

ÉPÍTŐANYAG

*A SZILIKÁTIPARI
TUDOMÁNYOS EGYESÜLET
FOLYÓIRATA*

11

XX. ÉVFOLYAM · BUDAPEST 1968. NOVEMBER

A mész- és cementipar,
az üvegipar-, a finom-
kerámia, a téglá-, cserép-
és kő-kavicsipar tudomá-
nyos szakirodalmi folyóirata

*

Főszerkesztő:

Dr. Talabér József

*

Felölts szerkesztő:

Dr. Hinsenkamp Alfréd

*

Szerkesztő bizottság:

Dr. Beke Béla

Dr. Déry Márta

Erdély Imre

Dr. Grofcsik János

Dr. Knapp Oszkár

Dr. Kovács Róbert

Kudelka Dénesné

Lenkei György

Magyar István

Dr. Soltész Gáspár

Szabó Elek

Szentmártony Gusztáv

Dr. Tamás Ferenc

Dr. Tóth Kálmán

*

Szerkesztőség:

Budapest V., Szabadság
tér 17

Telefon: 124-438

*

Kiadja:

Lapkiadó Vállalat,

Budapest VII.

Lenin körút 9—11

Telefon: 221-285

*

Felölts kiadó:

Sala Sándor

Megjelenik havonként

Terjeszti a Magyar Posta. — Elő-
fizethető a Posta Központi Hírlap
Irodánál (Budapest V., József
nádor tér 1. Telefon: 180-850)
és minden postahivatalnál. A folyó-
irat külföldre előfizethető: „Kul-
túra” P. O. B. 140. Budapest 02.
Előfizetési díj: ¼ évre 22,50 Ft;
félre 45,— Ft; egyes szám ára:
7,50 Ft. — Csekkzámlaszám
egyéni 61.252; közületi 61.066 vagy
átutalás az MNB 8. sz. folyószám-
lájára

68.11. 8209 Réval Nyomda,
Budapest V., Vadász utca 16.
F. v.: Póváry Jenő

Index: 25,250

A SZILIKÁTIPARI TUDOMÁNYOS EGYESÜLET LAPJA

TARTALOMJEGYZÉK

<i>Adonyi Zoltán—Gyarmathy Gyula—Kilián József—Székely István:</i> Trialkalcium-aluminát és trialkalcium-aluminát-gipsz-keverék hidra- tációs folyamatának termogravimetrikus vizsgálata	401
<i>Korach Mór: Wartha Vince</i>	409
<i>Zombory Etelka:</i> Nikkel-mangán-spinellek hőkezelésénél tapasztalt jelenségek vizsgálata	412
<i>Berens, L. W.:</i> Indukciós kemencék különféle tűzállóanyagokkal való belső burkolására vonatkozó újabb tapasztalatok	418
<i>Bíró Sándor:</i> A síkűveg minőségjavítása a kádmedence hőmérsékleti és áramlási viszonyainak változtatásával	424
<i>Földi Tivadar—Terényi Gyula:</i> Monolitikus tűzállóanyagok hővezető képessége	429
<i>Kósa Péter:</i> A zúzott halmazok szemcsealakja és Deval-értéke közötti összefüggés vizsgálata	433
A világ szilikátiparából	417, 435, 439
<i>Mazurin, O. B. Dgebudze, T. P. Averjanov, V. I. Roszkova, G. P.</i> <i>Totes, A. Sz.:</i> Kismennyiségű Al_2O_3 -adalekok hatása $Li_2O-B_2O_3-SiO_2$ összetételű kis alkália tartalmú üvegek szerkezetére és egyes (villamos és viszkozitási) tulajdonságaira	436
Szabványosítási hírek	440

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Адоньи, З.—Дьярмати, Д.—Килиан, И.—Секей, И.:</i> Термограви- метрические исследования процессов гидратации трехкальцие- вого алюминита и смеси трехкальциевого алюминита с гипсом .	401
<i>Зомбори, Э.:</i> Испытание шпинелей Ni—Mn при термической обра- ботке	412
<i>Беренс, Л.:</i> Новые исследования по футеровке индукционных печей различными видами огнеупоров	418
<i>Шандор Биро:</i> Улучшение качества листового стекла путем измене- ния температурного режима и потоков печи	424
<i>Фэлди, Т.—Терени, Д.:</i> Теплопроводность монолитных огнеупорных материалов	429
<i>Петер Коша:</i> Зависимость между грануляцией зерен дробленных масс и значением „ДЕВАЛ”	433
<i>Мазурин, О. В.—Дзегудзе, Т. П.—Аверьянов, В. И.—Роскова, Г. П.—</i> <i>Тотеш, А. С.:</i> Влияние малых добавок Al_2O_3 на структуру и не- которые свойства (электрические и вязкостные) малощелочных стекол системы $Li_2O-B_2O_3-SiO_2$	436

INHALT

<i>Adonyi, Z.—Gyarmathy, Gy.—Kilián, J.—Székely, I.:</i> Thermogravi- metrische Prüfung des Hydratationsvorgangs vom Trialkalzium- aluminat und von Trialkalziumaluminat-Gips-Gemengen	401
<i>Zombory, E.:</i> Untersuchung der Erscheinungen bei Wärmebehandlung der Ni—Mn-Spinells	412
<i>Berens, L. W.:</i> Neuere Untersuchungen über die Auskleidung von In- duktionsöfen mit verschiedenen Feuerfestmaterialien	418
<i>Bíró, S.:</i> Qualitätsverbesserung bei der Planglaserzeugung durch Än- derung der Temperatur- und Strömungsverhältnisse im Wannen- ofen	424
<i>Földi, T.—Terényi, Gy.:</i> Die Wärmeleitfähigkeit monolithischer feuer- fester Substanzen	429
<i>Kósa, P.:</i> Prüfung des Zusammenhanges zwischen Kornform und Deval-Wert von Splitthaufen	433
<i>Mazurin, O. V.—Dzgebudze, T. P.—Roskova, G. P.—Totesch, A. S.:</i> Die Wirkung kleiner Additivmengen von Aluminiumoxyd auf die elektrischen Eigenschaften und Viskosität von Gläsern des $R_2O_3-SiO_2$ - Systeme mit geringem Alkaligehalt	436

CONTENTS

<i>Adonyi, Z.—Gyarmathy, Gy.—Kilián, J.—Székely, I.:</i> Thermogravi- metric examination of the hydration process in tricalcium alu- minate and tricalcium aluminate + gypsum	401
<i>Zombory, E.:</i> Study of phenomena occurring during heat treatment of Ni—Mn Spinels	412
<i>Berens, L.:</i> Recent investigations on the inside lining of induction furnaces with various refractories	418
<i>Bíró, S.:</i> The Improvement of Sheet Glass Quality by Changing Tem- perature and Flow Conditions of the Tank Kiln	424
<i>Földi, T.—Terényi, Gy.:</i> Heat conductivity of monolithic refractories	429
<i>Kósa, P.:</i> The Correlation between the Shape of Rock Chippings and their Deval Value	433
<i>Mazurin, O. V.—Dzgebudze, T. P.—Roskova, G. P.—Totesch, A. S.:</i> Ef- fect of low Al_2O_3 additives on the electric characteristics and the viscosity of low alkali $R_2O_3-SiO_2$ glasses	436

Trikalciumaluminát és trikalciumaluminát-gipsz-keverék hidratációs folyamatának termogravimetrikus vizsgálata*

ADONYI ZOLTÁN
Budapesti Műszaki Egyetem, Kémiai Technológia Tanszék
GYARMATHY GYULA
Híradástechnikai Ipari Kutató Intézet
KILIÁN JÓZSEF
Budapesti Műszaki Egyetem, Építőanyagok Tanszék
SZÉKELY ISTVÁN
Cement- és Mészipari Országos Vállalat, Vác

Bevezetés

A cementkémiával foglalkozók előtt ismeretes a trikalcium-aluminát jelentősége; a cementek kötési tulajdonságaira és szilárdulására gyakorolt hatása.

Nagy gyakorlati jelentősége miatt sokan tanulmányozták a trikalcium-aluminát, illetőleg a trikalcium-aluminát-gipsz-keverék hidratációját, a hidratáció-termékeit. A vizsgálatokhoz felhasználták többek között a termikus módszereket, elsősorban a differenciál-termoanalízist (DTA), de ismeretesek termogravimetrikus (TG) és differenciál-termogravimetrikus (DTG) adatok is. A közlemények szerzői azonban egyrészt csak a mért görbék közlésére szorítkoznak, másrészt legtöbbször hiányzik a mérési körülmények pontos ismertetése.

A termikus vizsgálatokkal összefüggő ismeretek bővülése ma már a vizsgálataink tárgyát képező bonyolult rendszerek esetében is időszerűvé teszi a minőségi leírás mellett a jelenségek mélyebb elemzését. A mérési körülmények pontos ismertetésére pedig abban az esetben is szükség van, ha a vizsgálatok célja a termikus csúcsok hőmérsékletének megállapítása. A görbék alakját, a csúcsok hőmérsékletét a mérési körülmények, különösen a vizsgálathoz bemért anyag mennyisége, a felfűtés sebessége, a téglalyforma jelentősen befolyásolják. Az adatközlésnél az ICTA standardizálási bizottsága ajánlásának [1] mellőzése a termikus vizsgálatok eredményét más kutatók számára csaknem értéktelenné teszi. A körülmények ismertetésének jelentőségét jól bizonyítják a kalcium-karbonát disszociációjával kapcsolatos vizsgálatok [2], amikhez saját méréseink alapján azt a megjegyzést fűzzük, hogy a közismerten egy termikus csúccsal jellemezhető bomlást a vizsgálat körülményeinek változtatásával két csúcsot mutatóra lehet változtatni [3].

A termikus mérések körülményei a folyamatok kinetikai állandóit nem befolyásolják olyan mértékben, mint a csúcsokhoz tartozó hőmérsékleteket [3]. Ez is indokolja azt a törekvésünket, hogy az egyes termikus folyamatokat a csúcs-hőmérséklet helyett a kinetikai állandókkal igyekezzünk jellemezni.

Ismeretes, hogy a DTA görbék a termikus folyamatok kinetikai elemzéséhez felhasználhatók [4], [5]. Nehézséget okoz az alapvonal meghatározása, valamint a mérés közben változó fajhő és hővezető képesség. Ezért a termogravimetrikus méréseket a kinetikai elemzésre alkalmasabbnak tartjuk. Ilyen számításokat először van Krevelen és munkatársai végeztek [6]. A ma ismeretes számítási módok a Van Krevelen és munkatársai által is használt alábbi differenciálegyenletből [1] indulnak ki, vagy erre vezethetők vissza [7], [8].

$$-\frac{dX}{dt} = kX^v \quad (1)$$

ahol $-\frac{dX}{dt}$ a vizsgált komponens bomlási sebessége,

X a vizsgált komponens még változatlan mennyisége,

k az Arrhenius-féle sebességi állandó,

v a reakciórend.

A „ k ” sebességi állandó függvénye a hőmérsékletnek [2].

$$k = Ze^{-\frac{E^*}{RT}} \quad (2)$$

ahol Z a proexponenciális tényező,

e a természetes logaritmus alapja,

E^* az aktiválási energia,

R az egyetemes gázállandó,

T az abszolút hőmérséklet.

* A IX. Szilikátipari Konferencián elhangzott előadás.

Van Krevelen és munkatársainak kezdeményezését továbbfejlesztve az [1] összefüggésből indult ki Freeman és Carroll is [9]. A TG görbét grafikusan differenciálva módszerrel dolgoztak ki, a reakciórend meghatározására. A legbiztosabb eredményeket ez a módszer szolgáltatja [8], ezért számításainkhoz ezt használtuk, azzal a módosítással, hogy elhagytuk a TG görbe grafikus differenciálását, mert a műveletet az általunk használt műszer, a Derivatograph automatikusan elvégzi [10].

Meggyőződünk arról, hogy a nagyobb részben egyetlen főfolyamattal jellemezhető „egyszerű” csúcsok esetében, mint például a víz párolgása, vagy szokásos körülmények között a kalcium-karbonát bomlása a Freeman és Carroll-féle módszer jól használható [3], [11]. Az egymást átfedő, többféle főfolyamat esetében azonban gondos elemzésre van szükség. Ilyen eset például a különféle adalékokat tartalmazó kenőolajok termikus vizsgálata, amelyeknél egyidejű párolgás és termikus bomlás játszódhat le, és a képződő termékek is nehezen azonosíthatók.

A jelen dolgozathoz vizsgált, trikalcium-aluminátból készített hidratációs rendszer módszerrel szempontról az „egyszerű” és a „nagyon bonyolult” között van, mert a főfolyamatok átfedik ugyan egymást, de csak termikus bomlás lehetséges, és az eltávozó anyag víz. A vizsgált anyagokat a kinetikai elemzés szempontjából modellanyagoknak is tekintjük.

Egyedül csak termikus vizsgálatokból sok kérdésre nem lehet választ kapni. Esetünkben a röntgendiffrakciós kiegészítő mérések nagyon hasznosak voltak.

A vizsgált anyagok

A trikalcium-aluminát készítéséhez 99%-os kalcium-karbonátot és 99,8%-os alumínium-oxidot használtunk. A két anyag sztöchiometrikus keverékét kevés vízzel briketté sajtolva villamos kemencében 1400°C-on kiégettük, majd a terméket őrlés után hidratáltattuk. Az izzítást és a hidratációt addig ismételtük, amíg a kiégetett termék szabad kalcium-oxid-tartalma 0,1%-nál kevesebbre csökkent. Az így készített terméket őrölve használtuk fel vizsgálatainkhoz. A Blaine-féle készüléken mért fajlagos felület 3000 cm²/g volt.

A gipszes keveréket az ettringit (C₃A · 3 CaSO₄ · 31 H₂O) összetételének megfelelő arányban trikalcium-aluminát és gipszkeverék keverékéből készítettük. Mind a trikalcium-aluminátot, mind a gipszes keverékét 1:1 arányban adagolt vízzel (pép) hidratáltattuk.

Mindegyik mintát 20°C-on tároltuk, és a hidratáció folyamatát a víz hozzákeverésétől számított 30 perces 2, 5, 24 órás, továbbá 7, 14 és 28 napos korban alkoholos kezeléssel megszakítottuk.

Az alkohollal vízmentesített mintákat derivatográf [10], egyes mintákat röntgendiffraktométerrel is vizsgáltuk (Müller—Mikró 111.). A termikus vizsgálatok alkalmával a hőmérsékletet a mintában mértük. A hőmérsékletnövelés sebessége 15°C/perc volt. A 20 mg alapérzékenységű mérle-

gen méréseinket 500 mg érzékenység mellett végeztük. A bemérés minden esetben 1000 mg volt.

A termogravimetrikus görbének (TG) és a súlyváltozás sebességének (DTG görbe) meghatározásával egyidőben, azonos mintában meghatároztuk a DTA görbét is. (Inert anyagként 1500°C-on izzított alumínium-oxidot használtunk). A DTG és DTA görbe azonos jellege miatt, tekintettel arra, hogy a számításokat a DTG és TG görbe felhasználásával végeztük, a DTA görbét nem közöljük.

A trikalcium-aluminát hidratációs termékeinek vizsgálata

A trikalcium-aluminát és víz rendszerben képződő hidratokról publikált DTA felvételeken általában három, kivételesen négy vízleadási szakasz különböztethető meg. A legfontosabb következtetéseket az alábbiakban lehet összefoglalni [12]:

Az első endoterm effektus a C₂AH₇ és C₄AH₁₃ első vízleadása, ami kb. 80°C-on kezdődik.

A második endoterm effektus a C₂AH₇ és C₄AH₁₃ második vízleadási fokozata, ami 150—250°C között zajlik le.

A harmadik endoterm effektus a C₃AH₆ vízleadása 280—400°C között.

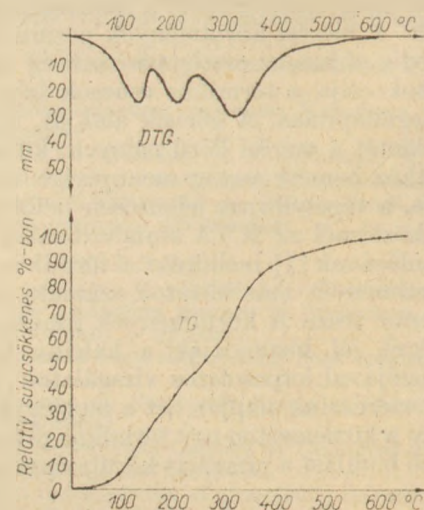
A negyedik endoterm csúcs a kalcium-hidroxid vízleadását jelzi 500—600°C-on.

A bevezetőben vázolt okok miatt az egyes szerzők DTA görbéi nehezen hasonlíthatók össze, és általában megállapítható, hogy a közölt görbék számítások végzésére alkalmatlanok.

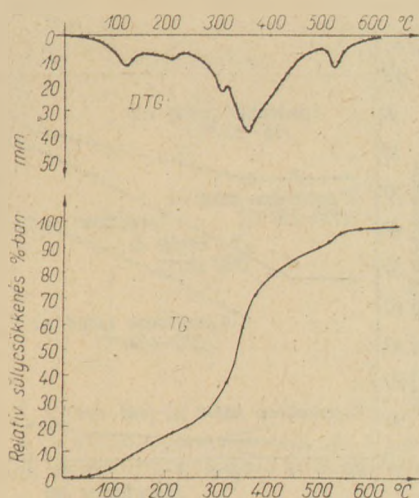
Saját felvételeink közül a legfontosabbnak tekintett 5 óráig és 28 napig hidratizált minták derivatogramját az 1. és 2. ábrán, az összes minta DTG görbéjét a 3. ábrán mutatjuk be.

Az ábrák alapján, az irodalmi adatokat kiegészítve és módosítva, az 1. táblázatban feltüntetett hőmérsékletváltozásokkal történő számolást tartjuk indokoltnak.

A trikalcium-aluminátból készített hidratok termikus hatásra bekövetkező vízleadása tehát nem három (vagy négy), hanem öt fő szakaszra



1. ábra. C₃A hidratjainak derivatogramja (hidratációs idő: 5 óra)

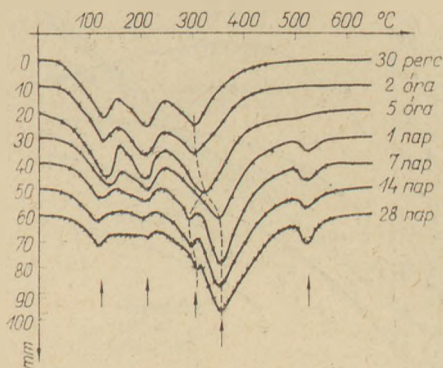


2. ábra. C_3A hidratjainak derivatogramja (hidratációs idő: 28 nap)

bontható. Nagyon valószínű, hogy a csúcsoknak legalább egy része több folyamat burkoló görbéje.

Az ötféle folyamat közül 5 óras korig a DTG görbéken határozottan csak három különböztethető meg. A 24 órás anyagban már észlelhető a kalcium-hidroxid vízvesztésével azonosítható negyedik folyamat. A 7 napos anyagban az ötödik folyamat is határozottan kimutatható.

Szükségesnek tartjuk megemlíteni azt a jelenséget, hogy a 125, 210 és 525°C környezetében észlelt csúcs hőmérsékletek a kezelési idő függvényében nem változnak, ugyanakkor a kezdetben 300°C-os csúcs a 3. ábrán jelölt módon kettéválk, a hőmérséklet eltolódik. Ez utóbbi jelenséget úgy lehet értelmezni, hogy a 30 percig hidratált anyag 300°C-os vízleadási csúcsa legalább kétféle anyag vízleadási folyamatának eredője. A 300°C-os csúcsot adó anyag mennyisége a hidrolízis előrehaladtával nem változik jelentősen, míg a 28 napos korban 355°C-os csúcsot adó anyag mennyisége nagymértékben növekedik, és a 30 perces illetőleg a 7, 14, és 28 napos anyagok 300°C-os csúcsot adó bomlása erre a vízleadásra szuperponálódik.



3. ábra. C_3A hidratjainak DTG görbéi

Az egyes csúcsok eltérő erővel kötött vizet jelentenek. A 3. ábra alapján ötféle pozícióban levő víz különböztethető meg.

A vizet különféle erővel kötő vegyületek azonosítása feltételes, ezért jelenleg helyesebbnek tartjuk számításainkat megnevezett vegyületek helyett a vízpozíciókhoz kapcsolni.

A TG görbékkel a DTG görbék segítségével kiszámítottuk az egyes pozíciókhoz tartozó víz mennyiségét. Összes kötött víznek a 650°C-ig eltávozó víz mennyiségét tekintjük. A folyamatok többé-kevésbé átfedik egymást, ezért az egyes pozíciókhoz számított vízmennyiség csak közelítő értéknek tekinthető, a tendenciák azonban határozottak. A számítások eredményét a 4. ábra mutatja.

A 4. ábra alapján megállapítható, hogy a tri-kalcium-aluminát már 30 perc alatt megköti a maximálisan felvehető hidratvíz 78,8%-át.

Az anyag 5 és 24 órás hidratációs idő között tartja kötve a maximális mennyiségű hidratvizet. Ezt követően a hidratvíztartalom csökken.

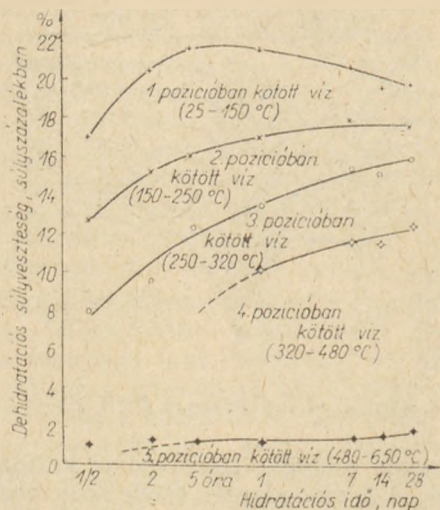
Az 1. pozícióban levő víz mennyisége 5 óras korig növekedik, majd csökken. A 2. pozícióban levő vízmennyiség folyamatosan csökken, a 3+4., ill. a 4. pozícióban levő folyamatosan növekedik.

A 4. pozícióban levő víz mennyisége az 1. és 2. pozícióban levő víz rovására, belső átrendeződéssel növekedik. Ez az átrendeződés feltehetően

1. táblázat

A C_3A -ból készített hidratok (pép) vízvesztésének jellemző hőmérséklet közei

A hidratok vízvesztésének hőmérséklete		Víz pozíció jele	Feltételezhető vegyületek	
irodalmi adatok (DTA) [12]	saját vizsgálat		irodalom (12)	saját vizsgálatok
szerint			alapján	
80—150	25—150	1	C_2AH_7 ; C_4AH_{13} első lépcső	C_4AH_{13} ; CAH_{10} ; C_2AH_8 ;
150—250	150—250	2	C_2AH_7 ; C_4AH_{13} második lépcső	C_4AH_{13} ; CAH_{10} ; C_2AH_8 ; C_4AH_X ;
280—400	250—320	3	C_3AH_6	C_3AH_6 ; AH_3
	320—480	4		C_3AH_6 ; AH_3
500—600	480—650	5	$Ca(OH)_2$	$Ca(OH)_2$



1. ábra. C_3A hidratációjakor különböző erősséggel kötött vízmennyiségek változása a hidratációs idő függvényében. Dehidratációs hőmérséklet $15^\circ C$ -tól $650^\circ C$ -ig

kapcsolatban van a kalcium-hidroxid megjelenésével. A hidrolízis kezdetekor nagyobb részt lazán kötött víz fokozatosan erősebben kötött állapotba megy át. Az 5. ábra a különféle erősséggel kötött vizek mennyiségi arányát szemlélteti.

Az 1. és 2. pozícióban levő vízmennyiségek nem párhuzamosan változnak, ami ellentmond annak az 1. táblázaton bemutatott, irodalomból idézett feltevésnek, hogy a DTA görbék második csúcsa az első csúcs hőmérsékletének környezetében részben dehidratálódott vegyületek második dehidratációs lépésője.

A röntgendiffrakciós mérések eredményét a 2. táblázat mutatja.

2. táblázat
 C_3A hidratálásakor azonosított vegyületek*

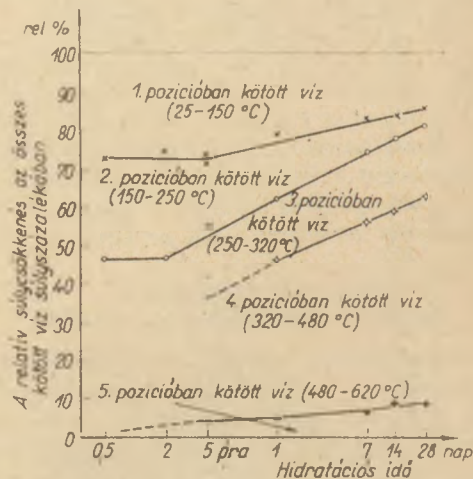
A hidratáció ideje		
30 perc	1 nap	28 nap
C_3A	C_3A	—
C_3AH_6 (köb.)	C_3AH_6 (köb.)	C_3AH_6 (köb.)
C_3AH_6 (hex)	C_3AH_6 (hex)	C_3AH_6 (hex)
C_4AH_{13}	—	—
C_2AH_8	C_2AH_8	—
—	C_4AH_x	C_4AH_x
—	CAH_{10}	—
—	$Ca(OH)_2$	$Ca(OH)_2$
—	—	AH_3

* A cementkémiaiban szokásos jelöléssel.

A rövidebb ideig hidratált termékek számos vegyület jelenlétére engednek következtetni. A 28 napos minta diagramján kevesebb reflexió található és az értékelés egyértelműbb.

A hidratáció kezdeti időszakában a 6 mólnál több kristályvizet tartalmazó vegyületek jelenléte megállapítható. Kimutatható mind a köbös, mind a hexagonális C_3AH_6 . Valószínű a C_2AH_8 jelenléte is.

Az egynapos mintában leghatározottabban a C_3AH_6 hexagonális formája mutatható ki, bár meg-



5. ábra. C_3A hidratációjakor különböző erősséggel kötött relatív vízmennyiségek változása a hidratációs idő függvényében. Dehidratációs hőmérséklet $25^\circ C$ -tól $650^\circ C$ -ig

figyelhető a köbös és kisebb mértékben a C_2AH_8 reflexió is. A több kalcium-oxidot tartalmazó vegyület csak a ASTM2-0072 sz. röntgen karton szerinti C_4AH_x -tal azonosítható. Még kimutatható a C_3A reflexiója és megjelentik a $Ca(OH)_2$ -é. A felvétel a 30 perces és 28 napos mintákról készített felvételekkel szemben koloidok jelenlétére utal.

A 28 napig hidratált minta határozott, kevesebb reflexiójából C_3AH_6 (hexagonális), gibbsit és $Ca(OH)_2$ jelenléte állapítható meg, és nagy valószínűséggel következtetni lehet a C_4AH_x jelenlétére.

A röntgenvizsgálatok eredményéből is arra lehet következtetni, hogy a DTG görbék csúcsai többféle dehidratációs folyamat burkoló görbéi.

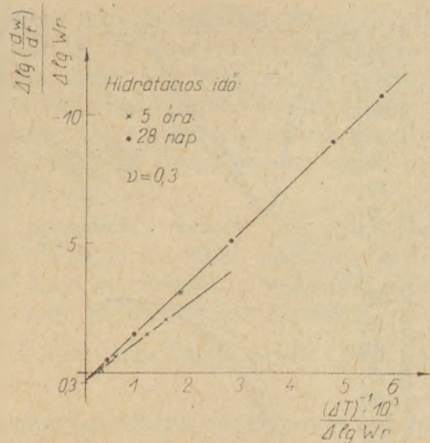
A hidratációs termékek dehidratációs folyamatának kinetikai elemzését a bevezetésben vázoltak szerint végeztük.

Az 1. pozícióban levő víz leadását mind az 5 óráig, mind a 28 napig hidratált anyag derivatogramján vizsgáltuk. A 2. és 3. pozícióban levő vizet az 5 óráig, a 4. és 5. pozícióban levőt a 28 napig kezelt anyag esetében tanulmányoztuk. A Freeman és Carroll által ajánlott diagramot (9) használva a reakciórend meghatározásához szükséges adatokat a 6., 7. és 8. ábra mutatja. A reakciórendek meghatározása után számított $lgk-1/T$ összefüggést a 9., 10. és 11. ábrán tüntettük fel.

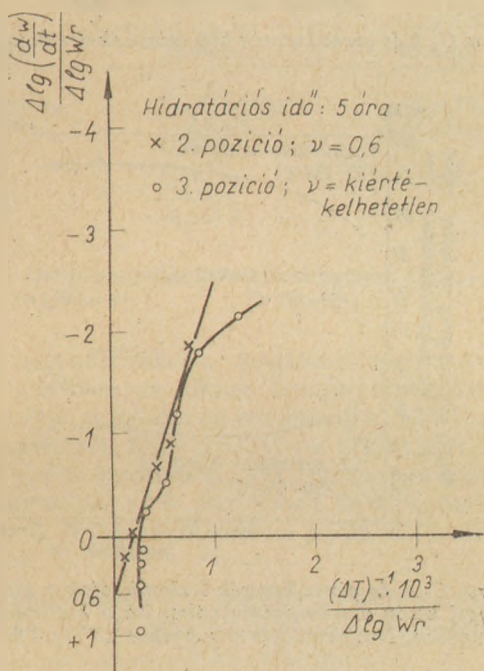
Az 1. pozícióban levő víz dehidratációjának reakciórendje a hidratációs időtől függetlennek látszik (6. ábra), de a kötése erősség növekedése megfigyelhető (a 9. ábrán feltüntetett egyenesek eltérő hajlásszöge). Tehát nemcsak az 1. és 2. pozícióban levő víz egy része megy át a stabilabb 4. pozícióba, hanem az 1. pozíción belüli stabilizálódás is megfigyelhető.

A 2. pozíció elemzését az átfedések csak kisebb mértékben zavarják.

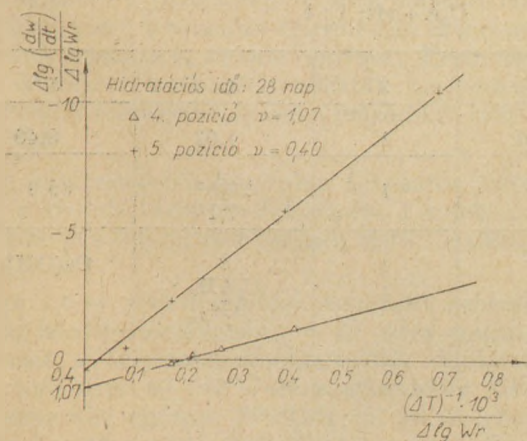
A 3. pozíció (5 órás minta) reakciórendjét nem sikerült meghatározni (7. ábra 3. jelű görbe). Bár a DTG görbén a harmadik csúcs egyetlen folyamat



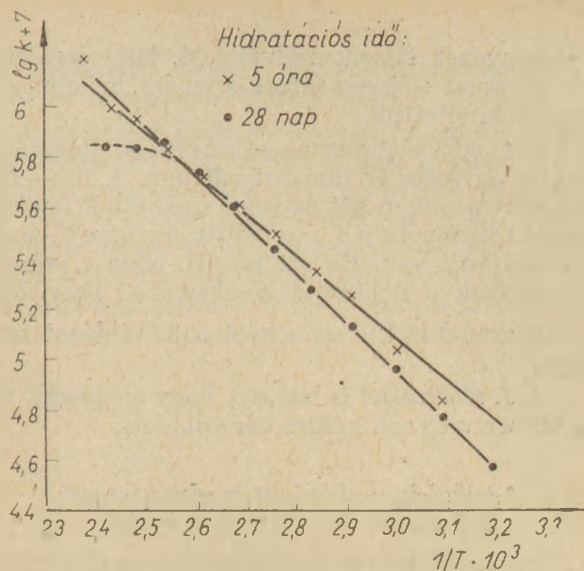
6. ábra. A C_3A hidratációs termékei. Az 1. pozícióban lévő víz dehidratációjának reakciórendje



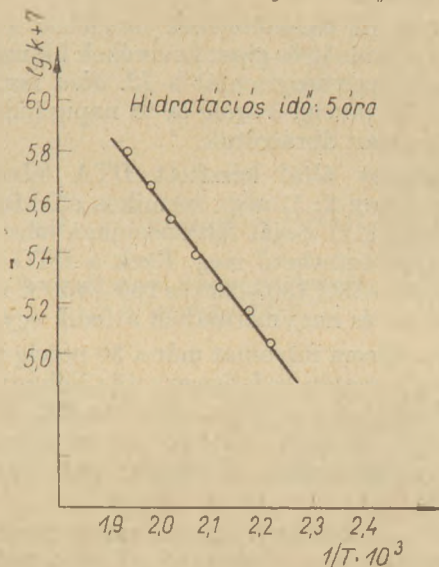
7. ábra. A C_3A hidratációs termékei. A 2. és 3. pozícióban lévő víz dehidratációjának reakciórendje



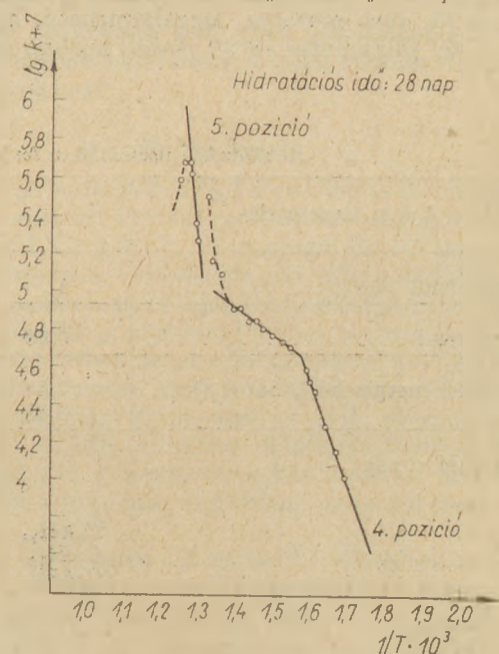
8. ábra. A C_3A hidratációs termékei. A 4. és 5. pozícióban lévő víz dehidratációjának reakciórendje



9. ábra. A dehidratáció sebességi állandója 1. pozícióban



10. ábra. A dehidratáció sebességi állandója a 2. pozícióban



11. ábra. A dehidratáció sebességi állandója a 1. és 5. pozícióban

eredményének látszik nyilvánvaló, hogy legalább két folyamat teljesen átfedi egymást, miként azt fentebb kifejtettük.

A 4. pozíció Freeman—Carroll-féle diagramja alapján egységes folyamatot vártunk. A $1gk-1/T$ függvény azonban két egyenes szakaszból tevődik össze. A töréspont a 4. pozícióban levő víz $2/3$ -ának eltávozásánál van. Ez azt jelenti, hogy e ponton megváltozik a dehidratáció aktiválási energiája.

A számítások eredményét a 3. táblázat mutatja.

A 3. táblázatból is látható, hogy a vizsgált téma körben még sok kérdés vár válaszra.

A trikálcium-aluminát és gipsz keverék hidratációs termékeinek vizsgálata

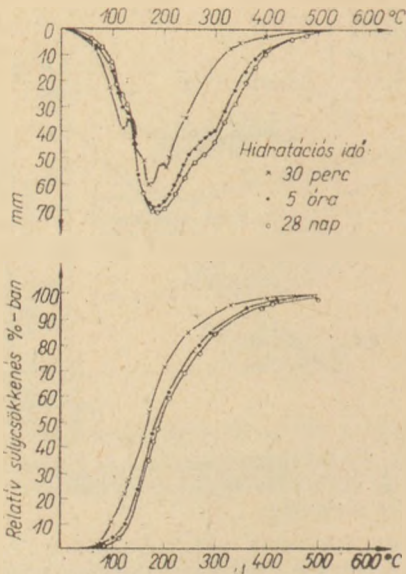
A vizsgálatok rendszere azonos az előző fejezetben vázolttal.

Az ettringit összetételének megfelelő arányú trikálcium-aluminát és gipsz keverékek hidratációs termékeinek derivatogramját a 12. ábra mutatja. Az ábrán a 30 percig, 5 óráig és 28 napig hidratált termékek adatait ábrázoltuk.

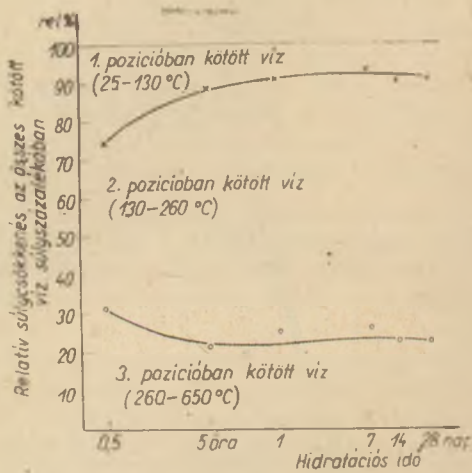
A Govorov által készített DTA felvételen (C_3A -gipsz arány 2: 1) négy termikus effektust lehet felismerni (12). Saját felvételeinken három folyamat különböztethető meg. Ezek a DTG görbe szerint kb. 40—130, 130—260 és 260—450°C között játszódnak le, és nagymértékben átfedik egymást.

Mind a három folyamat már a 30 percig hidratizált termék esetén is felismerhető. Néhány órás kortól nem változik az inflexiók hőmérséklete sem, tehát a hidrolízis előre haladtával a termikus mérésből az anyagminőség változására nem lehet következtetni.

A 650°C-ig bekövetkező súlycsökkenést és az egyes folyamatokhoz rendelhető víz mennyiségét a 13. ábra, a különböző pozíciókban kötött vizek arányát a 14. ábra mutatja. Megállapítható, hogy a vízfelvétel folyamatos és 30 perces korban eléri a



12. ábra. C_3A és gipsz keverék hidratjainak derivatogramja



13. ábra. C_3A és gipsz keverék hidratációjakor különböző erősséggel kötött vízmennyiség változása a hidratációs idő függvényében. Dehidratációs hőmérséklet 25°C-tól 650°C-ig

3. táblázat

A különféle pozíciókban levő víz termikus eltávolításának kinetikai állandói

A pép összetétele	$C_3A + \text{víz}; 1 : 1$				
A vízpozíciók jele ¹	1	2	3	4	5
Reakciórend	0,30	0,60	?	1,07	0,40
Aktiválási energia kcal/mól H_2O ..	7,5 ¹ 8,5 ²	12,1	?	26,8 ³ 7,1 ⁴	69,9
A vízleadó anyag	?	?	?	?	$Ca(OH)_2$
	C_4AH_{13} CAH_{10} C_2AH_8	C_4AH_{13} CAH_{10} C_2AH_8 C_4AH_X		C_3AH_6 AH_3	

¹ 5 órás,
² 28 napos,
³ A víz $2/3$ részére,
⁴ A víz $1/3$ részére.

28 napos testek vízfelvételének 75%-át, 5 órás korban a 96%-át. A 13. és 14. ábrával kapcsolatban megjegyezzük, hogy a kötött víz ilyen csoportba sorolása a tendenciák kifejezésére alkalmas, de az egyes hidrátok, vagy hidrátcsoporthoz mennyiségének meghatározására egyelőre nem, mert a folyamatok átfedik egymást.

Az 1. pozícióban kötött víz mennyisége a hidratációs idő függvényében csökken, a 2. pozícióban levő nagymértékben növekedik, a 3. pozícióban levő nem változik észrevehetően.

Kalcium-hidroxidot a termékben nem tudtunk kimutatni.

A röntgenvizsgálatok eredményét a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat
 C_3A és gipsz keverék hidratálásakor azonosított vegyületek*

A hidratáció ideje		
30 perc	1 nap	28 nap
$C_3AC_2S_3H_{31}$	$C_3AC_2S_3H_{31}$	$C_3AC_2S_3H_{31}$
$C_3AC_2S_3H_{13}$	$C_3AC_2S_3H_{13}$	$C_3AC_2S_3H_{13}$
$C_2S_2H_2$	$C_2S_2H_2$	$C_2S_2H_2$
C_2AH_6	C_2AH_6	C_2AH_6 ?
CAH_{10}	CAH_{10}	
C_2AH_8	C_2AH_8	

*A cementkémiai szokásos jelölést $CaSO_4 = C_s$ jelöléssel kiegészítve.

A röntgendiffrakciós vizsgálatok szerint a hidratált termékben az alkotó komponensek az idő függvényében minőségileg is változnak. Ebből arra következtettünk, hogy a DTG (és DTA) görbéken észlelt csúcsok burkoló görbék. A röntgen vizsgálatok is igazolják az 1. pozícióban levő víz csökkenését. Ez a víz nagyjából a gipsz víztartalmából adódik.

Feltehető, hogy a 2. pozícióban levő víz mennyiségének növekedése elsősorban a monoszulfát ettringit alakulásának következménye.

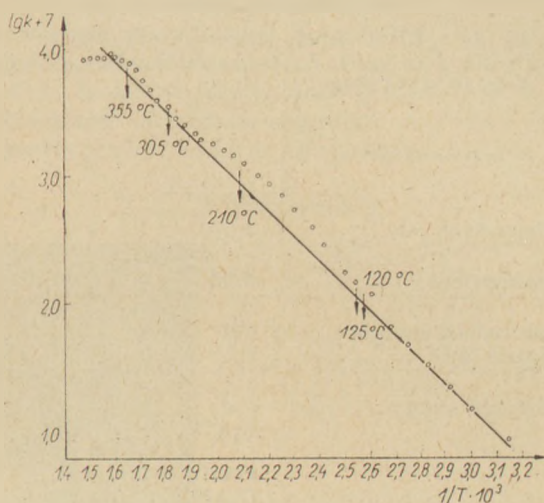
Más anyagok vizsgálatával szerzett tapasztalatunk szerint a második (240°C-os) csúcs (2. vízpozíció) kinetika elemzésre alkalmasnak látszott, ennek ellenére a reakciórendet nem sikerült meghatározni, mert Freeman—Carroll-féle diagramon a pontok szokatlan módon szórtak. Eredményt akkor értünk el, amikor feltételeztük, hogy az első és harmadik folyamat teljesen a másodikkal szuperponálódik.

E feltételezésből kiindulva fokozatos közelítéssel a dehidratáció reakciórendje 1,6-nek adódott, amivel a folyamatot egészen 360°C-ig sikerült leírni.

Az 1,6-es reakciórenddel számított sebességi állandó hőmérsékletfüggését a 15. ábra mutatja. E szerint a kalciumszulfoaluminátok dehidratációja, ami már 40—45°C-on megkezdődik 1,6-es reakciórenddel egészen 360°C-ig jól jellemezhető, tehát a kötött víz 94—95%-ának távozását leírja. Az ábra egyrészt igazolja számítási feltevésünk helyességét, másrészt összhangban a röntgenfelvéte-

lekkel bizonyítja, hogy a DTG görbén levő csúcsok, ill. inflexiók többféle folyamat eredői.

A kinetika elemzése eredménye szerint a 28 napig hidratált, még szabad gipszet is tartalmazó anyagban megtalálhatók a C_3A azon hidrátjai, amelyek gipsz adagolás nélkül képződnek. A 15. ábrán bejelölt hőmérsékleteket figyelembe véve a gipsz mellett a C_3A hidratációs termékei közül az 1., 2. és 4. pozícióval jellemezhetőket sikerült kimutatni és valószínű a 3. pozícióval jelölt víz jelenléte is.



14. ábra. A dehidratáció sebességi állandója (C_3A és gipsz keverék hidrátjai)

A mérésekből következik, hogy a C_3A -gipsz-víz rendszerben — hasonlóan a C_3A hidratációjához — elsősorban a $C_3A + \text{víz}$ reakció megy végbe és ezt követően képződnek a kalciumszulfoaluminátok, amelyek dehidratációja az egész hőmérséklet-intervallumban megfigyelhető.

E dehidratáció aktiválási energiája 7,7 kcal/mól H_2O .

A 3. pozícióban levő vizet tartalmazó vegyület a röntgenvizsgálatokkal összhangban C_3AH_6 -tal azonosítható.

Összefoglalás

A C_3A valamint a C_3A -gipsz keverék hidratációs folyamatait derivatográfia és röntgendiffraktométerrel vizsgáltuk. A termogravimetrikus mérések alapján a hidratációs idő előrehaladtával a kötött víz ötféle pozíciója, kötésereje figyelhető meg. Az ötödik pozícióban levő víz, a $Ca(OH)_2$ megjelenése összefügg azzal a folyamattal, amely a kisebb erővel kötött vizet stabilabb állapotba juttatja. E folyamat elsősorban a C_3AH_6 mennyiségét növeli. A C_3AH_6 termikus dehidratációjakor víztartalmát 2/3: 1/3 arányban két lépésben adja le, miközben a folyamat aktiválási energiája megváltozik.

Az ettringitre számított sztöchiometrikus arányban adagolt gipsz jelenlétében a C_3A hidrátjaiban kötött víz látszólag háromféle pozícióban helyezkedik el. A termogravimetrikus vizsgálatok kinetika elemzésével megállapítottuk, hogy a termékben a C_3A gipszmentes hidrátjai is jelen van-

nak, tehát a vízpozíciók száma háromnál több. 28 napos korig a kalciumszulfoaluminátok mennyisége nem csökkent, hanem növekedett.

A termikus folyamatok azonosításának és kinetikai elemzéseinek oddigi eredményeit az alábbi táblázat foglalja össze.

Az egyes vízpozíciókhoz tartozó vegyületek azonosítása több esetben még további kutatás tárgya.

IRODALOM

- [1] Mc Adie, H. G.: Anal. Chem. 39, 543 (1967).
[2] Paulik, F., Paulik, J., Erdey, L.: Analytica Chimica Acta 34, 419 (1966).

- [3] Adonyi, Z.: Periodica Polytechnica 11, 325 (1967).
[4] Borchardt, H. J., Daniels, F.: J. Am. Chem. Soc. 79, 41 (1957).
[5] Kissinger, H. E.: Anal. Chem. 29, 1702 (1957).
[6] Krevelen, D. W. Van, Herden, C. Van, Huntjens, F. J.: Fuel. 30, 253 (1951).
[7] Coats, A. W., Redfern, J. P.: The Analyst 88, 906 (1963).
[8] Furnica, D., Schneider, J. A.: Makromol. Chem. 108, 182 (1967).
[9] Freeman, E. S., Carroll, B. J.: J. Phys. Chem. 62, 394 (1958).
[10] Paulik, F., Paulik, J., Erdey, L.: Z. anal. Chem. 160, 241 (1958).
[11] Adonyi, Z.: Periodica Polytechnica 10, 325 (1966).
[12] Petzold, A., Göhler, J.: Tonindustrie Zeitung 86, 228 (1962).

A pép összetétele	C ₃ A + víz					C ₃ A + gipsz + víz		
A vízpozíciók jele	1	2	3	4	5	1	2	3
A reakciórend	0,30	0,60	?	1,07	0,40	?	1,60	?
Az aktiválási energia . . . kcal/mól H ₂ O	7,5 ¹ 8,5 ²	12,1	?	26,8 ³ 7,1 ⁴	69,9	?	7,7	?
A vízleadó anyag	?	?	?	?	Ca(OH) ₂	?	?	?
	C ₄ AH ₁₃	C ₄ AH ₁₃				CaSO ₄ · 2H ₂ O		C ₃ AH ₆
	CAH ₁₀ C ₂ AH ₈	CAH ₁₀ C ₂ AH ₈ C ₄ AH ₁₃		C ₃ AH ₆ AH ₃				
							5	

¹ 5 órás hidratálás.

² 28 napos hidratálás.

³ A víz ²/₃ részére.

⁴ A víz ¹/₃ részére.

⁵ Kalciumszulfoaluminátok.

Adonyi Zoltán—Gyarmathy Gyula—Kilián József—Székely István: Trikálciumaluminát és trikálciumaluminát-gipsz-keverék hidratációs folyamatának termogravimetrikus vizsgálata

A trikálcium-aluminát, valamint a trikálcium-aluminát és gipsz-keverék hidratációs folyamatát derivatográfál és röntgendiffraktométerrel vizsgáltuk.

Trikalcium-aluminát esetében ötféle, gipsz jelenlétében háromféle erősséggel kötődő hidratvíz figyelhető meg.

A termikus mérések eredményének kinetikai elemzéséből ennél több hidrat jelenlétére lehet következtetni. E megállapítást a röntgendiffrakciós mérések igazolják.

Adonyi, Zoltán—Gyarmathy, Gyula—Kilián, József—Székely, István: Thermogravimetrische Prüfung des Hydratationsvorgangs vom Trikalziumaluminat und von Trikalziumaluminat-Gips-Gemengen

Es wurde der Hydratationsvorgang vom Trikalziumaluminat und vom Gemisch Trikalziumaluminat—Gips mit Hilfe des Derivatographs und des Röntgendiffraktometers untersucht.

Im Falle des Trikalziumaluminats konnten auf fünf, in Gegenwart von Gips auf drei verschiedentlich starke Weise gebundene Hydratwasser beobachtet werden.

Aus der kinetischen Analyse der thermischen Messungen kann man auf die Gegenwart von noch mehreren Hydraten nicht folgern, welche Feststellung auch durch die röntgendiffraktometrischen Messungen bestätigt wurde. (S. G.)

Adonyi, Z. Gyarmathy, Gy. — Kilián, J. — Székely, I.: Thermogravimetric examination of the hydration process in tricalcium aluminate and tricalcium aluminate + gypsum

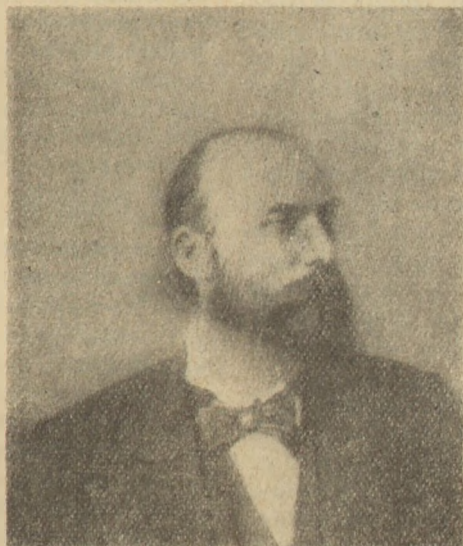
The hydration processes of C₃A and C₃A + gypsum pastes were examined thermally by the derivatograph and by X-ray diffraction. The kinetic analysis of thermogravimetric measurement results reveals that with the advancement of the hydration, products of different CaO and hydrate water content will form. Initially, the water is bound in four different positions with four different bond strength grades. The fifth position water as Ca(OH)₂ is associated with the process whereby the water bound with less strength is gradually stabilized, increasing the C₃AH₆ quantity. The water content of C₃AH₆ is released in two stages of 2/3 : 1/3 ratio while activation energy is changed.

According to the thermogravimetric examinations, the water seems to occupy three different positions in the presence of gypsum.

A Budapesti Műszaki Egyetem könyvtára ez év május 9-én töltötte be megalkulásának 120. évfordulóját. A könyvtár a József Ipartanoda Könyvtárából fejlődött ki, és ennek az ipartanodai könyvtárnak a kezdetétől számítják a műegyetemi könyvtár fennállását. — Közeledik a Pécsi Zsolnay-gyár fennállásának 100. évfordulója. Közeledik a Budapesti Műszaki Egyetem mai szervezeti kialakulásának 100. éves jubileuma is, 1972-ben.

Közismert dolog Wartha Vince történelmi jelentőségű szerepe e három intézmény munkájában. E hármasság jubileum alkalmát ragadta meg dr. Móra László, a Bp. Műszaki Egyetem könyvtárának kiváló munkatársa, hogy Wartha Vince életét megírja.* Wartha Vince döntő szerepe a magyar kerámia történetében, mégpedig elsősorban a pécsi Zsolnay-gyár világhírének megalapozásában, arra készítette a Faenzai Nemzetközi Kerámiai Múzeum igazgatóságát, hogy felkérje Korach Mór akadémikust, Wartha Vince tanítványát és harmadik utódát tanszékén, hogy ismeresse Wartha kerámiai művét a „Faenza” c. kerámiai folyóiratban. E cikk itt következő fordítása felhívni kívánja folyóiratunk olvasóinak figyelmét dr. Móra László Wartha Vincéről írott könyvére, amely az első alapos és átfogó tanulmány a nagy tudós életművéről.

A Szerkesztőség



Wartha Vince

Akárha szeretve tisztelt mesterem maga bízta volna rám, halálos ágyán, élete legnagyobb szenvedélyét, a kerámiai technológia tudományos irányának fáklyáját, hogy vigyem azt vissza abba az Itáliába, ahonnan ő kapta az indítékot az „cozin”, vagyis a fémes hatású kerámiai máz megteremtésére — amely azután a század elején oly híressé tette a pécsi Zsolnay-gyárat —, *Gaetano Ballardini*-vel éppen az ő halála évében, tehát 1914-ben tettük meg az első lépéseket a Faenzai Kerámiai Szakiskola megalapozására.

Sajátságos a véletlenek összjátéka: öt évszázad múltán Wartha Vince alkotása kettőnk kapcsolatával ismét összekötötte Faenzát és Budapestet. Korvin Mátyás ugyanis a XV. században már összeköttetésben állt a Manfrediek faenzai uralkodóházával. Ennek egyik bizonyítéka a Budai Vár-múzeumban látható faenzai majolika padlócsempék, amiket a második világháborúban tönkrement volt királyi palota ásatásai hoztak napvilágra.

Wartha Vince 1890-ben kezdett kerámiai technológiával foglalkozni: ebből az évből adott közre egy tanulmányt az avanturin-mázokról [1]. 1892-ben jelent meg kerámiai technológia-könyve [2], amelyben bizonyítékát adva szélesben megalapozott műveltségének, összehangoltan ismerteti ennek a művészetnek a technológiáját, történetét és esztétikáját.

Ebben a művében — amely a maga nemében az első volt Magyarországon — Wartha már foglalkozik *Massier*-nek a Párisi Világkiállításon általa látott fémes lüsztermázaival („lustre à reflex métallique”), ismerteti e máznak a keleti kerámiára visszanyúló történetét, majd *Giorgio Andreoli* munkásságát; azután az antik máz és a *Massier*-féle technológiáját adja meg, Deck ismert könyve [3] nyomán. Az e munkában közölt receptet Wartha már ez idő tájt kipróbálja, és *Massier*-hoz hasonló eredményeket kap. E próbákat a Budapesti Műegyetem kicsiny kísérleti kemencéjében folytatta le, ugyanabban, amiben mi diákok végeztük kerámiai gyakorlatainkat. Ebben a kemencében kezdte meg Deck kutatását meghaladó kísérleteit is, amelyeket aztán a pécsi Zsolnay-gyárban — ahol 1891-

* Dr. Móra László: Wartha Vince, 1844–1914. Tankönyvkiadó, Budapest, 1967.

ben járt először — ipari szintre emelt. Zsolnay Vilmos és Wartha, a gyár ipari tanácsadója közt hosszú technikai jellegű levelezés folyt. Ezek a levelek ma is publikálatlanok még, és mindmáig Zsolnay-Mattyasovszky Margit, Zsolnay Vilmos unokája őrzi azokat. E levelezés a Wartha által alkalmazott technikai eljárások számos részletét tartalmazza, amelyeket — bár mára elvesztették újdonság-értéküket — történeti érdekességük miatt mégis érdemes lenne nyilvánosságra hozni.

1892-ben Wartha kutatásai folytatása miatt több hetet töltött Pécsen; az eredményeket 1892. XII. 13-án a Magyar Tudományos Akadémián helyezte letétbe. Ebben a dokumentumban, amelyet 1918-ig a titkos irattárban őriztek, Wartha leírását adja réz- és ezüstalapú, redukáló gázokkal kiégetett eozinmázás technológiájának. Ezt a redukációs eljárást alkalmaztam a Faenzai Kerámiai Intézet kísérleti laboratóriumában épített, a Warthához képest némileg tökéletesített gáztüzelésű kemencében, amely ma is létezik. A váltakozó — először oxidáló, aztán redukáló — égetés, Deck könyvétől eltérő módszerét első ízben Wartha említi fenti leírásában. Receptjeiben utal azoknak az új hatásoknak a lehetőségére is, amiket színezékek — króm vagy kobaltoxid — hozzáadásával lehet elérni. Éppen ezek a hatások voltak a Zsolnay-kerámia sikerének döntő alapja. Az első világháború után a velencei Biennalén magam is tanúja voltam, mekkora tömeg vette körül a pécsi gyár vitrinjét: akkor a Biennale legnagyobb feltűnést keltett kiállítási anyaga a Zsolnayé volt.

A Magyar Tudományos Akadémia 1899. VII. 7-i ülésén Wartha nyilvánosan is előadta az általa alkalmazott technológiát, mégpedig a hét évvel azelőtt letétbe helyezett szövegben szereplő technológiának egy tökéletesített formáját. „Megállapítottam, hogy Massier ólomtalan mázat használt, és e máz felszínét látja el ezüst- vagy réz-lüszterrel, és csakhamar reájöttem az égetés módjára is. Először kisebb méretű kapellás próbakemencében saját laboratóriumomban sikerültek a próbák: később alkalom nyílt a módszert a Zsolnay-féle pécsi gyárban nagyobb mértékben kidolgozni. E célra a rezezt már a mázban alkalmaztam, és a világítógáznak a próbakemencébe való bevezetése által a redukációt könnyűszerrel lehetett végezni. Mihelyt megvolt az első siker, a díszítés változatai önként követték egymást. Az ezüst-lüszter egyidejű alkalmazása, a lüszterrétegnek részben való eltávolítása fluorsavval és számos más változatosság lehetővé tette a sokféle díszítés formáját, amit most a pécsi gyár oly szépen folytat.

Engem azonban más is buzdított, az volt a vágyam, hogy ugyanazon ólmos mázat, ugyanazokat a színhatásokat is létrehozzam, mint aminőben a régi olasz majolikán gyönyörködünk. Törekvéseim sikerültek. Elhagytam az ezüst- és rézvegyületeknek por alakban való alkalmazását, és a fémek oldatait használtam, amelyeket a szükséghez képest hígítani lehet. Használtam az ezüstnek és réznek gyantasavas, boronsavas sóit, valamint a klór-ezüstnek ammóniákban való oldatát is. A legnagyobb bajt mindig a hőmérséklet pontos megtartása okozza.” Ebből az alkalomból Wartha be-

is mutatott az eljárással készített és saját maga által díszített darabokat, amelyeket a Budapesti Műegyetem kísérleti kemencéjében égetett ki.

Íme néhány olyan ezüstvegyület, amelyek aranyos reflexet adtak (1954-ben közzétett anyag) [5]:

1. Ezüst-szulfid (Ag_2S)	5 rész
Bolusz	7 rész
Bázisos bizmut-nitrát (BiONO_3)	2 rész
2. Ezüst-szulfid	5 rész
Kréta (CaCO_3 , K. M.)	7 rész
Korom	12 rész
3. Ezüst-szulfid	3 rész
Bolusz	1 rész
Bázisos ezüst-nitrát (AgONO_3)	1 rész

Említettem a Magyar Tudományos Akadémia titkos archívumában Wartha által 1892-ben elhelyezett leírást. Ennek a dokumentumnak sajátos története van. Ilosvay Lajos, a Budapesti Műegyetem professzora, mikor 1918-ban emlékbeszédet kellett készítenie Wartháról, magához vette ezt az iratot, ami azután csak 1964-ben jutott ismét köztulajdonba, mégpedig a budapesti Iparművészeti Múzeum archívumába. A leírás szó szerinti szövege a következő:

„Budapest, 1892. december 13.

A rézoxidullal vörös festett fémlüszteres kerámiai termények előállítására.

Ha a Deck-féle vagy Deck—Massier-féle eljárással dolgozunk, akkor sikert csak akkor érünk el, hogyha az ismeretes réz- v. ezüstitartalmú keverékkel bemázolt tárgyakat előbb a tokos kemencében (muffel-kemence) a kezdő vörös izzásnál oxidáljuk és csak azután a tok belsejébe bevezetett redukáló gázzal (mely lehet hidrogén, szénoxid, kénessav, világítógáz, Siemens-gáz, vízgáz) redukáljuk. Némelykor szükséges ismételve és felváltva oxidálni és redukálni, annál jobb lesz az eredmény. Ha az oxidált tárgyakról levakarjuk a kérget akkor a felület sárgás színű és ha most már ugyanazon tárgyakat úgy csupaszon redukáló gázokkal kezeljük a máz lágyulási mérséklet mellett akkor is létre jön a szép vörös Cu_2O -szín. A máz tehát az oxydáló tűzben veszi fel az illó réz v. ezüst vegyületeket. Deck mindezekről egy szóval sem tesz említést.

II.

Ha ólommentes bárminő fajánsz v. porcelán-mázban rézoxidot oldunk és oxydáló tűzben simára olvasztjuk a mázat s csak akkor vezetünk a kemencébe redukáló gázokat akkor minden gondolható vörös színezetben lép fel a Cu_2O -val festett máz. Ha hosszabb ideig tart a redukáló láng hatása akkor szép fémlüszterek keletkeznek. Chrómmal vagy kobalttal festett rézmázakkal oly hatásokat lehet előidézni, mint aminőt a valódi chinai flambé tárgyakon látni. Ezen eljárást lehet muffel kemencében is végezni.

Dr. Wartha Vince
akad. r. tag
műegyetemi tanár”

Ma már ez a dokumentum nem mond semmi újat, de a maga idejében kiderítette mindazt, ami Mastro Giorgio és később Massier technikájából ismeretlen volt. Ami pedig a fentebb említett [4] oldható réz- és ezüst-vegyületeken alapuló technikát illeti, ez teljesen új volt és Móra könyvének kiadásáig ismeretlen is maradt.

Az 1900-as párizsi, majd az 1908-as Torricelli évfordulóra rendezett faenzai kiállításokon szereplő Zsolnay-kerámiák mázai — a vörös „bikavér”, a különféle nevű cozinok, mint a „holdkő”, „labradorit” stb. — az egész világon ismertté tették Wartha nevét.

Arcképe méltán foglal tehát helyet a Faenzai Kerámiai Múzeum fényképgyűjteményében. Méltó helye van arcképének ebben a művészeti intézményben, mert Wartha — hogy mai kifejezéssel éljünk — nem volt „szakbarbár”. Valójában nem csupán kiváló technológus volt, hanem történész és esztétikusa is a kerámiának, amit konkrétan, művészként is gyakorolt. Wartha egy helyen [2] így ír: „a nemzetek műveltségi fokát sokkal biztonságosan meg lehet ítélni a keramikai... termékek minőségéről — mint Liebig szerint — a fogyasztott szappan mennyiségéről... Az agyag feldolgozására fordított gond, a díszítések és rajzok minősége, a feliratok stb. valóságos archívumot tesznek, könyvtárt, melyből a hozzáértő kiolvassa a rég leltárt idők történetét”. Mély intuíciója volt a különböző országok és korok kerámiai stílusai — vagy ahogy azokat egyszer elneveztem, „kerámiai dialektusai” — megértésében. „A forma — legyen az magyar, szlovák vagy német ízlésnek megfelelő — nincs a divatnak alávetve, díszítései eredeti, naiv felfogásról tanúskodó motívumok; néha-néha oly biztos kézzel, mondhatni oly művészi öntudattal odavetve, hogy valóban elragadják az iskolázott művészt is. Megtaláljuk a díszítés e modorát a magyar húzóipar mai ágaiban is. A faragott ostornyél, a vésett kürt, a hímzett szűr és a paraszt varratos, a festett bútor díszítménye egy forrásból ered. Becsüljük meg ezt az önállóan fejlődő szikrát, amely még népünkben megvan, és ne kényszerítsük fazekasaink kezébe a német vagy francia majolika öszszetákolt divatos formáit. Szinte fáj az ember szíve, mikor alig néhány évvel ezelőtt a különféle kiállításokon látott tárgyak után elképzelhette, mennyire kínlódott az a szegény magyar „gelencsér”, hogy valamiképpen kihozza a cifra alakú vázát, ez pedig minden erőlködés mellett is inkább hasonlít bögréhez, mint etruszk vázához. Másrészt sokszor

nevetve néztem, hogyan kínlódik a modern majolikagyár ügyes korongozója, hogy kihozza a székel, „bokály” karcsú alakját, de mindhiába, azt az egyszerű szép alakot, amelyet a székel fazekas könnyűséggel készített, ki nem hozza a furfangos majolikus”.

Wartha Vince mély, szenvedélyes művészi érzeléke talán legplasztikusabban a következő szavaiból világlik ki: az „amire az élet úgy rászorul, mint az ember a táplálékra, ez... a művészet”. Egész életműve — akár annak technikai, akár tudományos vagy kulturális vonatkozását tekintjük — magán viseli a humanizmus bélyegét; ezért neveztem őt 1963-as emlékbeszédemben a „magyar Lomonoszov”-nak. Mesterem kerámiai tevékenysége — amelyet Olaszországban, ha még oly szerény színvonalon is, szerencsém volt továbbfejleszteni — azzal az elragadtatással kezdődött, amit a Gubbióban liuszterezett nevezetes „Danae”-tál váltott ki benne. Így ír erről: „... e ritka darab szorgalmas tanulmányozása volt elsősorban oka annak, hogy e technika utánzásával magam is gyakorlatilag foglalkoztam”. Nem meglepő ezután, hogy a már említett kerámia-gyűjteményt — mintegy 1000 darabot — hozta létre a Műegyetemen, amelyet ma a budapesti szakmúzeumok őriznek. Személyében, aki Fiumében született — ahol én gimnáziumi tanulmányaimat folytattam — a hagyományos magyar—olasz kulturális kapcsolatok megint egyszer szerencsésen öltöttek testet. Azt hiszem tehát, az ő szellemében cselekedtem, amikor a képen, amelyet róla festettem, és ami a Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Technológiai Intézetében emlékét őrzi, egy faenzai héja-madaras* bokályt helyeztem a kezébe.

Korach Mór

BIBLIOGRÁFIA

- [1] Ueber Avanturinglasuren, „Chem. Ztg.”, 14, 1890, 346—347.
- [2] Az agyagipar technológiája, Budapest, 1892.
- [3] Theodor Deck, La Faïence, Paris, 1888.
- [4] Wartha Vince emlékünnepélye a MTA-n: B 449 okmány a Budapesti Műszaki Egyetem Könyvtárában.
- [5] Zsolnay—Mattyasovszky által közölt receptek. Lásd Németh Béla, „Építőanyag” 1954. 7. sz. Lásd azonkívül Korach Mór „Mit jelent számunkra Wartha Vince” Természet és Társadalom 1956. 4. sz.

* A faenzai régi mesterek hagyományos díszítő madármotívuma. E madár olasz neve „Astorre”, amelyben a tragikus véget ért fiatal Astorgio Manfredi nevének Faenzában mindmáig eleven emléke él.

Bevezetés

Az átmeneti fémek spinell szerkezetű kettős-oxidjai közül kerülnek ki a ferrit és termisztorgyártás fontos alapanyagai. Kifejlesztésük és technikai hasznosításuk a technika és tudomány eredményes kölcsönhatásának egyik meggyőző példája. Ez a munka ugyan már több évtizedes múltra tekinthet vissza, de még ma is nagy intenzitással folyik.

A Ni—Mn spinellek félvezető tulajdonságai miatt jelentősek. Ezen a néven foglaljuk össze a NiO—Mn₂O₃ kettősoxidrendszer 50 mól%-nál kevesebb NiO-t tartalmazó tagjait, melyeket a Ni_{1-x}Mn_{2+x}O₄ formulával foglalhatunk össze. A rendszer két határoló tagja: $x=0$ -nál a NiMn₂O₄ köbös spinell és $x=1$ -nél a hausmannit szerkezetű Mn₃O₄. A hausmannit szerkezet a spinell tetragonális megfelelője.

Változó vegyértékű kationokat tartalmazó inverz és statisztikus elosztású spinellekben könnyen megvalósítható a félvezető tulajdonságokat biztosító kationeloszlás: kristálytanilag azonos pozíciókban ugyanannak a fémnek 1-gyel eltérő vegyértékű kationjai helyezkednek el (Verwey és társai, 1951). Vezető és nem vezető spinellek szilárd oldatával a vezetőképesség tág határok közt tervszerűen befolyásolható. Az anyag félvezető tulajdonságait tehát a kationok vegyértékének alakulása és a kationok rácson belüli elrendeződése szabja meg.

A NiO—Mn₂O₃ kettősoxidrendszer szerkezeti tulajdonságai és fizikai jellemzői közötti összefüggések tisztázására az utóbbi években átfogó vizsgálatokat végeztek Larson—Arnott—Wickham (1962) és Wickham (1964). Eredményeik szerint a kettős-rendszer fázisdiagramja igen bonyolult. A technológiailag fontos 1100...1400°C közötti hőmérsékleti tartományban égetett Ni_{1-x}Mn_{2+x}O₄ minták köbös spinell szerkezetűek. $x<0,5$ esetén azonban, x értékétől függően, 1130...1350°C fölött NiO válik ki a rácsból. Ha $x<0,42$, a magas hőmérsékleten köbös szerkezet szobahőmérsékleten is megmarad, $x>0,42$ esetén azonban a szobahőmérsékletre lehűtött minta szerkezete tetragonálissá alakul. A tetragonális fázis c/a aránya x növekedésével folyamatosan nő. $x>0,5$ esetén 860...1160°C közötti hőmérséklet tartományban hűtés közben két fázis (köbös és tetragonális) alakulhat ki.

A kristályszerkezeti adatokat oxidációs potenciál, elektromos és mágneses mérések eredményével összevetve, a rendszer félvezető tulajdonságainak értelmezésére, az

$$\text{Mn}_{0,065+0,35x}^{2+}\text{Mn}_{0,35(1-x)}^{3+} \cdot [\text{Ni}_{1-x}^{2+}\text{Mn}_{0,35+}^{3+} + 1,65x\text{Mn}_{0,65(1-x)}^{4+}] \text{O}_4$$

szerkezeti összefüggést adják meg. Ez a megállapítás összhangban van Dunitz—Orgel (1957), Balt-

zer—White (1958), Seftel (1959) és más szerzők eredményeivel, akik szerint a Ni—Mn spinellek inverz jellegűek. A megadott szerkezet alkalmas az $x>0,42$ esetén tapasztalt tetragonális torzulás értelmezésére is, melyet az oktaéderes pozícióban levő és a kritikus (kb. 0,6-szeres) mennyiséget meghaladó Mn³⁺ ion által kiváltott Jahn—Teller torzulás okoz. [Jahn—Teller (1937); Dunitz—Orgel (1957), O'Keefe (1961).] A tetragonális jelleg x növekedésével a növekvő Mn³⁺ ion koncentráció miatt erősödik.

A félvezető tulajdonságokat elsősorban az oktaéderes pozícióban levő, statisztikus rendezettségű Mn³⁺ és Mn⁴⁺ ionok okozzák (Verwey és társai, 1947). A tetraéderes pozícióban levő Mn²⁺ és Mn³⁺ ionok közötti elektroncsere a nagyobb térbeli távolság miatt az előző folyamat mellett jelentéktelen.

Kísérleti módszerek és eredmények

Kísérleti munkánk célkitűzése: technológiai-lag reális feltételek mellett megvizsgálni a különleges laboratóriumi feltételek (közös oldatból becsapott oxalátok bontása és 40...70 órás égetése) alapján kapott irodalmi adatok érvényességét.

Vizsgálatainknál tehát masszainkat a szokásos kerámiagyártási módszerekkel állítottuk elő, kereskedelmi forgalomból beszerezhető NiO-ból és kereskedelemiből beszerezhető MnCO₃ hőbontásával előállított Mn₂O₃-ból. Vizsgálatainknál többféle eredetű, kémiaiilag azonos, azonban eltérő fizikai jellemzőkkel, pl. fajlagos felülettel rendelkező nyersanyagot használtunk. A megfelelő arányban összemért komponenseket nedves őrléssel homogenizáltuk, száradás után kötőanyaggal kevertük, és száraz sajtolással tárcsákat készítettünk.

A tárcsákat az előírt hőfokmenet szerint kiégettük. A kiégetett tárcsákon a következő vizsgálatokat végeztük:

— a kristályszerkezetet röntgendiffraktométeres módszerrel határoztuk meg, szobahőmérsékleten, Guinier-típusú kamrában Fe K_α sugárzással (a vizsgálatokat a HIKI Bródy Imre Laboratóriumának Anyagvizsgáló Osztálya végezte)

— elektronmikroszkópos felvételeket készítettünk törési felületekről

— beégetett ezüstkontaktussal ellátott tárcsák egyenáramú ellenállását, energiaállandóját mértük és stabilitási vizsgálatokat végeztünk. (A kontaktus beégetése a kristályszerkezetet nem befolyásolta).

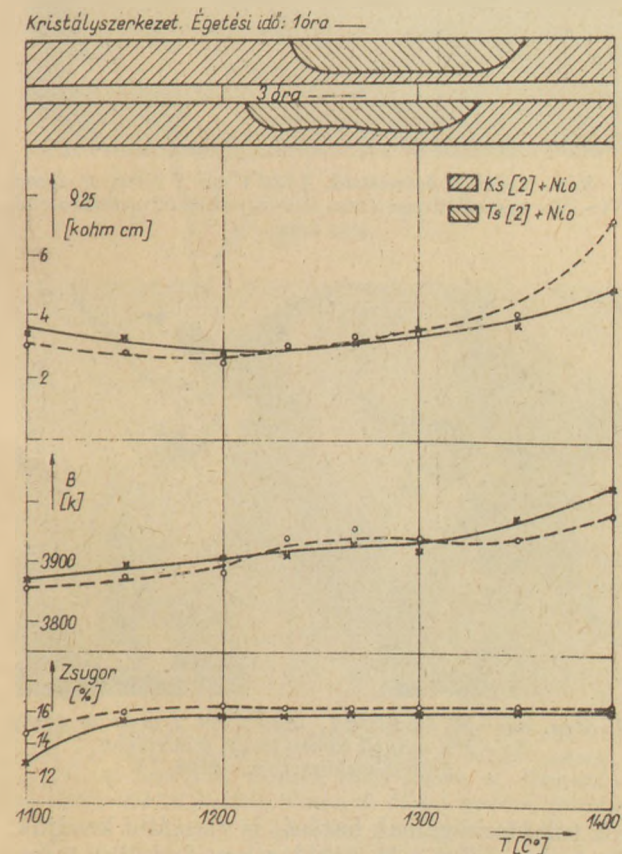
A technológiai jellegű vizsgálatokkal párhuzamosan megvizsgáltuk az alkalmazott nyersanyagok és a kísérleti masszák termikus tulajdonságait is Paulik—Paulik—Erdey típusú derivatográfban.

Vizsgálatainkat még nem zártuk le, azonban már eddig elvégzett munkánk alapján is összefoglalhatunk néhány részleteredményt.

* A IX. Szilikátipari Konferencián elhangzott előadás.

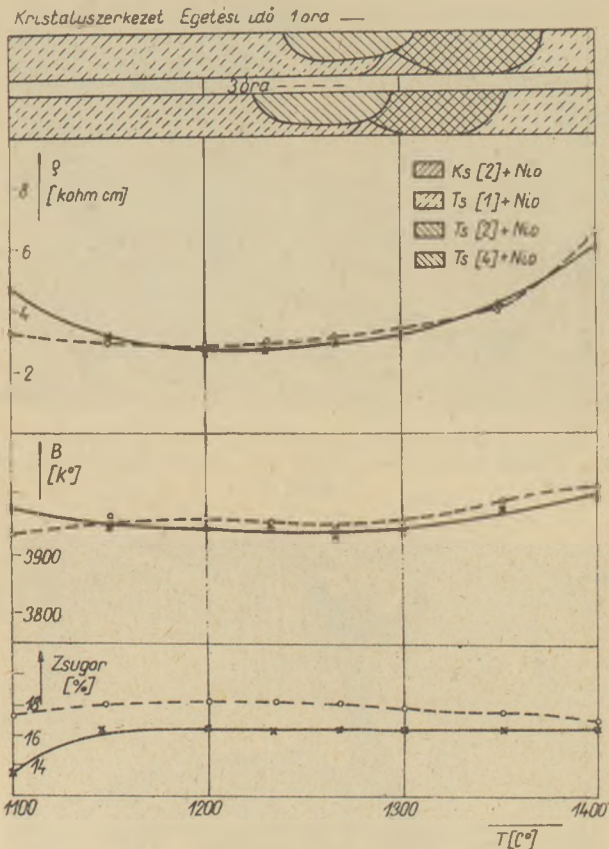
Az 1. és 2. ábrán két, $x=0$ és $x=0,34$ összetételű (tehát $x<0,42$), 1100 és 1400°C közötti hőmérsékleteken 1, ill. 3 órás kitartással égetett massa kristályszerkezeti és fizikai tulajdonságainak változását adjuk meg az égetési hőmérséklet függvényében. Figyelemre méltó, hogy mindkét masszánál találtunk tetragonális fázist, sőt az $x=0,34$ összetételűnél három különböző c/a arányú változatot. A többfázisú, bonyolultabb szerkezet ellenállás növekedést okoz. (Az 1200°C-ig csökkenő ellenállás a zsugorodás növekedésével értelmezhető). Stabilitás szempontjából az R_{25} minimuma közüli minták voltak a legjobbak.

A bonyolult szerkezeti képet nyújtó 1280°C-os égetési hőmérsékleten 1 órás kitartással égetett $x=0 \dots x=0,86$ összetételű masszasorozatunk az I. táblázatban közölt váratlan szerkezeti képet adta. Köbös spinell az egész sorozatban, mellette $x<0,44$ -től kezdve x -szel növekvő mennyiségű Mn_3O_4 fázis. A második fázis jelenlétét a mintákról készített elektronmikroszkópos felvételek is megerősítették (3...9. ábra). A 3. és 4. ábra jól kristályosodott szövetszerkezetet mutat ($x=0$ és $x=0,26$), az 5. ábrán ($x=0,44$) kismennyiségű, orientáltan elhelyezkedő precipitátum mutat a második fázisra. A precipitátum a 6. ábrán feldúsul ($x=0,60$), a 7. és 8. ábrán ($x=0,70$ és $x=0,80$) megváltozik a textúra jellege. A két fázis jelenléte nem mond el-



1. ábra. $x=0$ összetételű Ni – Mn spinell kristályszerkezete és fizikai tulajdonságai az égetés hőmérsékletének és a kitartási időnek függvényében
Alapanyagok: Mn_2O_3 Egyesült Izzó gyártm. $MnCO_3$ -ból; NiO saját preparátum

(A jelölések és a rácsparaméterek értékei megegyeznek az I. és II. táblázat adataival.)



2. ábra. $x=0,34$ összetételű Ni – Mn spinell kristályszerkezete és fizikai tulajdonságai az égetés hőmérsékletének és a kitartási időnek függvényében.

(Alapanyagok, jelölések mint az 1. ábránál)

1. táblázat
 $Ni_{1-x}Mn_{2+x}O_4$ masszarendszer
kristályszerkezete az összetétel függvényében

Nyersanyagok: Mn_2O_3 Izzó gyártm. $MnCO_3$ -ból
NiO Riedel de Haen gyártm. $Ni110^*$

x	Kristályszerkezet	25°C ohm cm	B K°
0	Ks (1) + /NiO/	$3,3 \cdot 10^3$	3800
0,26	Ks (3)	$2,8 \cdot 10^3$	3840
0,44	Ks (3) + / Mn_3O_4 /	$6,7 \cdot 10^3$	4050
0,60	Ks (3) + / Mn_3O_4 /	$20,2 \cdot 10^3$	4170
0,70	Ks (3) + Mn_3O_4	$59,5 \cdot 10^3$	4320
0,80	/Ks (3)/ + Mn_3O_4	$180,0 \cdot 10^3$	4600

Rácsparaméterek Ks (1) : $a_0 = 8,38 \text{ \AA}$
Ks (3) : $a_0 = 8,43 \text{ \AA}$

A táblázatokban alkalmazott jelölések

Ks köbös Ni – Mn spinell

Ts = tetragonális Ni – Mn spinell

// // néhány %-ban jelenlevő fázis

/ / kb. 10 %-ban jelenlevő fázis

zárójel nélkül: főkomponens v. azonos nagyságrendben jelenlevő fázisok.

z: zöld

f: fekete

*: original nyersanyag

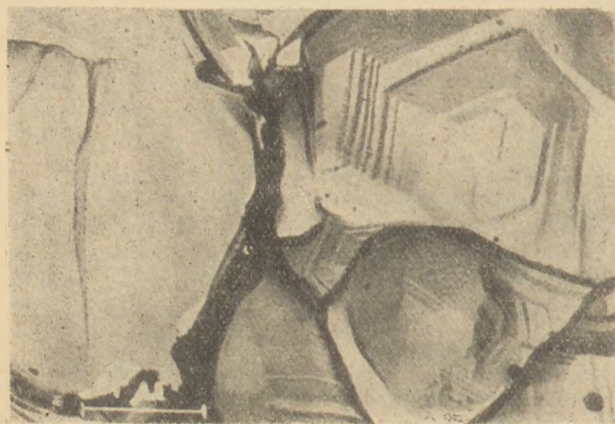
** : 800°C-on 1 órán át izzított, nedvesen őrölt NiO.



3. ábra. $x=0$ összetételű, 1280°C -on 1 órán át égetett Ni—Mn spinell tárcsa törési felületének elektronmikroszkópos képe



6. ábra. $x=0,60$ összetételű, 1280°C -on 1 órán át égetett Ni—Mn spinell tárcsa törési felületének elektronmikroszkópos képe



4. ábra. $x=0,34$ összetételű, 1280°C -on 1 órán át égetett Ni—Mn spinell tárcsa törési felületének elektronmikroszkópos képe



7. ábra. $x=0,70$ összetételű, 1280°C -on 1 órán át égetett Ni—Mn spinell tárcsa törési felületének elektronmikroszkópos képe



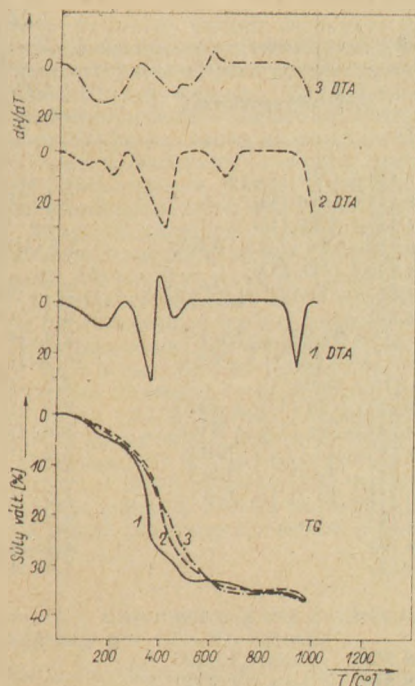
5. ábra. $x=0,44$ összetételű, 1280°C -on 1 órán át égetett Ni—Mn spinell tárcsa törési felületének elektronmikroszkópos képe



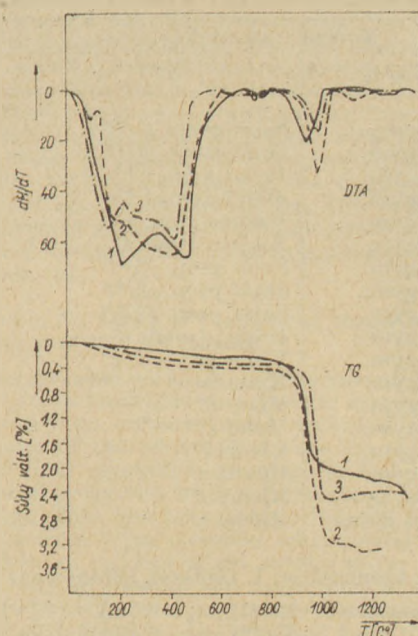
8. ábra. $x=0,80$ összetételű, 1280°C -on 1 órán át égetett Ni—Mn spinell tárcsa törési felületének elektronmikroszkópos képe

lent az irodalmi adatoknak. Mennyiségi arányukat a hőkezelés időgörbéjével befolyásolni lehet. Váratlan volt és saját eddigi tapasztalatainknak is ellentmond azonban a teljes összetétel-tartományban jelentkező köbös Ni—Mn spinell fázis. A két kísérlet között csak a NiO eredetében volt különbség. Ez az eredmény irányította figyelmünket arra, hogy nem-egyensúlyi viszonyok közt a nyersanya-

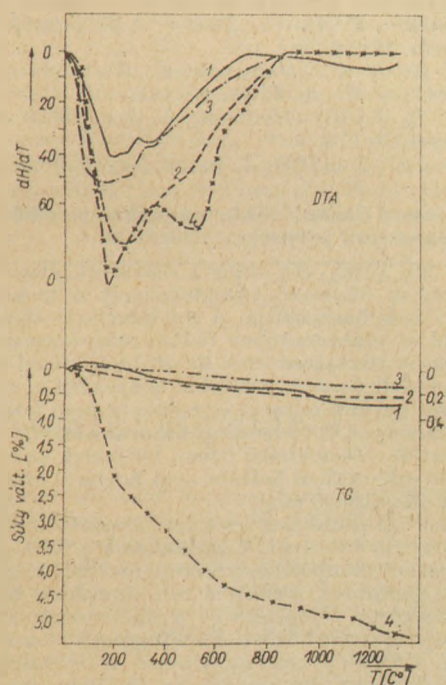
gok tulajdonságainak hatását is vizsgálni kezdjük. Eredményeinket a II. táblázatban foglaljuk össze. Láthatjuk, hogy a különböző eredetű NiO-ok eltérő fizikai-kémiai tulajdonságai határozottan befolyásolják a kristályszerkezet kialakulását. Láthatjuk azt, hogy a Mn_2O_3 tulajdonságai nincsenek olyan döntő befolyással a kristályszerkezet kialakulására.



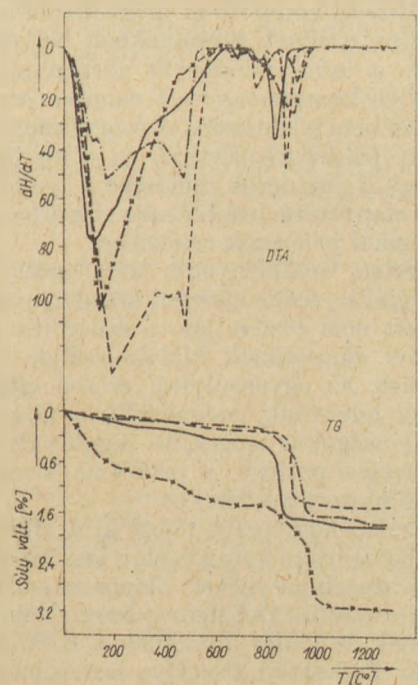
9. ábra. Különböző eredetű MnCO_3 minták DTA és TG görbéi. (1. Egyesült Izzó, 2. Reanal, 3. Riedel de Haën)



11. ábra. A 9. ábra MnCO_3 mintáiból előállított Mn_2O_3 -ból és Riedel de Haën-féle NiII oxidból készített $x=0,26$ összetételű masszák DTA és TG görbéi. (Jelölés 9. ábrával azonos).



10. ábra. Különböző eredetű nikkeloxid minták DTA és TG görbéi (1. saját preparátum, 2. Riedel de Haën gyártm. NiIIIIO -ból 800°C -on izzított, őrölt minta, 3. Közelebbi megjelölés nélküli francia minta, 4. Mond gyártm. fekete)



12. ábra. A 10. ábra NiO mintáiból Egyesült Izzó gyártm. MnCO_3 hőbontásával előállított Mn_2O_3 -mal készített $x=0,26$ összetételű masszák DTA és TG görbéi. (Jelölés a 10. ábrával azonos)

A kétféle nyersanyag előállítási körülményeiből származó eltérések a reakció energetikai és sebességi viszonyait is befolyásolják. A hatást $x=0,26$ összetételű masszasorozaton szemléltetjük. A 9. és 10. ábrán bemutatjuk a MnCO_3 , ill. NiO nyersanyagok DTA- és TG-görbéit. A tapasztalt eltérések összhangban vannak Hegedűs és Martin

(1966) adataival, akik szerint a MnCO_3 termikus tulajdonságait nemcsak előállításának módja, hanem „életkora” és „előéletének” egyéb hatásai is befolyásolják. A 11. ábrán három különböző Mn_2O_3 -ból, a 12. ábrán négy különböző NiO komponenssel készített massa derivatogramját láthatjuk. A DTA-görbéken $750\text{--}800^\circ\text{C}$ között láthatók olyan

Különböző eredetű nyersanyagokból előállított Ni—Mn spinellek kristályszerkezete és fizikai jellemzői

Nyersanyag eredete		κ	Égetési hőm. °C	Kristályszerkezet	25°C ohm	B K°
NMn ₂ O ₃	NiO					
Izzó gym.	Saját prep. /1/**	0,34	1100	Ks (2) + //Ts (1)//	—	—
Izzó gym.	Saját prep. /1/**	0,34	1300	Ks (1) + //Ts (1)//	3,7 · 10 ³	3910
Izzó gym.	Mond gym. f.**	0,34	1100	Ks (4) + //Ts (1)//	—	—
Izzó gym.	Mond gym. f.**	0,34	1300	Ks (2) + /Ts (1)/ + /NiO/	3,6 · 10 ³	3920
Izzó gym.	Kaders gym. z.*	0,34	1100	Ks (4) + //Ts (1)//	—	—
Izzó gym.	Kaders gym. z.*	0,34	1300	Ks (4) + /Ts (1)/ + //Ts (2)//	3,7 · 10 ³	3850
Izzó gym.	Saját prep. /2/**	0,34	1100	Ks (2)	3,8 · 10 ³	3920
Izzó gym.	Saját prep. /2/**	0,34	1300	Ts (1) + Ts (2) + /NiO/	3,4 · 10 ³	3920
Izzó gym.	Saját prep. /2/**	0,34	1400	/Ts (1)/ + Ts (3) + /NiO/	20,2 · 10 ³	4250
Izzó gym.	Francia ered. z.*	0,34	1300	Ts (1) + /NiO/	3,2 · 10 ³	3910
Izzó gym.	Kanadai ered. f**	0,26	1300	Ks (1) + /Ts (1')/ + /NiO/	2,9 · 10 ³	3910
Izzó gym.	Kanadai ered. f**	0,26	1300	Ks (1) + (Ts (1') + /NiO/	3,6 · 10 ³	3870
Izzó gym.	Mond f*	0,26	1300	Ks (1) + Ts (1') + /NiO/	3,3 · 10 ³	3890
Izzó gym.	Mond f**	0,26	1300	Ks (1) + Ts (1') + /NiO/	3,7 · 10 ³	3880
Izzó gym.	Riedel f**	0,26	1300	Ks (1) + Ts (1') + /NiO/	3,3 · 10 ³	3880
Izzó gym.	Riedel z*	0,26	1300	Ks (2)	3,7 · 10 ³	3870
Reanal gym.	Riedel z*	0,26	1300	Ks (2)	4,4 · 10 ³	3870
Riedel gym.	Riedel z*	0,26	1300	Ks (2)	4,5 · 10 ³	3890

Jelölések azonosak az I. táblázat jelöléseivel.

Rácsparaméterek	Ks (1) : $a_0 = 8,36\text{Å}$	Ts (1) : $a = 8,40\text{Å}$	$c = 8,30\text{Å}$	$c/a = 1,012$
	Ks (2) : $a_0 = 8,40\text{Å}$	Ts (1') : $a = 8,48\text{Å}$	$c = 8,38\text{Å}$	$c/a = 1,012$
	Ks (3) : $a_0 = 8,43\text{Å}$	Ts (2) : $a = 8,86\text{Å}$	$c = 8,29\text{Å}$	$c/a = 1,07$
	Ks (4) : $a_0 = 8,50\text{Å}$	Ts (3) : $a = 8,96\text{Å}$	$c = 8,23\text{Å}$	$c/a = 1,09$

endoterm reakció csúcsok, melyeket nem zavarnak a nyersanyagoknál tapasztalható energiaváltozások. A Mn₂O₃- komponens megváltozása befolyásolja ugyan ezeknek a csúcsoknak helyét és lefutását, de a csúcs mindegyik görbén megjelenik. Egyes NiO- komponenseknél azonban ez a csúcs egyáltalán nem jelentkezik. A még részleteiben nem tisztázott jelenségek között ez a kis jele is arra utal, hogy a partnerek minősége a reakciómechanizmust alapvetően befolyásolja. Ez a tény is érezhető a fizikai jellemzők értékében.

Kísérleti eredményeink arra utalnak, hogy technológiailag reális kísérleti körülmények, éppen ezért mert nem biztosítják a szilárdtest-reakciók egyensúlyi állapotának kialakulásához szükséges feltételeket, az egyensúlytól erősen eltérő eredményeket adhatnak, megnövelik a folyamatokat és tulajdonságokat megszabó függő változók számát és megszorítják a probléma megoldásánál felmerülő nyitott kérdéseket.

A szerző köszönetét fejezi ki a HIKI Bródy Imre Laboratórium kutatóinak a kristályszerkezet-meghatározásoknál végzett alapos és gondos munkájukért, valamint Del Medico Imrénének, ill. Vágó Jánosnének és Pádár Józsefnek a Kőbányai Porcelángyár Fejlesztési Osztálya kutatóinak a derivatográfias analízisek, ill. az elektronmikroszkópos felvételek elkészítéséért.

BIBLIOGRÁFIA

- Baltzer, Ph. K.—White, J. G. (1958): J. Appl. Phys. 29. 445.
 Dunitz, J. D.—Orgel, E. E. (1957): J. Phys. Chem. Solids 3. 20. és 318.
 Larson, E. G.—Arnott, R. J.—Wickham, D. G. (1962): J. Phys. Chem. Solids 23. 1771.
 Hegedűs, J. A.—Martin, K. (1966): Magyar Kémiai Folyóirat 72. 403.
 O'Keefe, M. (1961): J. Phys. Chem. Solids 21. 172.

Seftel, J. T.—stb. (1959): Fizika Tverdogo Tela. I. 2. 227.
 Илфмен, И. Т. (1959) фтт. I. 2. 227.

Verwey, E. J. W.—Braun, P. B.—Gorter, E. W.—Romeijn, F. G.—van Santen, J. H. (1951): Z. Phys. Chem. 198. 6.

Verwey, E. J. W.—Maayman, P. W.—Romeijn, F. G. (1947): J. Chem. Phys. 15. 181.

Verwey, E. J. W.—Heilmann, E. L. (1947): J. Chem. Phys. 15. 174.

Wickham, D. G. (1964): J. Inorg. Nucl. Chem. 26. 1369.

Zombory Etelka: Nikkel-mangán-spinellek hőkezelésénél tapasztalt jelenségek vizsgálata

A Ni_{1-x}Mn_{2+x}O₄ típusú összetett átmeneti-fém-oxidrendszer félvezető tulajdonságait a technika már több évtizede hasznosítja. A rendszer kristályszerkezeti jellemzői és makroszkópos fizikai tulajdonságai közötti kapcsolatok tisztázása csak az utóbbi évtized kutatásai alapján indult meg. Az irodalmi adatokból nyerhető kép tehát még egyáltalán nem egységes és nem lezárt. A közölt eredmények érvényességi határa, különösen a laboratóriumiól erősen eltérő üzemi feltételek között, a kis- és sok esetben fedésbe sem hozható eredményekből nem állapítható meg.

Kísérleti munkánk ezeknek a problémáknak egy részét kívánja tisztázni. Vizsgálataink a NiO—Mn₂O₃—O₂- rendszer különböző összetételű masszái és az ezekből készített kerámiák termikus tulajdonságai, kristály és szövetszerkezeti felépítése és a makroszkópos elektromos tulajdonságok közötti összefüggések elemzésére irányultak. Eredményeink nagy része az irodalmi adatok alapján értelmezhető ugyan, az általánosítások szempontjából viszont határozottan óvatosságra intenek. Így például a termék kristályszerkezetében megjelenő tetragonális fázis fellépése a preparátum készítéséhez használt NiO minőségétől függ. Az Mn₂O₃- partner jelentősége ebből a szempontból kisebb, erősebben hat viszont a reakció energetikai és sebességi viszonyaira.

Зомбору, Э.: Испытание шпинелей Ni—Mn при термической обработке.

Полупроводящие свойства сложной переходной системы окисей металла типа Ni_{1-x}Mn_{2+x}O₄ используются техникой уже несколько десятков лет. Однако, изучение зависимостей между кристаллоструктурными показателями и макроскопическими физическими свой-

ствами системы началось только на основе результатов исследований последнего десятилетия. В связи с этим обзор литературных данных не дает законченного представления об этом вопросе. Трудно определить верность и применимость небольшого количества опубликованных результатов, часто не совпадающих друг с другом, особенно в заводских условиях, сильно отличающихся от лабораторных. Наши эксперименты направлены на выяснение части этих проблем. В ходе испытаний нами проводился анализ зависимостей между свойствами, кристаллической структурой и текстурой, а также макроскопическими и электрическими свойствами различных составов масс системы $\text{NiO}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{O}_2$ и изготовленных из них керамических материалов. Преобладающее количество наших результатов может быть объяснено на основе литературных данных, однако, их обобщение требует от нас определенной осторожности. Так например появление тетрагональной фазы в кристаллической структуре изделия зависит от качества NiO , используемого для приготовления препарата. С этой точки зрения значение роли Mn_2O_3 снижается, однако, весьма интенсивным является влияние Mn_2O_3 на энергетические и скоростные условия реакции.

Zombory, E.: Untersuchung der Erscheinungen bei Wärmebehandlung der Ni—Mn-Spinells

Die Halbleiter-Eigenschaften der zusammengesetzten Übergangs-Metalloxyde von Typ $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}$ werden in der Technik bereits seit Jahrzehnten genutzt. Die Erforschung des zwischen der Charakteristik der Kristallstruktur und den makroskopischen physikalischen Eigenschaften bestehenden Zusammenhanges nahm erst im Laufe der letzten Jahrzehnte ihren Beginn. Das aus den Angaben der Fachliteratur erhaltbare Bild ist demgemäß keineswegs einheitlich und als abgeschlossen zu betrachten. Der Gültigkeitsbereich der erhaltenen Resultate, insbesondere bei von den Laboratoriumsverhältnissen abweichenden Betriebsverhältnissen, kann durch die wenigen und oftmals nicht übereinstimmenden Resultate nicht ermittelt werden.

Unsere Versuche bestreben einen Teil dieser Probleme aufzuklären. Das Ziel war die Ermittlung und Analyse der zwischen den aus Massen verschiedener

Zusammensetzung des Systems $\text{NiO}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{O}_2$ und der Kristallstruktur und makroskopisch-elektrischen Eigenschaften der aus diesen erzeugten Gegenständen bestehenden Zusammenhänge. Ein Teil unserer Resultate kann allerdings den Literaturangaben gemäß ausgelegt werden, hinsichtlich der Verallgemeinerung ist es jedoch äußerst ratsam, mit entschiedener Vorsicht vorzugehen. So z. B. hängt das Erscheinen einer tetragonalen Phase in der Kristallstruktur des Produktes von der Qualität des bei der Zubereitung des Präparates verwendeten NiO ab. Die Bedeutung des Anteils Mn_2O_3 ist in dieser Hinsicht geringer, wirkt dahingegen kraftvoller auf die energetischen und Geschwindigkeitsverhältnisse der Reaktion ein.

Zombory, E.: Study of phenomena occurring during heat treatment of Ni—Mn Spinels

Whilst the semiconducting properties of the $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_{2+x}\text{O}_4$ -type transition metal oxide system has for long decades been utilised in the technical field, the interpretation of the correlations between the characteristics of their crystalline structure and the macroscopic physical properties is the achievement of the more recent years. Thus the knowledge available from literature is far from being complete and integral. Neither can the limits of validity of the results so far obtained — particularly in view of the conditions in the plant which differ widely from laboratory conditions — be established with any degree of certainty from the scanty and sometimes ambiguous findings.

Our experiments intend to clear up a part of these problems. Examinations have been extended to bodies of different compositions in the $\text{NiO}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{O}_2$ system and to the correlations between the thermal properties, the crystalline and structural build-up and the macroscopic electrical properties of the ceramics made thereof. Although a part of the findings can well be interpreted on the basis of the available literature, they do not permit generalisation.

Thus, for instance, the occurrence of the tetragonal phase in the crystalline structure of the product depends on the quality of the NiO used in the preparate. The significance, from this respect, of the Mn_2O_3 partner is less but it has a considerably greater effect on the energy- and velocity conditions of the reactions.

A világ szilikátiparából

Gyakran előfordul, hogy nagy mennyiségű anyagot igénylő útépitések nem láthatók el közelfekvő meglévő üzemből. Egyik amerikai cég 600 t/l kapacitású homokos kavicskitermelő berendezést épített, mely nem mozgó berendezés ugyan, de könnyen telepíthető át egyik helyről a másikra. A berendezés 42 × 48 hüvelyk (1200 × 1050 milliméter) pofás előtörőből, két Telsmith-utántörőből, három vibrációs rostából és néhány mozgatható szállítószalagból áll. Az energiát 800 kW teljesítményű Diesel-elektromos aggregát szolgáltatja, mely 8 kerekű fedett trélerre van szerelve.

csak röpitőtörővel végzett másodlagos és kalapástartóval végzett harmadfokú aprítás, további minden aprítási fokozat utáni osztályozás során, illetve azt követően az előállított frakciók a megfelelő silókba jutnak, melyekből az adalékanyag-keverőberendezések és az aszfaltkeverő üzembe haladnak tovább. A keverés központi vezérléssel történik. Megfelelő portalanítást biztosítanak.

Az észak-nyugat-angliai Pont közelében új mész-
bányaüzemet létesítettek egy korábban művelt területen.
Az üzem főleg betonadaleanyag és aszfaltbevonat-
zúzótkő előállítására készült. A jövesztést nagylyukú
robbantással, a rakodást hegybontószerekkelés kontrolval
és a szállítást a jelenleg 200 yard (150 m) távolságra levő
előtörőig, dömperral végzik. Az üzem teljesítménye 200
tonna/ó. Az előtörőként alkalmazott röpitőtörő elé med-
dőleválasztó van beépítve és a leválasztott szennyezett
meddőanyagot töltésanyagként értékesítik. Az ugyan-

A német szabvány (DIN), szemcsealak tekintetében, a szemcse legnagyobb (h) hossza és legnagyobb vastagsági mérete (v) viszonya alapján zömöknek minősíti azt a szemcsét, melynél $h : v = 3 : 1$, vagy ennél kisebb. A szabvány szerint 20 súly-% kedvezőtlen alakú szemcsékanyaggal engedhető meg. A vizsgálatot kb. 300 szemcsére kell kiterjeszteni. A vizsgálathoz, mely csak az 5 mm-nél nagyobb szemcsékre terjesztendő ki, oly tolómércezt célszerű használni, melynél a szemcséssző beállításával, a tolómérce másik mérőnyílásán automatikusan beállítódik a megfelelő (a hossz $1/3$ -át kitevő) vastagsági méret. A zömök szemcsealaknak különböző előnevei vannak.

Indukciós kemencék különféle tűzállóanyagokkal való belső burkolására vonatkozó újabb tapasztalatok*

B E R E N S, L. W.
Rajna-Westfaliai Műszaki RT, Dornap (NSZK)

Bevezetés

Az indukciós kemencéket gazdaságosságuk és az üzemeltetési körülményekhez való jó alkalmazkodási képességük folytán egyre inkább alkalmazzák öntödékekben olvasztó kemenceként. Ezeknek a kemencéknek nagysága a néhány kg-nyi mennyiséget befogadó laboratóriumi kemencéktől a több száz tonnás befogadó képességű nagy berendezésekig terjed.

Alapjában kétféle kemencét különböztetünk meg: csapoló és téglykemencét, amelyek még — az alkalmazott frekvenciától függően — kis-, közép- vagy nagyfrekvenciás kemencék lehetnek. Ezekről a különbségekről jelen előadás keretében csak hozzátvetőlegesen teszünk említést.

Az elektromos energiának induktív átvétele lehetőleg kis falvastagságú tűzálló bélést igényel. Így pl.: az 1 tonnás téglykemence bélésvastagsága kisebb mint 10 cm, a 10 tonnás kemencénél 11–13, a 30 tonnásnál 18–25 cm vastag a tűzálló bélés. Ugyanígy az indukciós csapoló kemence csapoló részének tűzálló anyaga is vékonyfalú kell hogy legyen. Viszont a nagyobb felső kemencerész, melyben a kemencebetét még nincs felhevítve, jelentősen vastagabb tűzálló anyaggal bélelhető. Az indukciós kemence tűzálló bélése elhasználódásnak van kitéve, a bélés élettartama függ az alkalmazott tűzálló bélés fajtától, valamint az olvasztandó anyagtól és az üzemeltetési körülményektől.

Tűzálló bélésfajták

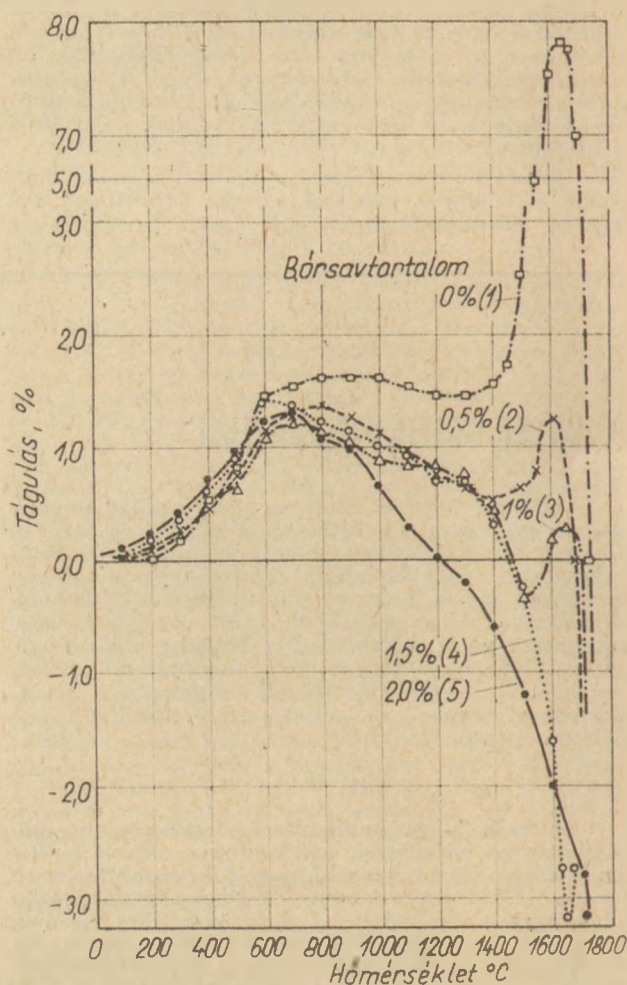
Általában az indukciós kemencék tűzálló bélésére monolitikus döngölő masszákat alkalmaznak. Tűzálló téglákat (idomokat) csak kivételes esetben használnak. A tűzálló bélés anyaga főként kvarcit, emellett azonban magnézit, korund, és legújában olvasztott mészsó is alkalmazásra kerül.

Kvarcitbélés. Az indukciós kemencéknél a kvarcitbélést előnyben részesítik. Ez a tény az előnyös ár mellett — kvarcítödngölő masszák ára az NSZK-ban csak 200 M/t — még abból is adódik, hogy a kvarcitbéléseknek nagy az üzembiztonsága és viszonylag nagy az élettartama.

Azért, hogy a kvarcítödngölő massa tömörödése kifogástalan legyen, bórsavat (H_3BO_3) vagy ennek anhidridjét (B_2O_3) szokták hozzákeverni. Még évekkel ezelőtt egyszerűen por alakú bórsavat alkalmaztak, újabban arra tértek át, hogy ezt a szinterelési folyamatot elősegítő anyagot a legfinomabb granulátum alakjában alkalmazzák, hogy ne képződjenek egyes különálló összeolvadt csomók. Ennek az alkalmazott segédanyagnak mennyisége a kemence hőmérsékletéhez igazodik, úgy hogy kisebb kemencehőmérséklet nagyobb adalékanyag-mennyiséget igényel. Az utóbbi évek tapasztalatai azt mutatják, hogy nagy olvasztó-hőmérsékletű acélkemencék esetében a szinterelést elősegítő adalék felesleges. Ez viszont sok esetben azt eredményezi, hogy a döngölő massa erősen tágul (1. ábra) és ezáltal nagy nyomást fejt ki a kemence szerkezetre.

Az indukciós kemencék kvarcitbélésénél hőmérsékletkülönbség folytán a bélés keresztmetszetében 3 zónát különböztetünk meg: a zsugorított (szinterelt), a fritteldött és a por alakú zónát. A két első zónában az egyes szemcsék bórszilikát üveggel vannak kötve, ez a nem kristályos alkotó része a koptató és maró hatás folytán a legerősebben van megtámadva, az egyes szemcsék oldódása a széléről indul (2a, 2b ábra).

A tekercselés oldalán levő bélészóna főleg lazán egymás mellett felvő szemcsékből áll, amelyek a kemencebélésnek egy bizonyos rugalmasságot kölcsönöznek. Az olvadék oldalán a zsugorított zóna a nagy hőfok következtében legnagyobb részben kristobalit és röntgenamorf fázisból áll.



1. ábra. Különböző bórsavtartalmú kvarcítödngölő masszák tágulási görbéi Berens szerint (1966)

* A IX. Szilikátipari Konferencián elhangzott előadás.

2a ábra. Kvarcitos bélés korróziójának folyamata. Az egyes szemcsék pusztulása repedezés következtében. A szemcsék oldódása a széléről indul, új módosulatok képződése mellett (nagyítás 100×)

2b ábra. Ua., mint 2a ábránál (nagyítás 250×)



A bélés „frittelt” része e két alkotórészen felül még jelentős kvarcmaradványokat tartalmaz, míg a por alakú laza zónában csak ritka esetben találhatók a kvarc nagyhőmérsékletű módosulatai.

A kvarcibélés mind lemezes, mind gömbgrafitot tartalmazó öntöttvasnál, valamint temperöntésű és ötvözött öntöttvasnál kitűnően bevált. Ezeknél az öntödei termékeknél, amelyek ma majdnem kizárólag tégelykemencékben (3. ábra) kerülnek olvasztásra, úgyszólván kivétel nélkül savas bélést tartanak előnyösnek.

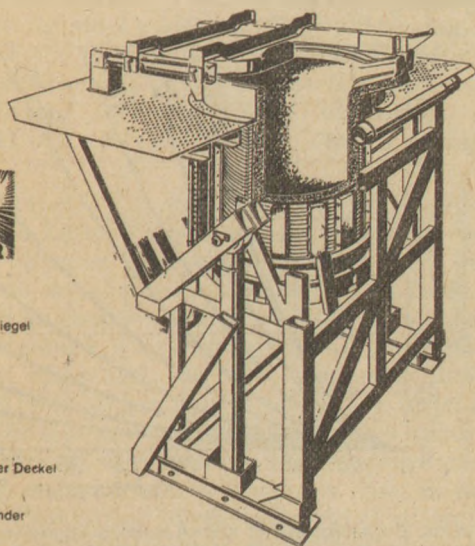
Az acél előállítását is legtöbb esetben savas bélésű kemencében végzik, hacsak nem szükséges olyan ötvöző elem hozzáadása, mely ilyen kemencebéléssel szemben maró hatású (lásd később). Még az előírt Seger-gúla olvadásponton túlmenő, rövid ideig tartó túlhevítése is keresztülvihető a gyakorlatban, nagyobb méretű bélésrongálódás nélkül.

Egyes fémek, mint pl.: alumínium olvasztására szolgáló kemencék, agyagkötésű savas döngölő

masszával bélelhetők. Gyakran az ilyen masszákhoz porceláncserepet vagy gyengébb minőségű samottot kevernek. A viszonylag alacsony üzemi hőmérséklet folytán az ilyen bélések tartóssága rendszerint nagyon jó. Ilyen masszánál nehézség legfeljebb elégtelen szinterelődés vagy erős repedés folytán áll elő.

Magnezitbélés. Magnezitbélést elsősorban akkor használnak, ha kvarcitos bélés alkalmazása nem lehetséges, pl. alacsony széntartalmú erősen ötvözött acélok esetében. A magnezitbélés jelentős mértékben periklasból és a magnéziumoxidnak krómoxid, alumíniumoxiddal és kovással stb. képezett vegyületeiből áll. Szinterizálódást elősegítő anyagok alkalmazása lehetséges. Ezt azonban csak az előállító teheti bele, mert nem ismeretes. Al_2O_3 vagy Cr_2O_3 hozzákeverése spinelképződés céljából ajánlatos, mert ezáltal a bélés élettartama, fizikai tulajdonságai is javíthatók. Magnezites masszánál mind szintermagnezit, mind olvasztott magnezit alkalmazható. Egy olyan jól definiált zónaképződés, mint a kvarcitos masszánál van, a magnezites masszánál nem állapítható meg. Rendszerint csak néhány cm vastagságú belső réteg van erősen szinterizálódva, míg a mögötte levő masszaréteg már nincs megkeményedve, illetve tömörödve. Az indukciós kemencékhez való magnezitdöngölő masszák ára az NSZK-ban — a minőségtől függően — 700—1300 M/t.

Korundbélések. A korundmassza leginkább plasztikus agyagkötésű döngölő massa alakjában kerül alkalmazásra fém- és vasolvasztó kemencék-nél. Elsősorban csapoló indukciós kemencék-nél a csapoló részeknél alkalmazzák. Az Al_2O_3 -tartalom ilyen masszánál 85—90%, és legjobban bevált nyersanyag az elektrokorund. Nagy Al_2O_3 -tartalmú csiszolókorong-törmelék kevésbé áll ellen az eróziós hatásoknak. Az agyagkomponens kiválasztása meglehetősen nehéz, és nem lehet csak a nagy Al_2O_3 -tartalmat előnyben részesíteni. Sokkal fontosabbak a fizikai tulajdonságok, különösen a tágulási és zsugorodási jelenségek.



Gestampfter Tiegel
Spule
Joche
Kippgestell
Ofenplattform
Strombänder
Wärmeisolierte Deckel
Kippstuhl
Hydraulik-Zylinder

3. ábra. Indukciós tégelykemence vázlatos képe

A plasztikus korund döngölőmassza mellett kivételesen alkalmaznak különböző korundszemcsékből — adott esetben szinterelést fokozó adalék alkalmazásával — összeállított száraz masszát is. Ilyen bélést pl. acélkemencékben 1700°C feletti hőmérsékletnél, vagy újabban kísérletképpen ferromangán előállításánál használnak.

Korunddöngölő masszát az NSZK-ban 1000–1500 M/t árban ajánlanak.

Olvasztott mész bélések. Újabban egy további nyersanyaggal bővült az indukciós kemencék bélésanyag-választéka: az olvasztott mészszel. Kísérletek igazolják, hogy az olvasztott mész hidratációja sokkal kisebb, mint a szokásos módon égetett mészé. Az olvasztott mésznek indukciós kemencebélés-anyagként való alkalmazását metallurgiai szempontok támasztják alá. Ebből az anyagból készült bélés biztosítja az acél legkisebb kén-, foszfor- és oxigén-tartalmát. Sajnos az általunk — kis tételes kemencékben 50 kg-tól 1 tonnáig — végzett kísérleti olvasztások azt mutatták, hogy egy ilyen bélés élettartama rövid, csak 30–40 olvasztást bír ki. Ez kevesebb mint a fele a szokásos magnezithélés tartósságának. A szinterelő adalék (B_2O_3) mennyiségének variálása révén csak kis mértékű javulást sikerült elérni. Különböző szemcseeloszlású anyaggal végzett kísérletek sem vezettek eddig eredményre, bár feltételezhető, hogy egy optimális szemcseeloszlású anyag alkalmazásával még emelhető a bélés tartóssága.

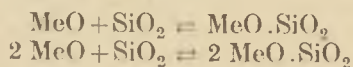
A nyert tapasztalatok azt mutatják, hogy olvasztott mész bélésű indukciós kemencékben olvaszthatók a legnagyobb tisztaságú acélok. A jelenleg még kis élettartam folytán a bélés alkalmazása csak speciális acéloknál gazdaságos. A jelenlegi bélés-élettartam megkétszereződése esetén lehet csak széles körben alkalmazni, amikor is a nagyobb gyártási kapacitás folytán a jelenlegi ár — kb. 1000 M/t — valószínűleg csökkenthető lesz.

A kemencebetét (olvadék + salak) összetételének és az üzemi hőmérsékletnek hatása a tűzálló bélésre

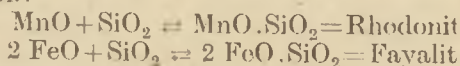
Az indukciós kemence tűzálló bélésének viselkedése elsősorban az olvasztandó betét jellegéhez, a szükséges üzemhőmérsékletéhez és egyéb olvasztási feltételekhez igazodik. E feltételeknek leg gondosabb megválasztása ellenére is elkerülhetetlen a reakció a kemencebetét (olvadék + salak) és a kemencebélés között.

Ilyen reakciók különösen kvarcitos bélésnél jelentős bélésrongálódáshoz vezethetnek.

Ezek lényegében az alábbi egyenletek értelmében következnek be:

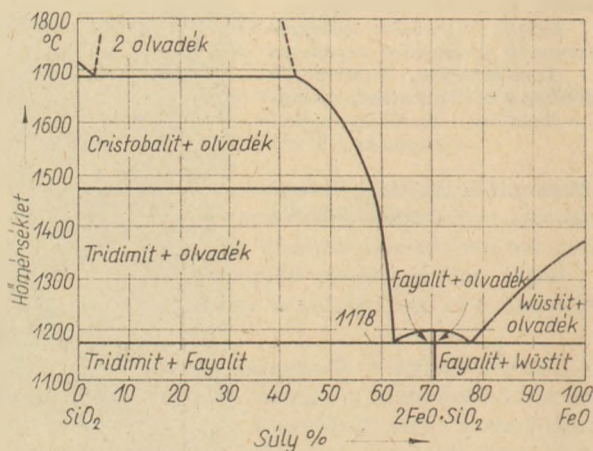


mint pl.:



Különösen a Fayalit képződése vezet gyakran a kemencebélés élettartamának megrövidüléséhez, mert ez már 1200°C alatti hőmérsékleten olvad (4. ábra).

Ilyen folyamat főként akkor lép fel, ha erősen rozsdásodott ócskavas képezi a kemencebetétet. Ez

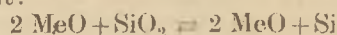


4. ábra. SiO_2 — FeO kétalkotós rendszer, Harders és Kienor könyvéből (1960) átrve

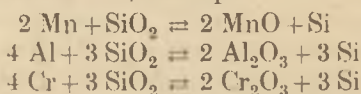
adottság, amely a jelenlegi nyugat-európai alacsony ócskavasárak folytán csak fokozódik.

Megállapítottuk pl., hogy a savas kemencebélések tartóssága több mint 75%-kal csökken, ha a kemencebetét 30%-ánál több erősen elrozsdásodott.

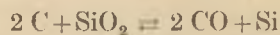
A kemencebélés élettartamának szempontjából fontosak még a desoxidációs reakciók az alábbi séma szerint:



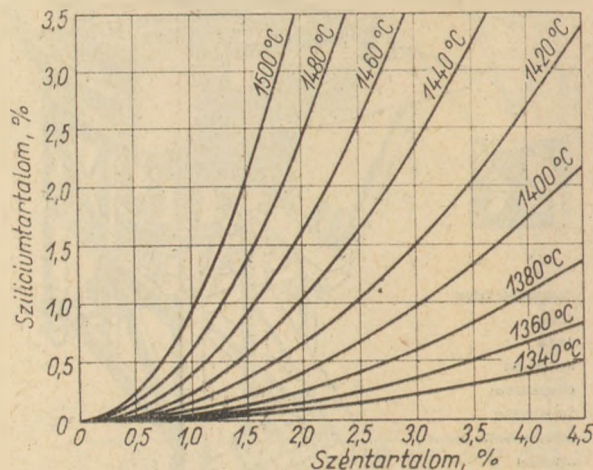
Különösen ötvöztött öntöttvas és acél kvarcitos bélésű kemencében való előállításánál az ötvöztött adalékok ilyen reakciói a béléskopás jelentős növekedését és az olvadék szilíciumban való feldúsulását okozzák, mint pl.



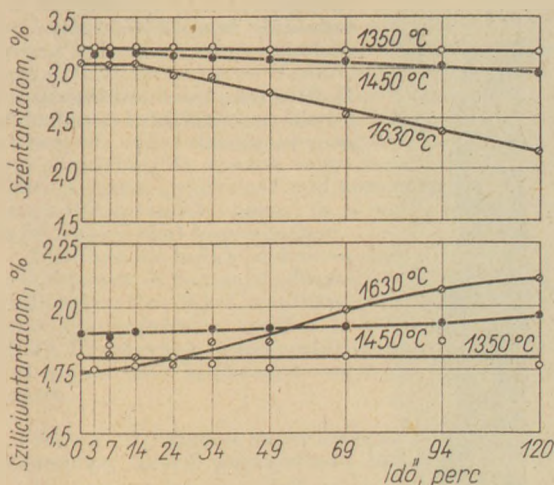
Nagy széntartalmú öntöttvasnál is előállhat a szilíciumtartalom dúsulása az alábbi egyenlet szerint:



Az 5. ábrán láthatók ezeknek a reakcióknak egyensúlyizotermái.



5. ábra. A vasban oldott szén hatására végbemenő kovaszerű redukció egyensúlyizotermái Walking és Lang szerint (1961)



6. ábra. A kovasav- és szilícium-tartalom változása különböző olvasztási hőmérsékleten. Az olvadék Si-tartalmanak növekedése a C-tartalom egyidejű csökkenése mellett. Walking és Lang szerint (1961)

Tapasztalatunk szerint azonban ezekből nem lehet kvantitatív megállapításokat levonni, mert a jelenlevő komponensek közt nincs egyensúly. Azt, hogy egy ilyen szilíciumdúsulás a széntartalom megfelelő csökkenése mellett lehetséges, Walking és Lang kísérleti olvasztásokkal igazolták (6. ábra).

A gyakorlati szakemberek részéről mind gyakrabban felmerül a kérdés, milyen feltételek mellett kifizetődő még a kvarcitos bélés, és mikor válik elkerülhetetlenné egy sokszorosan drágább bázikus bélés alkalmazása. Az egyes öntödékekben nagymértékben különböző üzemi feltételek vannak, és így az e tekintetben kapott számadatok természetesen csak támpontul szolgálhatnak, melyek bizonyos feltételezésekkel felfelé vagy lefelé változtatandók.

Alapvető különbséget kell tenni, hogy az olvasztó berendezésben átolvasztást vagy csak ötvöztést végeznek. Az átolvasztásnál a reakció lefolyásához jelentősen hosszabb idő kell, s így ebben az esetben a betétnek bélést rongáló alkotórészei a megfolyósodástól a kiöntésig fejtik ki hatásukat, viszont ötvöztésnél lehetőség van az erősen támadó fémeknek csak röviddel a kiöntés előtt való beadagolására. Az ilyen termékekhez előnybe részesített téglkemencékben az olvadék erőteljes mozgása folytán aránylag rövid idő alatt végbemegy a homogenizálódás az olvadék és az ötvöző adalék között.

Acélglyártásnál a legfontosabb ötvöző elemekhez tartozik a króm. Tapasztalatunk szerint savas masszával döngölt téglkemencében 10%-os krómtartalmú anyag olvasztható és 30%-ig ötvözhető. Abban az esetben, ha egyidejűleg krómot és mangánt adagolunk, a legtöbb esetben ajánlatos bázikus bélést választani. Egyedül magántartalmú betétnél 2% mangántartalomig és 10%-ig terjedő mangánötvöztésnél a kvarcitos bélést lehet alkalmazni. A krómnál és a mangánnál erősebben támadják meg a savas kemencebélést a titán és az alumínium. Ezekből az ötvöző elemekből néhány %-ban való adagolás esetén gyakorlatilag csak bázikus bélés lehetséges. Valamivel kedvezőbbek

a viszonyok niób és tantál esetében. Mindenesetre ezeknél is ha több mint 2%-ban vannak, a bázikus bélés előnyösebb. Vanádiummal legtöbbször csak kis mennyiségben ötvöznek, ez azonban savas bélésű kemencében is lehetséges. Ugyanez érvényes a wolframra is. Aránylag kis oxigén affinitása ellenére a molibdénnel a savas bélés erős megtámadását észlelték. Ezért ez egyszerűen áthidalható oly módon, hogy a molibdént csak kiöntés után adagolják hozzá. A főként dezoxidációra használt kalcium ugyan bélésroncsoló lehet, de hatóideje többnyire nagyon rövid, és aránylag csak kis mennyiségben kerül adagolásra, ezért rendszerint nem okoz nagyobb bélésrongálódást. Hasonlóak a viszonyok a magnéziumnál is.

A különböző tűzálló bélekknél a legerősebb támadás nem az olvadékszónában, hanem a salakzónában lép fel. Ez főként arra vezethető vissza, hogy a romboló alkotórészek, mint pl. a FeO , a salakzónában dúsulnak fel. Salakozkotta maradások az indukciós téglkemence felső harmadában főleg akkor állapíthatók meg, ha kis töltésfokkal járatták, az alsó kemencerészen akkor, ha kisebb adagokat öntenek.

Az olvasztandó anyag összetétele mellett a kemence üzemi hőmérsékletének is jelentős hatása van a béléstartósság szempontjából. Ez a savas bélekknél azok alacsony olvadékonysága (Sk 33–34) folytán inkább észlelhető mint a bázikus bélekknél. Így pl. kvarcitos bélés tartóssága egyharmadára csökken, ha az üzemi hőmérsékletet különben azonos körülmények mellett 1450°C-ról 1600 fokra emelik.

Sajnos, ez kis kemencetöltésfok következtében is előáll, mert ezzel nagy elektromos teljesítmény és így túlhevítés lép fel az alsó kemencerészen. Ezek a túlhevítések gyorsítják az erózió folyamatokat a bélés és az olvadék között. Gyakran körte alakú bemaradásokra vezetnek a kemence alsó harmadában. Különösen savas bélekknél ez oda vezet, hogy az olvadék oldalán a döngölt masszaréteg szabályosan leolvad (7a, 7b ábra).

Tekintetbe kell venni továbbá, hogy kedvező béléstartóssághoz nem ajánlatos, hogy egy indukciós kemence naponta szobahőmérsékletre lehűljön. Minden kemencebélésre vonatkozólag behiányosodott, hogy csak a hét végén célszerű kikapcsolni a kemencét. Naponta való lehűtés által a bélés élettartama több mint 50%-kal csökken.

A különböző bélek tartóssága. Indukciós kemence létesítésénél mind a kemenceépítők, mind a döngölőmasszát szállító cégek részéről ismételt felmerül a kérdés, milyen béléstartóssággal lehet számolni. Tapasztalatok szerint erre a kérdésre nehéz válaszolni. Pontos eredmény az egyes üzemek mindenkor adottságától függ. Mégis, hogy legalább áttekintést nyerjenek, ennek az ismertetésnek a keretében néhány tapasztalati adattal szolgálunk.

Gyakorlati szakemberek egy indukciós kemence béléstartósságát gyakran az olvasztások (adagok) számában adják meg. Ezek az adatok kétségesek, mert részben attól függenek, hogy a kemence kis töltésfokkal működik vagy a helyes mér-

A síküveg minőségjavítása a kádkemence hőmérsékleti és áramlási viszonyainak változtatásával

BIRÓ SÁNDOR
Salgótarjáni Síküveggyár

1. Bevezetés

A hazai síküvegolvasztó kemencék üzemeltetésénél problémát jelentett a termék minőségében mutatkozó időszakos hullámzás. A változás tisztulási elégtelenséggel jelentkezett, mely egyrészt szoros összefüggésben volt a kvarehomok 20—28 százalék 0,1 mm alatti szemcsefrakciójával.

Megfigyeléseink alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a problémát az olvasztótérben, pontosabban a tűzzel borított felületen lejátszódó folyamatokban kell keresni. Ezek a minőségre kiható változások függetlenek voltak az üvegkivétel fajlagos mutatóinak változásától.

Gyakori volt, hogy az olvadék minősége újra meg újra megváltozott anélkül, hogy operatív beavatkozást eszközöltünk volna. A jelenségek azt bizonyították, hogy az olvasztókemence nagytömegű olvadékával szemben csak lokális, átmenetileg ható okok válthatják ki a negatív jelenségeket. Az üvegminőség változásában nem vett részt az egész olvadékminőség, hanem csak csekély hányada.

A problémakörön belül megvizsgáltuk az üvegolvasztás időbeli lefolyását, a keverékadagolástól a megfelelő olvadék kialakulásáig. E folyamatok rendkívül bonyolultak, időben és térben mennek végbe, de szabályozhatók.

Az egymást követő fizikai-kémiai változások (szilárdfázisú reakciók stb.) elsősorban az olvadék felszínén és az olvadék felső, szűk rétegében mennek végbe, ezért a továbbiakban felszíni folyamatok néven kívánjuk azokat tárgyalni.

2. Az üvegolvasztó kádkemence hőmérsékleti viszonyainak hatása a felszíni folyamatokra

A szakemberek között különbözők a vélemények az olvasztótér definíciójára vonatkozólag. Vannak, akik az atmoszférikus elválasztást biztosító hőfüggönyig, más szerzők viszont úszók alkalmazása esetén, az első úszópárig adják meg az olvasztó felületet. Véleményünk szerint a ténylegesen tűz alatt tartott, lánggal borított felületet kell olvasztótérnek tekinteni.

Az üvegolvadék tisztulásával kapcsolatos vizsgálataink azt bizonyították, hogy a felszíni folyamatok szabályozását már az olvasztótér elején kell biztosítani. Különösen áll ez a megállapítás a finom szemcsézettségű homokkal olvasztott üvegnél, mivel itt a keverék gyorsan megolvad, gyorsan alakul ki az olvadékfázis, ezért nagy lehetőség kínálkozik az olvadék előre csúszására.

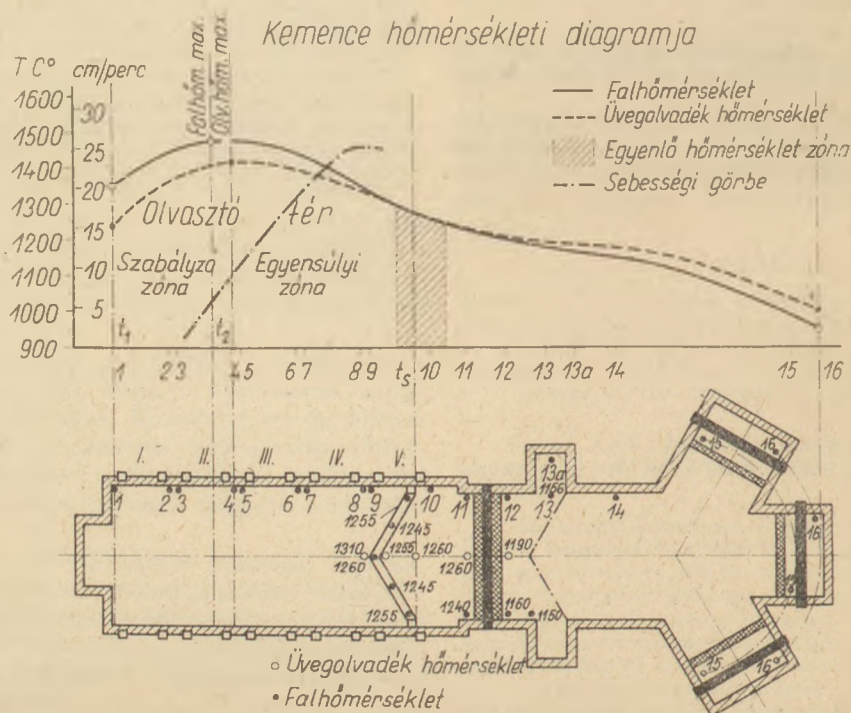
Az olvasztótér két fontos zónára osztjuk fel:

- a) szabályozó zónára,
- b) egyensúlyi zónára.

A zónák térbeli elhatárolása nem biztosítható, átfedések vannak, az egyes zónák arányait azonban figyelembe kell venni.

Az 1. ábra az üvegolvasztó kemence ún. hőgörbéjét és az olvasztótér felosztását mutatja, a két zóna behatárolásával.

Nagy szerepet tulajdonítunk a hőgörbe felmenő (a hőfokmaximumig tartó) ágának és a hőgörbe lemenő részének, különösen az 1325—1230°C hőmérsékleti tartományban.



1. ábra

a) Szabályozó zóna.

A homlokfaltól a hőfokmaximumig tart, térben azonban nem választható el élesen az egyensúlyi zónától. Jellemzője, hogy az egyensúlyi zóna hőmérsékletéhez képest alacsonyabb belépő- és átlaghőmérséklettel rendelkezik.

Itt a beadagolt keverék felületén megindulnak a szilárdfázisú reakciók, a hőmérsékletnek megfelelően szilikátok képződnek, kialakul az olvadékfázis. A reakciók sebessége a szabályozó zóna átlaghőmérsékletétől függ. A szabályozó zóna legfontosabb funkciója az üvegképződési reakciók sebességének beállítása és a tisztulatlan üvegolvadék folyamatos „adagolása” az egyensúlyi zónába.

A szabályozó zóna beállításával biztosíthatjuk az összhangot az olvasztási és tisztulási folyamatok között. A szabályozó zóna beállítása az egyensúlyi zóna sajátosságainak figyelembevétele mellett minden kemencére másképpen történik.

Kísérleteink alapján a hagyományos kemencebeállítás szolgált, melynél a hőmaximum és a szabályozó zóna kezdeti hőmérséklete között 80°C volt a különbség.

A kísérletek során a szabályozó zóna kezdeti hőmérsékletét folyamatosan csökkentettük, aminek hatására gyengült az üvegképződési reakciók sebessége, és a leolvadás lassúbb lett. Ennek eredményeképp mégsem következett be lefagyás, nem halmozódott fel a keverék az olvasztótérben.

A habréteg vékonyodott, és a habvonal határa éles kontúrokkal rajzolódott ki, és helyileg stabilizálódott.

A legkedvezőbb helyzet $160\text{--}180^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletkülönbség beállításakor alakult ki.

A lassú leolvadás időt biztosít ahhoz, hogy a gázok nagy része már a szabályozó zónában eltávozzon. A nagy hőmérsékletkülönbség növeli a keverékadagoló felé irányuló áramlatokat.

A húzógépek a kád mélyebb, tisztultabb rétegeiből kapják az olvadékot, az olvadék termikusan homogénebb lett, mely a törési idő minimumra való lecsökkenésében nyilvánult meg.

Véleményünk szerint alacsony hőmaximummal üzemeltetett kemencéknél ($1400\text{--}1420^{\circ}\text{C}$) a keverékadagoló felé haladó áramlatokat növelni, és ezáltal az egyensúlyi zónába „csúszó” habot fékezni kell.

A hőmérsékletmérést (optikai pirométerrel) a tűzálló falazaton végeztük. A $160\text{--}180^{\circ}\text{C}$ -os hőmérsékletkülönbségnek megfelelő $1220\text{--}1240^{\circ}\text{C}$ -os hőmérsékletet az I. sz. égőpár adagoló felé eső oldalán mértük.

b) Egyensúlyi zóna.

Az egyensúlyi zóna a hőmérsékleti diagram $t_2\text{--}t_3$ pontjai közé esik (1. ábra). A zóna az olvasztókemence hőfokmaximumától a kb. 1250°C -ig terjedő kemencefelületet foglalja magába. A zóna maximális hőmérsékletét a tűzállóanyag és a tüzezőanyag minősége szabja meg.

Az egyensúlyi zónába áramló olvadék gáztartalmát a hőmérséklet és a nagy hőmérsékleten való tartózkodás időtartama szabja meg.

Mintavételek bizonyítják, hogy az egyensúlyi zóna elején az olvadék felületi rétegei ($10\text{--}15\text{ cm}$ mélységben) erősen hólyagosak. Az olvadék tisztulási foka attól függ, hogy meddig tartózkodik az egyensúlyi zónában az olvadék, vagyis sikerül-e a felső rétegek sebességét annyira lecsökkenteni, hogy elegendő ideig tartózkodjanak nagy hőmérsékleten, ahol a hólyagok eltávozása a legkedvezőbb.

Az egyensúlyi zónában a felszíni réteg sebességét irányítani kell, mert túl nagy felszíni rétegsebesség esetén a tisztulás időszükségletét nem tudjuk biztosítani.

A felszíni rétegek kellő fékezése az egyik célravezető megoldás, mellyel a tisztuláshoz szükséges feltételeket meg tudjuk teremteni. Erre a célra az úszótestek a legalkalmasabbak. Ez a kérdés viszont felveti a kemence áramlástanai problémáinak vizsgálatát.

3. A kemencében uralkodó áramlási viszonyok hatása az üvegolvadék tisztulására

Az olvadék tisztulása és homogenitása szempontjából az olvasztótér áramlási viszonyainak ismerete rendkívül jelentős. A forrponnelnélet szerint a hőmaximumban a felszíni áramlatok kettéválnak.

Az áramlások egy része a keverékadagoló felé halad, ahol a kialakított $160\text{--}180^{\circ}\text{C}$ hőmérséklet és kedvez az erőteljes áramlások kialakulásának. Az áramlások másik része a felszínen halad a húzógépek felé, ez a kidolgozási áramlás. A fentiekben kívül egyéb áramlások is léteznek, melyek jellege nem eléggé tisztázott.

A jó minőségű üveg érdekében az egyensúlyi zónában kell végrehajtani az olvadék tökéletes tisztulását, ezért nem közömbös a felszíni réteg sebessége. Kis felszíni sebességek esetén elegendő idő lesz arra, hogy az olvadék tökéletesen letisztuljon.

Ha az olvadékfelszín rétegeinek sebessége nagy, úgy rövid idő alatt „átesúszik” a tisztulatlan üveg az egyensúlyi zónából a „hidegebb” kemencetérbe, itt a tisztulás lelassul, ill. megáll. Ennek oka az, hogy az olvadék hőmérséklete csökken, faj-súlya nő, és fokozatosan mélyebb rétegekbe süllyed, ahol viszont a hólyagok eltávozásának lehetősége csökken.

Mielőtt a felszíni rétegek sebességének csökkentési lehetőségeire rátérnénk, foglalkozni kívánunk az üvegolvasztó kád hőmérsékletének változásaival. Ez azért szükséges, mert a tűzálló anyagú fékező testek (úszók) helyét — a hőmérsékleti eloszlásokat ismerve — előzetesen meghatározhatjuk.

Az üvegolvasztó kemencében a kemencetér és olvadékfelszín hőmérséklete nem egyenlő. A hideg keverék felmelegedése fokozatos, de a fűtött felületen végighaladó keverék, majd olvadék sehol sem éri el a kemencetér hőmérsékletét. Kialakul az olvasztótér helyi hőmérsékleti maximuma, de az üvegolvadék maximális hőmérséklete ezt nem éri el. A felületi rétegek áramlása következtében az olvadék kikerül a tűzzel borított felületről, és ezt követően a kemence további részén az olvadék melege biztosítja a kemencetér hőmérsékletét. Érthető,

hogy ebben a kemencereszben az olvadék hőfoka nagyobb a kemencetér hőfokánál. Az 1. sz. ábrán látható, hogy van a kemencetérben egy olyan tartomány, ahol a két hőmérsékleti görbe keresztezi egymást, és a kemencetér és olvadékfelszín hőmérséklete rövidebb-hosszabb szakaszon azonos.

Méréseink alapján az egyensúlyi zóna „hidegebb” szélén van a valóságban az a hőmérséklet, ahol rövidebb szakaszon a kemencetér hőmérséklete az olvadékfelszín hőmérsékletével egyenlőséget mutat.

Ebbe a tartományba kell a fékező testeket, úszókat elhelyezni. A Salgótarjáni Síküzveggyárban korábban az úszók a kvarefüggöny előtt, majd a zsebeknél voltak rögzítve. Itt is szabályozták ugyan a felületi sebességet, de befolyásuk kismértékű volt. Az olvasztótér felé közeledve az úszók fékező hatása növekszik.

A felszíni sebesség úsztatásos módszerrel került meghatározásra.

1. vizsgálatok leírása

Az áramlási viszonyokban beálló változásokat a legkorszerűbb, rádióizotópos nyomjelzéssel ellenőriztük.

Az átfutási sebességek mérését Na^{24} nyitott rádióizotóppal határoztuk meg. Az izotópos mérési módszer alkalmas a kemenceállapot ellenőrzésére. A méréseket a Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet munkatársai végezték.

A Na^{24} izotóp adatai

1. táblázat

Tömegszám	24
Rendszám	11
Felzési idő	15,4 óra
A sugár jellege	gamma sugárzó
Mennyisége	80—150 mci

A sugárzó izotópot a kemence adagoló nyílásán juttattuk be a kemencetérbe, előzetesen kismennyiségű keverékbe bekeverve. A mintavétel felszíni és mélységi volt.

Mintavételek helyei: az adagoló nyílásnál, attól jobbra és balra, és az úszók után az előkamrákban.

A mintavételek időpontja: $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ óránként. A vizsgálatok általában 24—36 órán keresztül tartottak.

A vizsgálat célja: az áramlási viszonyok tanulmányozása kád-kemencében és az áramlási viszonyok szerepe az üvegolvadék tisztulásában.

Ezen a feladaton belül az alábbi területeket vizsgáltuk meg:

- az olvadék mélységi vizsgálata,
- átfutási idő meghatározása,
- a szabályzó zóna áramlásainak vizsgálata.

Az olvadék mélységi vizsgálata

Ahhoz, hogy a felszíni folyamatokat jobban megismerjük, meg kellett határozni a felszíni réteg aktív vastagságát, mely az üvegtermék minőségét befolyásolja. Rádióizotópos mérésekkel ez a mélység 20 cm-nek bizonyult. Mélységi mintavétel során a 40—60—90 cm-es mélységekben nem sikerült

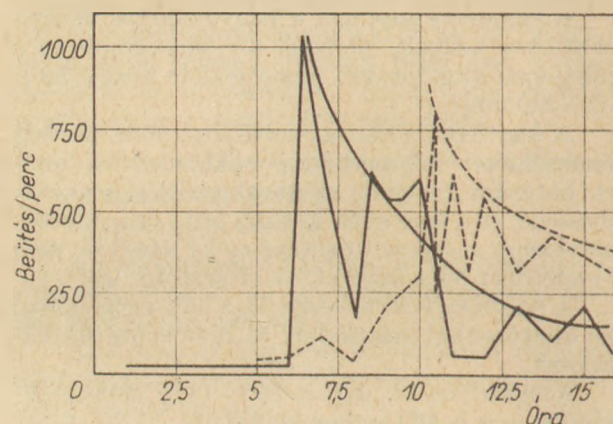
izotóp nyomokat sem kimutatni. Ezen mélységekben az áramlások igen lassúak.

A felszíni folyamatokat tovább lehet konkretizálni; felső határ a lánghatásnak kitett keverék és olvadékfelszín, alsó határ az olvadék fészínétől számított kb. 20—30 cm mélység. A mélységi mintavétel szívórendszerű készülékkel történt.

Átfutási idő vizsgálata

Az átfutási idő alatt azt az időtartamot értjük, mely alatt az izotóp eljut az úszók után kijelölt mintavételi helyig. Ez alatt az idő alatt az izotóp az olvadék mélyebb rétegeiben meghatározhatatlan ideig tartózkodik. Ezért az átfutási sebesség és a felszíni sebesség különbözik egymástól.

A 2. ábra az átfutási időket mutatja. A folytonos vonal az úszók nélküli állapot mérés-görbéjét, a szaggatott vonal az úszók alkalmazása mellett előállt helyzetet rögzíti.



2. ábra

A görbék maximumait összekötve, láthatjuk az izotópok megjelenését időben a két helyzetnek megfelelően. Az első esetben az izotóp két nagy hullámban jött az olvadékfelszínen (folyamatos görbe), és a beadagolástól számítva kb. 6 óra múlva jelent meg. Intenzitása fokozatosan csökkent, majd az előző mennyiséghez viszonyítva kb. fele mennyiségben ismét megjelent és rohamosan eltűnt.

A második helyzetben (szaggatott görbe) az úszók erőteljes fékező hatása miatt kb. 10 óra múlva jelent meg. Itt a maximumok és minimumok szórása kisebb, fokozatosabban jelentkezik, tovább tartózkodik a szabályzó zónában és az egyensúlyi zónában.

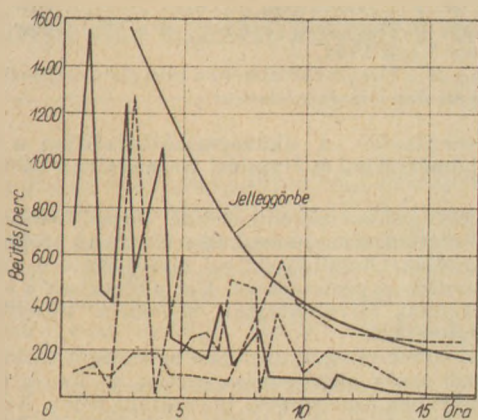
Az úszók áthelyezése után az átfutási sebesség kb. 40%-kal csökkent.

2. táblázat

Átfutási sebesség	
Úszók nélkül	Úszókkal
2,6—3,0 m/ó	1,5—1,7 m/ó

A szabályzó zóna áramlásainak vizsgálata

A szabályzó zóna áramlásainak vizsgálatánál az izotópteltározást mértük az idő függvényében akkor, ha a szabályzó zóna kezdeti hőmérséklete



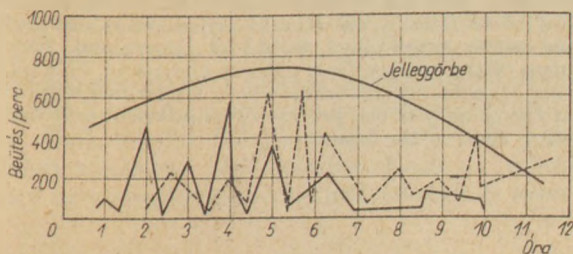
3. ábra

1320—1330°C, tehát 70—80°C hőmérsékletkülönbség mellett.

A 3. ábrán három görbe látható. A folyamatos vonal a szabályozó zóna közepéről vett izotóp mintát tartalmazza. Látható, hogy kb. 5—7 óra alatt az izotóp kb. 80%-a elhagyta az olvasztóteret. A szabályozó zóna és a hőfokmaximum között levő kis hőmérsékletkülönbség miatt a visszaáramlás mennyiségileg gyenge volt. Magas maximumokat és mély minimumokat találunk, ami az izotóp rossz keveredését mutatja az olvadéban. Mélységi áramlás a szabályozó térben csak vékony rétegben volt. A 3. sz. húzógép a mérőszorozat közepén indult meg, a húzás ezért gyenge a jobb oldalon (vastag, szaggatott görbe). A bal oldal áramlása (vékony, szaggatott vonal) hasonló a középső áramláshoz. A jobb oldali áramlás stagnáló jellege is bizonyítja, hogy a terhelés elsősorban az üvegfelszínre hat.

A 4. ábra sokkal lassúbb izotópteltávozást mutat a szabályozó zónából is. A folyamatos vonallal a jobb oldali áramlások, a szaggatott vonallal a bal oldali áramlások vannak jelölve. A maximumok és a minimumok között kisebb a különbség, és időben viszonylag egyenletesebb, mint a 3. ábrán. Az olvadék és az izotóp keveredése jobb volt. A jó keveredésre lehet következtetni abból is, hogy a mért beütés/perc viszonylag alacsonyabb volt, valamivel magasabb, mint a háttér sugárzása. 10 óra után is nagyobb mennyiségű izotóp volt kimutatható a szabályozó zónában. Ekkor az olvadék minősége lényegesen jobb mint az első, úszó nélküli esetben, akkor, ha a szabályozó zóna belépő hőmérséklete 1220—1230°C, tehát 160—180°C hőmérsékletkülönbség mellett.

Ha a jelleggörbéket összehasonlítjuk, látható, hogy a hőmérsékleti viszonyok változása valóban



4. ábra

hatással van a felszíni és áramlási folyamatokra. A folyamatok időbeli lefolyása jól érzékelhető. Az üveginőség érdekében olyan kemencebeállítást kell végrehajtani, hogy a jelleggörbe minél lassúbb lefutású legyen. A jelleggörbék időszakos felvételével ellenőrizhetjük az olvasztókemence technológiai stabilitását.

Az úszók optimális helyen történő alkalmazásával megjavult az olvadék tisztulása, a hólyagok száma ugrásszerűen csökkent.

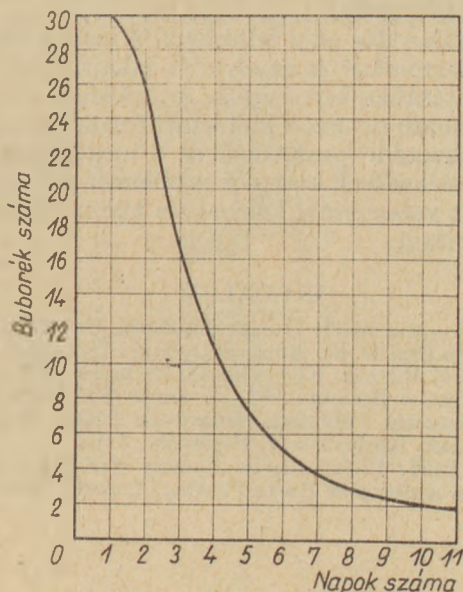
Az 5. ábra az úszók alkalmazását megelőző nap, és az úszók alkalmazásának 11 nap alatt bekövetkezett változását mutatja be. A hólyagok számával kerütek rögzítésre. A buborék száma a 0,1 m²-en található hólyagszámot mutatja. Ezt követően a tisztulás minősége lassú, de állandóan javuló tendenciában maradt. A vizsgálat időszakán túl az eredmények tartóssá váltak, és egyértelműen igazolják a vizsgálatokkal kapcsolatos megállapítások és intézkedések helyességét.

A jól beállított szabályozó zóna és a felszíni rétegek fékezett — helyesen beállított — sebessége meghozta a kívánt eredményt.

3. táblázat

Kísérleti hónapok	Termelés alakulása % -ban
1.	111,54
2.	103,53
3.	120,26
4.	119,86
5.	123,93
6.	121,04
7.	121,08
8.	120,33
9.	120,25
10.	120,04

A műszaki intézkedések kedvező eredményei a termelés mennyiségében is megmutatkoztak, melyet a 3. táblázat mutat be.



5. ábra



6. ábra

Az üzem tervéhez képest kb. 20%-kal termelt többet. Ez annak az eredménye, hogy az úszók homogénebb olvadékot biztosítanak. A törési órák száma a minimumra csökkent. A termelés 50—60 százaléka alkalmas minőségi üveg továbbfeldolgozása céljaira. Az üveg tisztultsági foka állandó szinten van, a termelésben azóta nem fordult elő hullámzás.

Ha az úszók olyan tartományban vannak elhelyezve, ahol az olvadék hőmérséklete magasabb a kemencetér hőmérsékleténél (például zsebeknél), az úszók alkalmazásakor fellép a másodlagos hólyagzás.

A 6. ábra jól szemlélteti a hólyagok sűrűsödését a fűzishatáron. A kép felső részén (sötét sáv) van a szilárdfázis, melyről leszakadnak a hólyagok és megindulnak a húzóter felé. A hólyagkiválást a szilárdfázis határfelülete elősegíti. A kép alsó részén a fényes sáv az üveg minta fénytörésétől van.

A másodlagos hólyagok a hidegebb részen — a megnövekedett viszkozitás miatt — nem képesek időben eltávozni. Az ilyen másodlagos hólyagzási jelenségeknél felülvizsgálandó az úszók elhelyezése.

Az egyensúlyi hőmérsékletű tartományban számolni kell azzal, hogy szálasodás jelensége lép fel, melynek mértéke azonban nagyban függ az úszók minőségétől.

A szálasodás okai feltétlenül a magas hőmérsékletű tartomány és az olvadék alkáliájának korróziós hatásában keresendők. A probléma azonban felszámolható az úszók időnkénti forgatásával.

A felvetődő problémák és a megoldásra irányuló intézkedések komplex problémát jelentenek, és azokat valamennyi kemencére külön-külön kell megállapítani.

IRODALOM

- H. Jeben—Marwedel: Üvegtechnológia. Gelsenkirchen. Dr. Knapp Oszkár, dr. Korányi György: Üvegipari kézikönyv. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1964.
Glastechnische Berichte 1967. 4. szám (124—135).
Serban Solacolu: Műszaki szilikátok fizikai kémiája. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1968.
Wilhelm Eitel: Physikalische Chemie der Silikate. Johann Ambrosius Barth (Verlag) Leipzig 1940.

Tooley, F. V.: Handbook of Glass Manufacture Publishers of The Glass Industry and The Glass Packer New York 1964.

Salman, H.: Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Glasfabrikation.

Biró Sándor: A síkűvegminőségjavítása a kádke-mence hőmérsékleti és áramlási viszonyainak változtatásával.

Síkűveg-olvasztókemencéknél finom frakciójú homokkal történő olvasztásnál sikerült olyan technológiai összefüggéseket találni, mellyel biztosítható a minőségi üvegtermelés egyenletessége. Ezt elsősorban a keverék fizikai-kémiai folyamatainak sebessége irányításával lehet biztosítani.

A felületi rétegek áramlási sebességét csökkenteni kell, amit úszók alkalmazása esetén az úszók technológiai helyének kimérésével biztosítani lehet. Az áramlási folyamatok ellenőrzésére és megismerésére Na^{24} nyitott izotópok alkalmasak. A kísérletek alapján egyértelműen bizonyítható, hogy az olvadékfelszín áramlása meghatározza a termék minőségét.

Шандор Биро: Улучшение качества листового стекла счѣт изменения температуры ванной печи и протекающих в ней процессов

Путѣм изменения некоторых технологических параметров варки листового стекла удалось обеспечить однородность качества производимого стекла. Это в первую очередь может быть достигнуто за счѣт регулирования скорости физико — химических процессов, протекающих в смесях.

Необходимо снижать скорость движения поверхностных слоев, что может быть достигнуто за счѣт правильного установления положения поплавка в расплаве.

Для контроля и изучения процессов движения пригодны открытые изотопы Na^{24} . На основании проведенных испытаний было доказано, что качество готового продукта зависит в первую очередь от условий движения поверхностных слоев стекольного расплава.

Biró, Sándor: Qualitätsverbesserung bei der Planglas-herzeugung durch Änderung der Temperatur- und Strömungsverhältnisse im Wannenofen.

Es gelang beim Schmelzen vom Planglas mittelst feinkörnigen Sandes technologische Zusammenhänge festzustellen, vermöge welcher die Gleichmäßigkeit des Produktes zu sichern ist. Insbesondere ermöglicht das die Regulierung der Geschwindigkeit der physikalisch-chemischen Prozesse, welche im Gemisch vonstatten gehen.

Man muß die Strömungsgeschwindigkeit der Oberflächenschichten vermindern, was man durch Bestimmung der technologischen Stellen angewandter Schwimmer erreicht. Zur Kontrolle und Erkenntnis der Strömungsprozesse eignen sich offene Na^{24} Isotope. Auf Grund der durchgeführten Versuche erscheint es als bewiesene Tatsache, daß die Strömung der Schmelzoberfläche die Qualität des Produktes determiniert. (S. G.)

Biró, Sándor: The Improvement of Sheet Glass Quality by Changing Temperature and Flow Conditions of the Tank Kiln.

Uniform and high-quality sheet glass can be manufactured only if the technological parameters of the kiln are in alignment with physicochemical rate processes of the batch. The use of fine sand is essential. The flow speed of surface layers should be decreased by swimmers, whose exact place should be determined. For the control of the surface flow pattern the use of ^{24}Na radioactive tracers are recommended. Experiments proved that the quality of the product depends primarily on the surface flow in the kiln.

Az utóbbi években nagymértékben terjed a különféle monolitikus tűzállóanyagok gyártása és alkalmazása. Az ilyen anyagokból történő faliképzésnél vagy előregyártott blokkokról, vagy a helyszínen zsazuzat segítségével, ill. anélkül történő faliképzésről beszélhetünk. Minden esetben a monolitikus tűzállóanyagok alkalmazása magashőmérsékletű kemencében előzetes hőkezelés nélkül történik. Legáltalánosabb esetben a monolitikus falazat egyik felülete van a kemencetérben, míg a szemközti felület képezi a kemence külső falát, illetve külső hőszigetelés alkalmazása esetében ez a felület csatlakozik a szigetelő réteghez. Ennek következtében a falazat belső hőmérséklete azonos a kemence hőmérsékletével, míg a külső felület hőmérséklete vagy a kemencecsarnok, vagy a hőszigetelőfal belső hőmérsékletével azonos, de minden esetben hidegebb, mint a kemencetér belső hőmérséklete.

Ha figyelembe vesszük, hogy a monolitikus tűzállóanyagok kiégetése a kemence felfűtése, ill. annak üzemeltetése során történik, továbbá ha figyelembe vesszük a kemence falazathoz fennálló hőmérsékletgradienst, megállapíthatjuk, hogy a monolitikus tűzálló falazat állapota különböző hőmérsékletekhez tartozó szakaszokban nem azonos és ilyen formában eltér az égetett tűzállóanyagokétól. Míg az égetett tűzállóanyagoknál a gyártás során a téglában lezajlottak az összes fizikokémiai folyamatok, amelyek a téglaszövetének és tulajdonságainak kialakulására hatással vannak és ennek alapján a téglahővezető képessége hőmérséklet függvényében reverzibilisen változik, addig a monolitikus tűzállóanyagoknál ez a függés nem áll fenn. A monolitikus tűzállóanyagok hővezető képességére hatással vannak a hőmérséklet emelkedése során a falazat anyagában lejátszódó folyamatok, úgy mint dehidratáció, ásványi alkotók bomlása, kristályfázis átalakulások stb. Ezen folyamatok hőszínezettel járnak, ami lehet negatív, pl. kristályvíz eltávolítás és karbonát bomlás esetében vagy pozitív, pl. szervesanyagok kiégése, szulfidoxidáció stb. esetében. A monolitikus tűzállóanyagok hővezetési tényezőinek meghatározásánál ezen folyamatok bizonyos nehézségeket okoznak, mivel a hővezetési tényező meghatározása során az anyagon belüli hőmérséklet eloszlást mérünk meghatározott hőteljesítmény betáplálása függvényében. Ennek következtében, ha az anyagon belül valamilyen hőtermelő vagy hőfogyasztó folyamat indul be, a hővezetési tényező meghatározásához nem használhatjuk az instacioner mérési módszereket. Állandósult hővezetésen alapuló mérési módszereknél számolnunk kell azzal is, hogy a monolitikus tűzállóanyagok fizikokémiai tulajdonságai más-más hőmérsékleti zónákban különbözőek. Ezen az értendő, hogy az alacsony hőmérsékletű zónákban jelen le-

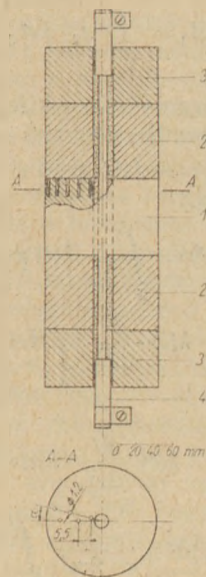
hetnek pl. agyagásványok vagy hidratált kalciumvegyületek, amelyek hővezető képessége jelentős mértékben eltér a kiégetett tűzállóanyagok alkotórészeinek hővezető képességétől. A különböző hőmérsékletű zónák fizikai tulajdonságai is eltérnek egymástól. Hővezetési tényező alakulásának szempontjából ezek közül elsősorban a porozitást és az alkotóanyagok kristályosodási fokát kell kiemelni.

A monolitikus tűzállóanyagok felhasználásával épített kemencék termikus üzemének számítása szempontjából kívánatos az ilyen anyagok hővezető képességének ismerete, azonban az irodalomban nem találunk utalást a különböző kötésű tűzállóbetonok, döngölőmasszák és torkrettmasszák hővezető képességére és csupán elszórt utalások vannak arra vonatkozóan, hogy ezen anyagok hővezetési tényezője általában kisebb, mint az égetett tűzállóanyagoké [1].

Hővezetési tényező mérése hengersizimetrikus módszerrel

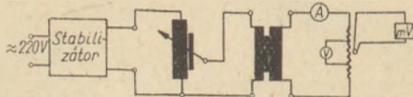
A monolitikus tűzállóanyagok hővezetési tényezőinek meghatározásához a korábban már ismertetett [2] hengersizimetrikus módszerrel alkalmazunk stacionárius hőáramlásban.

A mérés elrendezése az 1. ábrán, az elektromos kapcsolási vázlat a 2. ábrán látható. Az (1) próbatestet a fűtőelemként szolgáló (4) szilitrúd középső szakaszán helyezzük el, mellette mindkét oldalról azonos anyagú és geometriájú próbatesteket helyezünk el (2), végül hőszigetelőanyagból készült azonos átmérőjű hengereket (3) helyezünk el az axiális irányú hőelvezetés megakadályozása végett. A méréshez ismernünk kell a szilitrúd aktív szakaszának hosszúságára és a szilitrúd aktív feszültség és árammérésre vezetünk vissza. Az (1) próbatestben a hőáramlás tisztán radiális és a hőfokosást több pontban sugárirányban mérjük. A



1. ábra

* A IX. Szilikátipari Konferencián elhangzott előadás.



hőfok mérés platina-platinarhodium thermoele-mekkel végeztük és kompenzátorral regisztráltuk. A regisztrátumokból következtettünk a stacioná-rius állapot beálltára (az idő tengellyel párhuza-mos vonalak). A fűtőtéljesítményt hálózathálózából vál-takozóáramú stabilizátorral meghajtott szabályzó transzformátorral állítottuk elő. Biztonsági okok-ból a fűtőtest és a szabályzó transzformátor közé egy izolációs transzformátort helyeztünk. A mérő-pontok elhelyezésére több kísérletet végeztünk, a legcélszerűbb elrendezés az 1. ábra metszetén látha-tó, ahol az egyes mérőpontokat $\alpha = 15\text{--}20^\circ$ nyílás-szögű egyenesek mentén felváltva helyeztük el a mérőfuratok zavaró hatásainak csökkentésére. A mérőpontok közül a legbelső és a legkülső helyzetet külön vizsgálat tárgyává tettük. A mérés pontossá-gát ugyanis növeli, hogy ha a legbelső pont a fűtő-elemhez a lehető legközelebb, a legkülső pont pedig a külső felülethez közel helyezkedik el. A mérőfurat átmérőjével megegyező távolságra a faltól (a fűtő-elemhez közel) a hőáram sűrűség az elválasztó rész-ben kb. 50%-kal csökken, ez azonban a mérés pon-tosságát nem befolyásolja, mert a hőfok a mérőfura-ton belül nem változik. Egyes mérési sorozatok-ban a próbatesten 5—12 mérőfuratot képeztünk ki és az egy-egy hőteljesítményhez tartozó hőmér-séklet eloszlás segítségével a hővezetési tényezőt grafikusán értékeljük ki.

Mérési adatok grafikus kiértékelése

Hengerszimmetrikus hőátadás esetében, amennyiben elhanyagoljuk az axiális irányú hőelvezetést, állandósult esetben a hosszegységre eső hőáramlásra érvényes a folytonossági egyenlet, azaz:

$$\operatorname{div} q=0$$

Ennek alapján:

$$\int_A q_1 \cdot dA_1 = \int_A q_2 \cdot dA_2 = \dots = Q.$$

Mivel a q hőáramsűrűség kifejezhető a hőfokgradiens és a hővezetési tényező segítségével:

$$q = -\lambda(t) \text{ grad } t$$

az összes radiális hő:

$$Q = \int_A q \cdot dA = \int_A -\lambda(t) \operatorname{grad} t \cdot dA = \\ = -\lambda(t) \frac{dt}{dR} \int_A dA,$$

ahonnan:

$$Q = -\lambda(t) \cdot \frac{dt}{dR} \cdot 2\pi l \cdot R,$$

$$\int_{t_2}^{t_1} \lambda(t) dt = -\frac{Q}{2\pi l} \int_{R_1}^{R_2} \frac{dR}{R}$$

Ha a t_2 hőmérsékletet végtelenül közel vesszük a t_1 hőmérséklethez, felírhatjuk:

$$\int_t^{t+\Delta t} \lambda(t) dt = -\frac{Q}{2\pi l} \int_R^{R+\Delta R} \frac{dR}{R}.$$

$$\frac{[\int \lambda(t) dt]_{t+4t} - [\int \lambda(t) dt]_t}{\left[\int \frac{dR}{R} \right]_{R+4R} - \left[\int \frac{dR}{R} \right]_R} = -\frac{Q}{2\pi l}$$

A Δt rendkívül kicsi intervallumon belül a λ változása elhanyagolható, vagyis Δt tartományban

$$\lambda(t) = \text{const}$$

így az integrál jele elé kiemelhető:

$$\lambda(t) = -\frac{Q[\ln(R + \Delta R) - \ln R]}{2\pi l \cdot \Delta t}$$

Nevezzük el a számlálóban levő $\frac{-Q \cdot \ln R}{2\pi \cdot l}$ tagot

redukált sugarnak és ábrázoljuk ezen redukált sugár függvényében az egyes mérési helyek hőmérsékletét. Az állandó hőteltjesítmény mellett felvett pontokat összekötve a $\lambda(t)$ reciproka ezen görbék grafikus differenciálásával nyerhető.

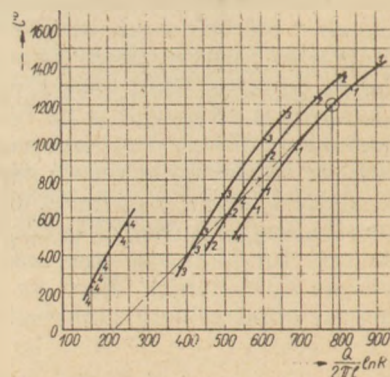
A 3. ábrán egy hőszigetelő samott-tégla mérési adatait tüntettük fel. Az 1, 2, 3, 4 indexszel jelölt pontok az egy-egy hőteljesítménynél a minta különböző geometriai helyein elhelyezett hőelemek által mért hőmérsékleteket jelölik. Az 1200°C-nak megfelelő pontban elvégzett grafikus differenciálás (történhet bármely módszerrel, pl. tükrözéssel)

$$\frac{785-210}{1200}=0,48 \text{ kcal/m. h. }^{\circ}\text{C}$$

értéket eredményez.

A grafikus kiértékelés rendkívüli előnye, hogy többpontos mérés esetében a kiértékelés alapjául szolgáló görbe pontosan megszerkeszthető és mivel nem kell hőmérséklet átlagokat képezni, a hővezetési tényező a mért hőmérsékletek maximumáig meghatározható.

A fentiekhez hasonlóan a grafikus elemzés módszere alkalmazható a sík és gömb elrendezésű többpontos mérések esetében is.



3. ábra

Gömb elrendezésű mérésnél a redukált sugár:

$$\frac{Q}{4\pi} \cdot \frac{1}{R}$$

Sík elrendezésű mérésnél a redukált sugár:

$$\frac{Q \cdot x}{a \cdot b}$$

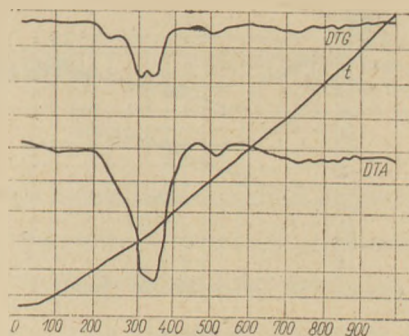
Monolitikus tűzállóanyagok hővezetési tényezőinek sajátosságai

A hővezetési tényező alakulásának kimérésére a legjellemzőbb és a hazai gyakorlatban legnagyobb mennyiségben gyártott monolitikus tűzállóanyagot használtuk fel, nevezetesen az AS—HB hidraulikus kötésű samott bázisú tűzállóbetont és DMP—I jelzésű oxisulfátkötésű timfölddús önkötő plasztikus tűzálló döngölőmasszát. A felhasznált tűzállóanyagok jellemző fizikai tulajdonságait az 1. táblázatban foglaltuk össze.

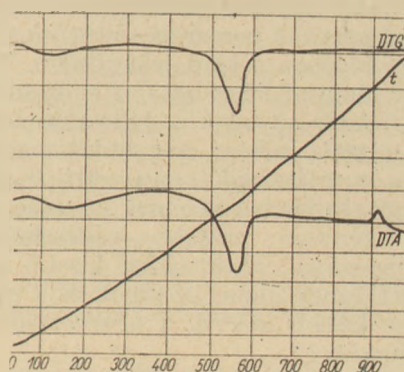
1. táblázat

Anyag megnevezése	Tulajdonságok	Hőmérséklet				
		125°C	400°C	800°C	1000°C	1400°C
AS—HB	Nyomószil. kp/cm ² ..	250	210	190	165	182
	Látsz. por. %	24,2	31,0	30,5	29,4	25,4
	Zsugorodás %	0	0,02	0,02	0,03	0,10
DMP—I	Nyomószil. kp/cm ² ..	66	98	141	188	295
	Látsz. por. %	21,0	22,3	23,9	24,0	23,2
	Zsugorodás %	0	0,6	0	0,3	0,6

Közismert, hogy a melegítés során a tűzálló anyagokban végbemenő fizikokémiai folyamatokról a differenciális termikus analízis adataiból tudunk következtetni. Ennek érdekében a vizsgált anyagokból is készítettünk ún. derivatogramokat. A 4. ábrán látható az AS—HB betonról készült derivatogram, amelynek alapján megállapíthatjuk, hogy a tűzállóbeton szilárdulása során keletkező hidratált reakció termékeinek bomlása 200°C-on kezdődik és kb. 400°C-on fejeződik be. Az AS—HB betonról készült derivatogram egyébként azt mutatja, hogy a Töbra—2 aluminátcementtel készült AS—HB tűzállóbetonban keletkezett hidrat ásványok azonosak az aluminátcementtel készült szokásos betonok hidrat ásványaival. Az 5. ábrán bemutatott derivatogram azt mutatja, hogy az oxisulfátkötésű timfölddús masszák termikus kezelésénél végbemenő bomlási folyamatok alapvetően eltérnek a kalciumaluminátcement tartalmú betonok bomlási folyamataitól. A DMP—I derivatogramján megfigyelhető effektusok ugyan csak a kötőfázis bomlására, ill. átalakulására utalnak. A 100—300°C-os tartományban megfigyelhető effektus a kötéshez felhasznált alumíniumszulfát hidratvizének eltávozásával kapcsolatos (a tiszta alumíniumszulfátnál a DTA görbén jelentkező endoterm csúcs maximuma 158°C-nál van, ami egyezik a tárgyalt anyag csúcsmaximumával). Ezt követő tartományban lassú bomlás folyik egészen 480°C-ig, amikor is intenzív endoterm csúcs figyelhető meg az anyagban levő aránylag kis



4. ábra

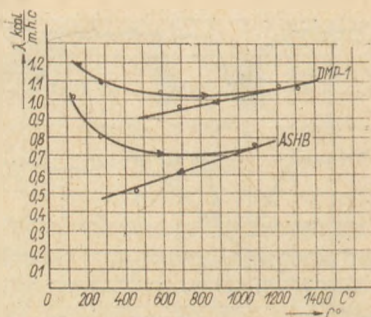


5. ábra

mennyiségű agyagásványok dehidratációja és a hidroxisulfát bomlása folytán. A hidroxisulfátok képződésére utal egyébként az a tény, hogy a tiszta alumíniumszulfátnál 870—880°C-nál megfigyelhető erős endoterm csúcs, ami a kén-dioxid eltávozásával kapcsolatos (a tiszta alumíniumszulfátnál 870—880°C körül a TG görbén leolvastott súlyvesztés kb. 37%-ot tesz ki), a DMP—I masszánál teljesen hiányzik. Egyidejűleg a DMP—I anyagnál 600—1000°C tartományban kismértékű állandó súlyvesztés figyelhető meg, ami arra utal, hogy a képződött oxisulfátok bomlása nem egyszerre zajlik le. Érdekes megfigyelni a 920°C-nál jelentkező exoterm csúcsot, amely feltehetően a maradék szulfát által katalizált mullit kikristályosodással kapcsolatos.

Az elmondott fázisátalakulások és -bomlások a hőeloszlást adott hőterhelésnél átmeneti és állandósult állapotban is befolyásolják. Az átmeneti állapot vizsgálata analitikusan igen bonyolult, ugyanis az átalakulások folyamán helyi hőforrások vagy hőnyelők keletkeznek, amelyek a fűtőelem által adott hőteljesítményt az adott keresztmetszetben megváltoztatják. A hővezetési tényező mérését kifejezetten állandósult állapotban végeztük el.

Az AS—HB aluminátcementes tűzállóbeton és a DMP—I oxisulfátkötésű döngölőmassza hővezetési tényezőinek meghatározásánál kapott eredményeket a 6. ábrán szemléltettjük. A felfűtés folyamán a hőfok függvényében a hővezetési tényező kezdetben erőteljesebben, később kevésbé esik, majd 900°C után enyhén emelkedik, ami a porózus kerámiai anyagoknál szokásos. Megfigyelhető, hogy az AS—HB betonnál a hővezetési tényező változása a hőmérséklet függvényében nagyobb mérvű, mint a DMP—I döngölőmasszájánál,



6. ábra

aminek nyilvánvaló oka az, hogy az aluminátcement kötési masszák porozitás változása a hőmérséklet függvényében sokkal jelentősebb. További befolyásoló tényező lehet az, hogy az aluminátcement tartalmú anyagok a hidratált ásványok bomlása következtében nagyobb mennyiségű amorf fázist tartalmaznak, ami együtt jár a mikroporozitás növekedésével és ennek következtében a hővezetési tényező erősebb változásával. A DMP-1 masszánál, ahol sokkal kisebb mennyiségben keletkeznek amorf anyagok és a porozitás változása is kisebb mérvű, a hővezetési tényező változása kisebb.

A lehűtéssel több lépcsőben az állandósult állapotok bevarásával mért és számított hővezetési tényező érték mindkét anyagnál kisebbre adódott, amelyet az anyagon belüli átalakulásokra és a porozitás megváltozására vezetünk vissza.

A hővezetési tényező értéke a hőfok függvényében tehát hiszterézist mutat, jelezve az anyagon belüli irreverzibilis változásokat. Újra történő felhevítésnél természetesen, ha az előbb alkalmazott max. hőmérsékletet nem lépjük túl, a hővezetési tényező már az új görbe szerint változik. Az előző felhevítést meghaladó hőmérséklet alkalmazása esetén az átalakulási zóna a hőforrástól kifelé tolódik, aminek eredménye a hővezetési tényező járulékos hiszterézis változása.

A monolitikus kemencefalazatok hővesztései számításánál figyelembe kell tehát venni az ismétlődő igénybevételek esetén a falazat előző hőigénybevételét és csak a hővezetési tényező hiszterézisének pontos ismeretében lehet a falvesztéseket számolni.

IRODALOM

- [1] Nyekraszov, K. D.: Zsaroupornij beton, Promsztróizdat, 1957.
- [2] Földi T., Terényi Gy.: Hőszigetelő tűzállóanyagok hővezető képességének mérése 1500°C-ig. Építőanyag 1967. 8. sz.

Földi T.—Terényi GY.: Monolitikus tűzállóanyagok hővezető képessége.

Az utóbbi években elterjedő monolitikus falazatok kiképzéséhez használt tűzállóanyagok tulajdonságait behatóan vizsgálták, főképpen a szilárdság, a porozitás és a zsugorodás tekintetében, az égetési hőmérséklet függvényében. Ugyanakkor a szakirodalomban nem található a monolitikus tűzállóanyagok hővezető képességére vonatkozó adatok, holott a monolitikus tűzállóanyagok eme tulajdonsága jelentősen eltér az égetett anyagok hővezető képességétől. Ennek oka a kemence felfűtése során a falazat anyagában lejárvó fázisátalakulások, hidratbomlások, valamint a hőmérsékletgradiens okozta porozitás változás.

Az előadás ismerteti a különböző aluminátcement kötési betonok és szulfátkötési plasztikus döngölőmasszák hővezetőképesség-mérési eredményeket állandósult hőáramlás feltétele mellett. A vizsgálati eredmények alapján összefüggés állapítható meg a monolitikus tűzálló anyagok differenciális termoanalitikai és porozitási, valamint hővezetési tulajdonságai között.

Фэлди, Т.—Терени, Д.: Теплопроводность монолитных огнеупорных материалов.

Подробно исследовались свойства огнеупорных материалов, применяемых для оформления монолитных футеровок, получающих в последнее время все большее распространение. Исследовалось изменение прочности, пористости и усадки в зависимости от температуры обжига. В специальной литературе нет указаний о теплопроводности монолитных огнеупоров, хотя это их свойство тоже отличается от такового обычных обожженных огнеупоров. Причиной тому являются фазовые переходы, разложение гидратов и т.д., протекающие в материале стенок печи при розжиге, а также изменение пористости, вызванное градиентом температуры. В докладе освещаются результаты измерения теплопроводности различных бетонов на глиноземистом цементе и пластичных трамбовочных масс на сульфатной связке, при установившемся режиме теплопередачи. На основании результатов исследования удалось найти зависимость между дифференциально-термоаналитическими кривыми монолитных огнеупорных материалов и их свойствами: пористостью и теплопроводностью.

Földi, Tivadar—Terényi, Gyula: Die Wärmeleitfähigkeit monolithischer feuerfester Substanzen

Die Eigenschaften der feuerfesten Materialien, die in der Ausgestaltung der in den letzten Jahren im Fortschritt befindlichen monolithischen Mauerungen zum Einsatz kommen, wurden vor allem hinsichtlich auf die Festigkeit, die Porosität und die Schrumpfung in Abhängigkeit von der Brenntemperatur einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Dagegen sind in der Fachliteratur keine Daten über die Wärmeleitfähigkeit der monolithischen feuerfesten Materialien vorhanden, obgleich diese Eigenschaft der monolithischen feuerfesten Materialien von denen der gebrannten Materialien beträchtlich abweicht. Die Ursachen sind: die während des Aufheizens des Ofens im Material des Mauerwerks vor sich gehenden Phasenveränderungen, Hydratzersetzungen, sowie die durch den Temperaturgradienten verursachten Porositätsveränderungen. Der Vortrag befaßt sich mit den Meßergebnissen der Wärmeleitfähigkeit von verschiedenen aluminatzementgebundenen Betonen und sulfatgebundenen plastischen Stampfinassen bei konstantem Wärmestrom. Auf Grund der Untersuchungsergebnisse kann ein Zusammenhang zwischen den verschiedenen thermoanalytischen und Porositäts- sowie Wärmeleiteigenschaften der monolithischen feuerfesten Materialien festgestellt werden.

Földi, T.—Terényi, Gy.: Heat conductivity of monolithic refractories

The properties of refractories used for the construction of monolithic kiln linings were thoroughly tested recently mainly for strength, porosity, and shrinkage, in function of the firing temperature. At the same time, literature does not offer data on the heat conductivity of monolithic refractories although this property of the monolithic refractory substance in considerably different as compared to the thermal conductivity of other fired materials. This is due to the phase transformations in the lining material taking place during furnace heat-up, to the decomposition of the hydrates, and to porosity variations caused by the temperature gradient. The paper presents heat conductivity measurement results obtained with different concrete types of high alumina cement bond and sulfate bond plastic ramming compositions, under stabilized heat flow conditions. On the basis of the results, close correlation exists between the differential thermoanalytical and porosity characteristics, and the heat conductivity properties of monolithic refractories.

A zúzott halmazok szemcsealakja és Deval-értéke közötti összefüggés vizsgálata

K O S A P É T E R
Budapesti Műszaki Egyetem Ásvány-
és Földtani Tanszéke

A műszaki gyakorlatban jelentős szerepe van a zúzottkővek szemcsealakjának részben a bedolgozás, részben a kész termék tulajdonságainak szempontjából.

A most ismertetésre kerülő vizsgálatssorozattal arra a kérdésre kerestünk választ, hogy a zúzottkővek minősítésére szolgáló egyik vizsgálati eljárás, a Deval-vizsgálat számszerű eredménye és a vizsgálatra kerülő zúzottkő szemcsealakja között milyen összefüggés található.

I. Vizsgálati módszer, eredmények

A vizsgálatot nógrádkövesdi piroxén-andezitből készült Z40/65-ös zúzottkővön végeztük el. Ismételt rostálással biztosítottuk, hogy a Deval-vizsgálathoz megfelelő méretű anyag álljon rendelkezésre.

A szemcsealak vizsgálatot az MSZ 4713 szerint, a három főtegelynek tolmércével való mérésével végeztük el, és a kiszámított $\frac{h}{s}$ és $\frac{v}{s}$ hányadosok figyelembevételével választottuk szét a lemezes, hosszúkás és zömök szemcséket.

A vizsgálatra kerülő összes szemcsét (kb. 2250 db-ot) lemértük, és ezekből úgy állítottuk össze a Deval-vizsgálathoz szükséges mennyiséget, hogy a szemcsék száma 46—54 db, összsúlya pedig 5000 p legyen, az MSZ 1991 szabványnak megfelelően.

A szemcsék gondos válogatásával hasonló alakú és tulajdonságú szemcsékből álló halmazok összeállítására törekedtünk: így történt meg az, hogy az átvizsgált mintegy 1500 kp zúzottkőből csak 225 kp felelt meg.

A vizsgálatra kiválasztott anyagból 45 db Deval-vizsgálatot végeztünk, 18-at lemezes, 12-t hosszúkás és 15-öt zömök szemcséjű halmazokon.

A mérési eredményeket az 1. táblázat tartalmazza,

ahol v_{atl} a halmaz szemcséinek átlagos vastagsága mm-ben

s_{atl} a halmaz szemcséinek átlagos szélessége mm-ben

h_{atl} a halmaz szemcséinek átlagos hosszúsága mm-ben

D Deval-érték.

II. Az eredmények értékelése

A vizsgálati eredmények feldolgozása a matematikai statisztika módszereivel történt.

A csoportosítás és a szóródásszámítás elvégzésével arra a kérdésre kerestünk választ, hogy a vizsgált anyag átlagos szemcsealakja a Deval-értéket befolyásolja-e, és ha igen, milyen szorossággal.

Először a szemcsealak szerint csoportosítottuk a Deval-értékeket. A halmazok jellemzésére a $\frac{h}{s}$ átlag és $\frac{v}{s}$ átlag összetartozó értékeket használtuk, s így kaptuk a lemezes, hosszúkás és zömök szemcse alakú halmazokat, az általánosan használt MSZ 4713 meghatározása szerint (1. ábra, 1. táblázat).

Az 1. táblázat szerint minden csoportban található kisebb és nagyobb Deval-értékek. Azonban a csoportok átlagos Deval-értékei már valamilyen tendenciát mutatnak, mert a főátlag $\bar{x} = 14,77$ értékéhez viszonyítva a lemezes halmazok Deval-értékei kisebbek, a hosszúkás és zömök halmazok Deval-értékei nagyobbak.

Az összefüggésekről tisztább képet kapunk, ha a csoportosítást szóródásszámítással kapcsoljuk össze.

A szóródás mérőszámai közül az átlagos négyzetes eltérést alkalmaztuk, mert az összegezéskor ezáltal kiküszöbölhető a pozitív és a negatív számok egymást kiegyenlítő hatása.

Az átlagos négyzetes eltérés:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n}}$$

ahol $d = x - x'$ (x az egyes adatokat, x' a számtani átlagot jelöli) és n a tagok száma.

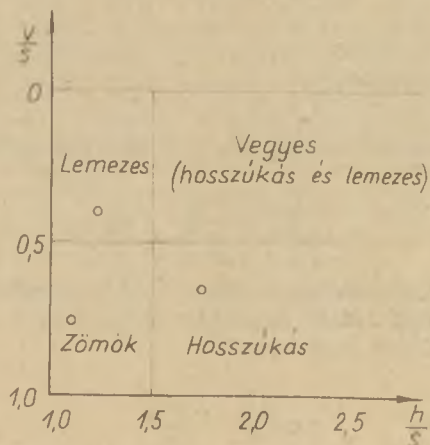
A számítást az $\bar{x}_1 = 12,18$; $\bar{x}_h = 14,89$; $\bar{x}_z = 17,26$ csoportátlagokkal elvégezve a következő csoporton belüli szóródási mutatókat kaptuk:

$$\sigma_{\text{Le}} = 2,98$$

$$\sigma_{\text{Bz}} = 5,44$$

$$\sigma_{\text{Bh}} = 6,45$$

A csoporton belüli szóródásnak az egész vizsgált anyagra általánosítható mutatóját az egyes



1. táblázat
A szemcsealak-mérés és Deval-vizsgálat eredményei

Sor- szám	vál mm	sát mm	hát mm	$\frac{h}{s}$ átl	$\frac{v}{s}$ átl	D
Lemezes						
1.	21,34	52,46	66,08	1,24	0,40	10,0
2.	22,10	52,90	64,14	1,22	0,42	11,1
3.	20,94	54,02	64,78	1,20	0,39	13,2
4.	20,96	54,50	65,44	1,20	0,38	17,1
5.	21,34	55,38	65,10	1,17	0,38	15,4
6.	21,40	53,72	65,50	1,22	0,40	13,2
7.	22,00	53,52	67,40	1,26	0,41	12,6
8.	22,20	53,90	65,62	1,22	0,41	12,4
9.	19,30	51,16	65,42	1,28	0,38	11,8
10.	20,86	53,90	65,78	1,22	0,39	11,8
11.	21,40	54,18	64,94	1,25	0,40	12,1
12.	18,45	50,00	63,70	1,28	0,37	16,7
13.	21,26	53,50	64,46	1,26	0,41	16,6
14.	22,54	53,56	65,66	1,22	0,41	13,3
15.	22,00	54,06	67,82	1,28	0,38	8,3
16.	21,48	54,46	65,62	1,22	0,39	8,6
17.	21,22	54,10	64,70	1,25	0,40	9,1
18.	21,42	53,64	64,80	1,28	0,37	6,0
Csoportátlag				1,23	0,40	12,18
Hosszúak						
1.	27,70	42,24	73,80	1,75	0,66	20,6
2.	27,88	44,44	76,24	1,71	0,63	18,2
3.	28,90	43,52	75,20	1,73	0,66	20,2
4.	30,00	45,50	83,30	1,83	0,66	16,7
5.	27,14	43,88	77,18	1,76	0,62	11,0
6.	27,60	44,58	72,17	1,73	0,62	9,7
7.	28,60	42,34	76,38	1,81	0,68	9,5
8.	28,04	42,92	74,36	1,73	0,65	9,1
9.	29,34	42,70	75,30	1,73	0,66	9,1
10.	28,44	42,84	74,30	1,77	0,69	10,0
11.	28,56	42,80	74,16	1,73	0,67	24,4
12.	28,02	43,70	74,28	1,69	0,65	20,2
Csoportátlag				1,75	0,65	14,89
Zömök						
1.	33,78	46,32	54,36	1,17	0,73	9,1
2.	33,54	46,02	55,18	1,20	0,73	23,0
3.	33,18	46,36	55,38	1,20	0,74	20,8
4.	33,90	46,04	54,50	1,18	0,74	25,3
5.	33,06	45,60	55,28	1,21	0,73	19,4
6.	33,98	45,96	54,92	1,20	0,74	25,3
7.	34,00	45,62	53,04	1,16	0,74	24,1
8.	34,64	45,02	52,20	1,16	0,77	20,0
9.	34,10	43,80	52,00	1,19	0,78	24,4
10.	32,74	46,00	55,78	1,17	0,71	12,5
11.	32,74	45,90	52,36	1,14	0,71	10,0
12.	33,52	45,30	53,24	1,17	0,74	13,6
13.	33,04	44,32	52,08	1,18	0,77	15,4
14.	34,28	46,74	52,32	1,12	0,74	10,1
15.	34,30	43,96	51,88	1,18	0,78	5,9
Csoportátlag				1,18	0,74	17,26

csoportokra kiszámított σ_B adatokból határoztuk meg:

$$\bar{\sigma}_B = \sqrt{\frac{\sum n \sigma_k^2}{\sum n}} = \sqrt{25,2}$$

A csoportátlag körüli szóródás ismerete után a csoportok közötti szóródást számoltuk a főátlag körül. Ennek mutatója.

$$\sigma_K = \sqrt{\frac{\sum n d_k^2}{\sum n}}$$

ahol $d_k = \bar{x} - \bar{x}$

n_c a csoportok tagszáma.

$$\sigma_K = \sqrt{4,7}.$$

Az előbbiekhöz hasonló módszerrel kiszámítva a teljes adatsokaságra jellemző általános szóródást az $x = 14,6$ főátlag körül,

$$\sigma = \sqrt{30,0}$$

értéket kapunk.

A háromféle szóródás szorosan összefügg egymással. A csoporton belüli szóródás és a csoportok közötti szóródás az általános szóródás két összetevője, és bizonyítható, hogy

$$\sigma^2 = \bar{\sigma}_B^2 + \sigma_K^2$$

Esetünkben a három szórásnégyzet összefüggése:

$$30,0 = 25,3 + 4,7.$$

Ha a fenti egyenlőséget σ^2 -tel (30,0-cal) elosztjuk, az elemzés számára könnyen értelmezhető viszonyszámokat kapunk:

$$1 = 0,845 + 0,155.$$

Az egyenlet számszerű kifejezésében $\bar{\sigma}_B^2$ értéke $\bar{\sigma}_K^2$ értékéhez viszonyítva nagy, 84,5%-át teszi ki a σ^2 értékének. A variancia analízis szabályai értelmében a $\bar{\sigma}_B^2 > 50\%$ esetében a vizsgált jelenségek közötti összefüggés a $\bar{\sigma}_B^2$ növekvő értékével egyre lazábbá válik. Ennek értelmében levonhatjuk azt a következtetést, hogy az elvégzett vizsgálatok szerint a Deval-érték nagysága nincsen összefüggésben a szemcsealakkal, hanem azt valamely más jelenség befolyásolja.

A számítások szerint az egyszerűbb elemzési eszköz, a csoportosítás igénylő, a fejlettebb módszer, a variancia analízis nemleges választ adott ugyanarra a kérdésre. Azonban ezen elemzési módszerek sajátossága a kizárásosság, vagyis a kezdetlegesebb módszer nemleges választ a fejlettebb módszer nem változtatja meg, de a kezdetleges módszer igénylő válasza esetén lehetséges a fejlettebb módszer nemleges eredménye.

A matematikai módszerekkel való vizsgálat értékelésénél jelen esetben figyelembe kell venni azt a tényt, hogy az egyes zúzottkő szemcsék viselkedése a Deval-dobban nemcsak az alakra jellemzőnek vett három főtengetelméret arányától függ. Jelentős szerepet játszanak az egyéb geometriai tulajdonságok is, így a szemcsén levő élek hossza, élszőge, a homorú, ill. domború felületek aránya, valamint a felület érdessége. Hasonlóan fontos, hogy az egész halmaz szemcséinek felületén a közet azonos állapotú legyen. Ezeket a jellemzőket számszerűleg figyelembe venni a rendkívül nehézkes mérési módszer miatt nem tudtuk, de befolyásukat csökkenti igyekeztünk azáltal, hogy — igen gondos válogatással — az egy-egy Deval-vizsgálat-hoz szükséges mennyiséget egymáshoz közel hasonló szemcsékből állítottuk össze.

Összefoglalásként megállapíthatjuk, hogy a halmaz átlagos szemcsealakja és a Deval-érték között az eddigi vizsgálatok alapján összefüggést nem lehetett kimutatni, illetve a Deval-vizsgálat nem jelzi a szemcsealak hatását.

- [1] Köves—Párniczki: Általános statisztika.
[2] Tóth Z. (1963): *Építőanyag*, 15 216.

Kósa Péter: A zúzott halmazok szemesealakja és Deval-értéke közötti összefüggés vizsgálata

Nagyszámú vizsgálattal arra a kérdésre kerestünk választ, hogy a zúzottkövek minősítésére szolgáló egyik vizsgálat, a Deval-vizsgálat számszerű eredményét a zúzottkőből készült termék tulajdonságainak szempontjából fontos szemesealak mennyire befolyásolja.

Ennek érdekében a szemesealakra jellemzőnek vett három főtengelyméret aránya szerint lemezes, hosszú és zömök szemesekből álló halmazokat vizsgáltunk a Deval-dobban.

Az eredményeket a matematikai statisztika módszereivel elemeztük, és arra a következtetésre jutottunk, hogy a halmaz átlagos szemesealakja és a Deval-érték között nincsen összefüggés, a Deval-vizsgálat nem jelzi a szemesealak hatását.

Kósa, Péter: Prüfung des Zusammenhanges zwischen Kornform und Deval-Wert von Splithaufen

Vermöge einer beträchtlichen Anzahl von Versuchen suchte man eine Antwort zu erhalten auf die Frage: inwiefern das numerische Resultat der Deval-Prüfung von

der Kornform — welche in Betreff auf die Eigenschaften der aus Splitt erzeugten Produkte wichtig ist — beeinflusst wird.

Es wurden in der Deval-Trommel dreierlei für charakteristisch erachtete Splithaufen untersucht, und zwar — aufgrund des Maßverhältnisses der drei Hauptachsen — aus laminaren, länglichen und stämmigen Körnern bestehende Haufen.

Man hat die Resultate mittelst Methoden der mathematischen Statistik analysiert und gelangte auf die Folgerung, daß zwischen der Durchschnittform der Körner und dem Deval-Wert kein Zusammenhang besteht, die Deval-Prüfung deutet auf keine Wirkung der im Haufen vorherrschenden Kornform hin. (S. G.)

Kósa, Péter: The correlation between the Shape of Rock Chippings and their Deval Value

The question was investigated whether one of the most important quality factor of rock chippings: shape, is reflected by the commonly used Deval test. Several collections of isometric, oblong and lamellar chippings were examined in the Deval drum and the results evaluated by mathematical-statistical methods. It can be concluded that there exists no correlation between shape and Deval-value: the Deval test is insensitive against shape changes.

A világ szilikát iparából

Az utóbbi 60 év folyamán az ipari robbanóanyagok sokat fejlődtek. Az Amerikában bevezetett helyszíni keverésű ammóniumnitrátos (AN/FO) robbanóanyag sok szabadalmi vitára adott alkalmat. Különböző összetételű és hatékonyságú helyszínen kevert robbanóanyagokat fejlesztettek ki. A robbanóanyag ereje bizonyos adalékokkal (például alumínium) számottevően növelhető. A robbantási technológiák terén nagy fejlődést jelentett a gépkocsira épített keverő- és szivattyú-berendezés. Különböző ilyen berendezések készültek, melyek mindegyikének vannak előnyei, hátrányai és megfelelő alkalmazási területük. Az ilyen keverő-gépkocsik csak nagy üzemekben gazdaságosak.

*

A Wenlock Edgei (Anglia) mészkőbányákban a korábban kitermelt mészkő 80 %-át mezőgazdasági célokra megőrölték, míg jelenleg csak 20 % őrlésére kerül sor, mivel a főtermékük a betonelemek adalékanyagának és a kohókőnek előállítására lett. A Lea-kőbánya heti 5000—5800 tonnát termel. Egy szintben művelik, 48—63 láb (15—20 m) magas bányafal kialakításával, nagy lyukú robbantással, a másodlagos aprítást ejtőkocsal végzik, a rakodás kotróval, a szállítás dömpferrel történik. A kétféle mészkő-előfordulásból a jó fehér anyagot különválasztják a puhább kék anyagtól, és az agyagszennyeződéstől. Az előtörést egyingás pofástörővel, az utántörés kalapácsostörővel történik. Az anyagot négy frakcióra osztályozzák, majd részben továbbaprítják és őrlik.

A minőségellenőrzés több okból szükséges.

A kőbányák fő terméke az adalékanyag. Angliában ennek minőségi ellenőrzése már a bányában kezdődik. Rossz anyag leválasztásán túl fontos szerepet játszik a fokozatos törés, a helyes osztályozás, az osztályozási határok betartása, és szem előtt tartandók a betonadalékanyag minőségi követelményei. Pontos beállítást és ellenőrzést kíván a különböző célokra használt zúzottkőkeverékek előállítása. Folyamatosan állandó termék csak rendszeres ellenőrzéssel biztosítható.

*

A kőbányászati gépek fejlődésével egyes kőbányászati technológiai folyamatok lényegesen módosulnak. Útépítési tapasztalatok alapján egyik francia kőbánya a szokásos robbantásos jövesztés helyett talajfelszakító skréperek alkalmaz. Négy hegybontószerelések kotró és 8 tehergépkocsi helyett egy talajfelszakító dózeres traktort, egy kerek rakodót és egy grédlert alkalmaz. Így módon 60 % költségcsökkenést sikerült elérni, és a cementgyártásra szánt mészkő ezzel az eljárással jobban keveredik.

*

A Skye-szigeti (Anglia) Torrin márványbányában, az állandó színezetű márványzúzalék előállításának biztosítása érdekében, a kézi válogatás helyett optikai válogatást vezettek be. A bánya fehér és szürke márványanyagát bazalt- és gránitbetüremlések szennyezik. Aprítás és osztályozás után a 6—3 hüvelyk (150—75 mm) közötti szeménagyságú anyagot a Sortex 811 MW optikai leválasztókészülékre vezetik. A szétválasztott anyagból a fehértől világos szürkéig terjedő színű zúzalékká aprítják tovább, míg a bazaltot, gránitot és sötétszürke mészkövet tartalmazó anyag hányóra kerül.

Kismennyiségű Al_2O_3 adalékok hatása a $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ összetételű kis alkália tartalmú üvegek szerkezetére és egyes (villamos és viszkozitási) tulajdonságaira*

MAZURIN, O. B.—DGEBAUDZE, T. P.
AVERJANOV, V. I.—ROSZKOVA, G. P.—TOTES, A. SZ.
(SZU Tudományos Akadémiájának I. V. Grebenszikov Szilikát-kémiai Intézete)

A legtöbb kis alkália tartalmú boroszilikát üveg legfontosabb sajátossága az, hogy nagyon hajlamos a metastabil likvációra. Az Al_2O_3 olyan üveghez történő adagolása, amelynek összetétele a rétegződési tartományban helyezkedik el, lényeges szerkezeti változásokat vált ki, amelyeket a fizikai-kémiai tulajdonságok változása kísér. Az Al_2O_3 hatása mindenekelőtt abban rejlik, hogy jelentős mértékben csökkenti a kis alkália tartalmú boroszilikát üvegek rétegződésre irányuló hajlamát.

Az utóbbi időben kimutatásra került, hogy az ilyen üvegfajták számos szerkezeti tulajdonsága nemcsak direkt elemzési módszerekkel (kis szög alatt besugárzott röntgensugarak szóródása, elektronmikroszkópos, abszorpciós elemzés), hanem az üvegek villamos tulajdonságainak tanulmányozása révén (Dgebaudze, Mazurin, 1966), valamint viszkozitásuk alapján is vizsgálhatók (Sztrecina, 1967.). Az ilyen jellegű vizsgálatok alapján kapott adatok az esetek többségében kiegészítő információt szolgáltatnak, amelyek elősegítik ismereteink bővítését az üvegek szerkezeti felépítése területén.

A tanulmányozott boroszilikát üvegeknél megfigyelhető metastabil likváció a fázisokra történő rétegződést eredményezi, amelyek kémiai összetételüket tekintve egymástól eltérnek. Ugyanakkor az egyik fázis sokkal nagyobb vezetőképességű és könnyebben olvad, mint a másik. Az üvegfajták összetételétől és hőkezelésük feltételeitől függően változik a metastabil likvációs folyamatok lejtés sebessége, összetételük, viszonylagos térfogatuk, de megváltozik a fázisok alakja is. A dielektromos veszteségi hőmérsékleti görbe, valamint a fajlagos ellenállási értékek elemzése útján meghatározható a polárfázis eloszlási jellege. Az inhomogén dielektrikumok elméletének megfelelően az összes veszteségeket tartalmazó görbén a relaxációs maximum megjelenése tanúskodik arról, hogy a rosszul vezető közegben szupervezető zárt beékelődések (zárványok) vannak (Wagner, 1914). Elemmezve a relaxáció és a vezetőképesség aktivációs energia értékét, az a következtetés tehető, hogy a villamosság hordozói (alkáliionok) egyik fázisból egy másik fázisba csoportosulnak át.

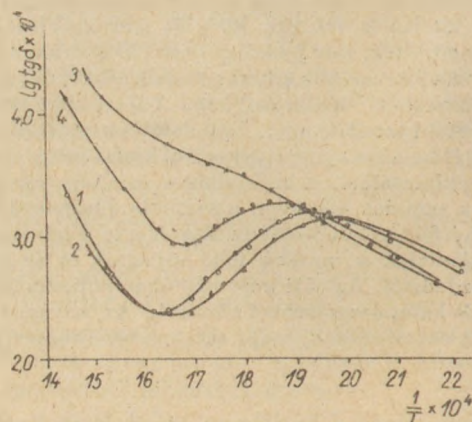
Jelentős érdeklődésre tart számot az üvegeképződési hőmérséklet, valamint a viszkozitás tanulmányozása a rétegződő üvegekben. Szokás szerint úgy tekintik, hogy az üvegeképződés hőmérsékletén az üvegek viszkozitása 10^{13} Poise. Azonban megállapítottuk, hogy ez csak a nem rétegződő üvegekre érvényes. Amint a rendszer kétfázisúvá válik, az üvegeképződési hőmérsékletnek (t_0) megfelelő viszkozitás eltér ettől az értéktől. A t_0 értéke

és a 10^{13} Poise viszkozitásnak megfelelő (t_{13}) hőmérséklet egymástól eltér. Mivel az üveg viszkozitását főként a vázat képező fázis viszkozitása határozza meg, ugyanakkor az üvegeképződési hőmérséklet a könnyen olvadó fázis tulajdonságaitól függ, ezért a t_0 és t_{13} értékei között levő különbség kvantitatíve a rendszer rétegződési fokát jellemezheti.

Jelen tájékoztatóban közöljük a $4\text{Li}_2\text{O} \cdot 36\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$ (szintézis szerinti) összetételű üveg és az 1% Al_2O_3 -t tartalmazó üveg összetételére vonatkozó vizsgálati eredményeket, mely utóbbit B_2O_3 helyettesítése céljából alkalmazták. A viszkozitásra vonatkozó adatokat megállapították a nagyobb mennyiségű Al_2O_3 tartalmú üvegekre vonatkozóan is. Az üvegeket hőkezelés előtt és után is vizsgálták. A mintadarabokat $735 \pm 5^\circ\text{C}$ hőmérsékleten 2 órán keresztül hőkezelésnek vették alá, a választott hőmérséklet a metastabil likvációs határ alatt helyezkedik el. A megvilágosodási hőmérsékletre vonatkozóan általunk meghatározott likvációs határ a $4\text{Li}_2\text{O} \cdot 36\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$ összetételű üvegnél 850°C -nak felelt meg, míg a $4\text{Li}_2\text{O} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$ összetételű üvegnél 760°C -ot tett ki.

A dielektromos veszteségek mérését MLE-1 típusú készüléken végezték. A viszkozitást benyomódási módszerrel határozták meg (Kljujev, 1966.). A t_0 meghatározására szolgáló lineáris tágulási görbét DKV típusú dilatométerrel vették fel. Az üvegszerkezet elektronmikroszkópos vizsgálatát platinaszén érzékelő módszerével valósították meg. Tekintettel arra, hogy a friss felületet fluorsavas (0,5%-os) vizes oldattal gyengén megmaratták, a könnyen oldódó (Li_2O -val és B_2O_3 -ban dúsult) fázis a felvételeken bemélyedésekkel jellemezhető.

Az 1. ábrán láthatók a tanulmányozott üvegfajták dielektromos veszteségeinek mérési ered-



1. ábra. A következő összetételű üvegfajták dielektromos veszteségeinek hőmérsékleti összefüggése (Mol százalék) 1. $4\text{Li}_2\text{O} \cdot 36\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$ (kiindulási), 2. $4\text{Li}_2\text{O} \cdot 36\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$ (2 órán keresztül 735°C -on hőkezelt), 3. $4\text{Li}_2\text{O} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$ (kiindulási), 4. $4\text{Li}_2\text{O} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$ (2 órán keresztül 735°C -on hőkezelt)

* A IX. Szilikátipari Konferencián elhangzott előadás.



2. ábra. A $4 \text{Li}_2\text{O} \cdot 36 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60 \text{SiO}_2$ összetételű kiindulási üveg szerkezete

ményei hőkezelés előtt és után. Az 1. görbe olyan üvegre vonatkozik, amely nem tartalmaz Al_2O_3 -t, az összes veszteségeket ábrázoló görbén világosan kifejezett relaxációs veszteségmaximumot tartalmaz, amely azt tanúsítja, hogy a poláris fázis zárt zárványok formájában van jelen. A hőkezelés gyakorlatilag nem változtatja meg a maximum értékét és helyzetét (2. görbe), amely azt tanúsítja, hogy a poláris fázis (zárt zárványok) megoszlási jellege megmarad.

Az elektronmikroszkóppal készített felvételek (2. és 3. ábra) alátámasztják ezt a feltételezést. Az ábrákból látható, hogy a poláris fázis (könnyen oldódó), amely az ábrákon bemélyedésekkel van jellemezve, gömb alakú, és mind a hőkezelés előtt (2. ábra), de különösen hőkezelés után (3. ábra) világosan kifejezett különbséget mutat. A hőkezelés az inhomogenitás növekedéséhez vezetett, ugyanakkor az egységnyi térfogatban levő számuk egyidejűleg csökkent és a közöttük levő távolságok növekedtek. Ha az üvegbe Al_2O_3 -t adagolnak, a dielektromos veszteséggörbe alakja jelentős mértékben megváltozik — a relaxációs maximum pedig teljes egészében eltűnik (1. ábra, 3. görbe). A maximum eltűnése több tényezővel lehet összefüggésben. Először a poláris fázis eloszlási jellegének megváltozása — áttérés a zárt zárványokról



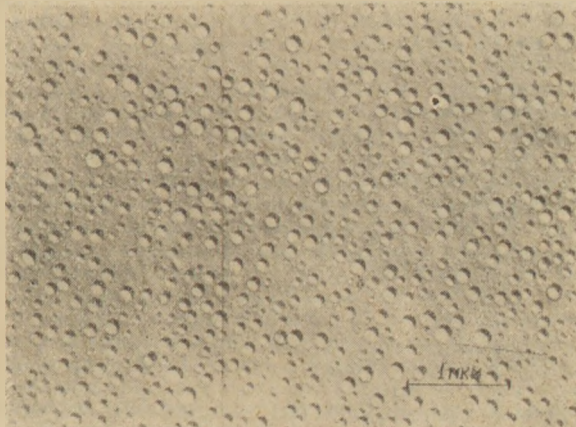
1. ábra. A $4 \text{Li}_2\text{O} \cdot 1 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 35 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60 \text{SiO}_2$ összetételű kiindulási üveg szerkezete

az egymással érintkezésben levő zárványokra —, a vezetőképesség megnövekedéséhez kell hogy vezessen, és ennek megfelelően a relaxációs maximumot átfedi a vezetőképesség-veszteségek értéke. Másodszor a részecskék alakjának megváltozása — gömb felületről áttérés a hosszában megnyújtott zárványokra — a relaxációs idő eloszlásának megnövekedéséhez vezet (Dgebaudze, Mazurin, 1967.). Harmadszor a relaxációs maximum a teljes veszteségeket ábrázoló görbén az egyes minták vezetőképesség növekedése következtében kisimulhat.

Az elektronmikroszkóppal készített felvétel (4. ábra) vizsgálata azt mutatja, hogy az első két tényező ténylegesen megjelenik. A felvételen láthatók a megnyújtott és egymással érintkezésben levő részecskék. A harmadik tényező megjelenése látható az (1. ábrán levő) 4 jelű görbe vizsgálatakor, amely hőkezelésnek elávetett Al_2O_3 -t tartalmazó üvegnek felel meg. A teljes veszteségeket ábrázoló görbén világosan kivehető maximum azt tanúsítja, hogy az üvegben zárt zárványok találhatók, amit az elektronmikroszkóppal készített felvétel is alátámaszt (5. ábra). Ugyanakkor megfigyelhető egy olyan szerkezet is, amely nagyon közeli az Al_2O_3 -t nem tartalmazó üveg szerkezetéhez (3. ábra). Azonban a maximum magassága (1. ábra 4 jelű görbe) jóval kisebb, mint az Al_2O_3 nélküli üvegben (2 jelű görbe), ami a minta igen magas vezetőképesség



3. ábra. 2 órán keresztül 735°C -on hőkezelt $4 \text{Li}_2\text{O} \cdot 36 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60 \text{SiO}_2$ összetételű üveg szerkezete

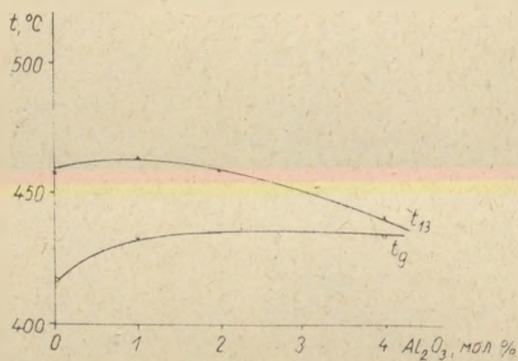


5. ábra. 2 órán keresztül 735°C hőmérsékleten hőkezelt $4 \text{Li}_2\text{O} \cdot 1 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 35 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60 \text{SiO}_2$ összetételű üveg szerkezete

értékét tanúsítja, (ezen üvegfajták fajlagos $\lg \rho_{300}$ ellenállás értékei 11,7, illetve 10,3). A fentiekben közölt eredmények alapján az a következtetés tehető, hogy alumíniumoxid adagolása a tanulmányozott lítium-boroszilikát üvegbe ahhoz vezet, hogy jelentős mértékben megnövekszik a mintában levő alkáliionok mennyisége.

Ezen üvegfajták viszkozitással kapcsolatos tulajdonságai és az ezek felépítésére vonatkozó következtetések teljes egészében összhangban vannak az elektronmikroszkóp segítségével kapott adatokkal és a villamos tulajdonság mérési eredményeivel. Mint a 6. ábrából látható, az Al_2O_3 -t nem tartalmazó üveg esetében a t_g és t_{13} értékei jelentős mértékben eltérnek egymástól. Ez abban az esetben lép fel, ha az üveg fázisokra bomlott, amelyek jelentős mértékben különböznek viszkozitásuk tekintetében, (vagy ami ugyanaz, különböző kémiai összetételűek) és a viszkozus fázis képezi ennek vázát. Abban az esetben, ha az üvegbe Al_2O_3 -t adagolnak, a t_g és t_{13} értékében fennálló különbség csökken, míg 4% Al_2O_3 esetén teljes egészében eltűnik. A t_g és t_{13} értékeinek egymáshoz való közelítése azt tanúsítja, hogy csökken az üveg rétegeződésre való hajlama, amely feltehetően a fázis összetételek közelítésével kapcsolatos. Ebben az esetben nemcsak a különböző fázisok alkáliionokkal történő dúsítása következik be, mint ez a villamos mérésekből következik, hanem a szilikát-lítiumborát területre való áttérése is, amellyel a t_g növekedése kapcsolatos, különösen az első Al_2O_3 adagoláskor. Azonban azt is figyelembe kell venni, hogy a fázisok közötti komponensek átcsoportosulási folyamatai a sok komponensű üvegekben levő fázisok között nagyon bonyolult jellegűek. Egyelőre a rendelkezésre álló kísérleti-vizsgálati adatok alapján nem ítéltethető meg a fázisok összetétele. Ez feltehetően akkor lesz lehetséges, miután tanulmányozták az egyszerű kétösszetevős üvegfajták viszkozitásának változását. Feltételezzük, hogy a t_g és az üvegek viszkozitásának egyidejű tanulmányozási módszere úgy értékelhető, mint az üveg szerkezeti felépítése inhomogenitásának egyik legérzékenyebb indikátora. E módszer továbbfejlesztése lehetővé teszi további adatok megállapítását a fázisösszetevőkre vonatkozóan.

Tehát a villamos tulajdonságok és viszkozitás együttes tanulmányozása elektronmikroszkópos



6. ábra. A B_2O_3 Al_2O_3 -ra történő helyettesítés hatásának összehasonlítása a t_g és t_{13} jellemző vonatkozásában a $4 \text{Li}_2\text{O} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (36-x) \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60 \text{SiO}_2$ összetételű üveg esetében

vizsgálatokkal összevonva értékes tájékoztatást ad a rétegződésre hajlamos üvegfajták szerkezeti felépítésére vonatkozóan.

Jelen munka eredményei azt bizonyítják, hogy a lítium-boroszilikát üvegbe történő Al_2O_3 -adagolása esetén csökken az üvegfajták rétegeződési hajlama, amely a fázisösszetételek jelentős változásaival kapcsolatos. Ugyanakkor megfigyelhető a fáziseloszlás jellegének, alakjának és méreteinek változása is. A megfigyelt rétegeződés likvációs természetének meg kell határoznia a fázisok összetétele és a metastabil likvációs diagram közötti kölcsönkapcsolatot (Averjanov, Poraj-Kosic, Averjanov, Andrejev, Poraj-Kosic, 1965.).

IRODALOM

- [1] V. I. Averjanov, Je. A. Poraj-Kosic (1965): „Sztroenie sztekla” gyűjtemény, „Nauka” kiadás, Moszkva—Leningrád, 98. oldal.
- [2] V. I. Averjanov, N. S. Andrejev, E. A. Poraj-Kosic (1965): „Physics of non-crystalline solids. Proceedings 4 International Conference, Delft, July 1964” p. 580.
- [3] T. P. Dgebaudze, O. V. Mazurin (1966): Szu Tudományos Akadémiájának tudósításai, „Neorganiceszkie materialü” című folyóirat 7. szám, 1328. oldal.
- [4] T. P. Dgebaudze, O. V. Mazurin (1957): Szu Tudományos Akadémiájának tudósításai, „Neorganiceszkie materialü” című folyóirat 7. száma.
- [5] V. P. Kljuev (1967): Bulletin „Szteкло” Trudü GISZ, No 1.
- [6] M. V. Sztrelcina (1967): Bulletin „Szteкло” Trudü GISZ, No 1.
- [7] H. C. Wagner (1914): Arch Electrotechnie, 2. p. 371.

Mazurin, O. V.—Dgebaudze, T. P.—Roszkova, G. P.—Totes, A. Sz.: Kismennyiségű Al_2O_3 -adalekok hatása az $\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$ kis alkália tartalmú üvegek szerkezetére és egyes (villamos és viszkozitási) tulajdonságaira

A különböző ipari üvegek alapját alkotó, az $\text{R}_2\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$ rendszerbe tartozó, kis alkálitartalmú üvegek gyakorlati szempontból nagy érdeklődésre tartanak számot; elméleti szempontból is fontos a rendszer, mert kiválóan alkalmas modellrendszerként a szételegyedési jelenségek vizsgálatára. Tanulmányoztuk a szételegyedő üvegek különböző tulajdonságait, valamint ezek függését, az összetételtől és a hőkezeléstől. Sok érdekes adatot nyertünk az üvegek szerkezetéről s ezek az adatok komoly mértékben kiegészítik a közvetlen módszerekkel kapott tájékoztatást. Az elektromos tulajdonságok és a viszkozitás erősen szerkezetfüggőek. A vizsgált rendszerbe tartozó üvegekhez kismennyiségű (legfeljebb 0,5 és legfeljebb néhány százalék) Al_2O_3 -ot adva nagy mértékben meglassul a metastabilis szételegyedés. Az elektromos tulajdonságok és a viszkozitás vizsgálata útján mennyiségileg meg tudjuk határozni, milyen jelleggel változik meg a vizsgált üvegek szételegyedési tartományainak összetétele és az üveg szerkezete.

Мазурин, О. В.—Дгебаудзе, Т. П.—Аверьянов, В. И.—Роскова, Г. П.—Тотеш, А. С.: Влияние малых добавок Al_2O_3 на структуру и некоторые свойства (электрические и вязкостные) малощелочных стекол системы $\text{Li}_2\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$.

Исследование малощелочных стекол систем $\text{R}_2\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$, являющихся основой разнообразных промышленных стекол представляет значительный интерес для практики. Кроме того они очень удобны в качестве модельной системы для исследования ликвационных явлений. Изучение различных свойств ликвирующих стекол и их зависимости от состава и тепловой обработки может дать много интересных данных о структуре этих стекол, существенно дополняющих информацию, получаемую с помощью прямых методов. Наиболее ценные сведения о структуре таких стекол

содержат результаты изучения их электрических свойств и вязкости. Небольшие добавки Al_2O_3 (от 0,5% до нескольких процентов) к стеклам рассматриваемой системы приводят к сильному замедлению процессов метастабильной ливкации. С помощью исследования электрических свойств и вязкости удается качественно определить характер изменения состава ливкационных областей и особенностей структуры исследуемых стекол, связанного с введением в состав стекла нового компонента.

Mazurin, O. V.—Dzhebada, T. P.—Roskova, G. P.—Totesch, A. S.: Die Wirkung kleiner Additivmengen von Aluminiumoxyd auf die elektrischen Eigenschaften und Viskosität von Gläsern des $R_2O—B_2O_3—SiO_2$ Systems mit geringem Alkaligehalt

Gläser mit niedrigem Alkaligehalt, welche die Basis von verschiedenen industriellen Gläsern darstellen und in das $R_2O—B_2O_3—SiO_2$ System gehören, sind vom praktischen Standpunkt von großem Interesse. Das System ist jedoch auch vom theoretischen Standpunkt wichtig, da es sich vorzüglich als Modellsystem bewährt, u.zw. zum Studium der Segregationserscheinungen. Wir haben die verschiedenen Charakteristiken von sich vermengenden Gläsern studiert, wie auch deren Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der thermischen Behandlung. Wir haben eine Menge interessanter Angaben über die Struktur der Gläser gewonnen und diese Angaben ergänzen beträchtlich jene Informationen, welche wir durch direkte Methoden erhalten haben. Die elektrischen Charakteristiken und auch die Viskosität

sind stark strukturabhängig. Wenn wir dem Glas, welches zu dem untersuchten System gehört, eine kleine Menge von Al_2O_3 beimengen, (minimal 0,5 und maximal einige Prozente) so vorläufig sich beträchtlich die Metastabilität der Zersetzung. Auf Grund der Untersuchung der elektrischen Eigenschaften und der Viskosität können wir quantitativ feststellen, mit welchen Eigenschaften sich die Zusammensetzung der Zersetzungsgebiete der untersuchten Gläser und ihre Struktur verändern.

Mazurin, O. V.—Dzhebada, T. P.—Roskova, G. P.—Totesch, A. S.: Effect of low Al_2O_3 additives on the electric characteristics and the viscosity of low alkali $R_2O B_2O_3—SiO_2$ glasses

Low-alkali $R_2O—B_2O_3—SiO_2$ glasses are widely used for different industrial purposes. Their theoretical significance is high too, because they are extremely suitable as model systems for the investigation of immiscibility. The different immiscibility characteristics of these glasses and connexions between their composition and thermal treatment were studied. Interesting data were obtained on the structure of the glasses, completing our knowledge to a very considerably extent. Electric characteristics and the viscosity are highly structure dependent. Metastable immiscibility is considerably slowing down by the addition of at least 0,5 and maximum some percents of Al_2O_3 . By investigating electric characteristics and viscosity the composition ranges of immiscibility and changes in glass structure can be determined.

A világ szilikát iparából

A kerámiai iparban dolgozó szakemberek előtt ismeretes tény, hogy szükség van gyors, nagyobb precizitású analitikus módszerre, illetőleg olyan eljárás kidolgozására, melynek segítségével kis, illetve nagyobb mennyiségek roncsolás nélkül határozhatók meg. A riport jellegű cikkben ismertetett mikroszondás eljárás lehetővé teszi a fenti igények kielégítését. A módszerrel $5 \cdot 10^{-15}$ g, illetve $0,25 \mu$ átmérőjű anyagmennyiség is analizálható. A készülékben erősen fókuszált elektron-sugár van, mely ionizálja az elemek belső elektronszintjeit, és így karakterisztikus röntgensugárzás kibocsátását idézi elő. A röntgensugárzást röntgen spektrométerrel analizálják. A módszerrel fehérárkban, üvegben levő szennyezések, ferritekben a spinell összetétele, valamint a portland cement klinker szerkezetében az üveges rész összetétele vizsgálható.

*

Az ésszerű és gyors válogatás és csomagolás a gazdaságos termelés lényeges kiegészítő része. A DFS 5 típusú rakodó- és csomagolóberendezéssel a gépipari segéd-eszközök adott ehhez a kerámiaipar számára. Mivel a kerámialapok válogatását és a csomagolását is maga a gép végzi, kezeléséhez és felügyeletéhez, valamint az égetőkocsik kiürítéséhez mindössze négy személyre van szükség ahhoz, hogy 8 óra alatt 80 000—100 000 burkolólap szállításra készen álljon.

*

A könnyű adalékanyagok gyártásának és felhasználásának az utóbbi években nagy jelentősége van. Ezen anyagok előállításához rendszerint olyan természetes duzzadó nyersanyagot alkalmaznak, melyekben égetéskor gúzképződés hatására alakul ki a könnyű, pórusos szerkezet. Újabbban az USA-ban olyan eljárást dolgoztak ki, amelynek során nem duzzadó anyagokból is $0,56—0,72$ g/cm³ halmaztérfogatsúlyú könnyű adalékanyag állítható elő. A módszer lényege, hogy az agyagvíz keveréket habosítják, és a kialakult habszerkezetet szárítással, majd égetéssel stabilizálják. A habosításnak három módszerét próbálták ki, habképző komponensként Mearleel 2336 elnevezésű anyagot használták fel.

A BCS (Brit Kerámiai Társaság) építőanyag szekciója 1968. április 29—május 1-ig Sheffieldben ülést tartott.

A konferencián A. Thomas „Nedvességvándorlás a téglafalakban” címmel, R. N. Picken „teherbíró térszerkezet hatása az agyagesővek törési szilárdságára” címmel, Dr. N. F. Astbury „Benyomások az amerikai agyagcsőgyártásról” címmel tartott előadást.

A program keretében a résztvevők megtekintették a Maltby Metallic Brick Co. Ltd. gyárat, mely jól fel van szerelve nyersanyagmozgató berendezésekkel, ezenkívül új Keller-száritóval és alagútkenecével rendelkezik. A gyár érdekessége a Negretti- és Zamba-típusú nedvességszabályozó berendezés a teknős keverőnél. A termelés 450 ezer homlokzati téglát hetenként.

*

Amerika téglaiiparát Anglia téglaiiparával összevetve vizsgálják. Az összehasonlítás nehéz, annál is inkább, mivel az USA-ban nagyobb méretű a szabványosított téglák. Az USA-ban évente 9 milliárd téglát, míg Angliában 8 milliárdot állítanak elő. Az USA-ban óriási üzemek nincsenek, a legnagyobb cég az Acmo és a General Shale, mindkettő 500 millió téglát gyárt évente. Az USA-ban, Angliával szemben, a téglák nem tölt be uralkodó szerepet. Az USA-ban a téglát főleg homlokzati burkoló anyagként alkalmazzák, bár az utóbbi két évben jelentős fejlődést értek el nagy teherbíró-képességű téglagyártásában is. A Cherokee Téglagyár (USA) új üzemet épített. Ezt gazdaságossági szempontok, s ezzel összefüggően a minőség javításának, a gyártástechnológia tökéletesítésének és a termelékenység növelésének szükségessége indokolta. Az üzemnek két fő jellemzője van: a szárítási és égetési rendszer újszerűsége, valamint a termékek variálhatósága. A nyersgyártmányok szárítására Keller-típusú szárítót használnak. Fő előnye a jó ellenőrizhetőség, valamint a többféle árura való alkalmazhatóság. A szárított téglák égetésére Bickley-kenecét alkalmaznak. Ez a kemence a téglaiipari kemencék közül a legzöléselbhek közé tartozik. Jellemzője, hogy kisebb kemencetérben nagyobb égetési kapacitás érhető el. Az új gyártási és égetési rendszerrel növelték a termelékenységet és csökkentették az önköltséget.

Szabványosítási hírek

Az új gazdaságirányítási rendszerben megváltozott a szabványok szerepe, és ezért a Gazdasági Bizottság 43/1967. (XI. 14.) számú határozata (közlve a Szabványügyi Közlemények 1967. 12. számában) szerint a szabványelőírások hatálya tekintetében meg kell különböztetni kötelező és nem kötelező szabványokat; a Gazdasági Bizottság továbbá elrendelte a szabványállomány hatály szempontjából való felülvizsgálatát.

Az Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság által elfogadott szabványosítási koncepció (a Szabványügyi Közlemények 1968. 1. számához csatolt melléklet) alapján általános elv, hogy minden érvényben levő állami szabvány eltérő megállapodás hiányában akkor is kötelező (diszpozitív érvényű), ha annak kötelező alkalmazásba vétele nincs elrendelve; a szabvány kötelező alkalmazását általában akkor kell előírni, amikor a felek megállapodása a közérdeket sértheti; a kötelező alkalmazás előírása vonatkozhat egész szabványra vagy annak egyes részeire.

A koncepció irányelveinek figyelembe vételével felülvizsgálatra került a teljes szabványállomány. A Magyar Szabványügyi Hivatal elnökének 6/1968. (SZ. K. 4.) MSZH számú utasítás melléklete (a Szabványügyi Közlemények 1967. 4. szám melléklete) tartalmazza a vál-

tozatlanul kötelező szabványok jegyzékét. Ezen szabványoktól való eltérés csak a MSZH elnökének engedélyével lehetséges.

Időközben megjelent a Gazdasági Bizottság határozatának megfelelően a Magyar Forradalmi Munkás-Paraszt Kormány 29/1968. (VII. 13.) számú rendelete (a Szabványügyi Közlemények 1968. 7. szám melléklete) a szabványosításról, ezzel a 44/1959. (XI. 19.) Korm. számú rendelet hatályát veszítette. Lényeges, figyelembe veendő új vonás a szabványoknál, még diszpozitív szabvány esetében is, hogy a szabványban rögzített kifejezések, jelek, fogalmak, minőségi megjelölések védettek, ezek eltérő értelemben nem alkalmazhatók. A szabványban szereplő megnevezéseknek, termékjeleknek stb. a szabvány által érintett területen minden esetben a szabványban meghatározott értelmet kell tulajdonítani; a vizsgálati szabványban leírt eljárástól való legcsekélyebb eltérés esetén a vizsgálatot nem szabvány szerinti vizsgálatnak kell tekinteni; közös megegyezéssel a diszpozitív hatályú szabványnak a szabvány szerinti minőségi osztályokra vonatkozó tartalmi meghatározása nem módosítható. A nem kötelező hatályú (diszpozitív) szabványok ellenkező megállapodás hiányában kötelezőek, még ha a szállítási szerződésben nincs is utalás a szabványra.

A szabványállomány felülvizsgálata alapján a szilikátipart közvetlen érintő szabványok közül az alábbi szabványok maradtak kötelező hatályúak (lezárva a Szabványügyi Közlemények 1968. 20. évf. 6. számával).

D 25 MSZ	4505-66	Köszörszerszámok általános minőségi követelményei és vizsgálata
E 92 MSZ	1900-55	Zöld és barna palackfélék általános műszaki előírásai
MSZ	3445-55	Pezsgős palack
MSZ	8066-53	Folyadéküveg becsiszolt dugóval
MSZ	8076-52	Öblös üvegek. Folyadékbálon
MSZ	8078-52	Szikvizespalack
MSZ	8080-53	Söröspalack
MSZ	21407-55	Szintelen öblös üvegek általános műszaki előírásai
G 11 MSZ	109-63	Tömör égetett agyagtégla
MSZ	524-63	Kevéslyukú égetett agyagtégla [Kiegészíti az MSZ 524-63 K (1967/)]
MSZ	545-51	Égetett agyag építőanyagok. Soklyukú égetett agyagtégla [Kiegészíti az MSZ 545-51 K (1959)]
MSZ	546-52	Égetett agyag építőanyagok. Soklyukú válaszfaltégla [Kiegészíti az MSZ 546-52 K (1959)]
G 12 MSZ	108-56	Építési fehérmész
MSZ	4702-56	Cementek. Portlandcement, kohósalak-cement, traszportlandcement
MSZ	14756-66	Építési szürkemész (dolomitos)
G 14 MSZ	1197-66	Azbesztcement tetőfedőlemez
MSZ	1198-66	Azbesztcement hullámlemez
G 21 MSZ	3550-52	Fehércserép (fayence) egészségügyi és laboratóriumi berendezési tárgyak. Általános rész.
G 24 MSZ	14202-53	Cserépkályha méretezése
MSZ	14203-53	Téglakályha méretezése
G 33 MSZ	4781-60	Feszített beton vezetékartó oszlopok és vasbeton támlameczek. Általános műszaki előírások.
MSZ	9381-52	Padlástéri zárható kénnyitisztító ajtó
MSZ	9382-52	Koromzsákajtó épületek füstesatornához
MSZ	16030-63	Előre gyártott vasbeton és feszítettbeton elemek. Vizsgálat és minősítés

H 11 MSZ	21400-55	Edzett biztonsági síkűveg
MSZ	21402-55	Szintelen, szilánkmentes, ragasztott biztonsági síkűveg
MSZ	21403-55	Átlátszó, színes szilánkmentes, ragasztott biztonsági síkűveg
MSZ	21404-55	Fehérszínű, áttetsző, szilánkmentes, ragasztott biztonsági síkűveg
H 12 MSZ	10162-53	Üvegesapok. Áttekintés. Általános műszaki követelmények
MSZ	21323-55	Laboratóriumi üvegeszközök. Választó és csapóegységű. Általános műszaki előírások
MSZ	21330-55	—, Cserélhető üvegesizolatpárok. Általános műszaki előírások
MSZ	21331-55	—, Cserélhető üvegesizolatpárok 1 : 10 kúpossággal
MSZ	21332-55	—, Cserélhető üvegesizolatpárok 1 : 5 kúpossággal
H 13 MSZ	14710-53	Laboratóriumi porcelánesczközök. Minőségi előírások
P 47 MSZ	21405-55	Szilánkmentes, ragasztott fényvisszaverő üveg
P 66 MSZ	10151-52	Térfogatmérő üvegeszközök. Mérőlombik
MSZ	10152-52	—, Mérőlombik kehelyszerűen szélesedő nyakkal (Kohlrausch-féle mérőlombik)
MSZ	10153-52	—, Mérőlombik kúposan szélesedő nyakkal (Stift-féle mérőlombik)
MSZ	10171-52	Hasas pipetta egy és két körjellel
MSZ	10172-52	Beosztásos pipetta
MSZ	10173-52	Büretta
MSZ	21321-55	Laboratóriumi üvegeszközök. Piknometer becsiszolt dugóval (Gay-Lussac-féle)
MSZ	21322-55	—, Piknometer hőmérővel
U 11 MSZ	10500-61	Porcelán háztartási edények. Minőségi követelmények. Vizsgálat. Minősítés
MSZ	10600-52	Kőedény háztartási cikkek. Minőségi előírások
U 13 MSZ	9824-57	Tűzzománcozott áruk. A zománcozás vizsgálata
MSZ	9825-56	Tűzzománcozott edények, háztartási cikkek és egyéb gyártmányok vizsgálata és minősítése.

Matyasovszky-Zsolnay Tamás

Kerámiai adatgyűjtemény

Ebben az évben jelent meg a Sprechsaal kiadásában a „Data Book 68, für Keramik, Glas, Silikate” című adatgyűjtemény, amely teljes egészében a napi üzemi gyakorlat követelményeinek kíván eleget tenni. A fontos műszaki, újítási és fejlesztési, üzemi technológiai rész mellett, a ma kapható valamennyi (kb. 1000) nyersanyag kémiai összetételét és égetési tulajdonságait táblázatosan közli.

A kb. 100 oldalt magában foglaló táblázati részben, az általánosan fontos képletek és adatok mellett, mint amelyenek a mérési és szabályozási technika adatai, külön táblázatokat adnak meg a hőmérsékletmérés technológiájára. A kerámiai- és üvegyipar táblázatai közül ki kell emelni a következőket: a fontosabb eutektikumok olvadáspontjai, olvadási hőmérsékletek, Seger-kúpok kémiai összetétele, tűzállóanyagok hőtágulása, elüvegtelenedési kristályok, amelyeket az üveghibák során találtak, fontosabb üveg-festőanyagok, szintelenítő anyagok üvegekhez, az üveghomokok megengedett legnagyobb vastartalma, az üvegek hűtési sebességének számítása, a bevált feszültségmentesítő hőmérsékletek, a szokásos üvegkád-kemencék méretei és teljesítménye.

Hasonlóképpen első alkalommal állították össze német nyelven a repülési és űrhajózási technika legfontosabb kerámiai anyagainak táblázatos adatait. Többek között szerepelnek a következők: néhány nagy hőmérsékleten olvadó fém gáztartalma, néhány fém-kapcsolat oxidációs-értéke, a berillátok, borátok, karbidok, nitridek, szilicidek fizikai és mechanikai tulajdonságai. Néhány tűzálló fém tulajdonságait is megadják, ami különböző űrhajóknak az atmoszférába való belépésénél fontos. Egy táblázat például foglalkozik az elnyelt hő mennyiségével a 0–5000°C-ra való felhevülés alkalmá-

val. Az űrhajózásnál szükséges tipikus hőmérsékletvédelemmel is foglalkozik, a diffúzió-mechanizmus szerinti felületvédelem osztályozását is megadja. Az általános táblázati részt megfelelő fázisdiagramok egészítik ki.

Az eljárások technológiájával foglalkozó rész ismerteti a gépeket és a nyersanyag kitermeléséhez és feldolgozáshoz szükséges berendezéseket. Itt részletes leírást ad a következőkről: törők, malmok, gyaluk, granuláló berendezések, sziták, osztályozók, keverők, kerámiai nyersanyagok szárítói, mágneses leválasztók, adagoló- és mérő-berendezések, portalanító berendezések. A következő csoport a szállítástechnológiával és a szállítóberendezésekkel foglalkozik; ezek: a kotrógépek és rakodók, kerekesszállítók, szállítószalagok és tálcák stb. A megmunkálási rész a továbbiakban foglalkozik a formázással, díszítéssel és végső megmunkálással. Itt részletesen ismertetik a ma kapható kerámia- és üvegyipari gépeket, mázakat, festékeket, olvasztóanyagokat és a betonelemgyártás néhány berendezését. További fejezetben a szárítás, égetési technológia és kemenceépítés adatai találhatók. Ezek között szerepelnek a szárítóberendezések, a kemenceépítés üzemek és laboratóriumok részére. Külön fejezet szól a zománccokról és a felület-nemesítésről, és részletesen foglalkozik a mű mérésével, a vizsgálattal, a szabályozással és az ellenőrzéssel. Ebben a fejezetben főképpen a szükséges berendezéseket tárgyalja és néhány érdekes újdonságot ismertot a laboratóriumi berendezések közül.

A könyvet a beszerzési források közlése egészíti ki üzemi szakemberek, beruházók és tervezők részére.

A könyv 1000 oldal terjedelmű, DIN A 5. formátumban jelent meg és ára DM 19,80.

A világ szilikátiparáról

Izosztatikus sajtolásra nagy tisztaságú (közelítőleg fémes) szilárd MgO-t használtak, amelynek tömörsége 90–95%-os, szemcsemérete pedig 0,2 μ volt. A tömörített anyag nagyon kis mennyiségű brucitot tartalmazott, amely a vákuum hatására el nem távozott víz miatt volt jelen. Ismételt hőközlés hatására a brucit szerkezete megbomlott, s a már melegsajtolásnak alávetett anyag tömörsége megnőtt. A pórusok száma csökkent, mivel a kisebb szemcsék egymással összenöve megnövelték az anyag egységét.

*

Az olaszországi kerámiaipar állandóan növekvő kivitelle különböző profilokban jelentkezik az egyes importáló országok felé. Egyesekbe építészeti kerámiát, másokba ipari és dísz tárgyakat, illetőleg egészségügyi cikket és padlóburkolatokat, valamint csempéket exportál. A kedvezően alakuló kerámiaipari kivitelnek azonban meg kell küzdenie a külföldi versenytársakkal, mint amilyen Japán, az NSZK és az Egyesült Királyság. Ehhez a minőség javítása és a minden piacon való jelenlét szükséges.

*

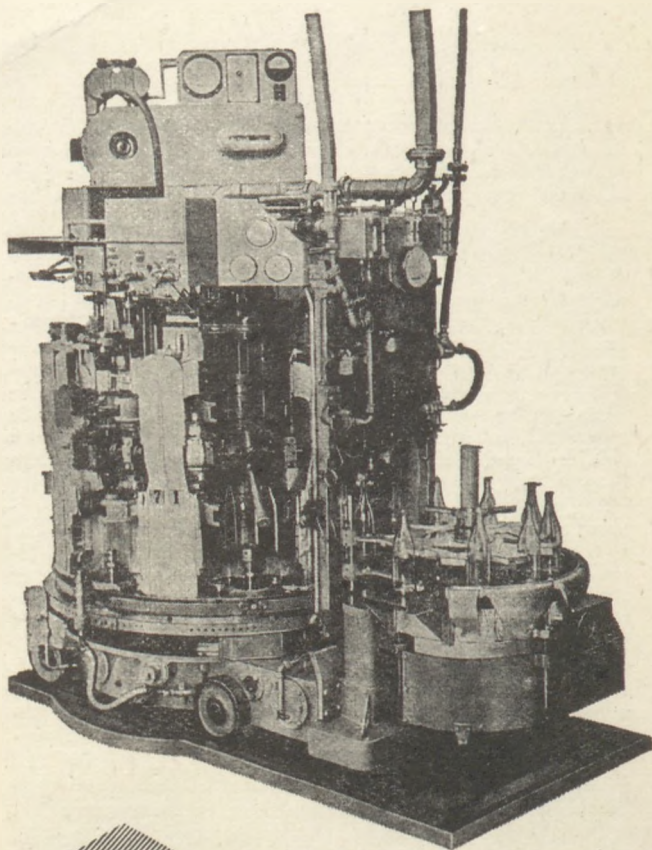
Hollandiában kutatási program keretében tanulmányozták a kamrás kemencék égetési és hőátadási folyamatait. Három alapvető módszert alkalmaztak: kétdimenziós vízmodellt, háromdimenziós vízmodellt és levegőmodell-kísérleteket végeztek el. A háromdimenziós kísérleteknél a különféle hőmérsékletű gázáramot különféle fajsúlyú sóoldatokkal helyettesítették. Vizsgálataik alapján megállapították, hogy a kamrás kemencéknél a hűtési periódus veszélyesebb mint a fel-fűtési. Ezenkívül rámutattak a rakási sűrűség, a termelékenység, és az áramlási viszonyok összefüggéseire.

Újdonság a téglacégetésnél: az NSZK-ban monolitikus síkboltozatú paralellkemencét építettek.

E kemence építési költsége 50%-kal kevesebb mint az alagút-kemencéé. A SANAC-féle öntött, monolitikus síkboltozat előnyei a függesztett boltozattal szemben: olcsóbb, építése egyszerűbb, gyorsabb és olcsóbb, az építéshez nem kellene képzett szakemberek, a szükséges nyílások egyszerű módon kiképezhetők, jobban zár, kisebb a hővezetési tényező és a hőátadási együttható, hosszabb élettartamú és könnyebben javítható. Az eddig épített ilyen boltozatok igen jól beváltak, különösen a paralellkemencéknél.

*

Az iparban legáltalánosabban alkalmazott eljárás az alumíniumoxid-kerámiák bevonására a molibdén-mangán szinterelt fémporral való bevonás. A kerámia és a fémréteg közti kapcsolódás kérdése azonban erősen vitatott kérdés. Hollar és Fulrath zafir és egyéb alumíniumoxid-kerámiák bevonására alkalmas összetételű dolgoztak ki. A mangánüveget és molibdént tartalmazó keverék olyan kötést létesít a kerámiával, mint a konvencionális molibdén-mangán bevonat, nevezetesen intermedier komplex oxidfázison keresztül történik a kapcsolódás, és mint ilyen, már kémiai kötésnek tekinthető. Az ismertetett eljárás számos, a molibdén-mangán bevonat készítésénél fennálló nehézséget küszöböl ki, a művelet 1400°C-on száraz hidrogénben 45 percig történik. A bevonatokat elektronmikroszkópos vizsgálatnak vetve alá, a molibdén-mangános bevonathoz hasonló képet mutatnak.



Világszerte gyártják a

ROIRANT

típusú gépek százai a különféle üvegeket,
palackokat, ballonüvegeket... stb.

250 darab R7 típusú gép
(lásd a képen)

került eladásra 10 éven belül
palackok és hasonló tárolóedények
nagy szériában való gyártására

**UTOLÉRHETETLENÜL
ALACSONY ÁR!**

Kívánatra részletes ismertetőt küld:



ATELIERS J. HANREZ S.A.

MONCEAU-SUR-SAMBRE - CHARLEROI - BELGIQUE - ☎ (07) 31.44.00

HIRDESSZEN AZ

Építőanyag-ban

A hirdetések az alábbi címre küldendők:

LAPKIADÓ VÁLLALAT, BUDAPEST VII., LENIN KÖRÚT 9—11