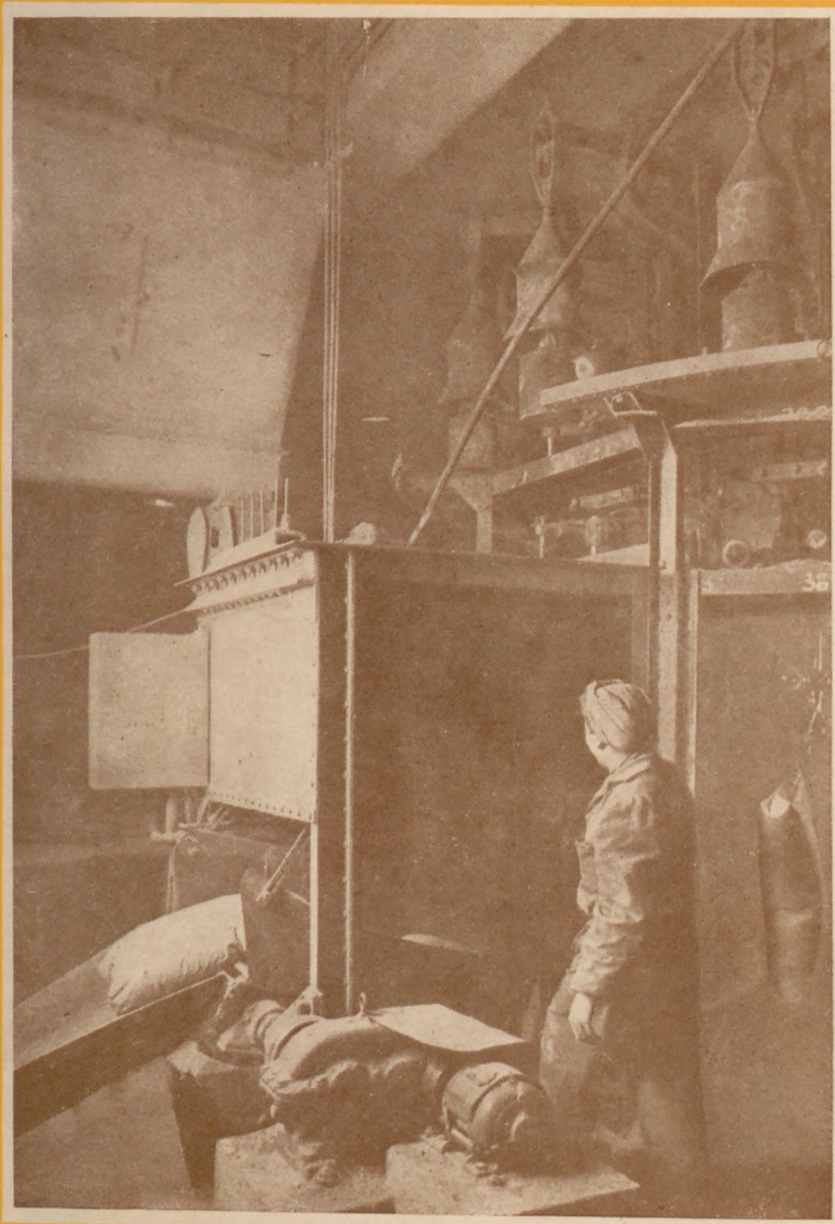


# ÉPÍTŐANYAG



CEMENT, MÉSZ  
TÉGLA, KERÁMIA  
ÜVEG ÉS KŐIPAR

9. SZÁM

AZ ÉPÍTŐANYAGIPARI TUDOMÁNYOS EGYESÜLET LAPJA

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

★  
Főszerkesztő:

dr. Korach Mór

★  
Szerkesztő:

Hinsenkamp Alfréd

★  
Szerkesztőbizottság:

Baritz Árpád

Beke Béla

dr. Déri Márta

Erdély Imre

dr. Knapp Oszkár

dr. Lehmann Edit

★  
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

TARTALOM

|                                                                                                                                                                      | Oldal |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <i>P. P. Budnikov</i> : A kalciumszulfát szerepe a hydraulikus cementek szilárdulásában .....                                                                        | 313   |
| <i>Dr. Tamás Ferenc</i> : Idegen anyagok hatása titánoxid-alapú kondenzátórok minőségére .....                                                                       | 319   |
| <i>Dr. Knapp Oszkár</i> : Vitrokerámiák .....                                                                                                                        | 324   |
| <i>Butt J. M., Raskovics L. N.</i> : Mészhomok-termékek megszilárdulása hidrotérrel is körülmények közt .....                                                        | 329   |
| <i>Stefánia Basinska-Pampuchová</i> : Lengyel tűzálló anyagok mineralógiai jellemzése differenciáltermoanalízis, termogravimetria és dilatometria segítségével ..... | 334   |
| <i>I. A. Voinovitch—J. Vilnat</i> : A krómmagnezit tűzálló anyagok spektrográfikus vizsgálata .....                                                                  | 340   |
| <i>I. Krofta</i> : A csehszlovák építőanyagipar fejlődésének 15 éve ....                                                                                             | 344   |

СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                               | Стр. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <i>Будников, П. П.</i> : Роль сульфата кальция в твердении гидравлического цемента .....                                                      | 313  |
| <i>Д-р Тамаш, Ф.</i> : Влияние примесей на качество конденсаторов на основе $TiO_2$ .....                                                     | 319  |
| <i>Д-р Knapp, O.</i> : Витрокерамические продукты .....                                                                                       | 324  |
| <i>Бутт, Ю. М. и Рашкович, Л. Н.</i> : Затверждение силикатных изделий в гидротермальных условиях .....                                       | 329  |
| <i>Ш. Башиншка—Пампухова</i> : Характеристика польских огнеупоров путем дифференциального термоанализа, dilatometriи и термогравиметрии ..... | 334  |
| <i>И. А. Войнович—И. Вилнат</i> : Спектрографическое испытание хромомангнетитных огнеупоров .....                                             | 340  |
| <i>Крофта, И.</i> : 15 лет в развитии чехословацкой стройматериальной промышленности .....                                                    | 344  |

INHALT

|                                                                                                                                 | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <i>P. P. Budnikov</i> : Die Rolle des Kalziumsulfates bei der Erhärtung hydraulischer Zemente .....                             | 313   |
| <i>Dr. Ing. Tamás, Ferenc</i> : Einfluss von fremden Ionen auf die Qualität der titandioxydhaltigen Kondensatoren .....         | 319   |
| <i>Dr. Oskar Knapp</i> : Vitrokeramik .....                                                                                     | 324   |
| <i>Butt, Ju. M., Raskovics, L. N.</i> : Die Erhärtung von Kalksandprodukten unter hydrothermischen Umständen .....              | 329   |
| <i>S. Basinska—Pampuchowa</i> : Charakterisierung polnischer Feuertone durch Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie .. | 334   |
| <i>I. A. Voinovitch—J. Vilnat</i> : Spektrographische Untersuchung von feuerfesten Stoffen aus Chrommagnetit .....              | 340   |
| <i>I. Krofta</i> : Fünfzehn Jahre der Entwicklung der Baustoffindustrie in der CSR .....                                        | 344   |

# ÉPÍTŐANYAG

12. ÉVFOLYAM 9. SZÁM

## A kalciumszulfát szerepe a hidraulikus cementek szilárdulásában

P. P. BUDNIKOV akadémikus

A portlandcement trikalciumaluminátja megfelelő fizikai kémiai feltételek mellett gyorsan reagál a kalciumszulfáttal  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30-31 \text{H}_2\text{O}$  komplex vegyület képződése mellett.

Ha a hidroszulfoaluminát a cementkő szerkezetének kialakulási időszakában képződik, akkor — mint kutatásaink mutatták — hasznos vegyületnek tekinthető, amely fokozza a cementkő szilárdságát (1). A portlandcementhez adott kalciumszulfát (gipsz vagy ezzel azonos tulajdonságú anyag) mennyisége főképpen a  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  mennyiségétől és a gipsszel való reakció sebességétől függ (2).

Az 5 és 11,04%  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -t tartalmazó és  $3200 \text{ cm}^2/\text{g}$  fajlagos felületűre őrölt cementklinkerhez 3,5 és 10% vízmentes kalciumszulfátra átszámított gipszet adtunk.

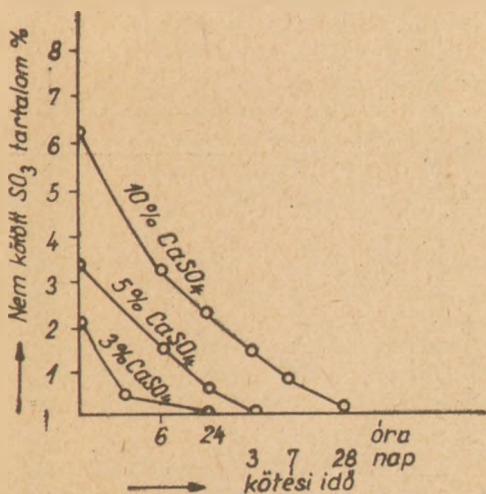
Az alacsony alumináttartalmú cement, amely 5%  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -t tartalmazott, 24 óra eltelte után teljesen lekötötte a hozzá adagolt 3%

$\text{CaSO}_4$ -t; 5%  $\text{CaSO}_4$  hozzáadása esetében 3 nap eltelte után, míg 10%  $\text{CaSO}_4$  adagolásakor 28 nap eltelte után (lásd 1. ábrát).

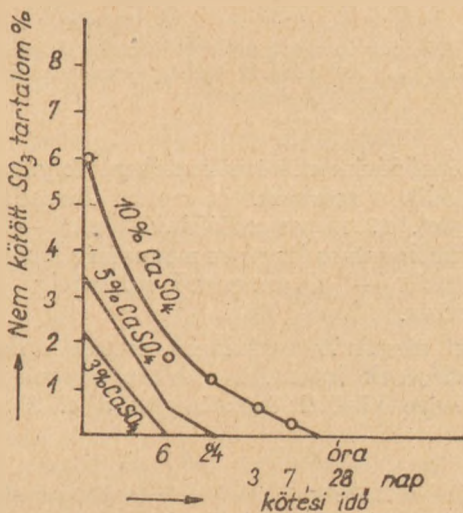
Magas alumináttartalmú cement, amely 11,04%  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -at tartalmazott már 6 óra eltelte után teljesen lekötött 3%  $\text{CaSO}_4$ -t, 5%  $\text{CaSO}_4$ -t pedig 24 óra eltelte után. Lassabban játszódik le a reakció a 10% gipsz adagolása esetében, amint ezt az 1. és 2. ábrából láthatjuk.

A kalciumszulfát lekötésének elhúzódása a nagyobb mennyiségű hidratált vegyületek képződésének következménye, amelyek bevonják a hidratálatlan cementrészecskéket és ezzel megnehezítik a kalciumszulfát molekuláknak ezen részéhez való jutását. Ez a tényező nyilvánvalóan a legnagyobb szerepet játssza a magas aluminát tartalmú cement esetében.

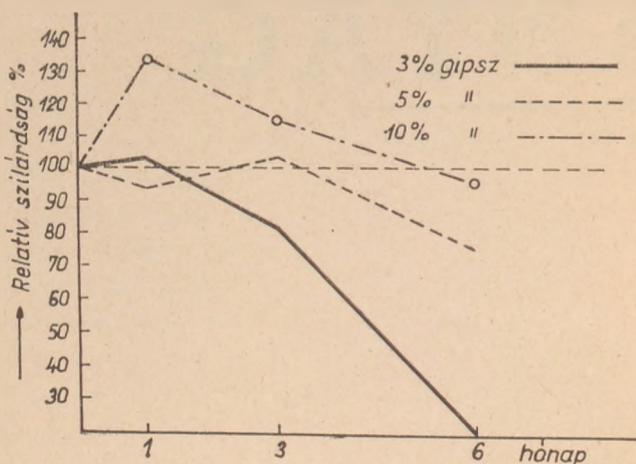
A magas aluminát tartalmú cementnél ( $\text{C}_3\text{A} = 11,04\%$ ) 3 és 5%  $\text{CaSO}_4$  adagolás mellett a szilárdság növekedés intenzitása 28 napos korig



1. ábra. A gipsz lekötésének sebessége alacsony alumináttartalmú ( $\text{C}_3\text{A}$  5%) cementben

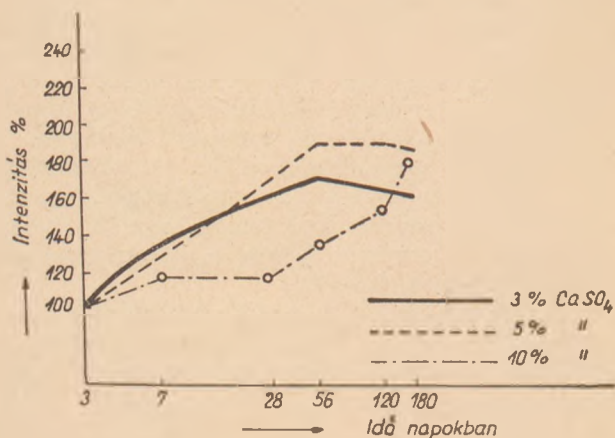


2. ábra. A gipsz lekötésének sebessége nagy alumináttartalmú cementben ( $\text{C}_3\text{A}$  11,04%)



3. ábra. A nagy alumínáttartalmú cement szilárdságnövekedésének intenzitása és az adagolt  $\text{CaSO}_4$  mennyisége közötti összefüggés

egyenletes emelkedést mutat.\* 3 és 5%  $\text{CaSO}_4$ -t tartalmazó azonos cementnél 28 nap eltelte után a szilárdság növekedése meglassúbbodik, ugyanakkor a 10% gipszet tartalmazó cementnél a szilárdság 28 nap eltelte után is jelentékeny mértékben növekedik (lásd 3. ábrát). A 10%  $\text{CaSO}_4$ -t tartalmazó, magas alumínát-tartalmú cementnél a szilárdságnövekedésnek lassúbbodását 28 napig azzal magyarázhatjuk meg, hogy a szulfoalumi-



4. ábra. Kis alumínáttartalmú cement szilárdságnövekedési intenzitása és az adagolt  $\text{CaSO}_4$  mennyisége közötti összefüggés

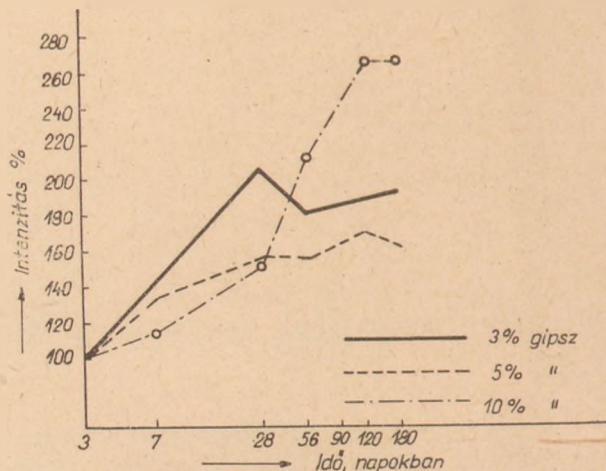
nát képződésének következtében folyamatosan roncslódik a szerkezet (a cement duzzadása játszódik le). 28 napos szilárdulás után — midőn gyakorlatilag az egész gipsz mennyiség lekötöttnek mutatkozik — a cementkő szilárdsága erősen növekedett.

Az alumínát tartalmú cement szilárdságnövekedésének intenzitása és az adagolt  $\text{CaSO}_4$  mennyisége közötti összefüggést a 4. ábra mutatja.

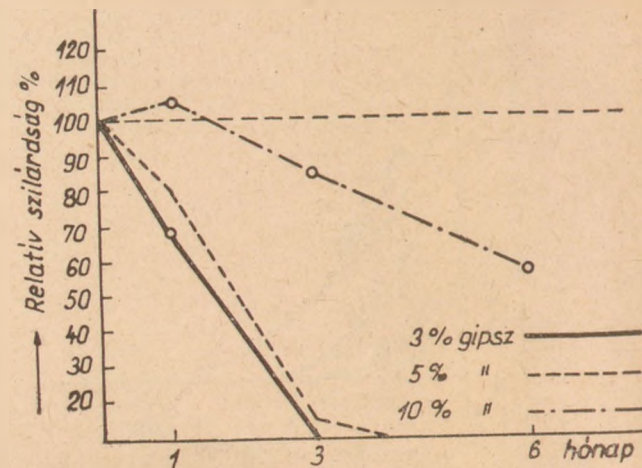
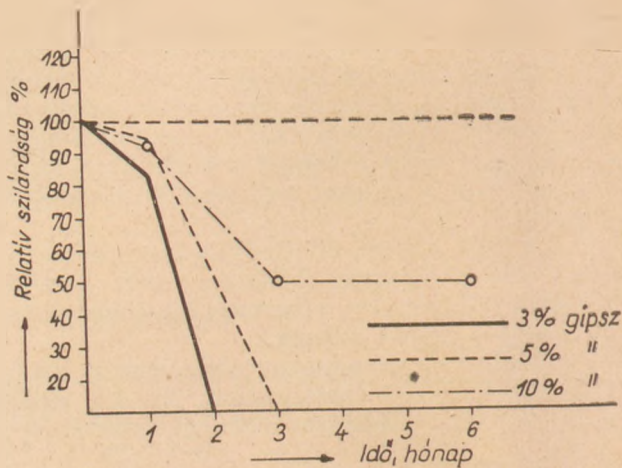
\* A szilárdságnövekedés intenzitása alatt az adott korban mutatkozó szilárdság és a három napos korban mutatkozó szilárdság közötti százalékban kifejezett arányt értjük.

### A portlandcement szulfátállósága

A különböző mennyiségű  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -t tartalmazó portlandcement szulfátállósága a hozzáadott gipsz mennyiségétől függ. Minél több tri-kalciumaluminát reagál a kalciumszulfáttal a cementszilárdulás első időszakában (28. napig), annál nagyobb a cementkő szulfátállósága (lásd 5. és 6. ábrát.)



5. ábra. 5%-os  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oldatban levő,  $\text{CaSO}_4$  adalékkal készült nagy alumínáttartalmú cement szulfátállósága



6. ábra. 1%-os  $\text{MgSO}_4$  oldatban levő,  $\text{CaSO}_4$  adalékkal készült magas alumínáttartalmú cement szulfátállósága

A magasabb hőmérsékletnek az aluminát-cement szilárdságnövekedésére gyakorolt kedvezőtlen hatását (30 C°-on felül) főképpen azzal magyarázzák, hogy az  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  gélyszerű masszában levő kisebb  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  hexagonális kristályok helyett nagyobb  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Torwaldsen-féle aluminát) szabályos kristályok képződnek.

Nem zárhatjuk ki azt a lehetőséget, hogy az aluminátcement szilárdságának magasabb hőfokon történő csökkenése nemcsak a kristályösszetevők alakjából, hanem a gélyszerű massa alakjában a szilárdulás első idejében képződő és az összes hézagokat kitöltő alumíniumhidrát mennyiségétől is függ. A hőmérséklet növekedése esetében az aluminát-gél jelentékenyen kisebb mennyiségben válik ki, mint 18–20 C° hőmérsékleten, ami nyilvánvalóan nem elegendő meghatározott tömörség és szilárdság kialakulásához (4).

Ezt a negatív jelenséget — amint azt a mi kutatásaink mutatták — olyképpen küszöbölhetjük ki, hogy az aluminátcementhez 25–30% mennyiségig terjedő gipszet, vagy anhidritet adagolunk (5).

Az aluminátcement kalciumaluminátjai ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  és  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a vízben feloldva folyékony fázis jelenlétében reagálnak hidroszulfoaluminát képződése mellett a kalciumszulfáttal (6). A cement hidratációjánál bekövetkező hőmérsékletemelkedés előmozdítja ezt a folyamatot. Mivel a kalciumszulfát és a kalciumaluminátok közötti kölcsönhatás a hidroszulfoaluminát képződésével a cementszilárdulás kezdeti szakaszában — midőn a cementkőnek még nincsen elég szilárd váza — elég gyorsan játszódik le, így a képződő szulfoaluminát kisebb tömörségével kapcsolatos térfogatváltozások nem befolyásolják kedvezőtlenül az említett kémiai és fizikai folyamatok eredményeképpen előálló cementkő mechanikai szilárdságát.

Az aluminátcement kitűnő tulajdonságai a kalciumszulfát adagolása esetében: nagy kezdő szilárdság (1–2 napos korban), duzzadás a nedvesen tárolt cementszilárdulásnál, magas vízzáróképeség és fokozott mechanikai szilárdság magasabb hőmérsékleten történő szilárduláskor (a habarcs vagy beton egyenletes felmelegedése 35-től 80 C°-ig exotermikus önmelegedés vagy a külső felmelegedés következtében). A szulfoaluminátcement hidratációjánál lejátszódó exotermikus görbe jellege (anhidrit-aluminátcement) kedvezőbb irányban változik amint ezt a 6. ábrából láthatjuk.

A vizsgálat eredményei azt mutatják, hogy a szulfoaluminátcement exotermiája valamivel kisebb és hamarabb következik be, mint az aluminátcementnél, ami nemcsak a betontömeg belső hőmérsékleti feszültségeit csökkenti, hanem biztosítja a betontömeget a téli betonozás körülményei között előfordulható átfagyással szemben (7).

Az 1. táblázaton tüntetjük fel a szulfoaluminátcement és aluminátcement nyomószilárdságát az adiabatus feltételek közötti szilárdulásnál.

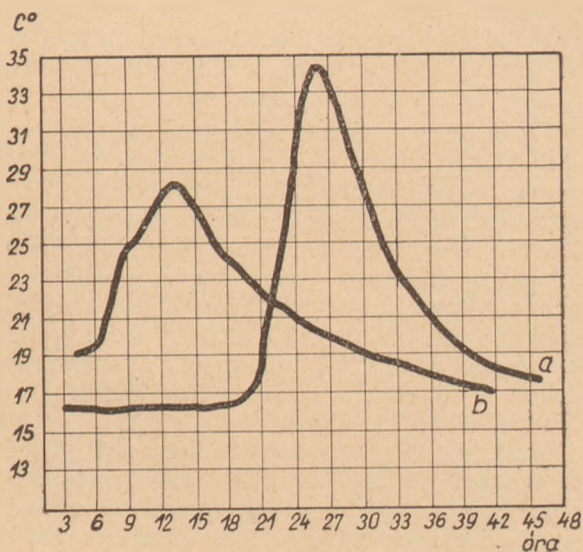
1. táblázat

A cementek szilárdsága az adiabatus feltételek közötti szilárdulásnál

| Cementek                                                  | Nyomószilárdság kg/cm <sup>2</sup> -ben<br>(habarcs 1 : 3) |          |                                  |          |
|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------|----------------------------------|----------|
|                                                           | Normális hőmérséklet<br>+ 20 C°                            |          | Adiabatus hőmérséklet<br>+ 60 C° |          |
|                                                           | 3 napos                                                    | 28 napos | 3 napos                          | 28 napos |
| Aluminátcement* ..                                        | 550                                                        | 575      | 118                              | 150      |
| Szulfoaluminátcement<br>(hozzáadva 25%<br>anhidrit) ..... | 450                                                        | 560      | 450                              | 550      |

\* Az aluminátcement kémiai összetétele százalékban: 3,53 %  $\text{SiO}_2$ , 48,95 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 38,14 %  $\text{CaO}$ , 2,40 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  +  $\text{FeO}$ , 0,65 %  $\text{MgO}$ , 0,30 % S.

A szulfoaluminátcement jó ellenállóképességgel rendelkezik a nátrium-, magnézium- és kalciumszulfátot, nátrium- és magnéziumkloridokat tartalmazó agresszív közegben is. A cementpróbatetek szilárdsága egy év után sem csökken. A vas és cement közötti tapadás foka egyforma a közönséges aluminátcementnél a normális és az adiabatus feltételekhez közeli szilárdulásnál és majdnem kétszer nagyobb, mint az aluminátcementnél.



7. ábra. Aluminát (a) és szulfoaluminát (b) cementek exotermikus görbéi

A szulfo-aluminátcement különösen 30% gipsz hozzáadás esetében — amint azt kutatásaink mutatták — a nedves körülmények között duzzadás (8). Az 1 : 0 habarcsnál a teljes lineáris duzzadás fele már az első 24 óra folyamán bekövetkezik. Az 1 : 3 habarcsból készülő próbatetek ugyanilyen szilárdulási körülmények között 0,08% duzzadást mutattak 24 óra eltelté után, míg 3 nap elteltével 0,09%-ot. Ezután a duzzadás megszűnt. Az új duzzadó cementből készült próbatetek 3 napos korban 8 atmoszféra nyomás mellett teljesen vízzárónak mutatkoztak. A duz-

zadó cementből készült  $100 \times 100 \times 100$  mm méretű betonpróbatesteknek a levegőn történő szilárdulásánál a beton- és az acélbetét közötti tapadás átlagosan  $64 \text{ kg/cm}^2$ -t, míg vízben történő szilárdulásánál  $40 \text{ kg/cm}^2$ -t tett ki. A hőmérséklet emelkedése  $60$ — $65^\circ\text{C}$ -ra a duzzadó cement szilárdulásánál nem befolyásolja a cementkő szilárdságát.

A finomra őrölt bázikus granulált kohósalak és kalciumszulfát kölcsönhatásánál folyékony fázisban, kis mennyiségű lúg jelenlétében szintén hidroszulfoaluminát  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ , hydrokalciumaluminát  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  és hydrokalciumszilikát  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$  képződik, savanyú salaknál pedig — hidroszulfoaluminát és hydrokalciumszilikát  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$  keletkezik. A szulfát-salakcementben levő hidroszulfoaluminátok képződése a cement kötésénél elhben a cementben is pozitív befolyást gyakorolnak, növelik a cement szilárdságát és képződésükkel előmozdítják más új képződmények kiválását — hidroaluminátok és hidroszilikátok képződését, amelyek lehetővé teszik a cementkő további szilárdulását (10).

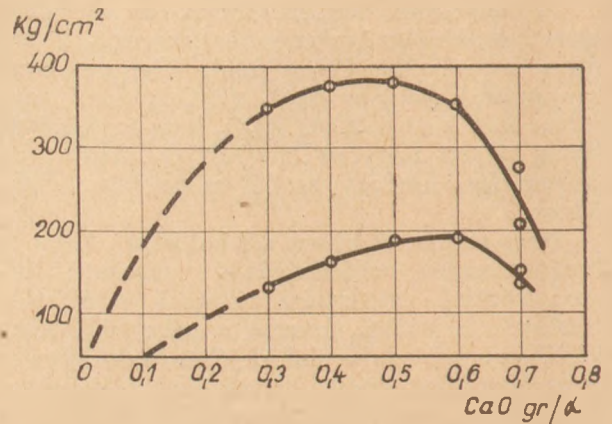
A bázikus salaknál az adagolandó mész minimális lehet és ezért a dolomitot körülbelül  $900^\circ\text{C}$  hőmérsékleten égetik, a savanyú salakoknál a dolomitot  $1000$ — $1100^\circ\text{C}$  hőmérsékleten kell égetni, hogy a kalciumkarbonát is dekarbonizálódjék.\*

A dolomit szabad mesze az utóbbi esetben arra szükséges, hogy a cementnek vízzel történő kötésekor a kalciumoxid hidrátjai reakcióba lépjenek a granulált kohósalakok szilíciumával és kalciumhidroszilikátokat képezzenek.

E feltétel teljesítése céljából szükséges, hogy a granulált kohósalak és a kalciumszulfát őrölt keverékéhez legfeljebb 3% meszet, vagy 7%-ig terjedő mennyiségű portlandcementklinkert adagoljanak, mivel a kohósalakból képződő kalciumhidroxid csekély mennyiségű és gyorsan leköti a kalciumhidroszulfoaluminát képződése közben. Ezt bizonyítja az általunk kísérletileg megállapított összefüggés a szulfát-salakcement nyomószilárdsága és a folyékony fázisban levő kalciumoxid-tartalom között (8. ábra).

Az 1. görbe mutatja szabványos próbatesteknek vízben történő szilárdulását 7 nap után  $\text{kg/cm}^2$ -ben, a 2. görbe pedig ugyanilyen szilárdulási körülmények közötti nyomószilárdságot 28 napos korban.

Mivel a kalciumoxid kötésének sebessége a hidroszulfoaluminát és kalciumhidroszilikát képződése mellett felülmúlja a kalciumhidroxid feloldásának sebességét, úgy a habarcsokban levő CaO koncentrációja gyorsan csökken, az aluminátok feloldódnak, duzzadás nélkül hidroszulfoaluminátot képeznek. A kalciumaluminátok jobb oldhatóságát — amint azt vizsgálataink mutatták



8. ábra. A szulfát-salakcement nyomószilárdsága és a folyékony fázisban levő kalciumoxid-tartalom közötti összefüggés

(10%) — úgy érhetjük el, hogy a kalciumoxidot  $0,4$ — $0,5$  g/liter mértékben koncentráljuk.

A cementkő szilárdságnövekedésének sebessége a kohósalak kémiai összetételétől és a potenciális energia készletétől függ. Minél gyorsabban hűtjük le az olvasztott kohósalakot, minél nagyobb mennyiségű kalciumot és alumíniumot tartalmaz, annál gyorsabban növekedik a szulfát-salakcement szilárdsága és annál nagyobb a cementkő mechanikai szilárdsága.

A salakcementek szilárdulási folyamatának kemizmusára befolyást gyakorol a cement összetétele, fajlagos felülete, a kötéshez felhasznált víz mennyisége és a tároló közeg hőmérséklete.

A szulfát-salakcement tulajdonságának tanulmányozása céljából kétfajtájú salakot vizsgáltunk, melyeknek kémiai összetételét a 2. táblázathan mutatjuk.

2. táblázat

A granulált kohósalakok kémiai összetétele %-ban

|                         | I     | II    |                         | I    | II   |
|-------------------------|-------|-------|-------------------------|------|------|
| $\text{SiO}_2$          | 35,21 | 36,96 | MnO                     | 2,56 | 2,02 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 9,35  | 20,20 | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 1,43 | 1,26 |
| CaO                     | 46,41 | 34,10 | $\text{SO}_3$           | 2,05 | 0,32 |
| MgO                     | 2,43  | 3,45  | S                       | —    | 0,21 |

Az I. salakot  $800^\circ\text{C}$  hőmérsékleten égetett 5% dolomittal és 5% anhidrittel ( $700^\circ\text{C}$  hőmérsékleten égetett gipsz) őröltük.

A II. salakot  $1100^\circ\text{C}$  hőmérsékleten égetett 7% dolomittal és 5% anhidrittel őröltük.

A cement őrlési finomsága: szitamaradék  $900 \text{ lyuk/cm}^2$  szitán  $0,2$ — $0,3\%$ , és  $4900 \text{ lyuk/cm}^2$  szitán pedig  $6$ — $7\%$ . A I. cement kötési ideje: kezdet 45 perc, befejezés 1 óra 40 perc; II. cement: kezdet 2 óra 10 perc, befejezés 3 óra 42 perc.

A 3. táblázaton láthatjuk a szulfát-salakcementek vizsgálati adatait: a vizsgálatokat  $1:3$  habarcsból készült  $7,07 \times 7,07 \times 7,07$  cm méretű szabványos próbatesteken földnedves eljárással végeztük. A próbatesteket vízben tároltuk.

\* A kohósalakhoz adagolt gipsz és dolomit égetése céljából amint azt a vizsgálataink mutatták, felhasználhatják a tűzfolyós salakok hőjét. Az adalékokat a salakoknak a kohóból történő kiömlésekor adagolják és ezután továbbítják a salakot granulálásra (Doklady Ak. Nauk. SZSZSZR., 1943. No 9. 394. old.)

3. táblázat  
Szulfátsalakcementek nyomó- és húzószilárdsága  
kg/cm<sup>2</sup>-ben (1 : 3 habarcs)

| Vizsgálati idő | I. cement            |                     | II. cement           |                     |
|----------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
|                | nyomó-<br>szilárdság | húzó-<br>szilárdság | nyomó-<br>szilárdság | húzó-<br>szilárdság |
| 4 nap .....    | 110                  | 20,6                | 98                   | 7,8                 |
| 7 nap .....    | 139                  | 28,0                | 121                  | 11,3                |
| 28 nap .....   | 346                  | 30,5                | 341                  | 22,4                |
| 3 hónap ....   | 361                  | 35,2                | 435                  | 37,3                |
| 6 hónap ....   | 383                  | 37,8                | 464                  | 39,5                |
| 1 év .....     | 461                  | 41,8                | 532                  | 45,3                |
| 12 év .....    | 509                  | —                   | —                    | —                   |

Nagyobb mennyiségű alumíniumoxidot (körülbelül 24—25%) tartalmazó savanyú kohósalakot használtunk 10% anhidrit és 10% (900 C° hőmérsékleten égetett) dolomit együttes őrlésével és ilyképpen állítottunk elő szulfátsalakcementet. Ezek a cementek a következő nyomószilárdságokat mutatták kg/cm<sup>2</sup>-ben :

|                   | Húzószilárdság | Nyomószilárdság |
|-------------------|----------------|-----------------|
| 4 nap után .....  | 19,9           | 184             |
| 7 nap után .....  | 23,3           | 277             |
| 28 nap után ..... | 32,8           | 425             |
| 3 hónap után .... | 37,1           | 437             |

A vizsgálati adatok azt mutatják, hogy a granulált kohósalakokat sikeresen használhatjuk fel „300—400” szilárdságú szulfátsalakcementek készítésére.

A képlékeny habarcsokban a szulfátsalakcement szilárdsági mutatói magasabbak, mint más cementeké (11).

A szulfátsalakcement igen ellenállóképese a lágy édesvizek, tengervíz és ásványvizek agresszív hatásával szemben, ebben a tekintetben jelentékeny mértékben felülmúlja a portlandcementet, a puzzolánportlandcementet és megközelíti az aluminátcementet. A szulfátsalakcement említett értékes tulajdonságát a cement kémiai összetételének, a szilárdulás sajátosságos folyamatainak és a keletkező komponenseknek tulajdoníthatjuk. A szulfátsalakcement kötésénél és szilárdulásánál lejátszódó exotermikus folyamatok hője jelentékeny mértékben alacsonyabb, mint az aluminát-, portland- és salakportlandcementnél. A földnedves konzisztenciájú közönséges habarcs szilárdulásánál 7 nap után a kiváló hő mennyisége 15—26 kal/g-t tesz ki. Ez lehetővé teszi, hogy ezt a cementet nagy tömegű betonokhoz sikeresen használhassuk fel.

Ha a szulfátsalakcement salakjai 3,5—4%-nál nagyobb mennyiségű MnO-t tartalmaznak, úgy a csökkentett cementszilárdságot azzal magyarázhatjuk meg, hogy a savanyú salakokban mangán anortit  $2\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , mangán kordierit  $2\text{MnO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  és  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  —  $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$  olvadék képződik. Ez a bázikus salakokra jellegzetes. Másrésről a mangán-tartalmú nyersvas kohósalakjaiban levő MnO a salak hidrau-

likus tulajdonsága szempontjából negatív szerepet játszik, mivel gátolja a salak üvegszerű megdermedését. A mangán negatív bofolyást gyakorol még azért is, mert a granulált kohósalakokban levő MnS vegyületek a vízzel történő reakciónál jelentékeny mértékben növekednek térfogatban. Ez a szilárduló cementben belső feszültséget okoz és ezzel magával csökkenti a cement szilárdságát (12).

Legcélszerűbb, ha a salak elegybe dolomitos mészkővel, vagy dolomit és mészkő keverékével MgO-t viszünk be. Ismeretes, hogy az MgO — a CaO-val ellentétben — 1400—1600 C° hőmérséklet intervallumban hétszeresen kisebb salakviszkozitást mutat, mint az MgO nélküli salakok.

Magas MgO tartalom esetében a CaO tartalom ingadozásai jelentékenyen kisebb befolyást gyakorolnak a salakok viszkozitására. Az MgO-ban szegény salakoknál, még az  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és CaO kölcsönös arányában mutatkozó jelentéktelen ingadozás is éles ingadozást idéz elő a viszkozitásban.

Pavlov, M. A. szerint a salakokban levő jelentékeny mennyiségű MgO esetében könnyen kaphatunk a kohó egyenletes menetét megkönnyítő, homogén folyékony salakokat.

A nyersvas kiolvasztását magnézium tartalmú salakokkal a kohászati érdekek követelik meg, és pedig különösen a Martin nyersvas öntésekor.\*

Vaszilev, V. E. adatai szerint (12) a kísérleti olvasztások alapján a következőket állapíthatjuk meg :

1. A salakok hőmérséklete az olvasztáskor 40—50 C°-kal növekedik. Ez arra mutat, hogy a hőátadás megjavult és hogy a tűztérben magasabb a hőmérséklet ; a távozó rostélygázoknak a hőmérséklete 34—120 C°-kal alacsonyabb különböző öntésekor.

2. A koks felhasználás 7—16%-kal csökken.

3. A kohó teljesítménye 10—15%-kal növekszik.

4. A rostélypor mennyisége csökken.

5. A nyersvas minősége javul : a kén-tartalom 1,5—3-szorosan csökken, a kvarctartalom és mangántartalmat könnyen szabályozhatjuk (például a kevés szilíciumtartalmú martinnyersvasak öntésekor).

6. A nyersvas összetétele állandóbbá válik.

Ilyképpen a kohászat szempontjából is bizonyítottnak vehetjük, hogy a salakok fokozott MgO tartalma kedvezően befolyásolja a folyamatot.

Azzal kapcsolatban, hogy olvasztószerként dolomitos mészkőveket alkalmaznak a kohóolvasztáskor, felmerült az a kérdés, hogy milyen befolyást gyakorol a salakokban levő fokozott MgO tartalom a hidraulikus aktivitásra.

Vizsgálataink azt bizonyították (12), hogy a bázikus és savanyú salakokban levő 7—10%-ig terjedő MgO tartalom (csökkentett CaO tartalomnál) fokozza a reakcióképességet és nem hat károsan a cement térfogatállóságára.

## IRODALOM

1. Budnikov, P. P.: Cement, 1949. 3. sz., p: 3—6.
2. Budnikov, P. P. és Gracseva, O. I.: Zsurn. Prikl. Him., 1955. 28. 11. sz. 1145. A portlandcement-kőben levő kalciumhidroszulfóaluminát ellenálló-képessége, lásd Budnikov P. P. és Goroskov, V. Sz. Dokl. Akad. Nauk. SZSZSZR, 1951. 113. k. 6. sz. 1277.
3. T. Thorvaldson, Canad. J. Res. 1921. 1, 201 L. Seailles. Tonind. Ztg., 135, 33/34. sz.
4. Lopatnyikov, L. Ja.: Az aluminátok és alumínium-ferritek hidratációs folyamatának tanulmányozása petrografikus elemzési módszerrel. Moszkva, 1955.
5. Budnikov, P. P. és Goldenberg, I. G.: Dokl. Akad. Nauk. SZSZSZR, 1942. 3—4. sz. 73. Budnikov, P. P. Építőanyagipari tudományos kutató munkák gyűjteménye, Moszkva, 1947. Promsztrojizdat. „A beton korróziója és a korrózió elleni intézkedések” az 1953. konferencia munkái, Moszkva, 1954. Akad. Nauk. SZSZSZR.
6. Budnikov, P. P. és Kravcsenko, I. V.: Kolloid Zsurn. 1951. 6. füzet, 408—411.
7. Budnikov, P. P., Valberg, G. Sz. és Goldenberg, I. G.: Trudü Giprocementa, Leningrad 1951. 14 füzet, 89—98.
8. Budnikov, P. P., Szkramtajev, B. G. és Kravcsenko, I. V.: „Sztroitelsztvo”, 1952. 1. sz. 27—31.
9. Budnikov, P. P.: Égetés nélküli hidraulikus salak-cement. Műszaki újdonságok (Karkov), 1929. 28. sz. Ugyanattól: Gipsz és kutatása. Akad. Nauk. SZSZSZR 1930. p: 148—157. ua. Angol szabadalom 347, 357 (1931). Ua. Tonind. Ztg. 1933. évf. 33. sz., Zement, 1933. évf. 24. sz. 25. sz. 349, 26. sz., 359; Chemie et Industrie (Paris) 1934. 31. 5. sz. 1028. ua. Dokl. Akad. Nauk. SZSZSZR. 1950. 68. 5. sz. 1009 (Grzev, V. K.-vel együtt).
10. Budnikov, P. P. és Lezsojev, V. M.: Dokl. Ak. Nauk. SZSZSZR, 1944. 7. sz., 315.
11. Budnikov, P. P. és Guzev, V. K.: Dokl. Ak. Nauk. SZSZSZR, 1950. XIII. k. 5. sz., 1009. Silikattechnik, 1950. évf., 3. sz. 64.
12. Budnikov, P. P.: Kohósalakok az építészetben. Kiev, 1956. Izd. Lit. po Sztroitelsztvu i Arhitekturo USZSZSZR, p: 116—132.

Budnikov, P. P.: A kalciumszulfát szerepe a hidraulikus cementek szilárdulásában.

Vizsgálja az alacsony és magas alumináttartalmú cement reakcióját a hozzáadott 3,5—10% vízmentes kalciumszulfáttal, kutatja a kalciumszulfát lekötése elhúzódnásának okait, összefüggéseket állapít meg az adagolt  $\text{CaSO}_4$  mennyisége és a cement szilárdságnövekedése között. A  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -t tartalmazó portlandcemente szulfátállóságát kalciumszulfát hozzáadásával növeli. A magas hőmérsékletnek az aluminátcement szilárdságára gyakorolt kedvezőtlen hatása 25—30% gipsz hozzáadásával kiküszöbölhető az így kelet-

kezett szulfo-aluminátcementnek nő a kezdeti szilárdsága, vízzáróképessege, duzzadóképessege. Vizsgálja, továbbá a finoman őrlött bázikus granulált kohósalak és a kalciumszulfát képződik hasonló előnyös tulajdonságokkal, amelyek kitűnnek értékes tulajdonságukkal, amelyekre azonban negatív hatást gyakorol a mangán. Vizsgálja a salak egyes alkotórészeinek ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ) hatását a cementre.

Будников, П. П.: РОЛЬ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В ТВЕРДЕНИИ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО ЦЕМЕНТА.

Проводятся эксперименты по реакции цемента, содержащего менее и большее количество алюмината и добавленного к нему 3,5—10% безводного сульфата кальция, по причинам опоздания связывания сульфата кальция и устанавливаются взаимосвязи между придавленным количеством  $\text{CaSO}_4$  и повышением прочности цемента. Сульфатостойкость портландцемента, содержащего  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  повышается с добавлением сульфата кальция. Неблагоприятное влияние высокой температуры на прочность алюмоцемента можно устранить с добавлением 25—30% гипса. Начальная прочность, водонепроницаемость и вспучиваемость полученного таким образом сульфоалюмоцемента повышается. Испытывается взаимодействие тонкоизмельченного, основного гранулированного доменного шлака и сульфата кальция, при которой образуется также гидросульфоалюминат с подобными положительными свойствами, однако, на них марганец оказывает отрицательное влияние. Проводятся исследования по влиянию некоторых компонентов шлака ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ) на цемент.

P. P. Budnikov: Die Rolle des Kalziumsulfates bei der Erhärtung hydraulischer Zemente.

Es wird die Reaktion der Zemente niedrigen und hohen Luminatgehaltes mit dem beigemengten 3,5—10% wasserfreien Kalziumsulfat untersucht, die Verzögerungsursachen der Kalziumsulfatbindung werden studiert. Zusammenhänge werden festgestellt zwischen  $\text{CaSO}_4$ -Menge und der Erhöhung der Zementfestigkeit. Durch Kalziumsulfatzuschlag lässt sich die Sulfatbestandigkeit des  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  enthaltenden Portlandzementes erhöhen. Die ungünstige Wirkung hoher Temperatur auf die Festigkeitseigenschaften des Aluminatzementes kann durch Zugabe von 25—30% Gips beseitigt werden, der so entstandene Sulfoaluminatzement weist höhere Frühfestigkeit, Wasserdichtigkeit und Expandierfähigkeit auf. Untersucht wird ferner die Wechselwirkung zwischen feingemahlener basischer, granulierter Hochofenschlacke und dem Kalziumsulfat, wobei gleichfalls Hydrosulfoaluminat von ebenso günstigen Eigenschaften entsteht. Diese Materialien zeichnen sich durch wertvolle Eigenschaften aus, die jedoch durch Mangan negativ beeinflusst werden. Die Wirkung einzelner Schlackenbestandteile ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ) auf den Zement wird studiert.

# Idegen anyagok hatása titándioxid-alapú kondenzátorok minőségére

D R. T A M Á S F E R E N C

## Bevezetés és irodalmi összefoglalás

A rádiótechnikai kondenzátorok méreteinek csökkentése szükségessé tette a nagy dielektromos állandójú anyagok kifejlesztését; azonos geometriai méretek mellett a kondenzátor kapacitása ugyanis a dielektromos állandóval arányos. De a nagy dielektromos állandó nem egyedüli követelmény: szükséges az is, hogy a dielektromos és egyéb veszteségek minél kisebbek legyenek, az anyag pedig lehetőség szerint egyszerű technológia segítségével, lehetőleg olcsó nyersanyagokból egyenletes minőségben legyen előállítható.

Ismeretes, hogy a Maxwell-törvény értelmében a dielektromos állandó és a fénytörésmutató között szoros összefüggés van, mégpedig a dielektromos állandó a törésmutató négyzetével arányos. Ilyen szempontból meglepetésnek számított, mikor Schmidt (1) 1902-ben publikálta, hogy a rutil dielektromos állandója a *nyolcvan*at is meghaladja, ugyanakkor a törésmutató 2,63. A törésmutató alapján számított dielektromos állandó a mért érték tizedrészét sem éri el. Ezért eredményeit kétkedéssel fogadták, de a megismételt mérések kétséget kizáróan igazolták az eredeti mérések helyességét. Az újabb időkben azt is sikerült kimutatni, hogy a rutil törésmutatója a távoli infravöröshen nemcsak eléri, de meg is haladja a kilencet. Így tehát megszűnt az ellentmondás Schmidt adatai és a Maxwell-elmélet között.

A rutil nagy dielektromos állandója egészen századunk harmincas évéig mindössze tudományos kuriózum maradt; ekkor azonban a nagy dielektromos állandójú anyagok kutatása során felfigyeltek e jelenségre és megtörténtek az első, kezdeti lépések a rutil-alapú kondenzátorok előállítására (2, 3). A rutil nagy előnye, hogy aránylag nem túlságosan drága és iparilag más célokra amúgyis előállított nyersanyagból, egyszerű technológiai eljárással, kerámiai úton jó minőségű, nagy dielektromos állandójú és kis veszteségű kondenzátorok állíthatók elő. A titándioxid-alapú kerámiai kondenzátorok jelentősége azóta sem csökkent, bár a báriumtitanát alapú kondenzátorok lassan kezdik kiszorítani a tisztán rutil-alapú gyártmányokat.

A titándioxid háromféle kristályos módosulathoz fordul elő; közülük kettő (a *rutil* és az *anatáz*) tetragonális, a harmadik, a *brookit* rombos. A legkedvezőbb tulajdonságokkal a rutil rendelkezik; szerencse, hogy éppen a rutil a legstabilisabb valamennyi titándioxid-módosulat közül és hevítve mindhárom módosulathoz rutillá alakul át. A rutil fontosabb adatai Wainer és Berberich (4, 5) nyomán:

$\epsilon$  a kristálytani főtengelyre merőlegesen . . . . . 89,  
 $\epsilon$  a kristálytani főtengellyel párhuzamosan . . . . . 173,  
 $\epsilon$  statisztikusan rendezetlen helyzetű kristályokban . . . . . 117,

dielektromos veszteségi tényező,  $\text{tg } \delta$   $4 \cdot 10^{-4}$ /fok  
a dielektromos állandó hőmérsékleti

tényezője . . . . .  $-800 \cdot 10^{-6}$ /fok,  
olvadáspont . . . . .  $1825^\circ$ .

A rutil-alapú kerámiai kondenzátorok fejlődése különösen gyors lett a második világháború alatt és az azt közvetlenül megelőző időben, elsősorban Németországban. Az ezirányú német tevékenységet több BIOS és FIAT-report foglalja össze (6). Ezek, valamint számos más tanulmány (7, 8, 9) alapján a jó minőségű termék előállításának feltételei: a megfelelő tiszta nyersanyag, valamint a gondos égetés; külön-külön egyik feltétel sem elég. A gondos égetés alatt a tisztán oxidáló vagy legfeljebb neutrális égetési atmoszféra (10) és a megfelelő, pontosan betartott égetési ciklus (11) értendő. A redukció elkerülése céljából nemcsak az égetési atmoszféra tisztaságára kell ügyelni, hanem arra is, hogy az áru ne érintkezzen redukáló hatású anyagokkal, pl. szilíciumkarbid-alátétekkel stb. sem.

Az előbbiekben megadott adatok kereskedelmi tisztaságú (gyakorlatilag 99%-os) titándioxidra vagy természetes rutilra vonatkoznak, mely ugyancsak tartalmaz 1—2% tisztátalanságot. Az egészen extrém tisztaságú, még spektroszkóppal kimutatható szennyezést sem tartalmazó titándioxid dielektromos állandója lényegesen nagyobb: szobahőmérsékleten  $2,10^2$  c/s frekvencián mérve meghaladja a 800-t (12).

A  $\text{TiO}_2$  nagy dielektromos állandóját a kristályszerkezet polarizáltsága okozza; a polarizációs mechanizmussal és annak a tulajdonságokra gyakorolt hatásával számos elméleti fizikai tanulmány foglalkozik (11, 13, 14, 15, 16), de ennek részletes taglalásába nem mehetünk csak az erre vonatkozó irodalomra utalunk.

A nyersanyag minőségét aránylag kevés tanulmány tárgyalja. A kondenzátorok gyártására alkalmazott titándioxid oxidos összetétele Palatzky (17) szerint; súlyszázalékban:

|                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| $\text{SiO}_2$ . . . . .          | 0,09  |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . . | 0,09  |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . . | 0,10  |
| $\text{CaO}$ . . . . .            | 0,05  |
| $\text{MgO}$ . . . . .            | 0,10  |
| $\text{K}_2\text{O}$ . . . . .    | 0,23  |
| $\text{Na}_2\text{O}$ . . . . .   | 0,14  |
| $\text{SO}_3$ . . . . .           | 0,15  |
| $\text{TiO}_2$ . . . . .          | 99,20 |

Kszendcov (12) idézett cikkében összehasonlítja ugyan a „tisztított” és „iparban alkalmazott” titándioxidok tulajdonságait, de a szennyezéseket, összetételt nem közli. A német szabványok szerint a megengedhető szennyezések maximuma 0,25% alkálioxid (Palatzky szerint ennél több is megengedhető), 0,15  $\text{SO}_3$  és 0,1  $\text{P}_2\text{O}_5$  (17).

A tiszta titándioxid önmagában nem használható fel kerámiai kondenzátorok készítésére. Különböző adalékanyagok hozzáadására okvetlenül szükség van részint kedvezőbb technológia, részben pedig jobb elektromos tulajdonságok elérésére. Így pl. alacsony égetési hőmérséklet *olvasztóanyagokkal* érhető el. Ezek lehetnek alkálimentes frittek (18), agyag vagy bentonit (19), külföldön rendszerint a periódusos rendszer második főcsoportjába tartozó elemek, elsősorban Mg, Ca, Sr és Ba oxidja (19), hazánkban pedig Albert<sub>2</sub> (20) szabadalma alapján a PbO. Fontos további adalékanyagok a IV. főcsoportba tartozó elemek oxidjai, elsősorban a ZrO<sub>2</sub>, mely nagymértékben javítja a titándioxid legkellemetlenebb sajátosságát, a dielektromos állandó nagy negatív hőmérsékleti együtthatóját, bár ugyanakkor a dielektromos állandó szobahőmérsékleten mért értékét csökkenti. A cirkondioxid egyúttal „mineralizátorként” is szerepet játszik, mert a túlságosan durva kristályszerkezet kialakulását önmagában is, de még inkább La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-al keverve megakadályozza (22).

Számos szennyezés azonban káros, vagy azáltal, hogy az elektromos szigetelőképeséget rontja felvezetés elősegítése vagy létrehozása következtében (23, 24), vagy pedig rácshibákat hoznak létre (12), vagy a kellőképpen poláros kristályszerkezet kialakulását akadályozzák (16). Természetesen mindazok az anyagok kedvezőtlenek, melyek önmagukban nem volnának károsak, csak éppen kis dielektromos állandóval rendelkeznek és ezzel csökkentik a késztermék  $\epsilon$ -ját.

A szennyezések, illetve adalékanyagok hatását azonban sajnos nem lehet mindig egyöntetűen megadni, mert a szennyezések hatásmechanizmusa erősen függ a kristályszerkezet kialakulásának körülményeitől. Így pl. a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hauße és munkatársai (25) adatai szerint kb. 900° alatt hatvegyértékű alakban épül be a kristályrácsba és ennek következtében felvezetést okoz, azaz a késztermék elektromos vezetőképessége annál nagyobb lesz, minél több Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-at adagoltunk. Ugyanakkor azonban 900° felett háromvegyértékű alakban és ilyenkor a vezetőképesség a krómoxid mennyiségével csökken.

### A titándioxid szennyezéseinek hatása

A nyersanyag leggyakoribb és rendszerint legnagyobb mennyiségben előforduló szennyezése az SO<sub>3</sub>. A titándioxidot ugyanis leginkább ilmetit kénsavas feltárással állítják elő; a nem tökéletes kimosás vagy az adszorpció miatt azonban majdnem mindig marad 1—2 tized százalék SO<sub>3</sub> a kiindulási nyersanyagban. Ez a szennyezés különösebb gondot nem okoz, mert az égetés során 900° körül eltávozik, de éppen eltávozása során hólýagosodást, pórusképződést stb. okoz. Igen valószínű, hogy a Kőbányai Porcelángyárban évekkel ezelőtt tapasztalt selejtet is a nyersanyag túlzott SO<sub>3</sub>-tartalma okozta. A SO<sub>3</sub> által okozott károsodás azonban igen könnyen, a nyersanyag kb. 1000°-on végzett előízzításával kiküszöbölhető. Az előízzítás további előnye, hogy ugyanakkor a zsugorodás is csökken és az anatóz

— rutil modifikációs átalakulás tökéletesebben lejártszódik.

A többi szennyezés eltávolítása már nem ilyen egyszerű; ezért megfelelően tiszta titándioxid-nyersanyagot kell használni. A titándioxid tisztítására a kerámiai gyárakban rendszerint nincs lehetőség.

A titándioxid-alapú kerámiai anyagokba beépülő idegen alkotók hatását befolyásoló két legfontosabb tényező, véleményünk szerint a *vegyérték* és az *ionsugár*. Ezt a „munkahipotézist” tartottuk szem előtt a most következő tárgyalás során; ismételtelen le kell szögeznünk azonban, hogy adataink csak kvalitatív jellegűek, de kb. 0,1—5 molszázalék idegen oxid jelenléte esetében jó közelítéssel írják le a valóságos helyzetet.

Felsorolásunk a periódusos rendszert követi. Meg kell azonban jegyezni, hogy ha egy alkotó nemcsak önmagában hat, akkor a jelenlevő többi alkotó hatását is befolyásolja.

### Lítium

A lítium ionsugra 0,78 kX, a titán(IV)-ioné 0,64. Ennek következtében a lítium bizonyos mértékig be tud épülni a rutilrácsba és nem okoz felvezető sajátosságokat. A dielektromos állandót a lítium csökkenti ugyan, de a veszteségi tényező javulni fog, különösen magasabb hőmérsékleten. Valamennyi alkáli közül még a lítium engedhető meg a legnagyobb mennyiségben.

### Berillium

Igen apró ion a berillium-ion, sugara mindössze 0,34. Rendszerint négyes koordinációban fordul elő. Kicsinysege következtében a rutilrácsába beépülni képes. Mint kétvegyértékű ion, azt várhatnók, hogy a veszteségeket alig befolyásolja, de a beépülés következtében torzítja és elpolarizálja az eredeti kristályrácsot, ennek következtében valószínűleg növeli a veszteségeket, ezzel szemben, mint pozitív hőmérsékleti együtthatójú anyag, javítja a titándioxid nagy negatív hőmérsékleti együtthatóját. Olvasztóanyagként is használható. A rácsba való beépülés következtében a tulajdonságokat a mennyiséggel arányosan egyenletesen változtatja.

### Bór

Kis sugarú ion, ennek ellenére kedvezőtlenül befolyásolja a dielektromos tulajdonságokat, mert rácsképző jellegű, tehát nem épül be a rutilrácsba, hanem önálló rácsot alkot. Ennek következtében csökkenti a dielektromos állandót és növeli a veszteségi tényezőt.

### Nátrium

Mint egyvegyértékű, nagy ionsugarú ( $r = 0,98$  kX), káros. Ennek ellenére a legtöbb titándioxid-alapú szigetelőben szennyezésként kimutatható, mert eltávolítása nagyon nehéz. Ha csak 1—2 tized százalékból van jelen, még nem rontja nagyon nagy mértékben a tulajdonságokat, de ennél több nem engedhető meg, mert esetleg rácshibákat is előidézhethet.

### Magnézium

Kétvegyértékű, ionsugara a litiuméval egyezik. Ennek következtében hatása a litiuméval egyezik, de annál kedvezőbb a kétszeres vegyérték miatt. Fontos tulajdonsága, hogy a hőmérsékleti együtthatót is javíthatja, ennek következtében nemcsak eltűrhető szennyezés, hanem gyakran kívánatos is, ezért mesterségesen adagolják, így pl. a Német Demokratikus Köztársaságban gyártott *Tempa S* nevű kondenzátoranyag kerekben 50% MgO-o tartalmaz.

### Alumínium

Igen gyakori nyersanyagszennyezés. Ionsugara 0,57 kX, vegyértéke 3. Hozzávetőleg 0,5%-ig nem okoz zavart, ezután azonban már túlságosan csökkenti a dielektromos állandót és növeli a veszteségeket. A rutilrács csaknem mindig tartalmaz kevés  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t, melynek eltávolítása rendkívül nehéz. Század százaléknál kevesebb  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t tartalmazó titándioxid dielektromos állandója a 800-at is elérheti, de a dielektromos állandó növelésére ez az út nem járható a tisztítással járó nagy költségek miatt.

### Szilícium

A négyvegyértékű ionok általában nem károsak. A  $\text{SiO}_2$  a veszteségi tényezőt alig rontja. Kis ionsugara (0,39 kX) következtében be tud épülni a rutilrácsba. A rácsba beépült  $\text{Si}^{4+}$ -ion azonban, tekintettel arra, hogy töltése a titánionnal egyezik, de mérete lényegesen kisebb, erős hatást fejt ki a környező oxigénionokra és gyengíti a Ti—O kötést. Ez a gyengülés azonban,  $\text{Ti}^{4+} = \text{Ti}^{3+}$  egyensúlyt oly módon befolyásolja, hogy már aránylag alacsonyabb hőmérsékleten a felső nyíl irányában tolódik el, ezáltal a vezetőképeség nő, és a veszteségek nagyobbak lesznek.

### Foszfor

Mint ötvegyértékű ion, nagymértékben növeli a  $\text{TiO}_2$  félvezető sajátságait, és ezért csak igen kis mennyiség engedhető meg a nyersanyagban. A nyersanyag kis mennyiségű foszfátszennyezései azonban rendszerint alig zavarhatnak, mert a foszfor az égetés során meglehetősen nagy gőzteniója folytán elpárolog. Kis ionsugara és nagy töltése miatt is káros, mert rácshibák kialakulásához vezethet, és a szilíciumnál részletesen leírt mechanizmus folytán is növeli a veszteségeket.

### Kén

Szulfátok alakjában fordul elő a titándioxidban. Hatásával — fontossága miatt — a bevezetésben foglalkoztunk.

### Kálium

Hatása teljesen azonos, mint a nátriumé, csak fokozott mértékű, tekintettel nagy (1,33 kX) ionsugarára. Ugyanez áll, de még fokozottabb mértékben a többi alkálifémre is.

### Kalcium

A  $\text{Ca}^{2+}$ -ion a dielektromos állandót kissé emeli, a veszteségi tényezőt javítja. Nem tekinthető károsnak a kondenzátoranyagban, bár jobb ha inkább nagyobb atomsúlyú alkáliföldfémekkel helyettesítjük, mert így nagyobb dielektromos állandó érhető el. Ha fluorid alakjában adagolják, jelentős mineralizáló hatás érhető el, a fluoridos próbatestek szövetszerkezete sokkal egyenletesebb.

### Vanádium

Mint változó, rendszerint ötvegyértékű és közepes nagyságú ion, igen károsan befolyásolja a titándioxid-alapú kondenzátorok tulajdonságait. Félvezetést és ezzel nagy dielektromos veszteségeket okoz (noha lényegesen kisebb mértékben, mint az ugyancsak ötvegyértékű Nb vagy Ta). Ennek az az oka, hogy rendszerint nemcsak öt, hanem alacsonyabb vegyértékű V-ionok is jelen vannak.

### Króm

Általában háromvegyértékű, közepes ionsugarú alakjában van jelen. Ilyen állapotban nem káros, de könnyen oxidálódik és akkor félvezetést okoz. Igen sok függ a kötésmódtól is; mint említettük, ez elsősorban az égetési hőmérséklettől függ. 1000° felett égetett próbatestekben kis mennyiségű króm jelenléte nem kifogásolható.

### Mangán

Hatása teljesen azonos a króméval.

### Vas

A vas egyike a leggyakoribb szennyezéseknek. Mint közepes ionsugarú és változó vegyértékű elem a veszteségek növekedését okozza. Tisztán oxidáló égetés esetében azonban kb. 1% mennyiségig nem okoz zavart, de már igen gyenge redukció elég ahhoz, hogy félvezetés álljon elő. A különlegesen tiszta  $\text{TiO}_2$  anomálishan nagy dielektromos állandóját már század százalék nagyságrendű mennyiségű vas is szokásos, 80—100 körüli értékre csökkenti.

### Kobalt és nikkell

Hatásuk teljesen azonos: mint közepes ionsugarú, de változó vegyértékű elemek beépülhetnek a rácsba és veszteségeket okoznak, de hatásuk kb. 1% alatt nem számottevő. Gyakran olvasztóanyagként vagy a redukció elleni stabilizálás céljából mesterségesen is a nyerskeverékhez adagolják.

### Réz

Ionsugara eléggé nagy, csaknem 1 kX. Vegyértéke változó, ennek következtében nem nagyon épül be a rutilrácsba, de ha mégis, akkor erősen növeli a veszteségi tényezőt.

### Cink

Nem káros, sőt gyakran mesterségesen is adagolják a nyersmasszához a hőmérsékleti együttjáró javítására (hatása azonos a magnéziuméval,

ásd ott), 1,25 : 1 ZnO : TiO<sub>2</sub> arányú cinktitánát hőmérsékleti együtthatója gyakorlatilag zérus és dielektromos állandója még mindig 25—30 körül van.

#### *Stroncium*

A titándioxiddal vegyületet képez, a keletkező stronciumtitánátok szobahőmérséklet környékén igen nagy dielektromos állandóval rendelkeznek. Ennek következtében gyakran mesterségesen is adagolják. A zsugorítás hőmérsékletét is csökkenti, ezzel szemben a hőmérsékleti együtthatót erősen növeli.

#### *Yttrium*

Ionsugara meglehetősen nagy, ezért nem épül be a rácsba. Mint háromvegyértékű elem, nem nagyon befolyásolja az elektromos tulajdonságokat, sőt a félvezetési hajlamot csökkenti. Gyakran mesterségesen is adagolják. A TiO<sub>2</sub>-alapú kondenzátorokhoz ugyanis a hőmérsékleti együttható javítása céljából gyakran ZrO<sub>2</sub>-t adagolnak, mely 1000°-on nagy térfogatváltozással járó modifikációs átalakulást szenved. Ez ellen stabilizál néhány százalék Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hozzáadása.

#### *Cirkónium*

A cirkóniumdioxidot mesterségesen is adagolni szokták a titándioxid alapú kondenzátorokhoz a dielektromos állandó és veszteségi tényező hőmérsékleti együtthatójának csökkentése céljából. A cirkondioxid nem képez vegyületet a titándioxiddal és kb. 60—70% mennyiségben adagolható. Ilyen nagy mennyiségű idegen anyag természetesen csökkenti a dielektromos állandót, de egyúttal  $2 \cdot 10^{-4}$  értékre csökken a veszteségi szám. A cirkondioxid reverzibilis modifikációs átalakulása MgO, CaO segítségével, de legjobban Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adagolásával meggátolható.

#### *Nióbium*

A természetes titán igen gyakori szennyezése, tekintettel arra, hogy ionsugara alig valamivel kisebb mint a titáné. Már kis mennyiségben is rendkívül káros, mert mint ötvegyértékű elem igen erős mértékben félvezetést okoz: 1 mol-százalékos mennyisége akár tízszeresre is növelheti a veszteségeket. Eltávolítása igen nehéz, hatását inkább kompenzáció segítségével lehet kiküszöbölni.

#### *Molibdén*

Vegyértéke nagyobb lehet, mint a titáné, ionsugara hasonló. Ennek következtében várható volna, ha a Nb-hoz hasonlóan viselkedne; de a MoO<sub>3</sub> természetes disszociáció során, oxigénfelszabadulással MoO<sub>2</sub>-vé alakul át, és azáltal a redukáló atmoszféra által okozott félvezetést kompenzálja. Ennek következtében a Mo nem tekinthető káros szennyezésnek.

#### *Bárium*

A nagy bárium-ionok a rácsba nem képesek beépülni, hanem vegyületet képeznek a titánnal. A báriumtitánát rendkívül nagy dielektromos

állandóval rendelkezik, azonban igen nagy a hőmérsékleti együttható. A báriumtitánát-alapú kondenzátorok előállítása külön iparágá fejlődött. Gyakran egyszerűen olvasztóanyagként alkalmazák a nagy TiO<sub>2</sub>-tartalmú masszákban.

#### *Lantán*

A lantán gyakran alkalmazott adalékanyag a hőmérsékleti együttható csökkentésére. Nagyobb mennyiségű La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> azonban káros, mert vizet vesz fel, és az ennek következtében létrejövő térfogatonövekedés megrepeszti a terméket. A La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nak ez a káros hatása MgO vagy BeO adagolásával csökkenthető.

#### *Tantál, wolfrám*

Hatásuk teljesen azonos a nióbbiuméval.

#### *Ólom*

Nem káros, sőt hazánkban cirkóniumoxid-adalék helyett gyakran ólomoxidot alkalmaznak, azonos céllal.

#### *Urán*

Mint nagyvegyértékű elem félvezetést okoz; a félvezetés mértéke alacsony hőmérsékleten alig, magas hőmérsékleten erősen változik.

### Több szennyezőanyag egyidejű adagolásának hatása

Mint láttuk, a legkellemetlenebb szennyezések az ötvegyértékű, titánhoz közeleső ionsugarú elemek, melyek a rutilirácsba beépülve igen nehezen távolíthatók el; ugyanakkor a négyértékű titán helyén ötértékű pozíciót jelentenek. A rács elektroneutralitásának biztosítására ilyenkor egy Ti<sup>4+</sup> ion Ti<sup>3+</sup>-á redukálódik és félvezetést okoz. Ez a hatás kompenzációval akadályozható meg, oly módon, hogy a jelenlevő öt- vagy hatértékű elemeknek megfelelő ekvivalens mennyiségű anyagot is hozzáadunk oly módon, hogy a kétféle vegyérték összege 8 legyen. Ezáltal a nagyvegyértékű kation által okozott félvezetést kompenzálni lehet. Példa: a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erős félvezetést okoz; ha azonban ekvivalens mennyiségű Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-t adagolunk, ez a hatás igen erősen csökken. Hasonló a helyzet az UO<sub>3</sub> + MgO, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stb. keverékek esetében is.

### Összefoglalás

Megvizsgáltuk a titándioxid szennyezéseinek várható hatását a titándioxid-alapú kerámiai kondenzátorok minőségére. Elméleti megállapításaink alapja az, hogy az idegen alkotók hatását befolyásoló két legfontosabb tényező az idegen ion vegyértéke és ionsugara; ezek elsősorban a félvezetési tulajdonságokat, illetve az ion rácsba való beépülésének lehetőségeit szabályozzák. Ha egy ion nemcsak önmagában, hanem más idegen ionok jelenlétében hat, úgy egymás hatását mind-egyik befolyásolja. A kapott eredmények kb. 0,1—5 molszázalékos idegen-ion-koncentráció mellett minőségileg helyesen írják le a gyakorlati viszonyokat.

## IRODALOM

- (1) Schmidt, W.: Ann. phys. 2, 919, (1902).
- (2) Albers-Schönberg, E.: Ber. dtsch. keram. Ges. 15, 199, (1934).
- (3) Soyck, W.: Schweiz. Arch. f. angew. Wiss. No 7. (1936).
- (4) Wainer, E.: Trans. Electrochem. Soc., 89, 47, (1946).
- (5) Berberich, L. J., Bell, M. M.: J. appl. phys. II, 681, (1940).
- (6) FIAT Final Rep. 278, 617, 892, BIOS Rep. 1705.
- (7) Soyck, W.: Feinmechanik u. Präcision 50, 225, (1942).
- (8) Roup, R. R.: Amer. Ceram. Soc. Bull., 39, 160, (1950).
- (9) Koenig, S. H.: Ind. Eng. Chem. 40, 1787, (1948).
- (10) Ijdens, R. A.: Philips' Tech. Rev., 10, 205, (1949).
- (11) Hippel, A. et alii: Ind. Eng. Chem., 38, 1907 (1946).
- (12) Kszendcov, Ja. M.: Zsurnal Tehnics. Fiz. 20, 117, (1950).
- (13) Straimer, G.: Der Kondensator in der Fernmeld-technik, Leipzig, 1939.
- (14) Bogorodinckij, N. P., Fridber, I. D.: Zsurnal Tehnics. Fiz., 24, 1194, (1954).
- (15) Earle, M. D.: Physical Rev., 61, 56 (1942).
- (16) Szkanavi, G. I., Damesina, A. I.: Zsurnal Ekszp. i Teor. Fiz. 19, 3, (1949).
- (17) Palatzky, A.: Technische Keramik, Leipzig, 1954.
- (18) Navias, L.: J. Amer. Ceram. Soc., 24, 148, (1941).
- (19) Grofcsik, J.: A kerámia elméleti alapjai, Budapest, 1956.
- (20) Albert, J.: 132319. sz. magyar szabadalom.
- (21) Rieke, R., Ungewiss, A.: Ber. dtsch. keram. Ges. 17, 237, (1936).
- (22) Albers-Schönberg, E.: Ber. dtsch. keram. Ges. 24, 53, (1943).

- (23) Johnson, G. H., Weyl, W. A.: J. Amer. Ceram. Soc., 32, 398, (1949).
- (24) Johnson, G. H.: J. Amer. Ceram. Soc., 36, 97, (1953).
- (25) Hauffe, K. et alii: Z. Elektrochem. 56, 937, (1952).

### Ф. Тамаш: ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА КАЧЕСТВО КОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ $TiO_2$ .

Исследовалось влияние примесей в двуокиси титана на качество керамических конденсаторов на основе  $TiO_2$ .

Теоретически установлено, что основную роль в действии примесей играют валентность и радиус ионов, которые, в первую очередь, определяют свойства  $TiO_2$  как полупроводника, а также возможное размещение иона в решетке. Если имеем в примесях несколько различных ионов, то каждый из них оказывает влияние друг на друга.

Полученные данные распространяются на  $TiO_2$ , в котором содержание примесей от 0,1 до 5% (в молях).

### Dr. Ing. Tamás, Ferenc: Einfluss von fremden Ionen auf die Qualität der titandioxydhaltigen Kondensatoren.

Man untersuchte den zu erwartenden Einfluss der Verunreinigungen des  $TiO_2$  bei der Herstellung von keramischen Kondensatoren. Es wurde auf Grund von theoretischen Überlegungen angenommen, dass zwei Faktoren die Wirkung der Fremdstoffe am meisten beeinträchtigen, das sind: Valenz und Radius der Ione. An erster Stelle hängt von ihnen der Halbleitereffekt und der Einbau in den Kristallgitter ab. Wirkt nicht ein Ion nur an sich, sondern bei Gegenwart von weiteren Ionen, alsdann werden die Wirkungen gegenseitig beeinflusst. Bei 0,1—5,0 Fremdion-Molkonzentration erhaltene Resultate beweisen den guten Einklang von Theorie und Praxis.

# NEMCSAK

új magyar- és idegennyelvű

# HANEM

antikvár szakkönyveket

# IS

vásárolhat és eladhat a

**MŰSZAKI  
KÖNYVESBOLT  
ANTIKVÁRIUM-ban  
BUDAPEST**

**VII., Lenin körút 7. sz.  
Telefon: 221-082.**

## Vitrokerámiák

DR. KNAPP OSZKÁR

Századunk elején az egyes ipar- és tudományágak egymástól eléggé élesen elkülönültek. Jellemző példa erre az üveg és a kerámia tudományos és ipari területe. Az üveg területe mindazon termékeket foglalja össze, amelyek izzó olvadékállapotból kristályosodás nélkül dermedtek meg. A kerámia körébe pedig azok a termékek tartoznak, amelyeknek az alapanyagai vízzel feláztatva gyúrhatók, formázhatók, száradás után alaktartók és égetés után kemények és vízben oldhatatlanokká lesznek. Az üveg fogalma alá eleinte csak a szilikátok, majd a borátok, plumbátok és foszfátok tartoztak. A kerámiai termékek alapanyaga eleinte csak az agyag volt, ami később különböző tűzálló oxidokkal (oxidkerámia) és fémekkel (cementek) bővült.

A technikai ismeretek bővülésével az egyes tudományágak és iparok között az éles határok elmosódtak. Az üveg kristályosításával olyan termékeket állíthattak elő, amelyeknek tulajdonságai azonosak a kerámia termékeivel, sőt azokat néha felül is múlják. Ily módon ki lehet aknázni azokat az előnyöket, amelyekkel formálás tekintetében az üveg rendelkezik. A kerámiai nyersanyagokat alaposan össze kell keverni, vízzel meggyúrni, pihentetni, majd formázás után esetleg két ízben kiégetni. Ezzel szemben az üveg olvadék alakjában lehűlés közben szájfúvással vagy gépi fúvással, sajtolással, húzással, öntéssel formálható s a végső alakú terméket aránylag kis hőmérsékleten hőkezeléssel kerámiai termékévé tökéletesen át lehet alakítani, keramizálni. Ezeket a kerámiai termékeket, amelyeket üveg átkristályosítása útján állítanak elő, Hinz W. (1) javaslatára vitrokerámiáknak nevezzük.

Az első ily termék előállítása Reaumur nevéhez fűződik, aki ezelőtt 250 évvel a porcelánhoz hasonló terméket akart előállítani, és az üveget hőkezelve porcelánszerű anyagot kapott. A Reaumur-féle porcelán azonban nem bír olyan tulajdonságokkal, hogy azok alapján azt kerámiai terméknek lehetne minősíteni. Ezután hosszú ideig az üveg kristályosodását csak elkerülendő üveghibának tekintették, és csak mintegy 10 évvel ezelőtt fordult feléje a figyelem. A vitrokerámiák terén úttörő munkát a hazai üvegipari kutatás is végzett (2). A Nehézvegyipari Kutatóintézet 1951 és 1954 között a laboratóriumi kísérletek eredményei alapján már félüzemi gyártást folytatott, és 1957-ben a Miskolci Üveggyárban vitrokerámiai termékeket már nagyüzemi kísérletek formájában előállított. 1955-ben Albrecht (3) ismertetett egy új vitrokerámiai anyagot. 1957-ben a Corning Művek (4) „pyroceram” elnevezéssel hozott forgalomba egy új vitrokerámiát. 1958-ban a román szilikátipari kutatóintézet (5) és a szovjet üvegipar (6) „Sitall” néven közölt különböző összetételű vitrokerámiákat.

Miután a vitrokerámiák legjellemzőbb tulajdonsága az, hogy üveges állapotukból tökéletesen átkristályosíthatók, a jelenleg ismert, különböző

összetételű termékeket azon az alapon csoportosíthatjuk, hogy olvadékaik önmagukban is vagy csak bizonyos kristályképző adalékok — nukleátorok — jelenlétében keramizálódnak. Némely esetben ugyanis az olvadékban jelen levő kristálymagok is elegendők arra, hogy hőkezeléssel meginduljon a kristálymagok növekedése. Más esetben azonban a magképződést elősegítő nukleátorokat kell az olvadékba bevinni. Ezek fémek vagy vegyületek lehetnek.

A nukleátorok nélkül kristályosodó vitrokerámiák történelmi jelentőségű példánya a Reaumur-porcelán, mint már említettük, technikai felhasználásra nem alkalmas. Minden üvegoldadék lehűlésénél megfelelő hőmérséklet és idő betartása mellett kristályok válnak ki, és azok nőnek. A kristálymagok számát és a növekedési sebességet azonban „spontán” kristályosodásnál igen nehéz szabályozni. Bizonyos összetételű üvegek olvadékai azonban spontán kristályosodás útján is apró kristályos, tömör szerkezetű vitrokerámiát adnak. Így Albrecht magnézium- és alumíniumban gazdag szilikát üvegeket megfelelő hőfokon kezelve sok mikroszkopikus méretű kristályt kapott. A keletkezett vitrokerámiai termék oly kemény lett, hogy az csapágyak, fonógép-fűvókák, szálvezetők készítésére alkalmassá vált. Vitrokerámiájának relatív csiszolási szilárdsága felülmúlta a korundét.

Nukleárok nélkül kristályosított üvegekkel, kőzetekkel már századunk huszas éveiben szovjet, francia és német kutatók, a múlt évtizedben pedig cseh kutatók foglalkoztak. Reinis (7) gránit olvasztásával és kristályosításával végzett kísérleteket. A gránit egymagában azonban nem adott megfelelő eredményt. Ezért annak összetételét  $\text{CaO}$  vagy  $\text{CaO} + \text{MgO}$  adagolásával változtatta meg. Az az olvadék, amely 22%  $\text{CaO}$ -t vagy 12%  $\text{CaO} + 7\% \text{MgO}$ -t tartalmazott, jól átkristályosodott és vegyi ellenállása kedvező lett. Voldán (8) kísérleteket végzett bazalt és diabáz alapú olvasztott kőzetekkel. A kísérletek célja olyan műkö előállítása volt, amely a vegyi iparban tartályok, bélések készítésére alkalmas. Voldán azt találta, hogy a kristályosítás fokának mértéke jobban befolyásolja a vegyi ellenállást, mint az olvadék összetétele. A kőzetek olvadéka kristályosodhat csökkenő és emelkedő hőmérséklettel. A csökkenő hőmérsékletnél lefolyó kristályosodást Voldán primernek, a növekvő hőmérsékletnél felépőt szekundernek nevezte. A primer kristályosodás nagyobb vegyállóságot biztosít, mint a szekunder. Ha a kőzet megolvasztását redukáló atmoszférában végezte, a kristályosítás tökéletesebb és a vegyállóság jobb lett. Kedvező vegyállóságú műkö olyan kőzetekből gyártható, amelyeknek magnezit és olivin tartalma csekély. Kutatásainak eredményeként megállapította, hogy a vegyipar céljaira leginkább a savanyú bazaltok felelnek meg.

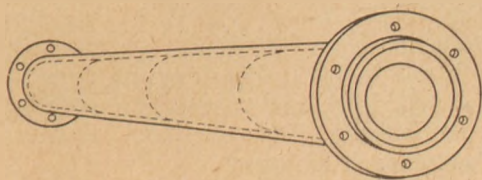
Voldán (9) kísérleteket végzett annak meg-

állapítására is, hogy a bazalt MgO tartalmának növelése milyen befolyást gyakorol annak kristályosodására és tulajdonságaira. Eredményei alapján a kristályosított piroxén úgy vegyi, mint mechanikai szempontból igen kedvező hatású. Legkedvezőbbnek azt a serpentin bazaltot találta, amelynek a MgO tartalma 10—13%.

Az olvasztott bazaltok olvadékai már öntés közben is kristályosodnak és a formadarab a formából kikerülve már több mint háromnegyed részben kristályos. Az utólagos hőkezelés csak a maradék üveges fázist keramizálja. A kristályok átlagmérete 7 mikron, a kristályosodási sebesség 1,4 mikron/perc. A lap alakúra sajtolt darabok minimális falvastagsága 20 mm.

Az olvasztott műköveket a cseh ipar kedvező vegyi és mechanikai — különösen kopásellenálló — tulajdonságai miatt nagyiparilag gyártja és vas, acél, ólom helyett elterjedten alkalmazza. Nagy mennyiségben használja csővezetékek, csatornabéléslapok és tartálybélések céljaira.

Az olvasztott műköcsöveket centrifugális eljárással állítják elő. Az olvadékot csőalakú kemencébe adagolják, és a kemencét nagy fordulatszámmal forgatják. A centripetális erő hatására az olvadék felveszi a csökemence belső alakját, és egyenletes falvastagságú csővé dermed, amit utólag keramizálnak. A csöveket vagy egymáshoz helyezve betongyűrűvel és vízüvegkittel egyesítik, vagy cementkittel bekenve vascsővekbe tolják (1. ábra). Így a vascsővek belső felületének korródálását meggátolják. Ércet feldolgozásánál az iszap elvezetésére szolgáló csövek élettartama csak 6—8 hét, az olvasztott műkőé azonban egy év. Erőművekben a szénpor elvezetésére használt acélcsövek félév alatt elpusztulnak, bazaltműkövek pedig két évig is eltartanak.

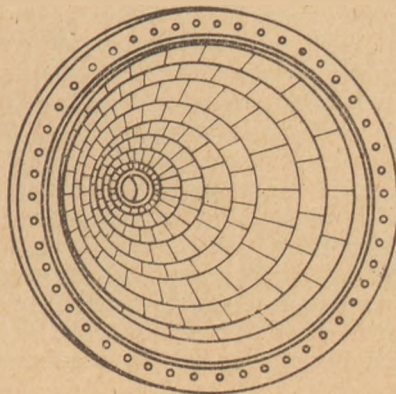


1. ábra

Olvasztott bazaltműkövekkel bélelt kokszt, szén-, érc- és kavicsátoló tartályok 3—4 éven át üzemben vannak javítás nélkül (2. ábra). Műkölapokkal ventilátorszárnyakat boríthatunk agresszív gázok és folyadékok védelmére. Előnyösen használják a műköveket padlóburkolatra is. A sűrített gázokkal tele, élessarkú palackok a cementpadló burkolatot rövid idő alatt feltörik. A bazaltműkölapokkal borított padlók azonban több mint három évig tartanak anélkül, hogy javításra szorulnának.

A hazai olvasztott műkő — mely a „kristályos műkő” elnevezést kapta — nem természetes kőzetekből, hanem főleg nagyolvasztó salakból készült (10). A kohósalak olvadéka egymagában keramizálásra nem alkalmas, mert összetétele túlságosan bázikus, és ezért vegyállósága nem megfelelő. Továbbá a keramizált termék igen durva

kristályszemcséjű és inhomogén szerkezetű. A bázikuság csökkentésére a salak  $\text{SiO}_2$  tartalmát, az olvashatóság elősegítésére pedig alkália tartalmát növelni kellett. A kohósalakhoz tehát homokot és nátriumsulfátot, továbbá az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tartalom beállítására fonolitot kevertek. Az  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tartalom 2% alatt kedvező, azon felül nem engedhető meg. Nukleátoroknak vashoz és mangánhoz kötött



2. ábra

kénion szerepel. A nukleátorok mennyisége kb. 5%. A nukleátorok, amelyek az olvadékból először válnak ki, elősegítik a kristálmagok kiválását az olvadék belsejében, és elősegítik a kristályosodás menetét.

A kristályos műkő előállításánál az olvadék az öntőformában csaknem teljes mértékben üveges állapotban dermed meg, ellentétben a többi műköfajták viselkedésével. Keramizálása hőkezelő kemencében emelkedő hőmérséklettel történik. Ilyen körülmények között a kristályosodás sok kristálmagkiválással és kis kristályosodási sebességgel folyik, ami igen finom szerkezetet biztosít. Az átlagos kristálméret 0,7—1,0 mikron, a kristályosodási sebesség pedig 0,003 mikron/perc. Sajtolással a készített műkölapok falvastagsága minimálisan 6 mm.

A hazai kristályos műkő nagyüzemi kísérleti gyártásánál készültek desztillációs párasapkák, amelyeket formailag lehetett alakítani és fogazatuk, bordáik élesek voltak. Nagyobb méretű tárgyakat homokformába öntöttek. Ily módon készültek saválló szelepházak és 20 cm átmérőjű könyökesövek. Az öntésre azonban fémformák is használhatók, amelyeket 200—250 °C-ra elő kell melegíteni. Továbbá gyártottak csempelapokat vegyi gyárak tartályainak bélelésére. Jelenleg a kristályos műkő kísérleti gyártása szünetel.

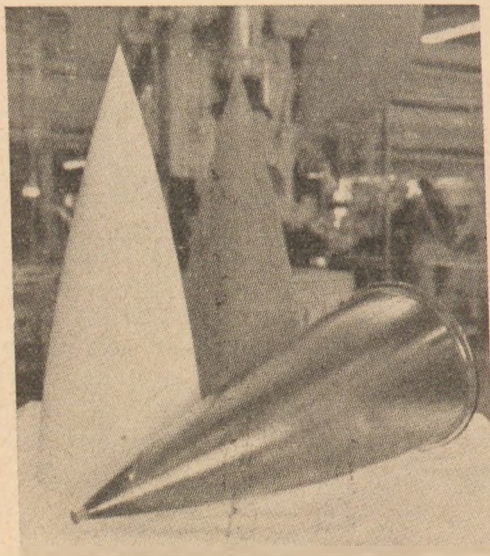
A Német Demokratikus Köztársaságban a berlini alkalmazott szilikátipari intézet (11) részalakból szulfidnukleátorokkal készített vitrokerámiákat, amelyek szintén üveges állapotban dermednek meg, és aránylag kis hőmérsékleten finom kristályos szerkezetűvé keramizálódnak.

A Corning Üveggyár 1957-ben egy új alapanyag feltalálását publikálta, amelynek tulajdonságai — felhasználhatóság szempontjából — úgy a háztartásban, mint az iparban igen előnyösek.

Rindon (12) felismerte, hogy a fémplatina a kristályosodásnál, a kristályméretekre lényeges befolyást gyakorol. Egy litiumtetraszilikát összetételű üveg keverékébe 0,001–0,01% platinakloridot adagolt. Az olvasztás folyamán a platina szóródott, és a kivált fémplatina kolloidális állapotban igen egyenletesen oszlott el. Ha ezt az üveget 650 C°-on hőkezelik, az teljesen átkristályosodik, platinanukleátor nélkül azonban ez csak nehezen, lassan történik meg. A nukleátor mennyisége igen csekély, 0,001% platina esetén 20 perc, illetve 0,01% platina esetén 45 perc alatt teljesen keramizálódik. A platinamentes üvegben keletkezett kristályok maximális mérete 0,5–1,0 mikron, míg a platina nukleátor jelenlétében 0,05 mikron. A szubmikroszkopikus kristályok száma köbcentiméterenként több billió, a hőkezelés folyamata alatt pedig minden parányi kristályszemcse addig növekedik, amíg az üveges fázis teljesen eltűnik. Ezért a végtermék nem porózus, hanem tömör, vízbe mártva vizet nem szív magába és igen nagy szilárdságú. Ezt a terméket pyrocerámnak nevezték el.

Későbbi vizsgálatok azt mutatták, hogy hasonló hatást az arany, ezüst és réz is kifejt, redukáló szerek jelenlétében. A kristálymagok képződését még növeli, ha a kristályosítandó üveg fényérzékeny, és rövidhullámú sugarakkal besugározva fotokémiai redukció lép fel. A fényérzékenységet a megfelelő összetétel mellett szenzibilizátorok, mint  $\text{CeO}_2$  vagy  $\text{SnO}_2$  adják meg. Az üveg a rövidhullámú besugárzás és a megfelelő hőkezelés után keramizálódik, apró szemcséjű kristályok alakjában.

Az üzemileg gyártott pyroceram eleinte a  $\text{LiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  rendszerbe tartozott. Az olvasztás könnyítésére alkáliakat is vittek az üvegbe. Azok mennyisége a 4%-ot nem haladhatja meg. A vegyállóság javítására  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CdO}$  vagy  $\text{PbO}$ -t adagoltak 4%-on aluli mennyiségben. Ez az üveg 1400 C°-on négy óra alatt olvadt meg.



3. ábra

Később sikerült nátronmészboroszilikát üvegeket is keramizálni, és ma már ily összetételű üvegeket olvasztanak le pyroceram gyártására.

Az üveg besugárzására 60 A áramerősségű grafitelektródás ívfényt használnak 30 cm távolságban 5–10 percig. A hőkezelés alatt 1–2 percig 500–540 C°-on tartják az üveget, majd a hőmérsékletet 50 C°-kal emelkedik. Újabb hőmérséklet emeléssel közel a lágylási ponthoz a keramizálás 10–20 perc alatt befejeződik.

Jellemző a pyroceramokra, hogy összetételük változtatásával hőtágulások széles határok között állítható be. A hőtágulási együttható átmehet a negatív területre is, amikor a hevítéssel összehúzódás jelentkezik. A pyroceramok a kristályosodás foka szerint lehetnek áttetszőek vagy átlátszatlanok.

A Corning kutatólaboratóriumokban ezideig több mint 3000 pyroceram anyag összetételét vizsgálta meg. Üzemi méretekben azonban csak kétféle pyroceramot gyártanak, a 9606 és 9608 jelűeket. Ezek a termékek a keramizálás alatt térfogatukat csak 1%-ban változtatják. A kerámiái termékekkel szemben nagy előnyük az, hogy gyártásuk első stádiumában átlátszók és az esetleges üveghibák, inhomogénitások szabad szemmel megfigyelhetők. Az üveges állapotú olvadékot, az üveggyártás eljárásaival, fúvással, sajtolással, húzással vagy centrifugálással lehet formálni.

A 9606 jelű pyroceram anyagot eredetileg radomok — a léglökéses repülőgépek orra — gyártására használják; mert elektromos tulajdonságai nagy hőmérsékleteken és mikrohullámú frekvenciákon kedvezőek. Szilárdsága, keménysége és kopásállósága miatt repülő- és léglökéses gépek alkatrészeit készítik belőle. Porozítása nulla és vizet hosszú ideig immergálva sem vesz fel. Színe fehér.

Dielektromos állandója, — 10 kilomegaciklus körül — a hőfok függvényében állandó. Ezzel a tulajdonsággal rajta kívül csak a kvarc-üveg rendelkezik. Mikrohullámú frekvenciákon veszteségszöge is alacsony.

Hajlítási szilárdsága 14 kg/mm<sup>2</sup>, amit azonban egy különleges eljárással 24 kg/mm<sup>2</sup>-ig lehet növelni. Keménysége 50%-kal nagyobb, mint a boroszilikátüvegeké, de kisebb, mint a zsugorított korundé.

Hőtágulása 20° és 320 C° között átlagban  $57 \times 10^{-7}$ , ami kisebb és kedvezőbb, mint a kerámiái termékeké. Kis hőtágulása és nagy szilárdsága következtében jobban elviseli a hirtelen hőmérséklet változásokat, mint a kerámiák.

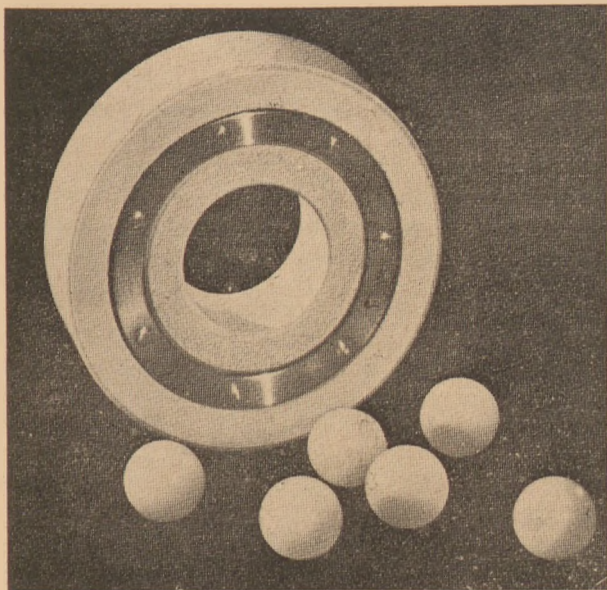
Nagye energiájú sugárzások hatására, elektron bombázással szemben ellenálló, de  $10^8$  R feletti besugárzásoknál gyenge színeződés és a veszteségnövekedése jelentkezik.

Aránylag kis viszkozitása következtében alkalmas a centrifugális formálásra. Keramizálva pontos méretekre munkálható meg, így a radomok falvastagságának tűrése  $\pm 0,013$  mm.

A 9606 jelű pyroceramot elektromos célokra is használják nagy hőmérsékleteknél és nagy

frekvenciáknál. Továbbá készítenek belőle mikro-hullámú antennákat, golyócsapágyakat, miniatűr elektronikus csövek buráját stb. A 3. ábrán radomot látunk üveges és keramizált állapotban, a háttérben pedig a belső felület csiszolására szolgáló kúp alakú csiszológép kövét.

A 9608 jelű pyroceramot is az jellemzi, hogy hőtágulása igen kicsi. Miután szilárdsága nagy, hőlkéssel szembeni ellenállása a kvarcüvegen kívül minden más üveg és kerámiai termékét felülmúlja. Ha 700 C°-ra hevítjük és hirtelen jegesvízbe dobjuk, akkor sem reped el. Keménysége két-háromszor nagyobb, mint az acélé és annál csak a korundé nagyobb. Hőtágulási együtthatója  $10^{-7}$  és  $20 \times 10^{-7}$  között változtatható. Tartósan 700 C°-ig használható, de rövid ideig még nagyobb hőmérsékletet is elbír. Elektromos tulajdonságai nem olyan kedvezőek, mint a 9606 jelűé, de közepes frekvenciákon és 350 C°-ig elektromos szigetelőnek előnyösen alkalmazható. Vegyi ellenállása erős savakkal szemben kisebb, de forró alkáliakkal szemben nagyobb, mint a 9060 jelű pyroceramé. Rudakat, csöveket, lapokat és golyókat gyártanak belőle.



5. ábra

Vitrokerámiákat fluorid nukleátorokkal a román kutatók készítettek. Az üveges állapotban formált tárgyakat, olyan hőmérsékletnél keramizálják, amelynél az üveg viszkozitása  $10^{10}$ – $10^{11}$  poise. Ennél a viszkozitásnál deformációt az üveg nem szenved. Az üveg, amely ily módon kristályosodott, a  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ , a  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ , a  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , a  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  vagy a  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  rendszerbe tartozik. Röntgenvizsgálatok alapján a kivált kristályok eléggé egyenletes szemcsenagyságúak, méretük 1–5 mikron. Ezek a vitrokerámiák, amelyeket üveghől készült porcelánnak neveztek, kedvező mechanikai tulajdonsággal bírnak, mint azt az 1. táblázat mutatja.

1. táblázat

Fluorvitrokerámiák szilárdsági adatai

| Szilárdság                                                                                        | Vitro-kerámia | Üveg | Porcelán |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|------|----------|
| Húzás, kg/mm <sup>2</sup> . . . . .                                                               | 15            | 10   | 7        |
| Hajlítás, kg/mm <sup>2</sup> . . . . .                                                            | 20            | 10   | 8        |
| Nyomás, kg/mm <sup>2</sup> . . . . .                                                              | 70            | 100  | 50       |
| Ütés (1 cm <sup>2</sup> keresztmetszetű pálcá 10 cm fekvési hosszal) kg/mm <sup>2</sup> . . . . . | 0,08          | 0,02 | 0,02     |

4. ábra

Háztartási célokra — hőlökéssel szembeni kitűnő ellenállása és nagy szilárdsága miatt — tűzálló sütőserpenyőket és tálakat sajtolnak belőle. Ilyen serpenyő üveges és keramizált állapotban a 4. ábrán látható. Fűvással hengerek, lombikok, lámpatestek és laboratóriumi főzőpoharak készülnek. A 9608 jelű pyroceramból készült golyócsapágyak (5. ábra) nagy hőmérsékleten, nagy sebességek mellett és korrodáló anyagokkal érintkezve használhatók. Ezek a golyócsapágyak kenés nélkül több száz kilogramm terhelés alatt 600 C°-ig üzemeltethetők. Bevált mint dugattyúfej is, ami nagyobb hőmérsékleten dolgozhat, mint a fémdugattyúfejek. Miután hőtágulása nullára is beállítható, tükrösimára fényezve, optikai teleszkóp tükrök készítésére alkalmas, ami a környezeti hőmérséklet változására érzéketlen és igen pontos megfigyeléseket tesz lehetővé.

Kis lágyulási hőmérsékletű vitrokerámiát is kidolgozott a Corning gyár, amely 425 C°-on, 1 órában át hőálló. Ezt a vitrokerámiát kötőanyag-nak használják üveg-üveg, üveg-fém, fém-fém és üveg-kerámia egyesítésére. Ezt a pyroceram kötőanyagot alkalmazzák a 21 hüvelykes színes televíziós bura képtányérának és tölcserének kötésére. Az így egyesített bura csak 0,01 mikromikroliter héliumot enged át másodpercenként  $2 \times 10^5$  higanyoszlop nyomás mellett. Hőtágulási együtthatója  $85$ – $110 \times 10^{-7}$  között van. Ugyan-csak felhasználják ezt a kötőanyagot az építő-

iparban használt kettőstáblaüvegek ragasztására, kemencenézőüvegeknek és készülékek ablakainak megerősítésére.

A pyroceram kötőanyag nagy ólomoxid-tartalmú finoman porított üveg, amit kis viszkozitású szerves illékony folyadékban, pl. nitrocellulóza amilacetátos oldatában feliszapolnak, és ezzel a kötendő tárgyak széleit bemártással, bekenéssel, vagy szórással bevonják. Ha a folyadék elpárolgott és a kötőréteg megszáradt, az összekötendő felületeket egymásra illesztik. Nehéz tárgyaknál, mint a televíziós búraalkatrészeknél, elegendő a súlyuk következtében kifejtett nyomás, kisebb tárgyakat azonban kis nyomással kell összetartani. A kötendő helyeket ezután megadott előírás szerint 400—450 C°-ra hevítik. Az üveg a két felület között keramizálódik, és a keletkezett vitrokeram erősebben köt, mint az üveg.

A vitrokeramiai termékek mindössze tíz éves múlta tekintenek vissza, de e rövid idő alatt is, nagy fejlődésen mentek keresztül. Amíg eleinte a keramizálás csak egy-két különleges összetételű üvegre korlátozódott, addig ma már sokféle üveg keramizálását tudják végrehajtani. Várható, hogy az üveg keramizálása az üvegek általános tulajdonsága lesz és sok új vitrokeramiai termék gyártását fogja lehetővé tenni.

## IRODALOM

1. *Hinz W.*: Vitroceram. Silikattechnik, 1959. Nr. 3. 119. oldal.
2. *Lőcsei B.*: Olvasztott szilikátok előállításának újabb lehetősége. Építőanyag, 1957. 7. szám, 247. oldal.
3. *Albrecht F.*: Neuartige Harstoffe aus Glas. Beipiele angewandter Forschung, München 1955.
4. Corning develop new engineering material. Ceramics 1957. 3. szám 11 oldal.
5. *Lungu N. ST.* és *Popescu-Has D.*: Mase din Ceramica fina obstinate prin cristalisarea sticlelor. Industria Usoara 1958. 64. oldal.
6. Steklo i Keramica 1958. 5. szám, 41 oldal.
7. *Reinis Jiri*: Gránit olvasztása adagolással (cseh nyelven) Veda a vyzkum, I. kötet, 1956. 117. oldal.
8. *Foldan Jan*: Olvasztott bazaltok vegyállósága (cseh nyelven), Veda a Vyzkum II. kötet 1956. 79. oldal, III. kötet, 1957. 59. oldal. és IV. kötet, 1958. 125. oldal.
9. *Foldan Jan*: Olvasztott bazalt szerpentin adagolással. (cseh nyelven). Veda a Vyzkum, 1959. V. kötet, 91. oldal.
10. *Lőcsei B.*: Die silikatchemischen Grundlagen der Herstellung von Kristallkunststeinen. Silikattechnik, 1959. Nr. 12. 589. oldal.
11. *Hinz W.* és *Wihsman F. G.*: Discussionsbeitrag. Silikattechnik, 1959. 12. szám, 596. oldal.
12. *Rindon G. E.*: Influence of Pt Nucleation on Crystallisation of a Lithium Silicate Glass. J. Amer. Ceram. Soc., 1958. 1. szám, 64. oldal.
13. *Corning Glassworks*: Progress Report No. 3.
14. *Corning Glassworks*: Product Information, 1958.

## Lapszemle

### AZ ÉM DOKUMENTÁCIÓS ÉS NYOMTATVÁNYELLÁTÓ VÁLLALAT KÜLFÖLDI LAPSZEMLÉJE

#### REVISTA CONSTRUCTILOR SI A MATERIALELOR DE CONSTRUCTII

1960. 5. szám

*Calin, Gh.*: Új építőanyagok és új eljárások egyes alkalmazási lehetőségei ipari csarnoképítkezéseken. (p: 225—230, á: 9, t: 1, b: 2)

1955-ben tervezett, 1956—59-ben részben kivitelezett csarnok építésének ismertetése, amelyet szerelő-építésmódban kiviteleztek. Felhasznált elemek: előrefeszített betonkeretek és hőszigetelő panelek, duzzasztott salakadalékú nagy betonblokkok. A szerelés megkönnyítése végett az elemek viszonylag könnyűek, a nagy előfeszített részek kb. 1,5 tonnásak, a legnehezebb elem a falpanel, súlya 1,65 t. Ezért az emelőszerszámok egyszerűek.

*Mihai, I. P.*: Azbesztcementből és betonból készült komplex elemek alkalmazási lehetőségei. (p: 230—234, á: 3, t: 2, b: 2)

Új műszaki megoldás, amely betonnal kitöltött azbesztcementes oszlopokból áll. Az oszlopok mind statikai, mind műszaki egyéb

szempontokból megfelelőek. Költésük a betonoszlopokkal szemben 6,2%-kal magasabb, ha utóbbiak felületi megmunkálását figyelmen kívül hagyjuk. Ha erre is tekintettel vagyunk, akkor a különbség csak 1,5%. Tisztázandó kérdések még az azbesztcementesítőbe töltött beton tömörítése és az oszlopok csatlakozásának megoldása más elemekhez, továbbá komplex elemek előállítása.

*Teodorescu, V.*: Víztesztő habarcsok. (p: 244—246, t: 2, g: 5)

Különböző habarcskeverékeket készítettek különböző alkalmazási területekre, amelyeknek homokadalékát 1—3% nem krakkolt paraffin hozzáadásával víztömítővé tették. A habarcsok műszaki előnyei: jobb bedolgozhatóság, kielőgítő szilárdság, kisebb száradási zsugorodás és jó víztömítés. Ezeknek a tulajdonságoknak az alapján sikerült megoldani az alapfalak vízszigetelését, az időjárás viszontagságainak kitett vakolatok tartósságát, továbbá a közép-blokkos és nagypaneles falak lézagtömítését.

*Balta, P., Klein, A.*: Agyagosszulfátos kötőanyag adatai. (p: 247—251, t: 3, g: 5)

Az új kötőanyag CaO-ból, CaSO<sub>4</sub>-ból és agyagból áll. Az összetevők előzetes keverése, brikettálása és égetése folytán nő a kötőanyag hidraulikus értéke. Vizsgálták az anyag összetételének, tölték között az agyag timföldtartalmának, az égetési hőmérsékletnek, a CaO- és CaSO<sub>4</sub>-tartalom növelésének a hatását a hidraulikus tulajdonságok alakulására. A vizsgálati eredményeket görbékre hordták fel és így lehetségessé vált körülhatárolni a maximális hidraulikus értékek tartományát.

*Stanconschi, Al.*: Majolika masszák. (p: 251—254, t: 2, b: 6)

Különböző romániai agyagok vizsgálata abból a szempontból, mennyiben alkalmasak majolika termékek előállítására. Feltételek: a képlékenység a közepesnél jobb legyen, száradási és égetési zsugorodás együttesen ne haladja meg a 10%-ot, az égetett termék vízfelvétele 14—18% legyen, az agyag kohéziós képességét jellemző hajlítoszilárdság maximum 10 kg/cm<sup>2</sup>, az agyag ne tartalmazzon kövagy pirítszenyveződéseket, növényi maradványokat és szerves anyagokat olyan mértékben, hogy azok megzavarják az egyenletes porozitást.

(Folytatás a 333. oldalon)

# Mészhomok-termékek megszilárdulása hidrotermális körülmények közt

Írta: BUTT, Ju. M., – RASKOVICS, L. N. (Moszkva)

Az autoklávban készült különböző építőanyagok termelése egyre terjed. Előállításuk 175–200 C° hőmérsékletű hidrotermális megmunkáláson alapszik. Ezen anyagok legelterjedtebb fajtái közé tartoznak a *mészhomok-termékek*. A gyártás legalapvetőbb folyamata, a hidrotermális megmunkálás idején kémiai reakció lép fel a kalciumhidroxid, a szilíciumdioxid és a víz között, ennek következtében új képződmények keletkeznek, amelyek a reakcióban részt nem vett kezdeti komponenseket szilárdá cementálják. A késztermék tulajdonságait a cementálódott anyag fázisállapota és szerkezete határozta meg.

Az utóbbi években egész sor kutatást végeztek az egyes fázisok (*kalciumhidroszilikátok*) tulajdonságaival kapcsolatos, a mészhomok-termékek hidrotermális megmunkálása közben felmerülő kérdések tanulmányozására. Kísérleteket végeztek a cementálódott anyag képződési mechanizmusának, szerkezetének kiderítésére és az alapvető technológiai tényezőknél a cementálódott anyag szerkezetére gyakorolt hatásával is számos kutató foglalkozott.

E tanulmány a kutatások alapján nyert alapvető adatokkal foglalkozik.

## 1. A megszilárdult anyag fázisösszetétele

Az autoklávban kezelt, megszilárdult mészhomoktermékek fiziko-kémiai vizsgálata és a  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ -rendszer reakcióinak tanulmányozása azt mutatta, hogy a megszilárdulás folyamata alatt különböző kalciumhidroszilikátok képződhetnek. A mészhomok-téglában és más hasonló körülmények között (8 ata és 8 óra) megszilárdult tömör mészhomok-termékekben a  $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ ,  $\text{CSH}(\text{A})$  hidroszilikátok és *tobermorit*,  $\text{C}_4\text{S}_3\text{H}_5(1-5,8)$  képződnek. A magasabb hőmérsékleten (nyomáson) megszilárdult termékekben megjelenik a xonotlit ( $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$ ) (6–8). A sejt, valamint az aktív kavasavat tartalmazó termékekben a fent említett hidroszilikátokon kívül lehetséges  $\text{C}_2\text{SH}_2$  és *girolit* ( $\text{C}_4\text{S}_6\text{H}_3$ ) (5,9) képződése is.

Az említett hidroszilikátok számos tulajdonságát elég jól áttanulmányozták. Ismeretesek a szennyeződés nélküli szintézisük és azonosításuk módszerei; az építőanyagok felhasználása szempontjából fontos tulajdonságaik felderítésére kísérleteket végeztek (10–24).

A jó minőségű építőanyagok gyártása során a nagy nyomó- és hajlítoszilárdságú *xonotlit* képződésére kell törekedni. A *tobermorit*-nak kisebb a hajlítoszilárdsága. A  $\text{CSH}(\text{B})$  szárításakor zsugorodik, karbonizáció közben pedig leggyorsabban veszti el szilárdságát. Valószínű, hogy a  $\text{C}_2\text{SH}_2$  is ugyanilyen hibákkal rendelkezik. A  $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$

megfelelőbb, mint a  $\text{C}_2\text{SH}_2$ , mivel szilárdsága karbonizáció közben nő. Ez a két hidroszilikát a megmunkálás kezdetén keletkezik, amikor a termékekben szabad mész van jelen; jelenlétük a megszilárdulás folyamatának befejezetlenségéről, a kalciumhidroxid hiányos lekötéséről tanúskodik.

Az új képződmény fázisösszetételén kívül a termék tulajdonságait a cementáló anyag kristályosodásának jellege is jelentősen befolyásolja.

## 2. A cementáló anyag képződésmechanizmusa és szerkezete

A mészhomok-anyagok autoklávban történő megszilárdulása közben a mész és  $\text{SiO}_2$  kölcsönhatásának mechanizmusát sok munkában tanulmányozták (25, 26). A tanulmányok az oldott komponensek között végbemenő reakciókat ismertetik (27).

Bármely hidroszilikát adott hőmérsékletű hidrotermális kezelés folyamán csak a körülvevő oldat *meghatározott koncentráció-intervallumában* lehet stabilis. A folyékony fázis *összetételének* megváltozása a korábban stabilis hidroszilikát *átalakulását* vonja maga után, mely a megváltozott összetételű folyékony fázis esetében stabilis. Az ilyen átalakulásnál az eredeti hidroszilikát *feloldódik* és új hidroszilikát *kristályosodik ki*, mely az eredetitől vagy kémiai összetételben vagy kristályszerkezetben, vagy mindkettőben különbözik.

A kalciumhidroxid és  $\text{SiO}_2$  oldhatóságának változása a hőmérséklet emelkedésekor: a kölcsönhatás viszonylag telített kalciumhidrát-oldatban kezdődik (a  $\text{Ca}/\text{OH}_{1/2}$  oldhatósága a hőmérséklet emelkedésével csökken). Az ilyen oldatban a  $\text{C}_2\text{SH}_2$  és  $\text{CSH}(\text{A})$  stabilis. Bármely kiindulási összetételű próbatestben a megmunkálás első szakaszában ezek képződnek, mindaddig, amíg a kalciumhidroxid teljesen nincs lekötve, ill. amíg az oldat mésszel telítődik. A szabad mész hidroszilikáttá való lekötődése után az  $\text{SiO}_2$  koncentrációja a folyékony fázisban nőni kezd a szabad kavasav oldódása következtében. Az  $\text{SiO}_2$  koncentrációjának növekedése addig tart, amíg a mészben gazdag fázis stabilis. Meghatározott koncentrációjú  $\text{SiO}_2$  oldatban megkezdődik a mészben gazdag fázis *átalakulása* az új feltételek között stabilis kevésbé bázisos hidroszilikáttá. Analóg folyamat ismétlődik csaknem a szilárd fázis kialakulásáig, amely vagy a  $\text{SiO}_2$  telített oldatában stabilis vagy abban az oldatban, amelynek koncentrációját az új képződmény saját oldhatósága határozza meg (az eredeti komponensek teljes lekötése esetében).

Az oldatból kapott képződmények nagymérvű diszpergáltsága *kolloidális szerkezet* keletkezéséhez vezet. Ez gátolhatja a kiindulási és képződött komponensek oldhatóságát a hidroszilikátok reak-

\* Az V. Szilikátipari Konferenciára benyújtott előadás.

cióinak kezdetén; megfelelő körülmények között a reakció jelentősen lassul és a kezdetben keletkezett, mészben gazdag *metastabilis* fázisok stabilizálódhatnak. Ez technológiai szempontból nem kívánatos, mert a termék szilárdsága csökken a kevésbé bázikus hidroszilikátokhoz képest.

A komponensek hidrotermális körülmények közötti szilárdulását két más variáns is magyarázza, ezeket azonban kísérleti adatok nem támasztják alá. E két elmélet a részecskék felületére gyakorolt kemiszorpciót és a víz jelenlétében érintkező komponensek szilárd fázisban végbemenő kölcsönhatását tételezi fel.

A kiindulási komponensek kémiai kölcsönhatása következtében képződött kalciumhidroszilikátok *önmagukban* nem növelik a termék szilárdságát; ehhez az szükséges, hogy az új képződmény egyes kristályai *kristályváz* alakuljanak, mely a kvarchomok reakcióban részt nem vevő részecskéit magába zárja. Az ásványi kötőanyagok megszilárdulásakor létrejövő kristályhalmazok keletkezésének alapvető törvényszerűségeit Szegalova, E. E. fejtette ki 1959. márciusában VIII. Mendelevjev Kongresszuson az általános és alkalmazott kémiairol megtartott beszámolójában. Ezek érvényesek a mészhomok-termékek autoklávban történő megszilárdulásának folyamataira is.

A kalciumhidroxid és a  $\text{SiO}_2$  oldhatósága azonos hőmérsékleten jelentékenyen nagyobb a kalciumhidroszilikátok oldhatóságánál. Az utóbbiak, mint a kiindulási komponenseknél *kevésbé* oldható anyagok, kicsapódnak az oldatból. Az új képződmények kristályai azonban az oldat túltelítettségétől függően különbözőképpen nőnek. Kis túltelítettségénél, amikor a kiindulási komponensek kevésbé aktívak, fajlagos felületük kicsi, a folyékony fázis mennyisége nagy, a hidroszilikát kristályai *lassan* nőnek, *szabályos formájuk* és viszonylag *nagy* méretűek, számuk *nem nagy*. Ilyen nyugodt körülmények között a kristályok összenövése nem mehet végbe. Ahhoz, hogy kristályhalmazok keletkezzenek, elkerülhetetlen az oldat olyan túltelítettsége a keletkező új fázishoz képest, hogy *nagymennyiségű* kristályhalmaz és egyidejűleg *sok* kis egymásbafonódó kristály keletkezzék. Ilyen növekedési feltételek között lehetséges a kristályok *összenövése*. Jelenleg még a kristályhalmazódás mechanizmusa nem teljesen világos; mindenesetre az ilyen folyamathoz nem elég két növekvő kristály egyszerű érintkezése, kontaktusa. Világos azonban, hogy nagymérvű túltelítettségénél végbemeget ilyen halmazódás.

Szegalova, E. E. szerint a kristályhalmazok keletkezésének két szakaszát kell megkülönböztetnünk: a halmaz *kialakulását és növekedését*. A kiindulási komponensek új képződménnyé való átalakulása során csökken az oldat túltelítettsége és fellép az a pillanat, amikor az *új kristálycsírák képződése* lehetetlenné válik, ugyancsak megszűnik a még össze nem nőtt kristályok *halmaz* alakulása is; de a keletkezett kristályok, közöttük a halmazokat alkotók és ezzel az egész *kristályváz növekedése tovább folyik*. A kristályhalmaz

tömörödik és szilárdul. De a kristályhalmaz fejlődésének nagymérvű elhúzódása belső feszültségek kialakulásához, duzzadáshoz és megrongálódáshoz vezet. Kell, hogy optimális arány létezzék a csíráképződésre és halmaznövekedésre fordított anyag mennyisége között; az esetben a halmazok szilárdsága optimális lesz. Meg kell említeni, hogy ha a halmazképződés nagyon nagy túltelítettségénél megy végbe, akkor ez igen vékony kristályokból fog állni és szilárdsága kicsiny lesz. Ezenkívül, ha a halmazok képződése igen hosszú ideig tart (lassan csökken a túltelítődés), akkor a halmazok növekedéséhez kevés kiindulási anyag marad, tehát a váz nagyon porózus lesz és nem elég szilárd anyagot kapunk.

Ezek szerint a megszilárdítás folyamatát (a vázképződést) az oldat *túltelítettségének nagysága és változásának sebessége* határozza meg. A *túltelítettség nagyságát* a kiindulási anyagok oldhatósága határozza meg (a  $\text{SiO}_2$  és mész diszpergáltsága és aktivitása), a *túltelítettség csökkenésének sebességét* pedig a kiindulási anyagok oldhatóságának sebessége (amely főleg felületük nagyságától és a komponensek új képződménybe való lekötésének sebességétől függ).

A mészhomok-termékek megszilárdulásának folyamata azzal bonyolódik, hogy a hidrotermális kezelés idején a kristályhalmazokat alkotó új képződmények *fázisösszetétele* megváltozik.

A hidrotermális kezelés *idejének növekedésével* olyan összetételű folyékony fázis képződik, amelyben a kezdetben képződő hidroszilikát *metastabilis* válik. Ez a hidroszilikát tehát az új folyékony fázisban *stabilis*, rendszerint *kevésbé bázikus* összetételű ásvánnyá kristályosodik át. A hidroszilikát oldódása a kristályhalmazok termodinamikai szempontból legkevésbé állandó részecskéinél kezdődik. Ilyen részek Rehinder, P. A. és munkatársai kutatásai alapján (28) az egyes kristályok érintkezési helyei. Az érintkezések oldódása a halmazok és a termékek szilárdságának bizonyos mértékű cséséhez vezet.

Elsőnek 1955-ben Krzsebinszkij, Sz. A. (29) figyelte meg a mészhomok próbatestek szilárdságváltozásának görbéin a maximumok és minimumok jelenlétét, mint a hidrotermális kezelési idő függvényeit és kapcsolathoz hozta ezt a jelenséget az új képződmények fázisösszetételének a hidrotermális kezelés során végbemenő változásával. Most már világos, hogy ez a magyarázat helyes és a kristályhalmazok átkristályosodásának azt a folyamatát tükrözi, amely a kezdetben keletkező *metastabilis* fázisok *stabilisabb* formába való átalakulásával kapcsolatos. Az eredeti halmaz szilárdságának csökkenése állandóan kompenzálódik az új hidroszilikátból képződő kristályhalmaz formálódásával és a szilárdság újra nőni kezd. A folyamat a *stabilis* fázis képződéséig ismétlődik. Az eredő kristályos halmaz különböző fázisú kristályokból állhat, mivel a *metastabilis* fázisok hosszú ideig megmaradhatnak, ha oldódásuk valamilyen oknál fogva nehézkes.

Ha a termék hidrotermális kezelése az eredeti komponensek lekötsése, vagy azok oldódásának

megszűnt és a stabil hidroszilikát képződése után is folytatódik, amikor az oldat telítettsége nullára csökken, megkezdődik a hidroszilikát apró részecskéinek átkristályosodása nagyobbakká, amelyek oldhatósága kisebb. Megjegyezzük, hogy amíg az oldat túltelített (a kiindulási komponensek vagy a metastabil fázisok következtében), ilyen átkristályosodás nem lehetséges, mert még az új fázis legapróbb részecskéinek oldhatósága is kisebb, mint a kiindulási komponenseké. (Különben új fázis általában nem képződhetne) [30]. Az apró, új képződmények átalakulása nagyobbakká semmiképpen sem vezet a termékek szilárdságának növekedéséhez, a szilárdság csak csökkenhet a kristályok közötti érintkezések oldódása következtében. Amennyiben azonban a hidroszilikát-váz ez alatt nagyon tömör és szilárd lesz, a szilárdság lényegesen nem csökken (31).

A mészhomok-termékek megszilárdulásának egyes szakaszai egymásra tolódhatnak, a megformálódott termékek egyes részeinek szerkezeti különbsége, valamint kolloidális és kristályos szerkezet képződése következtében, amely megakadályozza az oldott anyagok diffúzióját és a víz behatolását a próbatest belsejébe. Nem szükséges tehát az *egyensúlyi* állapot elérésére törekedni, csak olyan mennyiségű *optimális* összetételű és szerkezetű hidroszilikátot kell nyerni, hogy az a homokrészecskéket egy egységbe tudja összekötni. A kvarc nagyobb szilárdságú, mint az azt összekötő hidroszilikát kristályhalmaz. Ezért az új képződmény homokszemcsék közötti rétegének megvastagodása, amely felettébb szükséges a homok lekötéséhez, nem kívánatos, mivel ez a szilárdság csökkenéséhez vezet.

### 3. Egyes technológiai tényezők hatása a fázisösszetételre és az új képződmények kristályhalmazának tulajdonságaira

#### *A hidrotermális megmunkálás rendszere*

Bármilyen összetételű és térfogatsúlyú mészhomok termék 175° körüli (8 ata) hidrotermális kezelése kezdetben a  $C_2SH$  (A) vagy a  $CSH$  (A) vagy a  $C_2SH_2$  mészben gazdag fázisok megjelenéséhez vezet, azután  $CSH(B)$  — hidroszilikát csoportok képződnek: kezdetben  $C_3S_4H_n$ , azután  $CSH_n$  és végül  $C_4S_7H_n$  majd *tobermorit* keletkezik; igen hosszú megmunkálás idején tömör termékek esetében *xonotlit*, sejtes anyagoknál *girolit* keletkezhet. Tömör termékekben a fázisátalakulás lassabban megy végbe, mint a sejtes anyagokban és az autoklávban történő megszilárdulás szokásos ideje alatt a tömör anyagokban a cementáló anyag a  $CSH_n$  és  $C_3S_4H_n$  keveréke, valamint a *tobermorit*. Sejtes anyagokban a folyékony fázis nagy mennyisége miatt a folyamat tovább folytatódik.

A termékekben magasabb hőmérsékleten xonotlit általában nem keletkezik (a girolit keletkezése látszólag csak 150°-nál magasabb hőmérsékleten lehetséges) a cementáló anyag gyakran tartalmaz mészben gazdag fázisokat. A hőmérséklet emelése a közbeeső fázisváltozások gyorsulásához

vezet és 200°-on vagy magasabb hőmérsékleten az új képződmények még tömör termékekben is alapjában véve tobermoritból és xonotlitból állhatnak.

A hőmérsékletemeléssel nemcsak a közbeeső fázisok átalakulását gyorsítja, hanem magát a komponensek kölcsönhatásának folyamatát és a kristályhalmazok képződését is, ezáltal a szilárdság gyorsabban növekszik. P. P. Budnikov és N. V. Petrova adatai szerint (2) 125—200° hőmérséklet-intervallumban a komponensek kötési sebessége a mészhomok-termékekben 10°-onként 1,3-szorosára nő. A hőmérsékleti együttható azonban függ a hőmérséklettől; a hőmérséklet emelkedésével rendszerint csökken, de különösen élesen 175° hőmérséklet felett. Megjegyezzük, hogy hasonlóan viselkedik a szilárdság viszonylagos növekedésének mértékszáma is. Így Butt, Ju. M., Krzseminszkij, Sz. A. és Rogacseva, O. I. (32) adatai szerint a megmunkálási hőmérséklet emelése 174,5-ről—183-ra a szilárdságot 100%-kal, 183—191-ra 5,5%-kal, 197—203-ra 3%-kal növeli. (A megmunkálás tartama minden esetben 8 óra.)

A hőmérséklet emelkedésekor a reakciósebesség hőmérsékleti együtthatójának viszonylag kis értéke és csökkenése arra enged következtetni, hogy a reakciók gyorsulásának főoka az eredeti komponensek oldódásának gyorsulása, és ami még valószínűbb, azok diffúziójának gyorsulása az új képződmények rétegén keresztül.

#### *Az eredeti komponensek diszpergáltsága*

Fizikai-kémiai szempontból a mész és  $SiO_2$  diszpergáltságának növekedése két tényezőt mutat azok kölcsönhatására és a mészhomok termék megszilárdulására: egyrészt nő a komponensek oldhatósága, másrészt az oldódó felület növekedése következtében nő az oldódási sebesség. Mindkét tényező a kölcsönhatás gyorsulásához vezet, de az új képződmény maximális szilárdságú kristályhalmazainak nyeréséhez nem lehet határtalanul növelni a diszpergáltságot: létezik bizonyos érték, amelynél az oldat eléri a stabil kristályhalmaz nyeréséhez szükséges optimumot. Így egyes adatok szerint feltételezhető, hogy a mészhomok-termékek technológiájában a kvarc optimális fajlagos felülete egész sor gyártási tényezőtől függően 2000—10 000  $cm^2/g$  határok között ingadozik (34). Lényeges hatást gyakorol még egy tényező: az egyik komponens diszpergáltságának növelése a folyékony fázisban saját koncentrációjának növekedéséhez vezet és az új képződmény fázisösszetételében megmutatkozik. Így a kalcium-ion koncentrációjának növelése a folyékony fázisban stabilizálja a mészben gazdag fázisokat, lassítva azok átalakulását kevésbé bázisos hidroszilikáttá.

A mészhomok-termékek autoklávkezelésénél szokásos hőmérsékletén (175°) a kvarc oldhatósága már felülmúlja a kalciumhidroxid oldhatóságát, magasabb hőmérsékleten pedig ez a különbség erősen megnő. Magas hőmérsékleten a mész és a kovásva oldódási sebességéről nincsenek

adatok, de feltételezhető, hogy ez a tendencia folytatódik. Ezért a termékek gyors megszilárdulása céljából a mész oldhatóságának növelése diszpergáltságának emelésével sok esetben olyan jelentőségű, mint az üzemekben gyakran alkalmazott homokörlési eljárás.

Kísérletek bizonyítják, hogy a kalcium-hidroxid diszpergáltságának növelése a kalcium-oxid és homok keverékben lehetővé teszi az autoklávban készült mészhomok-termékek szilárdságának növelését 1,6—1,7-szeresükre (33). Az oltott mész alkalmazása a gyártási technológiában mészpor helyett jó hatást vált ki. Ez azzal magyarázható, hogy az első esetben diszpergáltabb kalciumhidroxid keletkezik. Így azonos térfogatsúlyú termékeken végzett kísérleteinkben a mész oltása a próbatestek formázása idején (magas hőmérsékleten lefolyó és nagy fajlagos felületű kalciumhidroxidot létrehozva) már 1,5-szer szilárdabb próbatesteket eredményez, mint a szokásos módon (a kalciumoxid hideg vízzel való oltása útján nyert) kalciumhidroxidból formázott próbatestek esetében.

### Kristályos oltóanyagok alkalmazása

Több munka által (35, 36) alátámasztott tény, hogy kis mennyiségű, főleg őrlött mészhomok-tégla-hulladék alakjában bevitt kristályos oltóanyag javítja a termék szilárdságát. Ez a képződő kristályhalmazok szerkezetére gyakorolt hatásukkal magyarázható. Az oltóanyagok jelenlétében az oldat túltelítettsége lényegesen kisebbnek mutatkozik, mint nélküle, mivel az oldott komponensek egyszerre ki tudnak válni a folyékony fázisból, az új fázis már kész kristályait növelve. Oltóanyagok hiányában még az új fázis képződése előtt *elkerülhetetlenül* szükséges a kristálygócok keletkezése; ezek azonban csak meghatározott túltelítettség elérése után keletkezhetnek. Az optimális oltóanyag kiválasztásával egyben új képződmény maximális szilárdságú kristályhalmazának képződéséhez szükséges optimális folyadékfázis túltelítettségét is meghatározzuk. Ilyenformán az oltóanyagok bevezetése a jó minőségű termékek nyerésének egyik legracionálisabb formája.

### A térfogatsúly nagysága

A termékek térfogatsúlya jelentős hatást gyakorol szilárdságukra. Ez annak következménye, hogy a térfogatsúly növekedése a porozitás csökkenéséhez vezet, azaz csökken azoknak a helyeknek száma, melyek ellenállása a külső terhelésre nulla. Azonos körülmények között, minél nagyobb a térfogatsúly, annál nagyobb a termék szilárdsága is. A térfogatsúly hatása a késztermék szilárdságára azonban nemcsak mechanikai tényezők következménye, a komponensek reakciósebessége is lényegesen függ a térfogatsúlytól. Nem lehet helyesnek tartani azt az egyes üzemekben uralkodó véleményt, hogy a tömörség növekedése a komponensek szorosabb elhelyezkedése folytán növeli a hidroszilikátok keletkezését. Ha

a reakció szilárd fázisban menne végbe, akkor helyes lenne az ilyen elképzelés, de a reakció oldatban folyik le, tehát a folyékony fázis mennyiségének növelése lényegesen gyorsítja azt (egyidejűleg a nagyobb mennyiségű komponens hat egymásra); ez viszont éppen a porozitás növelésével vagy a térfogatsúly csökkenésével volna elérhető. A tömörség növelése, amely mechanikailag jó hatást gyakorol a szilárdságra, sok esetben erősebben hathat, mint az új képződmény mennyiségének ezzel egyidejű csökkenése. Ismeretesek olyan esetek, amikor az autokláv megmunkálású, öntéssel, azaz nagymennyiségű vízzel formázott mészhomok anyagoknak kicsiny tömörség mellett is viszonylag nagy szilárdságuk van; ez a keletkező új termék fokozott mennyiségének hatásával magyarázható. Alacsony hőmérsékletű hidrotermális kezelés esetében, amikor a szilárdság kialakulásához a lehető leggyorsabban kell szükséges mennyiségű új képződményt nyernünk, különösen világosan észlelhető, hogy a kevésbé tömör próbatestek nagy szilárdságúak. Ennek oka az, hogy azonos megmunkálási idő alatt nagy mennyiségű optimális fázisösszetételű hidroszilikát jöhet létre azokban.

### IRODALOM

1. Berkovics, T. M.: „BNIIAszbesztsement” munkáinak gyűjteménye. (8) 3, 1953.
2. Budnikov, P. P., Petrova, N. V.: A Mendeleejev-ről elnevezett MHTI munkái (24) 90, 1957.
3. Butt, Ju. M., Majer, A. A.: „ROSZNIIMSZ” munkáinak gyűjteménye (11) 35, 1956: (14) 42, 1958.
4. Taylor, H. F. W.: J. Appl. Chem., 2 (1) 3, 1952.
5. Kalousek, G. L.: ACl. Journ., 25 (5) 365, 1954.
6. Heller, L., Taylor, H. F. W.: J. Chem. Soc., 2397, 1951.
7. Peppler, R. B.: NBS Res. Journ., 54 (4) 205, 1955.
8. Butt, Ju. M., Raskovics, L. N.: „ROSZNIIMSZ” munkáinak gyűjteménye (10) 77, 1956.
9. Satava, V., Skrdlak, J.: Technologie Silikátú (Sbornik vyzkumnyh (Praha (3), 140, 1955.
10. Kalousek, G. L., Logiudice, S., Dodson, V. H.: J. Am. Ceram. Soc. (37) 117, 1954.
11. Robinson, K., Shaw, E. R. S.: Brit. Journ. Appl. Phys., 3 (9) 277, 1952.
12. Flint, E. P., Murdie, H. F., Wells, L. S.: NBS Res. Journ. 21 (5) 617, 1938.
13. Butt, Ju. M. et al.: A főiskolák közötti konferencia előadásai az autokláv anyagok tanulmányozásáról és alkalmazásáról az építészetben, 274, 94. old., 1959.
14. Taylor, H. F. W.: Journ. Chem. Soc. 3672, 1950.
15. Taylor, H. F. W., Howison, J. W.: Clay Minerals Bull. 3 (16) 98, 1956.
16. Megaw, H. D., Kelsey, C. H.: Nature, 177 (4504) 390, 1956.
17. Mamedov, H. Sz., Belov, N. V.: DAN 123 (1) 163, 1958.
18. Kalousek, G. L., Roy, R.: J. Am. Ceram. Soc., 40, (7) 236, 1957.
19. Bernal, J.: A cementkémia harmadik nemzetközi kongresszusa. Goszsztroizdat. M. 1958., 137. oldal.
20. Grudemo, A.: An electrographic study on the morphology and crystallisation properties of calcium silicate hydrates. Svenska forskningsinstitutet för cement och betong vid kung. Tekniska högskolan i Stockholm Ilandlingar 26. sz. Stockh. 1955.
21. Kalousek, G. L., Prebus, A. F.: J. Am. Ceram. Soc. 41 (4) 124, 1958.

22. Mamedov, H. Sz., Belov, N. V.: Zap. Vseszozjuzn. Min. Obva. 85 (1) 13, 1956.
23. Mamedov, H. Sz., Belov, N. V.: DAN, 121 (4) 720, 1958.
24. Bogue, R. H.: Chemistry of Portland Cement. New-York, 1955.
25. Volzsenszki, A. V.: Az építőanyagok víztermikus megmunkálása autoklávban. Az SZSZSZR. Építéstechnikai Intézetnek közlései, 15, 1944.
26. Hint, I. A.: A mészhomok-termékek autoklávban történő készítésének egyes alapvető kérdéseiről. Tallin, 1951.
27. Butt, Ju. M., Raskovics, L. N.: Sztoit. Mater. (12) 1958; Zs. prikl. him, 32 (6) 1186, 1959.
28. Rehinder, P. A.: Az általános és alkalmazott kémia Mendelevjev kongresszusa. Kolloidkémia tagozat. Felszólalások és jelentések referátumai. 5/87. old. M. 1959.
29. Krzeminszki, Sz. A.: „ROSZNIIMSZ” munkáinak gyűjteménye (9) 117, 1955.
30. Ratinov, V. V., Zubezsinszki, J. L., Rosenberg, T. I.: „VNIIZselezobeton” (1) 3, 1957.
31. Ippach, H.: TIZ, 66 (8) 88, 1935.
32. Butt, Ju. M., Krzeminszki, Sz. A., Rogecseva, O. I.: „ROSZNIIMSZ” munkáinak gyűjteménye (4) 139, 1953.
33. Danilov, B. P.: A főiskolák közötti konferencia előadásai az autokláv anyagok tanulmányozásáról és alkalmazásáról az építészetben. 68 old. L. 1959.
34. Taylor, H. F. W., Moorehead, D. R.: Mag. Concr. Res. 8 (24) 145, 1956.
35. Butt, Ju. M.: Cementkémiai értekezletek munkái. 320. old. Promsztoizdat, 1956.
36. Butt, Ju. M., Majer, A. A.: A „ROSZNIIMSZ” munkáinak gyűjteménye (13) 35, 1957.

Butt, Ju. M. és Raskovics L. N.: Mészhomok termékek megszilárdulása hidrotermális körülmények között.

A megszilárdult mészhomoktermékek legkedvezőbb cementáló fázisa a xonotlit; ezenkívül még néhány más kalciumhidroszilikát is előfordulhat. E fázisok az autoklávkezelés folyamán keletkező, többé-kevésbé túltelített oldatokból válnak ki (tehát nem szilárd fázisú reakciók útján). A mészhomoktermékek megszilárdulásának lépcsői: 1. oldatképződés, 2. kristályosírásképződés, 3. kristálynövekedés és 4. összenőtt kristályhalmazok keletkezése. Jó szilárdságú termék

eléréséhez előnyös pl. a hőmérséklet növelése, mely főleg az 1. lépcsőt gyorsítja, kristályos oltóanyagok alkalmazása, mely a 2. lépcsőt kiküpcsolja és a térfogatsúly növelése, melynek hatása azonban tisztán mechanikai.

Бумм, Ю. М. и Рашкович, Л. Н.: ЗАТВЕРЖДЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ ИЗДЕЛИЙ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ.

Наиболее удовлетворительной, цементирующей фазой затвержденных силикатных изделий является ксенолит; кроме этого могут встречаться также несколько других гидросиликатов кальция. Эти фазы выделяются из более или менее пересыщенных растворов, образовавшихся в течении автоклавной обработки (следовательно это не производится путем реакций твердой фазы). Ступенями затверждения силикатных изделий являются: 1. образование раствора; 2. образование кристаллических зародышей; 3. рост кристалла и 4. образование сращенных агрегатов. Для получения высокопрочных изделий преимущественными приемами являются: повышение температуры, ускоряющее в основном ступень 1., применение кристаллических охладителей, позволяющее исключение ступени 2. и повышение удельного веса, влияние которого является исключительно механическим.

Butt, Ju. M., Raskovics, L. N.: Die Erhärtung von Kalksandprodukten unter hydrothermischen Umständen.

Die vorteilhafteste zementierende Phase von erhärteten Kalksandprodukten ist das Xonotlit, ausserdem können noch einige andere Kalziumsilikate vorkommen. Diese Phasen werden aus mehr oder minder übersättigten Lösungen ausgeschieden, die sich im Autoklav bilden (also nicht durch Reaktionen in den festen Phasen). Die Stufen des Erhärtungsvorganges von Kalksandprodukten sind wie folgt: 1. die Bildung der Lösung, 2. die Bildung von Keimkristallen, 3. das Wachstum der Kristalle und 4. die Entstehung von zusammengewachsenen Kristall-Aggregaten. Die Entstehung von Produkten mit guten Festigkeitseigenschaften wird durch höhere Temperaturen erfordert, was den Ablauf der 1. Stufe beschleunigt; ebenfalls günstig wirken sich Impfkristalle aus, wodurch die 2. Stufe entfällt, ferner die Erhöhung des Raumgewichts, was sich aber in rein mechanischer Hinsicht auswirkt.

## Lapszemle

(Folytatás a 328. oldalról)

### STAVIVO

1960. 6. szám.

Duben, J.: Alacsonyíesziűtségű elektrotechnika alkalmazási lehetőségei az építőanyagiparban. (p: 186—188)

A közlemény néhány új műszert ismerttet, amelyek építőanyaggyártó berendezések szabályozására és technológiai folyamatok ellenőrzésére, automatizálására szolgálnak.

Blecha, F.: A cementgyárak belső anyagmozgatásának javítása, a cementtermelés növelésének egyik útja. (p: 189—191, á: 1)

A belső anyagmozgatás elméleti értékelése, a termékre ráfordított

együttes költségekben kifejezett termelékenység alapján. A belső szállítás súlya és módszerek ismeretése, amelyek segítségével a belső anyagmozgatáshoz optimális körülmények között szükséges kapacitás meghatározható. Bár a cikk a cementipar feltételeiből indul ki, megállapításai felhasználhatók az építőanyagipar más ágaiban is.

Augusta, I.: Téglabetonggyártás. (p: 198—200, á: 1)

Lebontásra kerülő épületek törmelékének felhasználása betongyártáshoz. A gyártástechnológiával szemben támasztott követelmények és részletes technológiai adatok a téglabeton gyártásáról és nagypanelek előállításáról. A gyár-

tótelep helyszíni elrendezése és felszerelése. A téglabeton tulajdonságai és alkalmazási területe.

Humpola, H.: Fajlagos felület abszolút meghatározása a Blaine-féle készülékkel, Zagar és Schumann szerint. (p: 201—203, t: 3, g: 2, b: 6).

Zagar és Schumann lefektették a fajlagos felület abszolút meghatározásának elvi alapjait (Zement-Kalk-Gips, 1954. 7. sz.). Ez képezi szerző kiindulási pontját. Szerző az elméleti alapok ismertetése után egy mintasorozaton két készülékkel végzett felülvizsgálatról számol be, amelyek célja az elmélet igazolása volt. Az elmélet és az eredmények egybehangzóak voltak. A vizsgálatok során elért eredmények jól reprodukálhatók.

# Lengyel tűzállóagyagok mineralógiai jellemzése differenciáltermoanalízis, termogravimetria és dilatometria segítségével

STEFANIA BASINSKA-PAMPUCHOVÁ  
(Instytut Materialow Ogólnotrwalych)

## 1. Bevezetés

Más módszerekkel összehasonlítva a komplex termoanalízisnek, vagyis differenciáltermoanalitikai, termogravimetriai és dilatometriai mérések egyidejű végrehajtásának az az előnye, hogy az agyagok mineralógiai jellemzésén kívül további felismerésekre is módot ad, és ezek az agyagok égetés közbeni viszonylag sokoldalú viselkedését tükrözni képesek.

Ebben a közleményben e módszer gyakorlati alkalmazásáról adunk beszámolót a lengyel tűzállóagyagok mineralógiai jellege és technológiai sajátosságai közötti összefüggés alapján.

Lengyelországnak gazdag tűzállóagyag lelőhelyei vannak. Ezek két területre összpontosulnak: Strzegom térségére Délnyugat-Lengyelországban és Opoczno területére, Közép-Lengyelországban. A két lelőhely agyaga különböző geológiai korszakból származik és tulajdonságaik lényegesen eltérők. A Strzegom-i agyag a miocén korban keletkezett, és széles zsugorítási zónán kívül nagyfokú plaszticitás jellemzi, míg a jura korszakbeli Opoczno-agyag zsugorítási zónája szűkebb és plaszticitása kisebb. E különbségek a vegyi összetételben is felismerhetők, a mineralógiai összetételt azonban eddig behatóbban nem vizsgálták.

A lengyel agyagok mineralógiai összetételének vizsgálata komplex hőelemzés segítségével, a főcélon kívül azt az érdekes szerepet is megvilágította, melyet a dilatometria agyagok vizsgálatánál játszhat.

## 2. Kísérleti rész

Bár már leírtak olyan készüléket, amely mind a három említett hőtulajdonság egyetlen kísérletben való egyidejű regisztrálását lehetővé teszi, mi kísérleteinkben ettől eltértünk, de azonos vizsgálati feltételek szigorú betartása mellett, különösen ami a hőmérséklet emelést illeti. Ez nemzetközi javaslatok alapján percenként 10–11 C°-ot tett ki.

A differenciáltermoanalízist intézetünkben épített teljesen önműködő készülékben végeztük.

Bemért mennyiség 0,45 g.

A súlyvesztések feljegyzésére ugyancsak intézetünkben szerkesztett hőmérleget használtunk. A mérési elv a súlyvesztések elektromos kompenzációján alapszik egyidejű kompenzációs áram regisztrálással. Ennél a bemért mennyiség 0,15 gramm.

A dilatációs mérési vizsgálatokat Bollenrath-féle differenciál dilatométerrel végeztük 12 mm hosszú és 3 mm átmérőjű henger alakú mintákon.

Valamennyi hővizsgálatot 20 és 1000 C° hőmérséklet között hajtottuk végre.

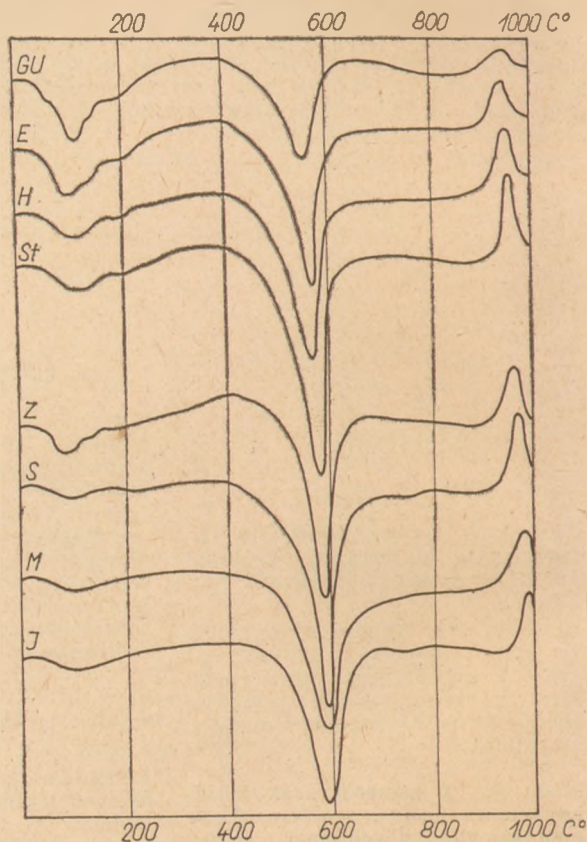
Az Opoczno-i, illetve a Strzegom-i terület 4–4 agyagbányájából való nyers tűzállóagyagot vizs-

gáltunk meg. A mintákat az egyes bányák különböző szintjén vettük. Az eredmények megtárgyalásakor azonban csak a tipikus vagy az érdekesebb eseteket említjük meg.

Az összes nyers agyagot 60 mikronra őröltük, szitáltuk és levegőn szárítottuk. A nyers agyagok szemcsenagyságmegoszlását centrifuga segítségével határoztuk meg. Ennek segítségével egyes szemcse frakciókat el is különítettünk és azokat hőelemzésnek vetettük alá. Továbbá olyan kísérleteket is végeztünk, hogy az egyes agyagásványokat a Laughan által leírt eljárással elkülönítsük. E szerző szerint 2,0 g/cm<sup>3</sup> fajsúlyú alkoholos bromoformoldat alkalmazásával a montmorillonit (fajsúlya 1,85 g/cm<sup>3</sup>) más agyagásványoktól, melyek fajsúlya a 2,00 g/cm<sup>3</sup>-t meghaladja, leválasztható.

## 3. Nyersanyagok vizsgálata

Valamennyi termikus mérés vizsgálati eredménye azt mutatja, hogy a lengyel tűzállóagyagok főalkatrészét egy a kaolinit csoportba tartozó ásvány alkotja. Ezt bizonyítják e csoportra jellemző reakciók is:



1. ábra. Tűzállóagyagok differenciál-termoanalitikai görbéi. GU, E, H, St — Strzegomi anyagok. Z, S, M, J, Opocznoi agyagok

a) Endotermikus hatás 500—600 C°-on és exotermikus hatás 950—1000 C°-on a differenciáltermoanalitikus görbéken (1. ábra).

b) Nagy súlyvesztés az 500—600 C° közötti hőmérséklet zónában a termogravimetriai görbéken (2. ábra).

c) Jellemző zsugorodás 500—600 C°-nál és 900 C°-nál a dilatometriai görbéken (3. ábra). Ez az ásvány kaolinit, amit a termikus görbék következő sajátosságai igazolnak:

a) A Bramae szerint számított endotermikus hatás aszimmetriája 500/600 C° között a kaolinitre érvényes határok között ingadozik.

b) A súlyvesztés görbék lefutása általánoságban a kaolinit-görbékkel egyezik.

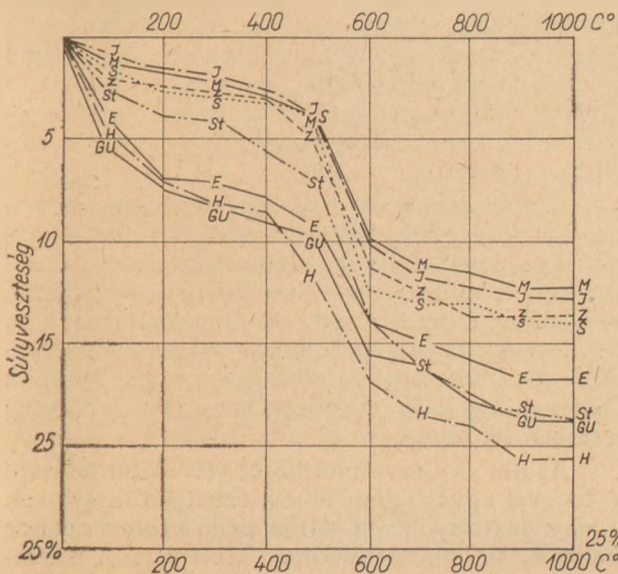
c) Az 500—900 C°-ig terjedő hőmérséklet zónában a dilatometriai görbék inkább a kaolinitre, mint a halloysitra hasonlítanak. Különösen jellegzetes a zsugorodás kezdetének hőmérséklete, mely itt kb. 500 C°-on figyelhető meg, míg a halloysitok már 400—450 C°-on kezdenek zsugorodni.

Ez a kaolinit azonban mindkét területről való agyagban más és más. Feltételezhető, hogy az Opoczno-i agyagokban a kaolinit szerkezete jól kikristályosodott, és hogy szemcsenagysága nagyobb, mint a Strzegom-i agyagoké, ahol rendezetlen defektszerkezetű a livesit-típushoz hasonlóan. E mellett szólnak a következő sajátosságok:

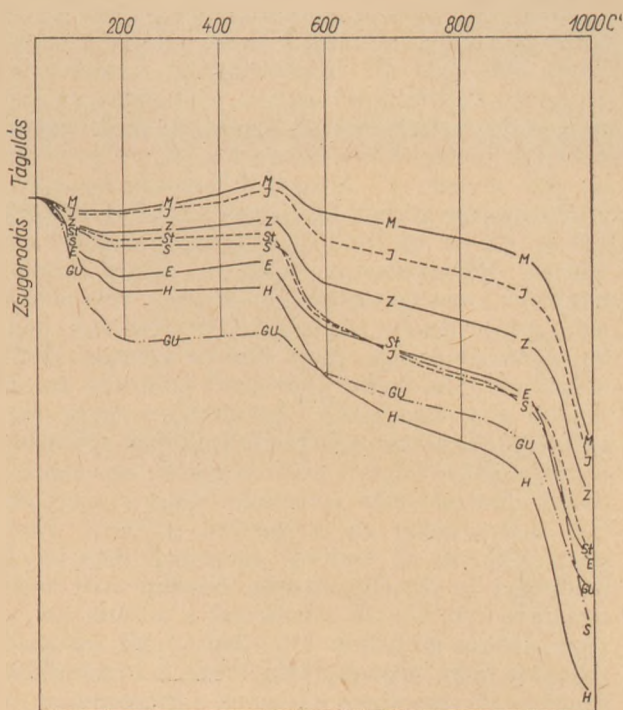
a) az Opoczno-agyagok differenciáltermoanalitikai görbéin az endotermikus hatás nagyobb szimmetriát mutat, és számértéke 1,1—1,8-ig terjed, míg a Strzegom-agyagoké 2,0—2,8-ig (1. ábra).

b) Opoczno-agyagok esetében mindkét hőhatás magasabb hőmérsékleten nyilvánul meg (585—590, illetve 965—980 C°), mint a Strzegom-agyagok esetében (560—580, illetve 950—965 C°).

c) 200 C° alatti hőmérséklet-zónában nem figyelhető meg endotermikus hatás az Opoczno-agyagoknál vagy ha igen, úgy az nagyon kicsi; a Strzegom-agyagok esetében ellenben nagyobb, sőt néha nagyon nagy (1. ábra).



2. ábra. Tűzálló agyagok termogravimetrikus görbéi



3. ábra. Tűzállóagyagok dilatometrikus görbéi

Ennek megfelelően az Opoczno-agyagok termogravimetriai görbéin csak jelentéktelen és a Strzegom-agyagok esetében fokozódó súlyvesztést észlelünk a 200 C° alatti hőmérséklet zónában (2. ábra).

Az Opoczno-agyagok dilatometriai görbéi ebben a hőmérséklet-zónában csak nagyon csekély zsugorodást mutatnak. A Strzegom-agyagok azonban ebben a zónában igen erősen zsugorodnak. A Strzegom-agyagok kisebb szemcsenagyságát igazolja továbbá az 500 és 900 C° közötti hőmérséklet-zónában a dilatometriai görbék meredekebb esése is (3. ábra).

A vizsgált agyagok termikus görbéinek interpretálása a szemcsenagyságra és a szerkezet rendezetlenségére vonatkozóan azokra az ismert tényekre támaszkodik, hogy a kaolinitrészcsekék fokozódó kisebbedésével és rendezetlenségével:

a) 200 C° hőmérséklet alatt a termoanalitikai görbéken kezdődő jelenségek mint: andotermikus hatás, zsugorodás és súlyvesztés észlelhetők, illetve válnak kifejezettebbé.

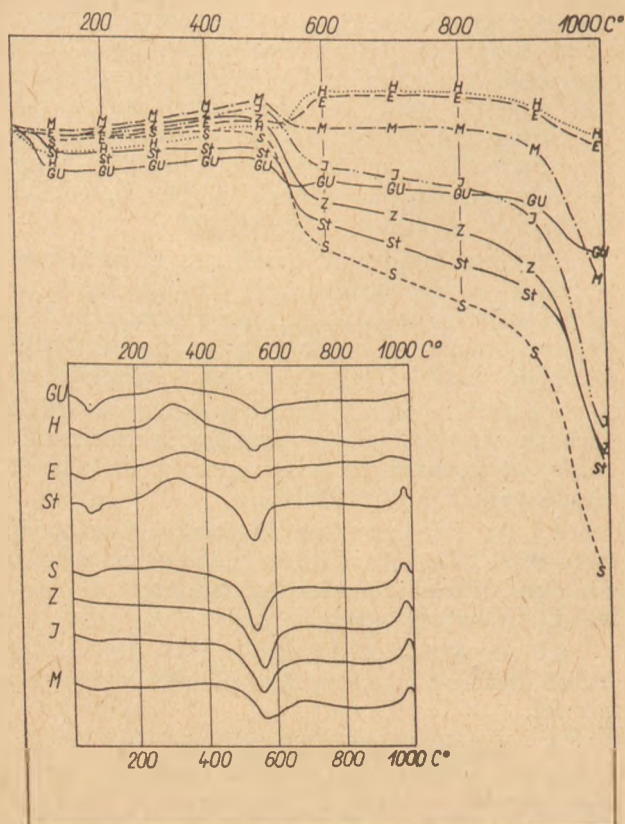
b) Az endotermikus főhatás aszimmetriája 500—600 C° között a differenciáltermoanalitikus görbéken és a dilatometriai görbék esése az 500—900 C°-ig terjedő zónában nagyobbá válik.

c) Az 500—600 C°-on és 900—1000 C°-on észlelt hatások alacsonyabb hőmérsékleten lépnek fel.

A vizsgált agyagok kísérő ásványait illetően a kapott eredmények beható elemzése arra a következtetésre vezetett, hogy ezekben az agyagokban illit- és montmerillonit típusú agyag-ásványok és kvarc kis mennyiségben előfordulhatnak.

Ezeknek az ásványoknak jelenlétéről a leg-

szemléltetőbb módon a dilatometer görbék lefutásából győződhetünk meg. A kvarc, melyre jellemző, hogy 500—600 °C hőmérsékleten ugrásszerűen megváltozik termikus tágulása, jelenlétét a kaolinit zsugorodás csökkenésével árulja el, mely ugyanabban a hőmérsékletzónában lép fel, de ezenkívül az 500 és 900 °C közötti hőmérséklet-zónában a dilatometer görbék lejtésének enyhébb lefutásával is. Az itt említett dilatometergörbék közül arra lehetne következtetni, hogy a kvarc kisebb-nagyobb mennyiségben majdnem valamennyi agyagban előfordul, de meg kell gondolnunk, hogy az olyan ásványok, mint illit és montmorillonit a kaolinit dilatometer görbéinek lefutását azonos módon megváltoztatják. Jelenlétükre egyes vizsgált agyagjainkban a dilatometer görbék egy másik sajátosságából lehetne következtetni, és pedig alacsony hőmérsékleten mutatózó nagy zsugorodásból, mely ezekre az anyagokra jellemző. Ezzel párhuzamosan az említett ásványok más jellegzetességei is megfigyelhetők, és pedig erős endotermikus kettőshatás áthajlással a differenciáltermoanalitikus görbékben 150—200 °C-nál, valamint aránylag nagy súlyvesztésig ebben a hőmérsékletzónában. E jelenségek főképpen a Strzegom-agyagok esetében lépnek fel és különösen a GU agyagra jellemzők, ahol az endotermikus hatás 200 °C mellett intenzitásában majdnem egyezik az 500—600 °C-on észlelt endotermikus főhatással, és ahol a kezdeti zsugorodást a dilatometer görbék lejtésének erős csökkenése kíséri a 500 és 900 °C közötti tartományban.



4. ábra. A Strzegomi és opocznoi agyagok 2—4 mikron közötti frakciójának dilatometrikus és differenciál-termoanalitikus görbéi

Azt állíthatjuk tehát, hogy e jelenségek nem csupán a kaolinitok kis részecskénagyságára vezethetők vissza, hanem az említett kísérő ásványok jelenlétére is.

#### 4. Szemcsefrakciók vizsgálata

A nyers agyagok termikus vizsgálatából levont következtetések ellenőrzésére elemeztük az agyagok szemszerkezetét, valamint termikus elemzésnek vetettük alá a szemcsefrakciókat.

Mint tudjuk, az agyagásványok főként a 2 mikron alatti frakcióban gyűlnek fel. A szemszerkezet meghatározások eredményeit ezért, az egyszerűség kedvéért, három főosztályba csoportosítottuk, és pedig 1. „durvaszemcse”, vagyis 60 és 2 mikron közötti részecskék, 2. „közép szemcse”, vagyis 2 és 0,2 mikron közötti részecskék, 3. „finom szemcse”, vagyis 0,2 mikron alatti szemcsek.

A Strzegom-agyagokat nagy finomszemcse rész jellemzi, mely 25 és 45% között ingadozik, míg az Opoczno-agyagok ebből a frakcióból csak 10%-ot tartalmaznak. Fordított a számarány a durva szemcse tartalomnál, a Strzegom-agyagok ebből csak 10—30%-ot tartalmaznak, az Opoczno-agyagok azonban még 50—55%-ot is. A közepes szemcsék aránya majdnem valamennyi agyagnál hasonló: 20—30% között van.

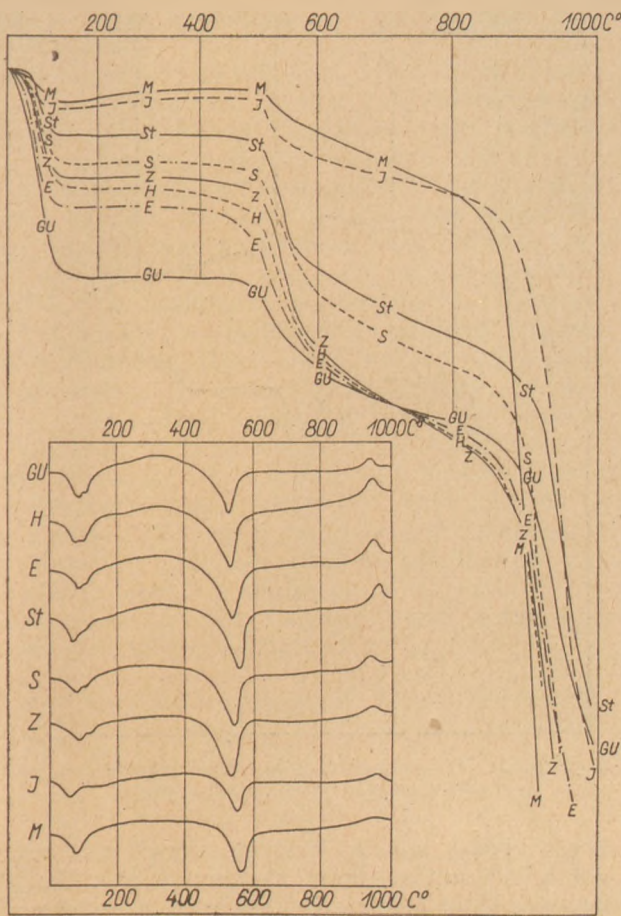
A szabályszerűség alól csak két kivételt tapasztaltunk, és pedig egy-egy agyagbányát a Strzegom területből (St agyag) és az Opoczno területről (Siel), itt 30—40% finom és közepes szemcsét és kb. 15% durva szemcsét találtunk.

A finom és durva szemcséjű frakciók termikus jellegzetességei a kaolinit szemcsénagyságára és szerkezetére vonatkozó következtetéseink igazolásán kívül adatokat szolgáltatnak a különböző ásványok egyes szemcseosztályokban előforduló koncentrációjára is.

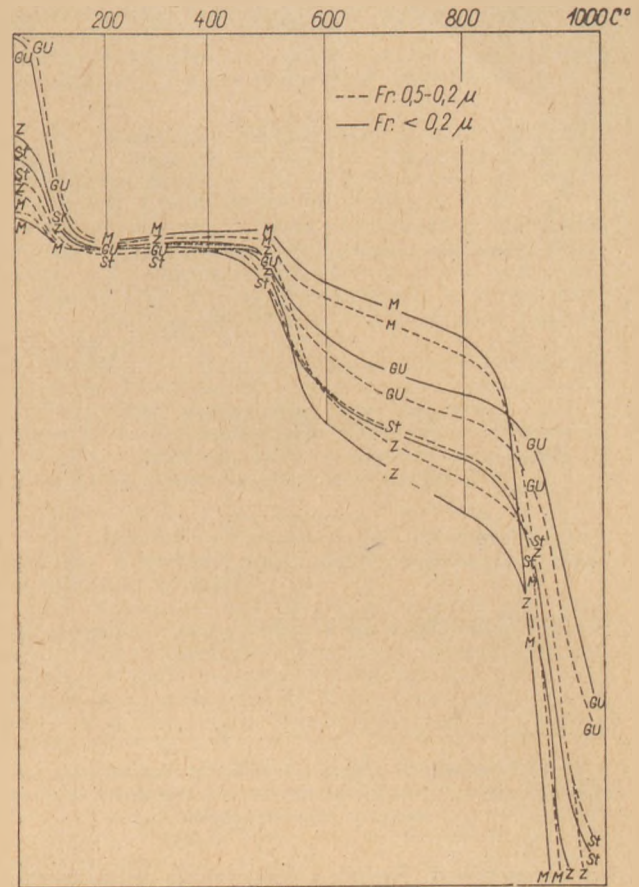
Mind a differenciáltermoanalitikai, mind a dilatometriai görbék közül világosan látható, hogy a Strzegom-agyagok durva szemcse frakciója csak kevés kaolinitet, ellenben nagy mennyiségű kvarcot tartalmaz. Ezzel szemben az Opoczno-agyagoknál a durva szemcse frakcióban kisebb-nagyobb kvarcmennyiségek mellett főleg a kaolinit van túlsúlyban, ami a kaolinit jellemzően alakuló részecskénagyságát igazolja mindkét agyagtípus esetében (4. ábra).

A finomszemcse frakciók termikus jellemzése — itt gyűlik össze az agyagásvány — azt mutatja, hogy hasonló szemszerkezet esetén, a kaolinit szerkezete a Strzegom-i agyagokban kevésbé rendezett, mint az Opoczno-agyagban. Erről tanuskodnak az intenzív zsugorodási jelenségek és a dilatometer görbék meredek lejtése a Strzegom-agyagok megvizsgált szemcse frakciói esetében (5. ábra).

Az illit és a montmorillonit vélt előfordulására a lengyel agyagokban feltételezhetjük, hogy azok — agyagásványokként — főképpen a finomszemcse frakciókban koncentrálnak. Mint vártuk, e frakciók dilatometriai görbéi határesetekben az 500



5. ábra



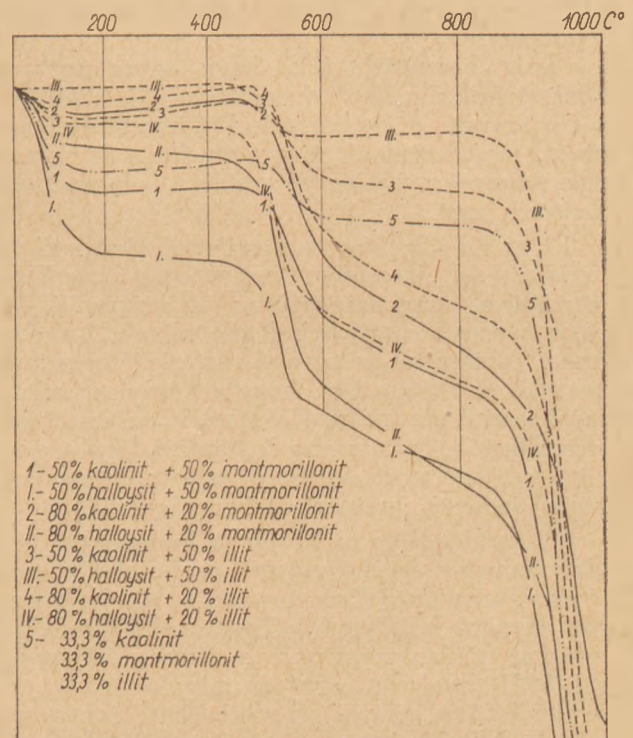
6. ábra. Néhány strzegomi és opocznoi agyag 0,5—0,2 mikron és 0,2 mikron alatti frakciójának dilatometrikus görbéi

és 900 C° közötti hőmérséklet-zónában majdnem vízszintes lefutásúak. Ez az Mr jelű Opoczno-agyagra és a GU jelű Strzegom-agyagra vonatkozik, utóbbinál e jelenségeket természetellenesen nagy kezdeti zsugorodás kíséri.

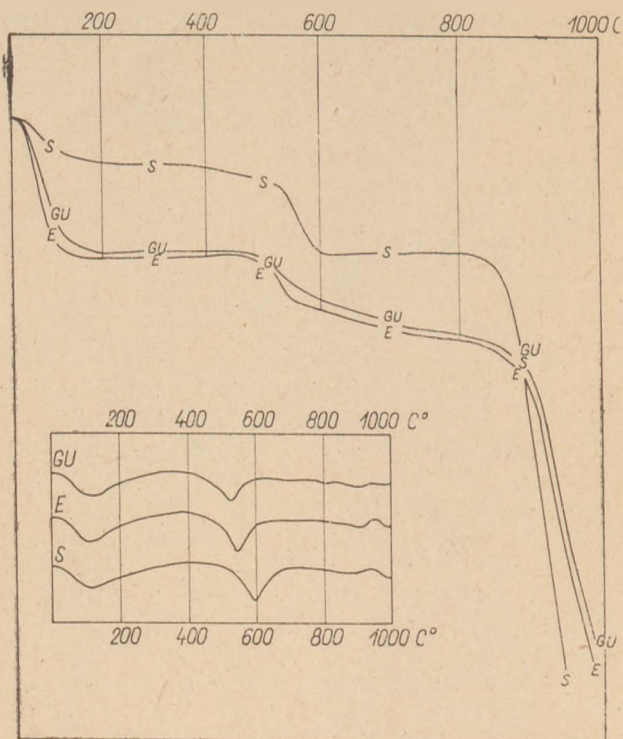
Érdekes eredményeket adott egyes agyagok különböző szemcse frakcióinak megfelelő dilatometriai görbék szembeállítása. Kitűnt, hogy a legtöbb agyag esetében a 0,2 mikron alatti finomszemcse frakciók, hasonló kezdeti zsugorodás után, vízszintesebb lefutású görbéket adnak az 500 és 900 C° közötti hőmérséklet-zónában, mint a 0,5—0,2 mikron közötti szemcse frakciók. A két említett határesetben, GU és Mr, ez a 6. ábrának megfelelően alakul (6. ábra).

Összehasonlítás céljából a következő ábrákban (7. és 8. ábra) kaolinit és illit, illetőleg kaolinit és montmorillonit mesterségesen összeállított keverékeinek, valamint illit, montmorillonit és hallosit keverékének dilatometer görbéit ábrázoljuk. Megállapíthatjuk, hogy illit és montmorillonit jelenléte az 500 és 900 C° közötti zónában a görbék laposabb lefutását eredményezi. Hasonló lefutás mind mesterségesen összeállított mintakeverékek esetében, mind a fent említett agyagminták esetében megfigyelhető.

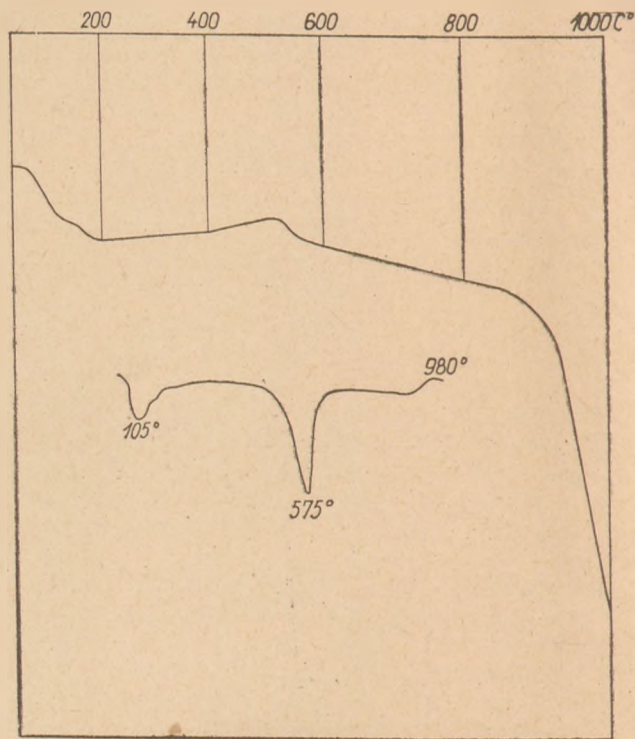
Könnyű agyag frakciók vizsgálata a Laughan eljárás alapján 1,85 G/cm<sup>3</sup> fajsúllyal, amelyben montmorillonit dúsulásnak kellene bekövetkeznie, meglepő eredményt adott a Gu jelzésű Strzegom-



7. ábra. Agyagúsványok mesterséges keverékének dilatometrikus görbéi



8. ábra. Agyakoknak Loughnan eljárása szerint leválasztott könnyű szemcsefrakcióinak dilatometrikus és differenciál-termoanalitikus görbéi



9. ábra. A Tschasow-Jar agyakoknak dilatometrikus és differenciál-termoanalitikus görbéi

agyag esetében. Ennek a frakciónak dilatometriai görbéi a montmorillonitra jellemző ismérvek erősödésén kívül megőrizték az illitre és kaolinitre jellemző tulajdonságaikat. Opoczno-agyag (Siel) esetében — mint a mesterségesen összeállított mintakeverékekből kitűnik — a kaolinites jellegzetességek mellett legerősebben illites jellemzők fejlődtek ki.

Még hozzáfűzhetjük, hogy egyes agyakok könnyű frakcióinak röntgenogrammjai, különösen a Gu agyagé, a kaolinit- és illit-interferenciákon kívül, montmorillonit interferenciákat is mutatnak, amelyek nyers agyag esetében nehezen határozhatók meg.

Úgy látszik, hogy e megfigyeléseket csak az irodalomban „interlayer”-nek nevezett szerkezet jelenlétével magyarázhatjuk: a krisztallit két vagy három agyagtípusból álló rétegből tevődik össze. Tekintettel az agyagásványok réteges szerkezetére és hajlamukra, hogy a környezet adott-ságai szerint egymásba átmenjenek, egyes rétegek kicserélhetők. Ilyen anyagok identifikálása nagyon körülményes, mert termikus jellemzőik gyakran különböznek a mesterséges keverékektől.

Ennek ellenére találtunk az irodalomban termogrammok az „interlayer” szerkezetekre, amelyeknek termikus jellegzetességei az általunk vizsgált agyakok hőjellemzőivel egyeznek. Tanulságos összehasonlítást végeztünk a Czasew-Jar-agyaggal (SZU), ahol egy behatóan megvizsgált kevert-rétegű ásvány, melyet „monothermit”-nek neveznek, fordul elő. A monothermit rendezetlen szerkezetű kaolinit, amelyen montmorillonit rétegek nőttek keresztül. A Czasew-Jar-agyagnak sok

közös vonása van az általunk megvizsgált agyakok hőjellegzetességeivel, ahogyan az a 9. ábrából látható. Mind a kifejezett kezdetleges endotermikus hatás, mind a tompa exotermikus hatás a differenciáltermoanalitikus görbék alapján, valamint a nagy kezdeti zsugorodás és a görbelejtés csökkenése az 500 és 900 °C hőmérséklet-zónában, melyeket a dilatometria vizsgálatok mutatnak, beágyazódott montmorillonittól származnak.

## 5. Összefoglalás

Az itt leírt vizsgálatok alapján a lengyel tűzállóagyagok mineralógiai sajátosságai a következőképpen foglalhatók össze:

- Főalkatrészüik a kaolinit.
- E kaolinitnak, származása szerint vagy durvakritályos szerkezete van, vagy finomkrisztályú defekt szerkezete.
- Majdnem valamennyi agyagban előfordul illit.
- Néhány agyagban montmorillonit van jelen, feltehetően a kaolinitbe benőtt rétegek alakjában.

Amint az a vizsgálatok lefolyásából látható, e következtetések többé-kevésbé pontosan már a nyers agyak termogrammaiból is levonhatók, dilatometria, differenciáltermoanalízis és termogravimetria segítségével. Szemszerkezet vizsgálatok, valamint röntgen vizsgálatok, e következtetéseket csak alátámasztották.

A talált „interlayer” szerkezetű ásvány rétegeinek minőségi és mennyiségi megoszlását végleg kideríteni mineralógiai szempontból is érdekes lenne. Erre azonban hosszabb és behatóbb vizs-

gálatokra van szükség, és azokat intézetünk már meg is kezdte.

Ebben a közleményben azonban nem erről van szó. Célunk a termikus vizsgálómódszerek gyakorlati előnyeinek kimutatása volt. Kitűnik, hogy e módszerek alkalmazásának fő előnye — a mineralógiai indentifikálás mellett — az agyagok égetés közbeni viselkedésének pontos értékelése. Úgy látszik, hogy a természetben előforduló sokféle agyagfajta pontosabb mineralógiai indentifikálása ipari célokra túl messze menne. Agyagok ipari értékének megítélésére jó közelítő módszer lehetne termikus jellemzésük, megállapított szabványmintákra támaszkodva, melyeknek technológiai viselkedése pontosan ismert. Kíváncsok volnának azonban, hogy csak egyetlen termikus módszert alkalmazzunk. Vizsgálataink alapján e célra a dilatometriát ajánljuk. Úgy látjuk, hogy ez az agyagvizsgálatok terén eddig keveset alkalmazott módszer sok fel nem derített lehetőséget rejt magában. Ezen túlmenően a mérés egyszerű, és valamennyi termikus módszer között a legkönnyebben szabványosítható.

*S. Basinska—Pampuchowa : Lengyel tűzállóagyagok jellemzése differenciáltermoelemzéssel, dilatometriával és termogravimetriával.*

Az agyagok ásványtani összetételét eddig túlnyomóan röntgenográfiai és differenciál-termikus módszerekkel vizsgálták. Kevésbé voltak tekintettel a dilatometriára és a termogravimetriára, amely módszerek pedig ebből a szempontból igen értékes eredményeket szolgáltathatnak.

Jelen munka kísérlet arra, hogy az agyagokat

differenciál-termoelemzés, dilatometria és termogravimetria párhuzamos alkalmazásával jellemezzék. Az eredmények nemcsak az agyagásványok indentifikálását tették lehetővé, hanem szerkezetük, jellemzését is.

*Ш. Башиника—Пампучова : ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛЬСКИХ ОГНЕУПОРОВ ПУТЕМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМОАНАЛИЗА, ДИЛАТОМЕТРИИ И ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ.*

Va a legtöbb esetben a vizsgálatok a mineralógiai összetétel meghatározására irányultak, és a differenciál-termikus módszerekkel nem végeztek vizsgálatokat. Nem alkalmazták a dilatometriát és a termogravimetriát, bár ezek lehetnének értékes eredményeket adó módszerek.

Az itt bemutatott munka egy kísérlet arra, hogy az agyagokat a dilatometria és a termogravimetria párhuzamos alkalmazásával jellemezzék.

*S. Basinska—Pampuchowa : Charakterisierung polnischer Feuertone durch Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie.*

Az agyagok ásványtani összetételét eddig túlnyomóan röntgenográfiai és differenciál-termikus módszerekkel vizsgálták. Kevésbé voltak tekintettel a dilatometriára és a termogravimetriára, amely módszerek pedig ebből a szempontból igen értékes eredményeket szolgáltathatnak.

Jelen munka kísérlet arra, hogy az agyagokat a dilatometria és a termogravimetria párhuzamos alkalmazásával jellemezzék.

## A Műszaki Könyvkiadó hirdetések felvesz az alábbi díjszabás szerint:

Egészoldalas hirdetés ára ..... 1440,— Ft

Féloldalas hirdetés ára ..... 720,— „

Negyedoldalas hirdetés ára ..... 360,— „

HIRDESSEN AZ

# É P Í T Ó A N Y A G B A N

A hirdetések az alábbi címre küldendőek:

MŰSZAKI KÖNYVKIADÓ, BUDAPEST, V., BAJCSY-ZSILINSZKY ÚT 22

Telefon : 112-273

Befizetéseket az MNB 46 egyszámlára kérjük

# A krómmagnezit tűzállóanyagok spektrográfikus vizsgálata\*

I. A. VOINOVITCH—J. VILNAT (Paris)

## BEVEZETÉS

A bázikus krómmagnezit tűzállóanyagok technológiai fontossága igen nagy; ezért szükségessé vált ezen anyagok, valamint az előállításukhoz szükséges nyersanyagok gyors és pontos vizsgálata.

A szabványos kémiai módszerek (ASTM, AFNOR, GOSZT stb.) általában hosszadalmasak, bonyolult feltárásokat és sok körülményt igényelnek a számos zavaró ion leválasztására. Ez a helyzet arra ösztönözte a kutatókat, hogy egyszerűsítsék az ilyen anyagok vizsgálatát, illetve, hogy megkeressék azokat a gyors, fizikai módszereket, amelyek lehetővé teszik a gyorsított meghatározásokat, mint pl. SÖVEGJÁRTÓ eljárása.

A hiányosságok kiküszöbölése céljából arra törekedtünk, hogy kidolgozzuk a tűzállóanyagok vizsgálatára alkalmas közvetlen és gyors eljárást kvantitatív spektrográfia segítségével. Megvizsgáltuk a különböző tényezőket, mint a belső standard kiválasztását, a gerjesztés feltételeit, az analitikus keverékek jellegét és összetételét, az elgőzölgés következtében előálló zavaró hatásokat stb.

A nyert adatok segítségével egyszerű eljárást dolgoztunk ki, amely lehetővé teszi, hogy egyetlen mintából spektrográfiai úton meghatározzuk az említett anyagok fontosabb alkotóelemeit, mégpedig a Cr, Mg, Si, Al, Fe, Ca, Mn és Ti-tartalmat a vizsgált keverék közvetlen elpárologatásával, megszakítatlan villamos ívben.

## ELJÁRÁS

A Cr-Mg tűzállóanyagot körülbelül 60 mikron finomságúra őröljük és 4 órán át 1100 °C-on égetjük. Az így előkészített mintából 60 mg-ot mérünk be mikromérleg, hozzáadunk 500 mg karbonil-nikkel port (belső standard anyag) és 500 mg grafit port (ezt használjuk oldószerként és hőstabilizátorként).

A háromféle port, melyek az előzetes őrlés folyamán egyenlő szemszerkezetűekké váltak, 5 percig függőleges irányban mozgó Danguomeau-féle homogenizáló őrlőkészülékben őröljük. Ezután a keverékből körülbelül 20 mg-ot egy 7 mm Ø (anódként szolgáló) grafit-elektrod nyílásába (3 × 4 mm) helyezünk; a kúpalakra vágott ellenelektrod katódként szolgál.

A 2 mm-es entróda a 13 Amp. megszakítatlan villamos ív gyújtását könnyen lehetővé teszi; az előszikráztatás 30 mp-t vesz igénybe.

A kalibrációt először szintétikus keverékek segítségével végeztük el, majd tíz különböző laboratóriumban étalonként szolgáló tűzállóanyag-minta segítségével ellenőriztük.

Az alkalmazott spektrumvonal-párokat az 1. táblázat adja meg.

1. táblázat

Összehasonlító vonalpárok tűzállóanyagok spektrográfus vizsgálatához

| Vizsgálandó anyag | Vonal (Å) | Összehasonlító anyag | Vonal (Å) |
|-------------------|-----------|----------------------|-----------|
| Cr                | 3014,9    | Ni                   | 3129,3    |
| Fe                | 3021,07   | Ni                   | 3129,3    |
| Ti                | 3088,0    | Ni                   | 3129,3    |
| Ca                | 3158,8    | Ni                   | 3129,3    |
| Al                | 3082,1    | Ni                   | 3129,3    |
| Mg                | 2779,8    | Ni                   | 2821,2    |
| Si                | 2528,5    | Ni                   | 2540,0    |
| Mn                | 2576,1    | Ni                   | 2540,0    |

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### A szintétikus és „természetes” minták vizsgálata röntgensugárral

A kalibrációhoz használt szintétikus minták alkalmasságának igazolására és a két mintacsoport között feltételezhető strukturális különbségek megállapítására kvalitatív röntgenográfia segítségével megvizsgáltuk az e tanulmányban szereplő keverékek és tűzállóanyagok túlnyomó részét.

A szintétikus mintákat oxidokból és tiszta sókból állítottuk elő; összehasonlítás céljából néhány krómmagnezit tűzállóanyagot vettünk, főképpen egy téglafajtát, amelyet a Francia Kerámiai Társaság Kémiai Bizottsága bocsátott rendelkezésünkre, és amelyet a Bizottságon belül működő több laboratóriumban megvizsgáltak.

A szintétikus, nyers (nem égetett), illetve a négy vagy tizenkét órán keresztül 1150 °C-on égetett mintákat összehasonlítottuk az ugyanígy kezelt krómmagnezit-mintákkal. Minden esetben kvalitatív röntgenográfiai vizsgálatot is végeztünk.

A kísérletek azt mutatták, hogy a nyers (nem égetett) szintétikus keverékek szerkezete nagymértékben különbözik a 4 vagy 12 órán keresztül hevített, azonos mintákétól. Ezzel szemben az utóbbiak szerkezete erősen hasonlít a hevítés, ill. égetés után megvizsgált krómmagnezit téglák szerkezetéhez.

Az iparilag előállított tűzállóanyagok szerkezete gyakorlatilag azonos újraégetés előtt és után, amint az várható is volt.

A röntgenográfiai vizsgálat lehetővé tette néhány, az előkészítésből eredő hiba kiküszöbölését. Megtaláltuk az ilyen vizsgálati keverékek előkészítésének megfelelő módszerét.

A röntgenvizsgálat kimutatta továbbá a vizsgálatra kerülő tűzálló téglákban a vas, valamint a mangán jelenlétét az oxidáció különböző fázisaiban. Sajnos, ma még lehetetlen különbséget tennünk a FeO és Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, valamint a MnO és Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-között spektrográfiai úton. Ezen elemek mennyiségét tehát minden esetben Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> formában fejezzük ki.

\* Az V. Szilikátipari Konferencián elhangzott előadás.

2. táblázat

Vizsgálati keverékek  
(mennyiségek milligrammban)

| Száma .....             |                  | 1                             | 2    | 3   | 4   | 5                               | 6                                             |
|-------------------------|------------------|-------------------------------|------|-----|-----|---------------------------------|-----------------------------------------------|
| Minta mennyisége .....  |                  | 50                            | 500  | 60  | 60  | 100                             | 100                                           |
| Belső standard          | anyaga .....     | Ni                            | Ni   | Ni  | CoO | Ni                              | Ni                                            |
|                         | mennyisége ..... | 2500                          | 500  | 500 | 500 | 300                             | 300                                           |
| Puffer                  | anyaga .....     | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | —    | —   | —   | Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> |
|                         | mennyisége ..... | 12                            | —    | —   | —   | 600                             | 600                                           |
| Grafit mennyisége ..... |                  | 2500                          | 1000 | 500 | 500 | 1000                            | 1000                                          |

A vizsgálati keverékek összeállítása

Előzetes kutatásaink eredményeképpen hat különböző összeállítású keveréket vizsgáltunk meg. Ezek összetétele a 2. táblázatban látható.

Minden esetben 6—8 spektrumot vettünk fel, hogy megállapíthassuk egyrészt a mérések reprodukálhatóságát, másrészt az égetett szintetikus keverékek segítségével történő mérések helyességét, egy ismert szabványmintát véve alapul.

Eredményeink megvizsgálása után a 3. minta szerint megállapított keverék alkalmazásában állapodtunk meg, összes későbbi vizsgálatainknál ezt a keveréket használtuk.

A felhasznált berendezés

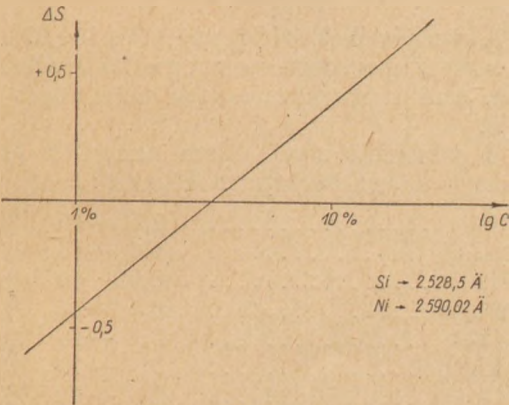
**Elektródok:** Az összes kísérleteknél az anód-furatot „Huet” elektród-vágóval alakítottuk ki a következő méretekben: 3 mm Ø és 4 mm mélység (elektród Ø 7 mm). Kúp formára vágott ugyanilyen átmérőjű elektróda a katód. Az entróda 2 mm. **Spektrográf:** Kvarcprizmás Jobin & Yvon Z. 3. **Denzitométer:** Fuess, 118 S.

**Lemezek:** Micro- és Micropanchro (Lumiere).

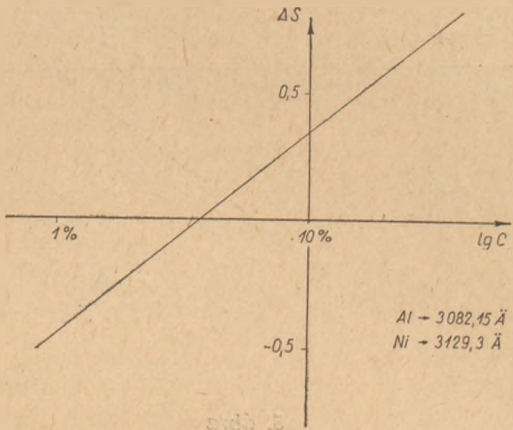
**Előhívó:** Metol-Hidrokinon. Előhívás időtartama: 20 C°-nál 3 p. A spektrográf-nyílás: 25 mikron.

Szektor hat fokozattal, gyengítési arány: 2,51.

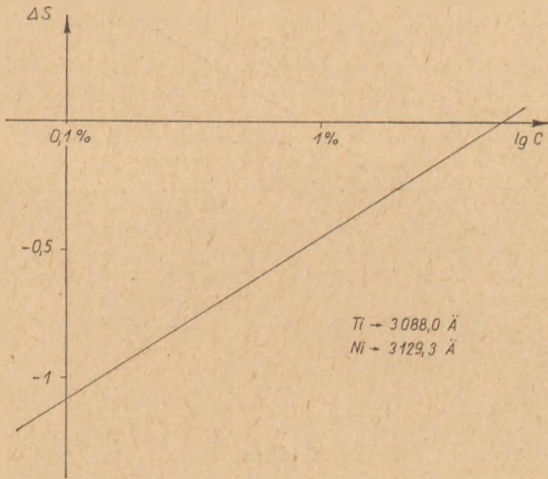
A keverék előkészítése Danguomeau-féle őrlő- készülékben való homogenizálással történik, mely függőleges síkban percnként 700 mozgást végez,



1. ábra



2. ábra

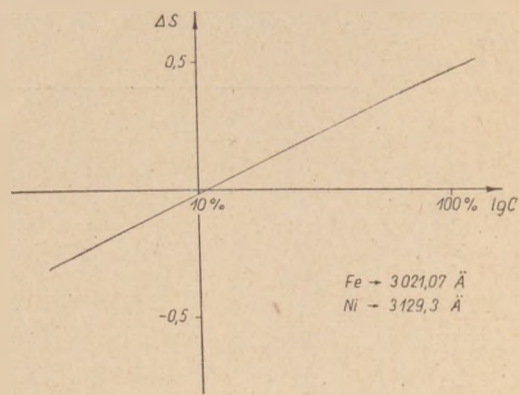


3. ábra

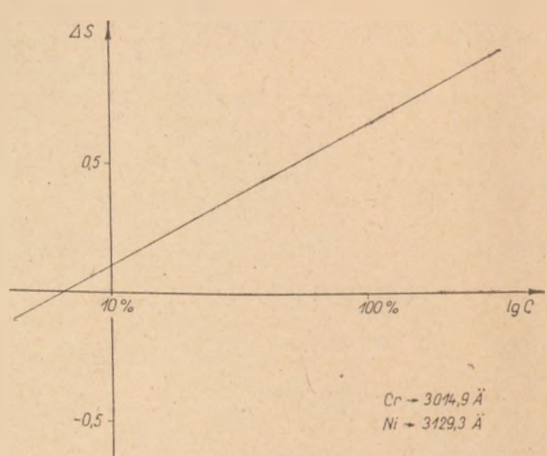
ütemenként ±2 cm elmozdulással a 0 ponthoz képest.

**Előszikráztatási idő:** 30 mp és 13 Amp áramerősség minden kísérletnél (kivéve az 1. keverék esetét: itt 20 mp, 13 Amp).

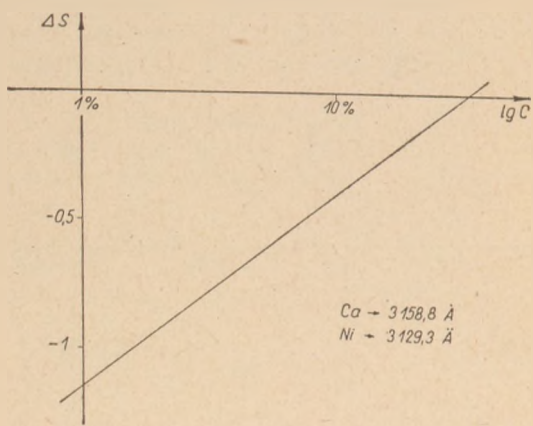
Az elfogadott vizsgálati technika számára (3. minta) megállapított kalibrációs görbék az 1—8. ábrákon láthatók. Linearitásuk az analízisre való alkalmasságot bizonyítja.



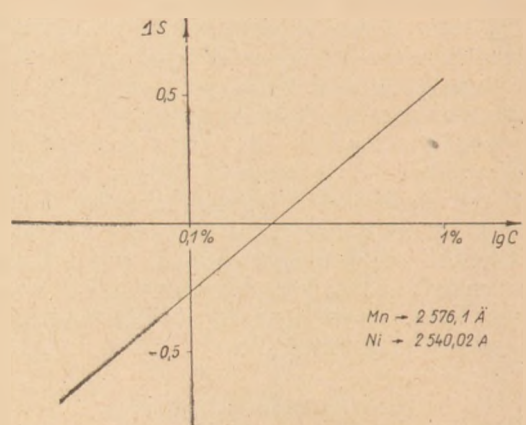
4. ábra



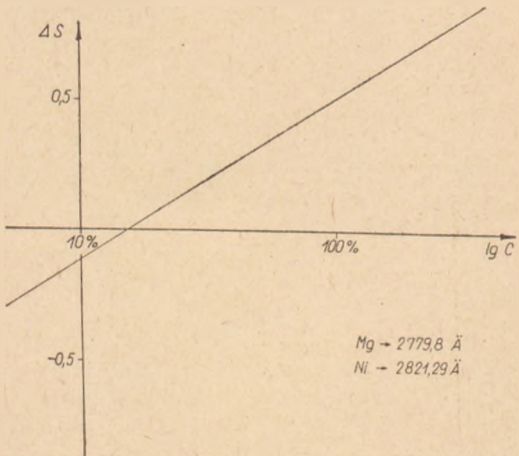
7. ábra



5. ábra



8. ábra



6. ábra

A 4. táblázatban csoportosított értékek azt mutatják, hogy a spektrográfiai és a kémiai eredmények általában egybehangzóak.

3. táblázat  
Szintetikus mintakeverékek összetétele

| Minta-szám | Si <sub>2</sub> O<br>% | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | TiO <sub>2</sub><br>% | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | CaO<br>% | MgO<br>% | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>% |
|------------|------------------------|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|----------|----------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1          | 3,0                    | 7,0                                 | 0,5                   | 12,0                                | 1,5      | 60,0     | 15,0                                | 1,0                                 |
| 2          | 4,0                    | 11,0                                | 1,0                   | 10,0                                | 3,5      | 50,0     | 20,0                                | 0,2                                 |
| 3          | 5,0                    | 9,0                                 | 1,5                   | 15,0                                | 1,0      | 38,0     | 29,0                                | 0,7                                 |
| 4          | 6,0                    | 5,0                                 | 0,2                   | 19,0                                | 2,3      | 28,0     | 38,0                                | 0,3                                 |
| 5          | 3,5                    | 5,5                                 | 0,8                   | 8,0                                 | 2,1      | 63,0     | 17,0                                | 0,1                                 |
| 6          | 8,0                    | 8,0                                 | 1,2                   | 16,0                                | 1,3      | 33,0     | 32,0                                | 0,50                                |

A középértékek mérlege 99,97 és 100,62 között van a négy megadott spektrográfiai analízis esetében, ami a meghatározások helyességét bizonyítja.

A megadott nyolc elem adagolási határai jelenleg a következőképpen állanak :

|                                      |          |   |
|--------------------------------------|----------|---|
| SiO <sub>2</sub> .....               | 0,5 —15  | % |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 0,5 —35  | % |
| TiO <sub>2</sub> .....               | 0,02—40  | % |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 0,5 —20  | % |
| CaO .....                            | 0,1 —10  | % |
| MgO .....                            | 10 —70   | % |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 10 —60   | % |
| Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ..... | 0,01—2,0 | % |

EREDMÉNYEK

Kizárólag azokat az eredményeket mutatjuk be, amelyeket a laboratóriumainkban jelenleg is alkalmazott technikával végrehajtott „3. keverék” formuláján alapuló vizsgálatokkal értünk el.

A hosszú számoszlopok kiküszöbölésére csak a középértéket és a típus-eltéréseket soroljuk fel.

A 3. táblázatban az alkalmazott szintetikus keverékek összetételeit mutatjuk be. A 4. táblázatban egyes krómmagnezit mintákra vonatkozó értékeket csoportosítjuk 1, 2, 3 és 4 jelzéssel.

4. táblázat

Négy krómmagnezit-minta összetétele spektrográfiai és kémiai úton

|                                      | 1. sz. tűzállóanyag         |                  |               | 2. sz. tűzállóanyag         |                  |               | 3. sz. tűzállóanyag         |                  |               | 4. sz. tűzállóanyag         |                  |               |
|--------------------------------------|-----------------------------|------------------|---------------|-----------------------------|------------------|---------------|-----------------------------|------------------|---------------|-----------------------------|------------------|---------------|
|                                      | közép-<br>érték<br>(spekt.) | szó-<br>rás<br>± | kém.<br>anal. | közép-<br>érték<br>(spekt.) | szó-<br>rás<br>± | kém.<br>anal. | közép-<br>érték<br>(spekt.) | szó-<br>rás<br>± | kém.<br>anal. | közép-<br>érték<br>(spekt.) | szó-<br>rás<br>± | kém.<br>anal. |
| SiO <sub>2</sub> .....               | 4,07                        | 0,17             | 4,44          | 4,0                         | 0,29             | 3,86          | 8,0                         | 0,18             | 8,29          | 7,90                        | 0,24             | 8,0           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 8,62                        | 0,26             | 8,70          | 9,07                        | 0,29             | 10,62         | 8,47                        | 0,23             | 8,01          | 8,64                        | 0,24             |               |
| TiO <sub>2</sub> .....               | 0,33                        | 0,02             | 0,35          | 0,29                        | 0,022            | 0,25          | 0,23                        | 0,017            | 0,24          | 0,20                        | 0,017            |               |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 10,30                       | 0,32             | 10,10         | 10,18                       | 0,42             | 10,13         | 9,76                        | 0,27             | 9,73          | 9,83                        | 0,49             | 9,70          |
| CaO .....                            | 1,64                        | 0,085            | 1,74          | 1,56                        | 0,093            | 1,61          | 1,05                        | 0,058            | 1,04          | 1,15                        | 0,063            | 1,46          |
| MgO .....                            | 56,90                       | 1,13             | 58,61         | 56,90                       | 2,11             |               | 40,24                       | 1,39             | 39,04         | 40,14                       | 1,62             |               |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 18,66                       | 0,60             | 18,17         | 18,30                       | 1,22             | 17,61         | 32,25                       | 1,05             | 31,61         | 32,00                       | 1,31             | 32,88         |
| Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ..... | 0,11                        | 0,006            | 0,08          | 0,076                       | 0,004            |               | 0,10                        | 0,009            | 0,02          | 0,085                       | 0,004            |               |

Az abszolút hiba ±0,1—1,0%, 5%-nál kisebb koncentráció és ±0,5—±2% koncentráció esetében ennél nagyobb.

ÖSSZEFOGLALÁS

Egyszerű spektrografikus eljárás lehetővé teszi a bázikus krómmagnezit tűzállóanyagok nyolc főalkatrészének, azaz a SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—TiO<sub>2</sub>—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—MgO—CaO—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-nek meghatározását a koncentrációk elég széles skáláján.

E fizikai vizsgálati módszer pontossága és ismételhetősége kielégítő. A módszer gyorsasága nagymértékben felülmúlja a kémiai analízisét, mivel egy teljes, 5—8 analízisből álló sorozat egy szakképzett személy segítségével egy 8—10 órás munkanap alatt elvégezhető.

IRODALOM

Sövegjártó, I.: Bull. Soc. Franc. Céram. No 36. 1957.

I. A. Voinovitch és J. Vilnat: A krómmagnezit tűzállóanyagok spektrografikus vizsgálata.

Egyszerű spektrografikus eljárás lehetővé teszi a bázikus krómmagnezit tűzállóanyagok nyolc főalkatrészének, azaz a SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—TiO<sub>2</sub>—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—MgO—CaO—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-nek meghatározását a koncentrációk elég széles skáláján.

E fizikai vizsgálati módszer pontossága és ismételhetősége kielégítő. A módszer gyorsasága nagymértékben felülmúlja a kémiai analízisét, mivel egy teljes, 5—8 analízisből álló sorozat egy szakképzett személy segítségével egy 8—10 órás munkanap alatt elvégezhető.

ben felülmúlja a kémiai analízisét, mivel egy teljes 5—8 analízisből álló sorozat egy szakképzett személy segítségével egy 8—10 órás munkanap alatt elvégezhető.

И. А. Войнович—Й. Вилнат: СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ИСПЫТАНИЕ ХРОМОМАГНЕЗИТНЫХ ОГНЕУПОРОВ.

Простой петрографический метод позволяет определить 8 главных компонентов основных хроммагнезитных огнеупоров, т. е. SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—TiO<sub>2</sub>—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—MgO—CaO—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в широких пределах концентраций.

Точность и повторяемость этого физического метода испытания являются достаточными. Скорость метода значительно превышает скорость химического анализа, так как одну целую серию, состоящую из 5—8 анализов, можно проводить за 8—10-часовой рабочий день одним классифицированным рабочим.

I. A. Voinovitch—J. Vilnat: Spektrographische Untersuchung von feuerfesten Stoffen aus Chrommagnezit.

Die Ermittlung von Konzentrationen der acht Hauptkomponenten von basischen feuerfesten Stoffen aus Chrommagnezit, also von SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—TiO<sub>2</sub>—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—MgO—CaO—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, wird im ziemlich breiten Konzentrationsbereich durch eine einfache spektrographische Methode ermöglicht.

Genauigkeit und Reproduzierbarkeit dieser physikalischen Prüfungsmethode ist als befriedigend anzuprechen. Die schnelle Durchführbarkeit der Methode übertrifft die der chemischen Analyse in nicht unbeachtlichem Masse, da sich eine Mess-Serie bestehend aus 5 bis 8 Bestimmungen unter Mitwirkung eines eingelernten Personals während eines acht- bis zehnstündigen Arbeitstages durchführen lässt.

## A csehszlovák építőanyagipar fejlődésének 15 éve

A második világháború a csehszlovák építőanyagiparra igen káros hatással volt. Az üzemek többsége közvetlenül a náci megszállók kezén vagy azok erős befolyása alatt állt. A gyárakat minimális beruházásokkal tartották üzemben és gyakran előfordult, hogy karbantartásuk sem volt kielégítő. A megszállás idejének második felében, azokat az üzemeket, amelyek háborús célokat nem szolgáltak, leállították és hagyták, hogy épületeik és berendezéseik rombadőljenek.

A Vörös Hadsereg által felszabadított Csehszlovákia és annak népe által elfogadott kassai kormányprogram irányelvei alapján államosították a csehszlovák építőanyagipart is, és ezzel elősegítették a csehszlovák népgazdaság gyors konszolidálását.

Az építőanyagipari dolgozók — akiknek a munkáját a kapitalizmus idején kisebb értékűnek és kevésbé fontosnak tartották — az államosított üzemekbe lelkesen mentek dolgozni.

A dolgozók a Csehszlovák Kommunista Párt vezetésével és a forradalmi szakszervezeti mozgalom segítségével a termelést elindították. Ez nem volt könnyű feladat.

Jelentős hiány volt a felső- és középképzett-ségű műszaki munkaerőben. A termelési berendezések a legrosszabb állapotban voltak, és teljesen hiányoztak a megindításukhoz szükséges tartalékalkatrészek. A gyárak és üzemek vezetésével a munkásosztály fiait bízták meg. Bebizonyították, hogy képesek a termelés vezetésére, irányítására, és a Kommunista Párt által megadott feladatok teljesítésére.

Az építőanyagipar mint szakágazat, büszke arra, hogy azon első iparágak közé sorolható, amelyek az exportmegrendelések teljesítése által a csehszlovák népgazdaságnak értékes valutákat biztosítottak.

Az ipar eredményes megindításának időszakában — 1945—46 — hajtották végre a legfontosabb üzemi javításokat is. Ezáltal lehetővé vált a Kétéves Terv végrehajtásán belül a csehszlovák ipar helyreállítása, amely gyakorlatilag a csehszlovák népgazdaság háború előtti színvonalának elérését jelentette.

A reakció maradványainak — az 1948-as februári ellenforradalmi puccs — leverése lehetővé tette az államosítás második ütemének végrehajtását, és a törvényes megerősítését a csehszlovák munkásosztály hatalmának. Ez volt az alap az

első Ötéves Terv kitűzött feladatainak teljesítéséhez. Rövid átmeneti időszak után megkezdődött a második Ötéves Terv időszaka, amely a folyó évben nyer befejezést. Az említett tervidőszakok világosan megjelölték és biztosították a szocializmus felépítésének feladatait a Csehszlovák Köztársaságban.

Számos új üzemet építettek. Az építőanyag-termelés területén cementgyárak épültek, többek között Hranice, Prachovice, Bystré és Banská Bystricában. Mészégetőket Prachovicében, Prerov és Zlín, míg téglagyárakat Slavonin, Sucany, Zvolen, Drienovska, Nova Ves stb. városokban létesítettek. Sikerült továbbá gyakorlatilag egy teljesen új iparágat létesíteni, az építőelemgyártást. Ebben az iparágban tízesével létesültek a korszerű üzemek.

Nagyszámú elöregedett üzemet rekonstruáltak. Ezekben új létesítményeket építettek és a legkorszerűbb technikai felszereléssel látták el őket.

Ha az Építésügyi Minisztérium építőanyagipari szektorában eszközölt 1948. évi beruházásokat 100%-nak tekintjük, úgy a következő évben a beruházások 230%-ra, 1950-ben 400%-ra és 1951-ben 530%-ra, míg az első Ötéves Terv folyamán 2380%-ra emelkedtek.

A második Ötéves Terv során a beruházások üteme még jobban megnövekedett, és elérte az első Ötéves Terv beruházási ráfordításainak 190 százalékát.

A jelentős beruházás a termelés nagymérvű kibővülése mellett, annak állandó és igen gyors ütemű fejlődését is eredményezte. A fontosabb építőanyagipari termelési ágak termelésének fejlődését százalékban az 1. táblázat szemlélteti.

Az elért eredmények révén a Csehszlovák Köztársaság az első közé került világviszonylatban. 1948-ban Csehszlovákiában például az egy lakosra eső cementtermelés mennyisége 133 kg volt, és ez kb. a 12. helyet jelentette a világ cementtermelésének sorrendjében. 1960. év végére az egy főre eső cementtermelés előreláthatólag eléri a 363 kg-ot, és egyúttal a 7. vagy 8. helyet. Az 1965. évben pedig előreláthatólag a második vagy első helyre kerül a világ cementtermelésének sorrendjében a Csehszlovák Szocialista Köztársaság.

A termelés gyors növekedése lehetővé teszi a csehszlovák dolgozók részére, hogy az építő-

1. táblázat

| Termék megnevezése  | 1948.                              | 1949. | 1950. | 1953. | 1955. | 1956. | 1959. | 1960. |
|---------------------|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Cement .....        | 100,0                              | 104,8 | 120,5 | 139,9 | 174,4 | 189,9 | 286,1 | 298,6 |
| Mész .....          | 100,0                              | 104,8 | 103,0 | 123,8 | 166,5 | 181,7 | 219,9 | 236,1 |
| Égetett téglá ..... | 100,0                              | 86,9  | 93,6  | 131,2 | 159,6 | 172,3 | 209,0 |       |
| Építőelem .....     | A gyártás mennyisége jelentéktelen |       |       |       | 100,0 | 116,0 | 292,1 | 359,0 |
| Tűzálló anyag ..... | 100,0                              | 117,3 | 123,7 | 165,9 | 141,6 | 167,6 | 206,4 | 227,7 |
| Izapoltkaoлин ..... | 100,0                              | 105,9 | 111,8 | 131,6 | 147,4 | 152,0 | 171,7 | 184,2 |

ipar, a lakás, a kommunális, az ipari és a mezőgazdasági építkezések feladatait teljesítse. Ennek érdekében növelni kell az előregyártott építőelemek termelését, és biztosítani kell a nagy mélyépítési létesítmények nyersanyagszükségletét.

A csehszlovák építőanyagipari ágak dolgozói állandóan emelték a munkatermelékenységet. Ez is bizonyítja azt, hogy megértették, a munkatermelékenységének állandó emelése elválaszthatatlan a szocializmus építésének ügyétől. 1948. évet 100-nak tekintve, a munkatermelékenység az építőanyagiparban 1950-ben 120%-ra, az első Ötéves Terv végére 184%-ra és 1959 végére már 330%-ra növekedett 1948-hoz viszonyítva.

Említésre méltó az is, hogy a fejlődés nem szorítkozott csak a hagyományos építőanyagok termelésének növelésére. A falazó anyagok és építőelemek előállításához kohósalakot is használtak fel, korszerű technikai berendezések segítségével.

Megkezdődött a keramzit és az expandált pala gyártásának fejlesztése, míg a granulált kazánsalak és pernyehamu felhasználása a bevezetés folyamatában van. Befejezés előtt áll a gázszilikát üzem, amely évente 188 ezer köbmétert állít elő. Egy további gázszilikát üzem építés alatt, egy további pedig tervezés alatt áll.

Hamarosan megkezdődik az első olyan üzem építése, amelyik égetett mészpor (oltatlan) előállítását szolgálja. Ennek gépi berendezése egy csehszlovák eredeti konstrukció, amely megegyezik — állítólag kiindul — a jelenlegi cementgyártáshoz szükséges berendezésből.

Az építőanyagipar ágazataiban mindenütt alkalmazzák a hagyományos csehszlovák szalagszerű termelést, amely megtartotta régi világszintjét.

A Csehszlovák Kommunista Párt vezetésével és a Nemzeti Front Kormányának segítségével a csehszlovák nép elérte, hogy másodikkak a világon — felszabadulásának 15. évében — a szocializmust hazájában felépítette.

Ezt az örömteljes eredményt a Szovjetunió és a többi szocialista ország önzetlen segítsége nélkül nem érhetne volna el. Ez a segítség és együttműködés egyre jobban erősödik, és kiterjed minden területre. Így az építőanyagipar szakágazataiban is további gyümölcsöző eredményeket fog hozni mind a Csehszlovák Szocialista Köztársaság, mind a nagy szocialista táborhoz tartozók számára.

*I. Krofta*

Állami Tervbizottság, Prága

#### É P Í T Ő A N Y A G

Főszerkesztő: Korach Mór. Szerkesztő: Hinsenkamp Alfréd — Kiadja a Műszaki Könyvkiadó V., Bajcsy-Zsilinszky út 22. Telefon: 113-450

Felelős kiadó: Solt Sándor — Megjelent 770 példányban

60-2699-689/2 - Révai-nyomda Budapest V. Vadász utca 16.

Terjeszti a Magyar Posta. — Elfizethető a Posta Központi Hírlapirodánál (Budapest, V., József nádor tér 1. Telefon: 180-850) és minden postahivatalnál.

Előfizetési díj: 1/4 évre 18.—Ft., félévre 33.—Ft., egyes szám ára: 8.—Ft. — Csekszámlaszám: egyéni 61,252. közületi: 61,006

# Szakkönyvek !

|                                                                                         |          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| CRISTOFOLI OTTÓ: <b>Épületburkolás</b> , 2. átd. és bőv. kiadás<br>(Ipari Szakkönyvtár) | 14,— Ft  |
| FILL FERENC: <b>Üvegtechnika</b> , 2. kiadás (Ipari Szakkönyvtár)                       | 12,50 Ft |
| Műszaki bibliográfia 1900—1955 (Szerkesztő: Jánszky Lajos)                              | 81,— Ft  |
| KLEINHAMPL: <b>Bádogosmunka</b> , 2. javított és bőv. kiadás<br>(Ipari Szakkönyvtár)    | 30,50 Ft |
| KOVÁCS LAJOS szerk.: <b>Műanyag zsebkönyv</b> , 2. bővített kiadás                      | 86,— Ft  |
| LÖCSEI BÉLA: <b>Üveggyártás</b>                                                         | 21,50 Ft |
| MÁRTON ISTVÁN: <b>Üvegcsiszolás</b>                                                     | 13,— Ft  |
| PREISICH—REISCHL—VADÁSZ: <b>Városi családi ház</b>                                      | 41,— Ft  |
| POGÁNY FRIGYES: <b>Szobrászat és festészet az építőművészetben</b>                      | 110,— Ft |
| SÁGHELYI—SZILASI: <b>Üvegezés</b>                                                       | 16,50 Ft |
| HÁMORY ALBERT: <b>Villanyszerelés</b> (Ipari Szakkönyvtár)                              | 23,— Ft  |

## „Panoráma“ — Idegenforgalmi szakkönyveink:

|          |                |
|----------|----------------|
| BALATON  | kötve 47,— Ft  |
| SZEGED   | fűzve 19,50 Ft |
|          | kötve 25,— Ft  |
| VISEGRÁD | fűzve 14,50 Ft |
|          | kötve 18,50 Ft |

„Magyarország írásban és képben“ c. sorozatban eddig megjelent kötetek :

|                                     |
|-------------------------------------|
| Budapest—Eger—Szilvásvárad          |
| Budapest—Miskolc—Aggtelek           |
| Budapest—Pilis—Vértes—Gerecse       |
| Budapest—Velencei-tó—Székesfehérvár |
| Budapest—Veszprém—Bakony            |
| Füzetenként 12,— Ft                 |

Fenti könyvek beszerezhetők, illetve megrendelhetők az

**ÁLLAMI KÖNYVTERJESZTŐ VÁLLALAT KÖNYVESBOLTJAIBAN**

*Szakkönyvesbolt :*

**MŰSZAKI KÖNYVESBOLT-ANTIKVÁRIUM**

Budapest, VII., Lenin körút 7.