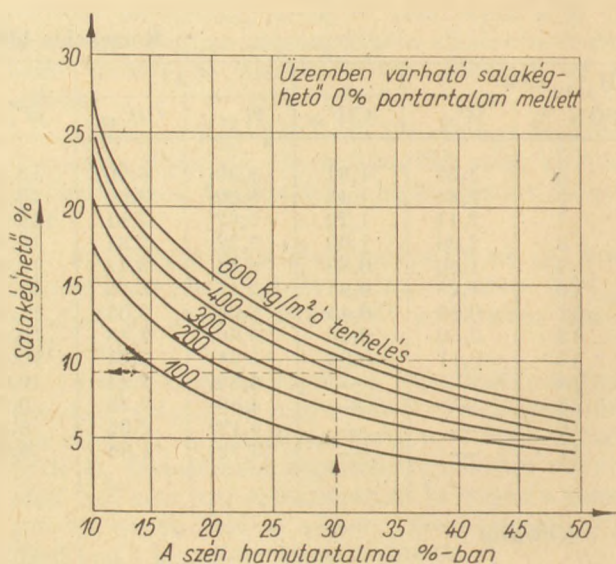
A gázosító közeg jobb előmelegítését kisebb szemcsézettségű és nagyobb rétegvastagságú salakkal tudjuk biztosítani. Ezért tartjuk a salakzónát a lehető legnagyobb vastagságban, mert ezzel a salakéghető nagymértékű csökkenését érhetjük el. A jól előmelegített levegővel tudjuk ugyanis legjobban elégetni a szénkokszot. Ha például pormentes szenet magas salakéghető mellett gázosítunk el, akkor a túlzottan alacsony salakrétegre vezethető vissza a hiba. Amint ebből látható, a salakzóna egyik fontos szerepe a salakéghető minimális értéken való tartása is, amit akkor tölt be, ha az előbbieken részletezett szemcsézettséget és rétegvastagságot optimális módon betartjuk. Ha a szén poros, igyekezzünk a port a keresztmetszeten jól elosztani, akkor poros góccok nem fejlődnek ki a salakban. Emeljük a terhelést, mert ezzel nő a rostély salakbolygató hatása, s így szétesnek a már összeállt góccok.

Összefoglalva: Jó salakot kapunk, ha az aláfúvási hőmérsékletet oly alacsonyra tartjuk, hogy kevés és csak ökölnagyságú összesülések jelentkezzenek. Ezek megjelenése biztosítja a legjobb salakkiegést, mert betöltik az esetleg jelentkező hőcsatornákat és arra terelik a levegő — gőz keveréket, ahol eddig a nagyobb ellenállás miatt (poros góccok) nem, vagy csak csekély mennyiségben áramlott keresztül.

Állítsuk elő a maximális salakréteg vastagságot, mert minél vastagabb a salakréteg, annál több a salak össz felülete, s ha a salak könnyen átjárható, melegének túlnyomó részét átadja a gázosító közegnek, a maradékkal pedig a tálcá vizét párologtatja. Végül a kellő vastagságú, kedvező összetételű salak kissé lustán bár, de automataként működik a generátorban lefolyó folyamatokra nézve. Ha a tűzhőmérséklet kevés gőzaláfúvás miatt emelkedik, a nagyobb hőmérsékletű salak több vizet párologtat el a salaktárból, ami hűtőhatást fejt ki.

Gondosan és helyesen vezetett tűzmagasság mellett 2000—2500 mm generátorakna átmérőig az összes gőzt, ami a köpenyben keletkezik, minden szabályozás nélkül a rostély alá lehet vezetni, mert az öngőz automataként működik és hatása a tálcavíz hűtő hatását megelőzi.

2500 mm átmérő fölött már az öngőz egymagában nem elegendő. Ha a generátor aláfúvását



2. ábra. Generátor salak éghető része a szén hamutartalmának függvényében

öngőz és idegen gőzzel látjuk el, akkor az aláfúvási hőmérséklet igen pontosan tartassuk be, mert ha közel állandó salakréteget tartunk, egyenletes gázosítást érünk el.

Az előzőekben a jó salakról beszéltünk, amelyet az üzemeltetésnél szemmel is meg tudunk állapítani. Nézzük meg, hogy milyen üzemet ad a rossz salak:

1. Apró, poros salak, aránylag nem sok az éghető benne; túl sok a vízgőz aláfúvás, de a salakréteg vastagsága kielégítő,

2. Darabos, sőt túl darabos a salak, az éghető nem sok, de inkább zárványokban van; kevés a vízgőz aláfúvás, a tűz magasán fekszik.

3. Apró, vagy darabos a salak, feltűnően magas salakéghető; alacsony salakrétegre és sok vízgőzaláfúváásra vall.

A salak megtekintésével mindig megítélhetjük a gázosítás menetét. Megemlítem, hogy a salakéghető mennyiségét a terhelés és a beadagolt szén portartalma is döntő mértékben befolyásolja.

A 2. ábrán láthatjuk, hogy a portartalom eltávolítása után a terhelés függvényében a salakéghető minimális értékeket mutat. Ha a szén poros, akkor a salakéghetőt úgy növeli, hogy az összes portartalom és a gázba jutó szálló portartalom különbségének tartalma teljes egészébe átmegy a salakba és így növeli a salakéghetőt, illetőleg a szénvesztéseket.

Generátortelepeink salakéghető alakulását a 9. táblázatban foglaltam össze.

9. táblázat

Salakéghető %					
Év	Sajószentpéter	Salgótarjáni Öblös	Salgótarjáni Sík	Tokod	Ajka
1962.	12	15,2	11,5	18,5	12,5
1963.	9,7	14,2	12,9	17,1	12,3

10. táblázat

Hatásfokok %

Üveggyárak	Gázítási		Kalórikus	
	1962	1963	1962	1963
Sajószentpéter	65	66,4	78	77,5
Salgótarjáni Öblös	62	63,5	69	69,6
Salgótarjáni Sík	53	68,1	62	76,0
Tokod	53	54,7	69	69,3
Ajka	63	66,1	76	76,4

Hatásfokok

A generátorok gázítási és kalórikus hatásfokait a 10. táblázatban foglaltam össze. az 1962—1963. évi átlagos értékek figyelembevételével.

A hatásfokok nagyságrendi értékei függenek attól, hogy a szén fűtőértékét a bányától megkérlik, vagy csak az iránykalóriát állítják be számítási értéknek.

Mérési és számítási eljárások: A generátortelepek üzemeltetéséhez tartozik a folyamatos mérési és számítási feladatok elvégzése. A szükséges méréseket összefoglaltam a 11. táblázatban.

Az adatok rendszeres felvétele után a kiértékelés, az egységes eljárások fontos tényezők az egyes generátortelepek összehasonlításaira. Ezért a létrehozott üzemi kutatócsoportok feladata ezek kidolgozása és bevezetése.

Itt kell megemlíteni, hogy a rendeletekben előírt „Generátor üzem havi jelentés” alapadatai többnyire táblázatokból vett adatok és nem tükrözik a valóságot (a szén karbon, kátrány stb. tartalma). Ezért szükségszerűnek tartom, hogy a

generátortelepeken is a napi gáztermelést, egységsített számítással végezzék, amelyet az alábbiakban közlök:

Generátortelepeinken az aláfúvott levegő mennyiségét mérőperemmel mérjük, a termelt gáz százalékos N_2 tartalmát az elemzésből állapítjuk meg. Ez képezi az alapját a gázmennyiség kiszámításának.

Felveendő alapadatok

B = barométerállás Hgmm

p_t = aláfúvott levegő nyomása Hgmm

t_{lev} = ventilátoron beszívott aláfúvott levegő hőmérséklete $^{\circ}C$ -ban (napi $3 \times$ mérve, 10, 18, 02 ó.)

p_{vg} = a t_{lev} $^{\circ}C$ -ű levegő vízgőz résznyomása Hgmm (vígőztáblázathól)

φ = a levegő relatív nedvességtartalma százalékban.

Az adatokból képezzünk az ún. redukciós faktort, amellyel az üzemi paraméterekre vonatkoztatjuk a számításokat.

$$\text{red. faktor} = \frac{B + p_t - \varphi \cdot p_{vg}}{760} \cdot \frac{273}{273 + t_{lev}}$$

Ezután a levegő fajsúlyát üzemi állapotra számítjuk át:

$$\gamma_{lev}^* = 1,293 \text{ kg/Nm}^3;$$

$$\gamma_{g\ddot{o}z} = t \text{ } ^{\circ}C\text{-ű levegőben levő vízgőzmennyiség kg/Nm}^3\text{-ben (áblázathól)}$$

$$\gamma_{lev}^{üzemi} = \gamma_{száraz} + \gamma_{g\ddot{o}z} \cdot \varphi =$$

$$= \gamma^{\circ} \cdot \text{red. faktor} + \gamma_{g\ddot{o}z} \cdot \varphi \cdot \text{redukciós faktor}$$

Gázgenerátortelep mérései

11. táblázat

Magnevezés	Mérés módja
1. SZÉN Szállítmány tonna Térfogatsúly kg/m^3 Felhasználás t/nap Elemzés (hamu, nedvesség, S, H_2 fűtőérték)	vagononként — vasúton hetenként kb. 0,1 m^3 -es edényben számítással a) üzemi mintavétel — vagononként (labor) b) bánya minta heti átlag
2. GENERÁTOR Szénfogyasztás generátoronként (naponta) Tűzmérés generátoronként (műszakonként) Aláfúvott levegőmennyiség Aláfúvott levegő nyomása Aláfúvott levegő telítettségi hőmérséklete Aláfúvott levegő telítettségi hőmérséklete Aláfúvott levegő telítettségi hőmérséklete Barométerállás	számítással vasrúddal mérőperem : diff. manométer folyadékos nyomásmérővel a) Pt. ell. hőmérő mutatós műszerrel (generátoronként) b) Pt. ell. regisztráló műszer (közp. műszerszobában) c) higanyos bothőmérő (ellenőrzésre) regisztrálás barográfal
3. GÁZ Termelés Nm^3/nap Termelés Nm^3/nap Elemzés a) naponta 24 órai átlagból Elemzés b) műszakonként Nyomás generátoronként és összesen Hőmérséklet generátoronként és összesen Hőmérséklet generátoronként és összesen	a) aláfúvott levegő alapján számítással b) fővezetéken mérőperemmel mérve és regisztrálva Orsat készülékkel teljes elemzés Orsat készülékkel CO_2 , O_2 . nyomásmérőmanométerrel Pt. ell. hőmérő mutató műszer (generátoronként) Pt. ell. regisztráló műszer (közp. műszer szob.)
4. SALAK Mintavétel generátoronként Éghető %.	2 óránként összegyűjtött mintákból napi átlag készítendő 105 ± 5 $^{\circ}C$ -on szárított mintából izzítási veszteség. (salakéghető)

Felhívjuk szíves figyelmét a közeljövőben megjelenő alábbi szakkönyvekre

Csudakov—Vojcov:

Építőgépek javítása

kb. 27,— Ft

Kirchknopf István:

Téglagyári lakatos (Ipari Szakkönyvtár)

kb. 15,50 Ft

Csernov:

Ipari kemencék és kémények építése

kb. 15,50 Ft

Egri—Reichl—Zólyomi:

Iskolaépületek

kb. 78,— Ft

Lakos:

Szellőzőberendezések

kb. 28,50 Ft

Telekes György:

Mélyépítési állványozás, zsálužás, dúcolás

kb. 28,— Ft

Magyar műszaki alkotók

kb. 42,— Ft

Tatár József:

Az ember az üzemben

kb. 60,— Ft

Fenti könyvek megrendelhetők, illetve beszerezhetők az

ÁLLAMI KÖNYVTERJESZTŐ VÁLLALAT KÖNYVESBOLTJAIBAN

SZAKBOLT:

TECHNIKA KÖNYVESBOLT,

Budapest, XI., Bartók Béla út 15.