

302935

25  
1973

2

# ÉPÍTŐANYAG

*A SZILIKÁTIPARI  
TUDOMÁNYOS EGYESÜLET  
FOLYÓIRATA*



**1** XXV. ÉVFOLYAM  
BUDAPEST 1973. JANUÁR

EPITAA 25 (1) 1-40 (1973)

Főszerkesztő:

Dr. Talabér József

Felelős szerkesztő:

Dr. Hinsenkamp Alfréd

\*

Szerkesztő bizottság:

Dr. Beke Béla  
Bretz Gyula  
Csizi Béla  
Erdély Imre  
Dr. Grofcsik János  
Dr. Kovács Róbert  
Lenkei György  
Dr. Lőcsei Béla  
Pallós Imre  
Dr. Szentmártony  
Gusztáv  
Dr. Tamás Ferenc  
Dr. Tóth Kálmán  
Träger Tamás

\*

Szerkesztőség:

1368. Budapest VI.,  
Anker köz 1—3.  
Telefon: 226-497

\*

Kiadja:

Lapkiadó Vállalat,  
1073 Budapest VII.,  
Lenin körút 9—11,  
Telefon: 226-497

\*

Felelős kiadó:

Sala Sándor

Megjelenik havonként

Terjeszti a Magyar Posta. Előfizethető bármely postahivatalnál, a kézbesítőknél, a Posta hírlapüzleteiben és a Posta Központi Hírlap Irodánál (KHL Budapest V., József nádor tér 1.) közvetlenül vagy postautalványon, valamint átutalással a KHI 215—98162 pénzforgalmi jelzőszámára. — A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra” P. O. B. 149. Budapest 62. Előfizetési díj: negyedévre 22,50 Ft; félévre 45,— Ft; egyes szám ára: 7,50 Ft.

73. 1., 18368 Révai Nyomda, Budapest V., Vadász utca 16. F. v.: Povárny Jenő.

Index: 25,250

XXV. ÉVFOLYAM, 1973. 1. SZÁM JANUÁR

### TARTALOMJEGYZÉK

<i>Erdély Imre</i> : A betonkavics homokfrakciójának osztályozása .....	1
<i>Lehmann, H.—Rauschenfels, E.</i> : Rugalmassági modulus és fagy dilatometria az építőanyagok fagyállóságának jellemzésére .....	7
A világ szilikátiparából .....	12
<i>Dimitrov, J.—Dimitrov, G.—Petrakiev, A.</i> : Szintetizált MgO—CaO—TiO <sub>2</sub> rendszerű kerámikus dielektrikumok .....	13
<i>Hempel, S.—Peters, W.</i> : Alagútkenence építése építőszekevény-elv alapján .....	18
<i>Wagner Endre</i> : Hazai nyersanyagbázisú félporcelán edény előállítására .....	21
<i>Szimeonov, K.—Sivova, R.—Marinov, M.</i> : A zsugorítási paraméterek hatása a BaTiO <sub>3</sub> kerámia pozisztorok elektromos ellenállására .....	24
<i>Naumann, G.</i> : Az égetési hőmérséklet csökkentése keményporcelánnál 1390 °C-ról 1300 °C-ra mineralizátorok alkalmazásával .....	29
<i>Nadachowski, F.—Kielski, A.</i> : Kalcium-oxid tűzállóanyagok roncsolódása hidratáció következtében .....	33
Könyvismertetés .....	39
Tájékoztató .....	40

### СОДЕРЖАНИЕ

<i>Эрдеи, И.</i> : Классификация песочной фракции гравия для бетона .....	1
<i>Лехманн, Х.—Раушенфелс, Е.</i> : Модуль упругости и низкотемпературная дилатометрия для характеристики морозостойкости строительных материалов ....	7
<i>Димитров, Я.—Димитров, Г.—Петракиев, А.</i> : О некоторых исследованиях тройной системы MgO—CaO—TiO <sub>2</sub> для получения гамма керамических диэлектриков .....	13
<i>Хемпел, Ш.—Петерс, В.</i> : Строительство туннельной печи по принципу строительных кубиков .....	18
<i>Вагнер, Э.</i> : Отечественная сырьевая база для получения полу-фарфоровой посуды <i>Симеонов, К.—Сивова, Р.—Маринов, М. Р.</i> : Определение влияния режима спекания керамических позитронов из BaTiO <sub>3</sub> на их электрическое сопротивление методом микроструктурных исследований .....	21
<i>Науманн, Г.</i> : Снижение температуры обжига твердого фарфора путем применения минерализаторов .....	24
<i>Надаховски, Ф.—Киельски, А.</i> : Гидратационный распад основных огнеупорных материалов .....	29
	33

### INHALT

<i>Erdély, I.</i> : Klassifizierung der Sandfraktion von Betonzuschlagstoffen .....	1
<i>Lehmann, H.—Rauschenfels, E.</i> : Elastizitätsmodul und Frostdilatometrie zur Kennzeichnung der Frostwiderstandsfähigkeit von Baustoffen .....	7
<i>Dimitrov, J.—Dimitrov, G.—Petrakiev, A.</i> : Einige Untersuchungen des Dreikomponentensystems MgO—CaO—TiO <sub>2</sub> zur Erzeugung von keramischen Gamma-Dielektriken .....	13
<i>Hempel, S.—Peters, W.</i> : Bau eines Tunnelofens in Montagebauweise .....	18
<i>Wagner, E.</i> : Fertigung von Halporzellengeschirr aus ungarischen Grundstoffen <i>Simeonov, K.—Sivova, R.—Marinov, M.</i> : Bestimmung des Einflusses der Brennbedingungen auf den elektrischen Kaltwiderstand von Positronen aus BaTiO <sub>3</sub> -Keramik durch Untersuchung der Mikrostruktur .....	21
<i>Naumann, G.</i> : Die Brenntemperatursenkung bei Hartporzellan von 1390 °C auf 1300 °C durch den Einsatz von Mineralisatoren .....	24
<i>Nadachowski, F.—Kielski, A.</i> : Zerfall von basischen Feuerfeststoffen Hydration .....	29
	33

### CONTENTS

<i>Erdély, I.</i> : Classification of the sand fraction of concrete aggregates .....	1
<i>Lehmann, H.—Rauschenfels, E.</i> : Modulus of Elasticity and Frost Dilatometry for Characterizing of Frost Resistance of Building Materials .....	7
<i>Dimitrov, J.—Dimitrov, G.—Petrakiev, A.</i> : Newly Synthesized Gamma Ceramic Dielectrics in the MgO—CaO—TiO <sub>2</sub> System .....	13
<i>Hempel, S.—Peters, W.</i> : Building of Tunnel Kilns by „Baukasten“ Method .....	18
<i>Wagner, E.</i> : Manufacture of Vitreous China from Hungarian Raw Materials .....	21
<i>Simeonov, K.—Sivova, R.—Marinov, M. R.</i> : Influence of Sintering on Electrical Resistance of the BaTiO <sub>3</sub> Posistors .....	24
<i>Naumann, G.</i> : Decreasing of the Firing Temperature of Hard China from 1390 °C to 1300 °C by Mineralizers .....	29
<i>Nadachowski, F.—Kielski, F.</i> : Hydration Decay of Lime Refractories .....	33

## A betonkavics homokfrakciójának osztályozása

ERDÉLY IMRE

Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet, Budapest

### Néhány szó a betonadalékról

Az adalékanyag a beton fő tömegét adja, és minősége döntő mértékben befolyásolja mind a beton minőségét, mind a betonba adagolt cement mennyiségét. Az adalékanyag minőségének javítása útján *jobb minőségű beton állítható elő cementmegtakarítás mellett.*

A lelőhelyen kitermelt természetes nyerskavics csak ritkán felel meg az adalékra vonatkozó műszaki előírásban rögzített jó minőségi osztálynak [1]. Ezért minőségi beton előállítás és cementmegtakarítás elérése érdekében *a nyerskavics összetételét többnyire javítani kell.*

A betonadaléknak szánt nyerskavics minőségének javítása

- *ásványi összetételének homogenizálása,*
- *ugyag- és iszapszennyeződésének csökkentése,*
- *szemszerkezetének módosítása*

útján lehetséges. Csupa nehéz feladat, amelyek közül az elsőnek megfogalmazására még nem merült fel szükséglet adaléktermelő iparunk számára, a másodikat kavicsüzemeinkben a mosási eljárás bevezetésével és folytonos fejlesztésével már folytathatjuk, a harmadikat ezúttal részletesebben kívánjuk tárgyalni.

A nyerskavics szemszerkezetének módosítása

- *a maximális szemnagyság korlátozásával,*
- *a túlzott mennyiségben előforduló frakciók fölös részének eltávolításával,*

### — a hiányzó frakciók pótlásával

történhet. E javítási lehetőségek közül az elsőre, a kívánatosnál nagyobb szemek aprításának bevezetésével, adalékanyagot termelő üzemeinkben már minden lehetőséget megvalósítottunk. A másodikra és harmadikra — a 3, illetve 3 mm-en felüli frakciók tekintetében — az osztályozás bevezetésével adtunk módot. Nincsen ugyanis műszaki nehézsége annak, hogy az aprítással már felfelé korlátozott szemnagyságú anyag osztályozását úgy végezzük, hogy a betonadalék számára fölös frakcióhányadokat elkülönítsük, illetve betonadalékot csak a viszonylag legkisebb mennyiségben előálló frakciónak megfelelő mennyiségben keverjünk össze. Az ezzel járó gazdasági nehézségeket a legtöbb esetben át lehet hidalni.

A durva kavicsosztályozás legfinomabb frakciójának a 0–3, illetve 0–5 mm szemnagyságú homoknak szemszerkezetéről, illetve minőségének javításáról a fentiekben nem beszéltünk. Pedig erre fokozott gondot kell fordítani, mivel a homoknak és különösen a homok legfinomabb frakciónak kivételes szerepe van a minőségi beton előállításánál. A betonhomok szemszerkezetének módosításánál az alábbi követelmények léphetnek fel:

- *a 0–0,06 mm legfinomabb homokfrakció részbeni vagy teljes kiosztályozása,*
- *túlzott mennyiségben előforduló más homokfrakciók fölös hányadának eltávolítása,*
- *a hiányzó finomfrakciók pótlása,*

Az első követelményt az indokolja, hogy a betonban részben felesleges, sőt káros lehet az adalék 0–0,06 mm frakciója, mert az adalék fajlagos felületét növelve cementtöbletet igényel akkor, amikor a kb. azonos méretű cementszemcsék helyét foglalja el a nagyobb adalékszemek környezetében. A második és harmadik követelménnyel kapcsolatban azt emeljük ki, hogy a beton minőségét döntően befolyásolja az adalék 0,06–0,2 mm frakciója: ennek megfelelő hányada biztosítja a beton kis hízagtérfogatát és ezzel fagyállóságát és vízzáróságát, nagy szilárdsági érték mellett legkisebb cement szükségletét, és ennek a frakciónak megfelelő arányú jelenléte csökkenti a beton zsugorodását [2]. Hazai viszonylatban — tekintettel természetes kavicskészletünk homokdús voltára — az első két követelmény lép előtérbe.

Felismerve, hogy nagy kavicsüzemeink aktuális gépesítési helyzetében a betonhomok osztályozása — mint az adalék minőségjavítása, illetve a cement takarékoság felé tett újabb lépés — megérett a kezdeményezésre, az ÉVM Műszaki Fejlesztési Főosztály 1971-ben megbízta a Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézetet „A kavicsipar területén elsőnek felállítandó finomosztályozó rendszernek és feltételeinek vizsgálatával”. A megbízás magában foglalta a külföldön már bevezetett betonhomok-osztályozó rendszerek és berendezések értékelését, valamint a hazai helyzet áttekintését abból a szempontból, hogy állami kavicsbányászataunk melyik üzemében, milyen feladattal állítsák fel a kiválasztott berendezést.

A fentiekkel kapcsolatban azonban meg kell jegeznünk, hogy más érdekelt iparágak területén már működnek homokosztályozó berendezések, sőt a betonadalékot előállító Északbudapesti Kavicsosztályozó üzemben is, a dunakotrásból származó kavics homokfrakciójának osztályozására, már 1967 óta üzemben van egy Rheax-berendezés.

## Az osztályozáshoz kapcsolódó egyes fogalmak

A betonhomok osztályozására irányuló nagyüzemi kezdeményezések világviszonylatban is alig húsz évesek, de az eljárással a gyakorlatban mindjárt kezdetben elért jelentős betonszilárdsági és cementmegtakarítási eredmények a vonatkozó elméleti kutatás és gépkonstrukciós törekvés gyors fejlődésére vezettek.

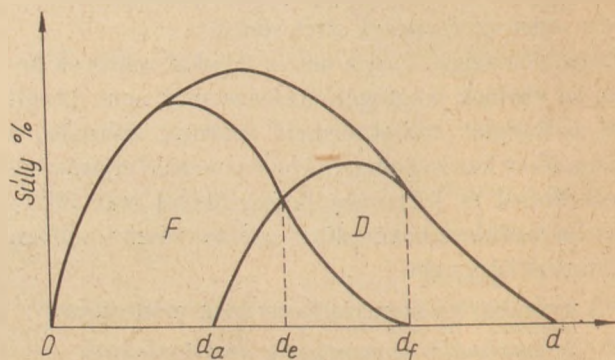
A betonhomok osztályozását nedves eljárással, és két vagy több frakcióra végzik. Az első esetben általában az osztályozóra feladott zagyban foglalt homok legkisebb szemcseméreteinek leválasztásáról van szó. A 0–0,06 mm szemnagyság körüli, be-

tonkésztéshez részben feleslegesnek ítélt adalékfrakció és vele az esetleges agyag- és iszaprészek eltávolítása már lényegesen javíthat az adalék minőségén. Kavicsüzemeink víztelenítő Dekoltzalagai ezt a szerepet eddig is — több-kevesebb sikerrel — betöltötték. A háromfrakciós finomosztályozás egy további elválasztási szemnagysága többnyire 1 mm körül van. Így a háromfrakciós homokosztályozás általában 0–0,1; 0,1–1,0 és 1–3 vagy 1–5 mm osztályokat állít elő, amelyek közül az első rendszerint a mosóvízzel távozik. Finomosztályozással ennél több frakciót vagy a fent említett berendezések sorbakapcsolásával, vagy ún. kamrás osztályozóval állítanak elő.

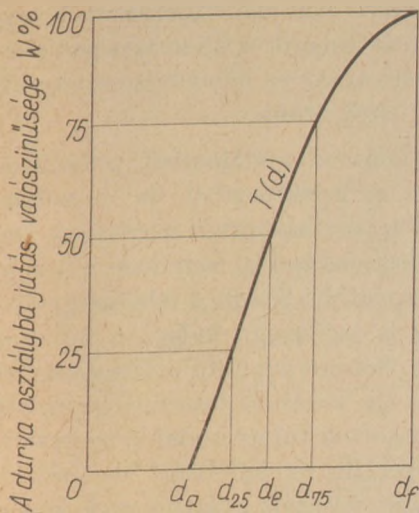
A laboratóriumi száraz szitaosztályozás élességét egyetlen vizesosztályozó berendezés sem éri el. Mivel azonban a betonhomok szitaosztályozásának nagyüzemi bevezetését az ehhez szükséges homok-előszáritás és a finom szitaszövetek gyors elhasználódása és magas ára gazdaságtalanná teszi, meg kell elégednünk egy kevésbé hatásos, de olcsóbb finomosztályozási eljárással.

A  $0-d$  mm szemcseméretű homok vizes osztályozása így nem valósítható meg pontosan egy  $d_e$  elválasztási szemnagyságnál, hanem az  $F$  finomtartományba  $d_e$ -nél nagyobb, a  $D$  durvatartományba  $d_e$ -nél kisebb szemek is kerülnek (1. ábra). Tehát az  $F$  tartomány  $0-d_f$  nagyságú, a  $D$  tartomány pedig  $d_a-d$  nagyságú szemeket tartalmaz, ahol  $d_f > d_a$ . A  $d_f-d_a$  szemcseméret különbséget az osztályozás átfedési szakaszának nevezzük.

A szétválasztott két frakció ( $F$  és  $D$ ) szitavizsgálatának eredményéből az is megállapítható, hogy az átfedési szakaszon belül valamely  $d_i$  nagyságú szemcse milyen  $W_i$  valószínűséggel jut a  $D$  tartományba. Nyilvánvaló, hogy a  $d_a$  nagyságú szemcse  $W_a=0$ , a  $d_f$  nagyságú pedig  $W_f=100\%$  valószínűséggel kerül a durva frakcióba. A közbenső  $d_i$  szemcsék  $W_i$  valószínűségei egy  $\log d_i$  abszcisszájú és  $0-100\%$  ordinátájú koordináta-rendszerben



1. ábra.  $0-d$  szemnagyságú homok szétválasztási diagramja  
 $F$  = finomfrakció,  $D$  = durvafrakció,  $d_a-d_f$  = átfedési szakasz,  
 $d_e$  = elválasztás szemnagyság



2. ábra. Az 1. ábrán szétválasztott anyag Tromp-féle görbéje

$d_{50} = d_e$  = elválasztási szemnagyság,  $\kappa = \frac{d_{75}}{d_{25}}$  = az osztályozás élességének mérőszáma

rendesen lapos vezetési  $S$  alakot írnak le (2. ábra). Ez a Tromp-féle ún.  $T(d)$  görbe [3].

A görbe 50% ordinátájához tartozó  $d_{50}$  abszcissza definíciószerűen az osztályozás  $d_e$  elválasztási szemnagysága. A 75% és 25% ordinátákhoz tartozó  $d_{75}$  és  $d_{25}$  szemnagyságok hányadosa [4].

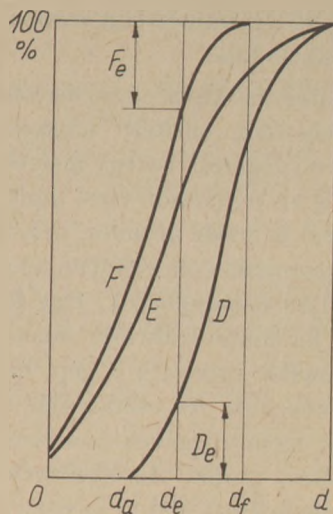
$$\frac{d_{75}}{d_{25}} = \kappa$$

az osztályozás élességének ez idő szerint elfogadott mérőszáma. Mai finomosztályozóinknál  $\kappa = 1,5 - 1,8$ . Az ideális  $\kappa = 1$  érték eléréséhez a Tromp-görbe megfelelő szakaszának párhuzamosnak kellene lennie az ordinát tengellyel. Az osztályozás élességének ez a paramétere korántsem mentes a kifogásolásoktól. A Tromp-görbe alakja ugyanis esetenként eltér a 2. ábrán feltüntetett „szabályos” alaktól, ami a  $\kappa$  számításánál nehézségekre vezethet.

A homokot termelő, illetve felhasználó iparok területén szokásban van az osztályozás élességének egy egyszerűbb meghatározása: a százalékos átfedés. Ez az osztályozással szétválasztott finom és durva frakció 100%-ra renormált szemszerkezeti görbéi segítségével nyerhető. Ha a  $d_e$  elválasztási szemnagyság helyén az ordinát tengellyel párhuzamos vonalat húzunk (3. ábra), ez a finomfrakció renormált  $F$  szemszerkezeti görbéjéből  $F_e\%$ , a durvafrakció renormált  $D$  görbéjéből  $D_e\%$  ordinátát metsz le. A metszések összege adja a százalékos átfedést:

$$F_e + D_e = A_e\%$$

Könnyen belátható, hogy  $A_e$  csak azokban az esetekben fogadható el teljes értékű élességi mérő-



3. ábra. Az osztályozás százalékos átfedése

$E$  = a halmaz szemszerkezeti görbéje,  $F$  = a finom frakció renormált szemszerkezeti görbéje,  $D$  = a durva frakció renormált szemszerkezeti görbéje,  $F_e + D_e$  = a százalékos átfedés

számként, ha a feladott homokból az osztályozás 50–50% finom és durva frakciót produkált. Más százalékos megoszlásnál a renormálás eltorzítja  $F_e$  és  $D_e$  értékeit [5].

### Betonhomok osztályozó berendezések

Homokosztályozás, tisztítás, minőségjavítás más iparágakban, pl. az üvegyártás alapanyagát képező kvarchomok esetében, már régóta gyakorlatban van. De a beton-, falazó-, vakolóhomok nemesítése nagyságrendekkel nagyobb szükségletre vonatkozik, ami a gépgyárakat újabb és újabb erőfejlesztésekre inspirálta. Az elmúlt 15–20 év folyamán ezen a területen szerte a világon igen sok javaslat lépett fel, számos prototípus is készült, de lényegében csak három elgondolás vált be, terjedt el a gyakorlatban és fejlődik még napjainkban is. Egy negyedik típus most van indulóban.

Az első bevált homokosztályozó típus a kamrás osztályozó, amelyben a bevezetett homok-víz zagy vízszintes irányban, lehetőleg laminárisan halad, miközben a nehéz homokszemek gyorsabban, a könnyebbek lassabban ülepednek a V keresztmetetű kamra fenekére, míg a legkisebb frakció — a vízsebességgel beállítható módon — az edény végén a túlfolyó vízzel távozik. Ez az eljárás főleg az USA-ban és tervezőinek, gépgyárainak más világrészekre is kiterjedő érdekszférájában terjedt el. A gép mérete eddig  $3,6 \times 12$  m alapterületig, teljesítménye 1800 m<sup>3</sup>/óra zagyfeldolgozásig nőtt [6] és úgy látszik, még növekedőben van. Üzemét teljesen automatizálták. Európai változata a Siebtechnik, G. m. b. H. (Mühlheim, Ruhr, NSZK) System-Wemco típusú, Sand—Sort elnevezésű gyártmánya [7, 8]. A kamrás osztályozókból szá-

mos frakció csapolható le, a gyakorlatban azonban ritkán mennek 3—4 frakció fölé.

A második homokosztályozó típus az *ellenáramú homokosztályozó*. A lehetőleg sűrített homokos zagyot a gép felső részén adagolják be, egy mélyebben fekvő pontján pedig kis nyomáson vizet táplálnak a gépbe. Ez a mosóvíz felfelé áramlik, miközben a homok nagyobb szemcséi vele szemben lefelé ülepednek és a gép alján lecsapolhatók. Egy felsőbb szinten a homok finomabb frakciója választható le, míg a legfinomabb szemcsék a gép felső részén a mosóvízzel távoznak. Az osztályozás sikere a zagy és mosóvíz mennyiségének és sebességének pontos beállításán múlik. Az ellenáramú osztályozók elsőnek kifejlesztett alakja az osztrák *Rheax* (Chemie und Metall G. m. b. H., Wien) [9]. Követői közül a szovjet gyártmányú *GKD-2* típus-családot (tervező: Összszövetségi Vízépítéstechnikai Kutató Intézet, gyártja a Kotljakov építőgépgyár, Leningrád), majd utóbb az Acélbeton Kutató Intézet Michacszenko-féle *KG*-jelű gépeit [10] és a Stavebni Stroje, Praha—Zlicin *VPT 25A* jelű gyártmányát ismertük meg [11].

Egy következő, ebbe a kategóriába tartozó, de nem függőleges, hanem ferde vezetésű finomosztályozó típus a francia *Lavodune-finomosztályozó* [12]. A berendezés egyébként abban is különbözik a többi ellenáramú géptípustól, hogy a homok nem zagyként, hanem csak nedves állapotban is feladható, tehát a gép táplálásához zagyszivattyúra nincsen feltétlenül szükség.

Mindezen ellenáramú osztályozók közül országunkban csak néhány régebbi típusú *Rheax*-gép volt használatban, gyakorlati ismereteink tehát csak ezekről vannak.

A nedves homokosztályozás harmadik géptípusa a *hidrociklon*, amiből — különböző iparok területén — számos működik hazánkban. Elválasztási szemnagysága 0,08 mm körül van és osztályozási élessége alatta marad a modern finomosztályozókénak. Újabban inkább az osztályozás utolsó fokozatában alkalmazzák iszapleválasztónak, illetve a késztermék zagysűrítésére [13].

Végül a betonhomok osztályozás negyedik fajta gépe: a *Mogensen-szita*, amely konstrukciójában, működésmódjában eltér az eddig ismert osztályozótípusoktól [14]. A Bányászati Kutató Intézet 1968-ban a délegyházi kavicsbányában kísérleteket folytatott *Mogensen-szita*kkal a kavics minőségének javítására vonatkozó kutatás keretében [15].

A fent említett géptípusok vázlatos képét és nagy vonalakban működési elvét is, főleg a Kő- és

Kavicsipari Egyesülés Szakmai Tájékoztatójának közleményeiből, már ismerik a kő-kavicsipar műszaki dolgozói, ezért ábrák és bővebb ismertetések közlésétől ezúttal eltekintünk.

A nemzetközi szakmai irodalomból, a külföldi gyártó vállalatok prospektusából és a szűkös külföldi és hazai tapasztalatokból megismert homokosztályozó berendezéseket nemcsak műszaki és gazdasági szempontból, hanem a felelősségvállalás szemszögéből is mérlegelni kellett a kutatási megbízás alapján. Számos gépfajta már a vizsgálat kezdetén kiesett a további tanulmányozásból, mert vagy nem jutottak túl az irodalmi ismertetésen, vagy csak speciális rendeltetéssel kerültek alkalmazásra. A fent felsorolt gyártmányok részletesebb vizsgálata folyamán a kamrás osztályozókat a hazai igényekhez elégtelen osztályozási élességük miatt kellett elejteni, a *GKD-2* és *VPT 25A* jelű osztályozókat, mert konstrukciójuk igényeinktől eltérő célt szolgál. A szovjet *KG* jelű gépek gyakorlatbavételéről konkrét értesítéseket nem tudtunk szerezni. A *Mogensen-szita*val kapcsolatban pedig az a sejtésünk alakult ki, hogy alkalmas lehet egy kavicselőfordulás valamely 1 mm-en felüli frakciója fölös hányadának kiosztályozására *egyetlen lépésben* — ezt azonban csak mélyreható tanulmányozással és kísérletekkel lehet eldönteni. [14] Éppen ezért javasoltuk egy *Mogensen-szita* beszerzését, egyelőre csak kísérleti célokra.

Végül is a tanulmányi megbízás keretében *Rheax*-berendezés beszerzését hoztuk javaslatba, és pedig a hatvani kavicsbányában való felszerelésre, a következő indokolással:

— ennek a géptípusnak van a legnagyobb múltja; nagyszámú példánya üzemel a világ minden részén;

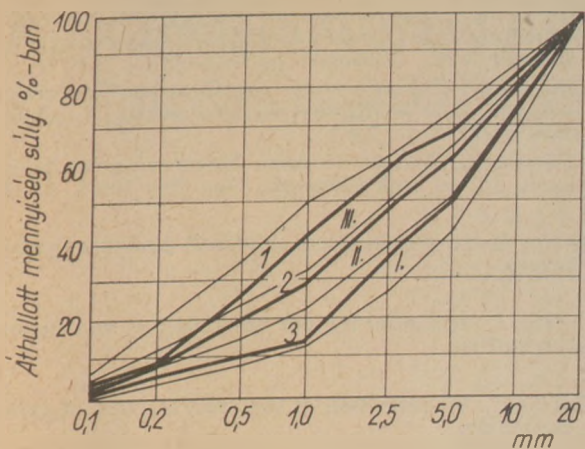
— kifejlesztését és jelenleg is folyó továbbfejlesztését a szakma egyik legkiválóbb elméleti és gyakorlati művelője vezeti;

— a berendezésnek a hatvani kavicsbányában teljesítendő feladata viszonylag egyszerű: 1 mm elválasztási szemnagyságra kell beállítani;

— ilyen beállítás mellett a gép I és II kavicsminőségi osztály részére alkalmas homokfrakciót állíthat elő;

— egyetlen berendezéssel az egyébként III. osztályú nyersanyagból a bánya fele termelése I vagy II minőségi osztályú betonkavics előállítására állítható be;

— az üzem rekonstrukciós terve már tartalmazza egy *Rheax-finomosztályozó* felállítását.



4. ábra. A hatvani kavics szemszerkezeti adatai

I=jó minőség osztály, II=közepes minőség osztály, III=még használható minőség, 1=20 mm felett bányad töretével kevert 0–20 mm-es nyerskavics szemszerkezete, 2=17% 0–1 mm-es homok leválasztásával javított adalék szemszerkezete, 3=34% 0–1 mm-es homok leválasztásával javított adalék szemszerkezete

### Rheax-homokosztályozó szerepe a hatvani kavicsbányában

A bánya fejlesztésére 1968-ban készült tervezet — amely csak durva osztályozásra számíthatott — javasolta, hogy a 20 mm-nél nagyobb anyag aprításával javított 0–20 mm-es nyerskavics 100% mennyiségéből

25% 0–3 mm-es homokot kiosztályozva, az üzem

75% II minőségi osztályba sorolható betonadalékot termeljen az egyébként csak III minőségi osztályú anyagból.

A 0–1 mm homokfrakció leválasztását lehetővé tevő finomosztályozás figyelembevételével az aláb-

bi minőségjavító eljárások valósíthatók meg (4. ábra):

100% 0–20 mm-es, aprítással javított nyerskavicsból

17% 0–1 mm-es homokot leválasztva

83% II minőségi osztályú adalék áll elő.

100% 0–20 mm-es, aprítással javított nyerskavicsból

34% 0–1 mm-es homokot leválasztva

66% I minőségi osztályú adalék áll elő.

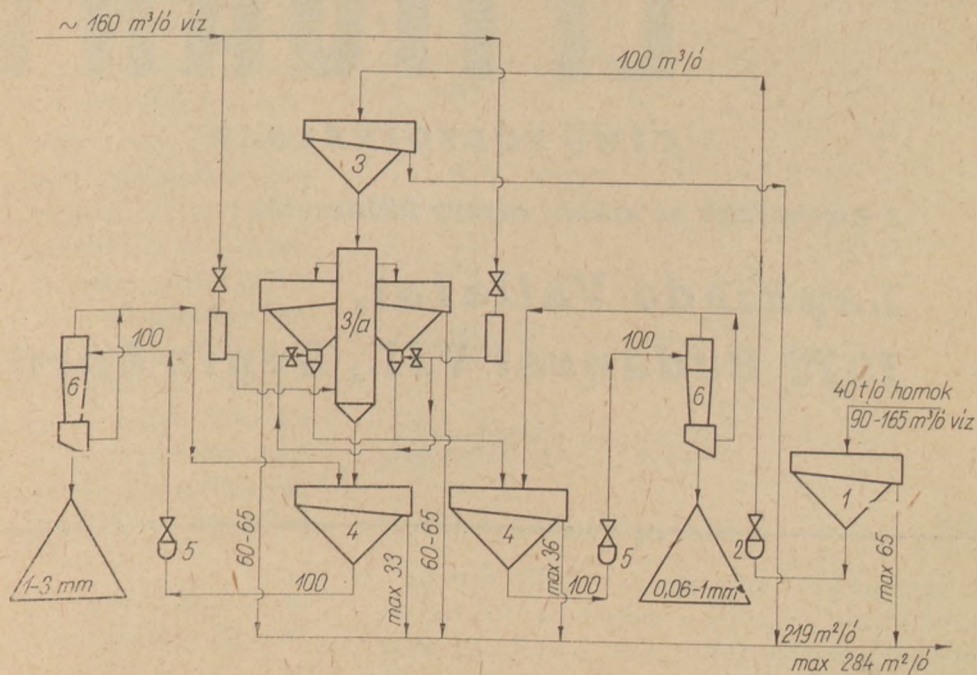
A 4. ábrán a 0–20 mm nyerskavicsot az I jelű szemszerkezeti görbével, a 17% homok kiselejtezésével javított minőséget a 2 jelű görbével, a 34% homok leválasztásával nyert adalékot a 3 jelű görbével mutatjuk be

A Rheax-homokosztályozó beépítésére vonatkozó javaslatunk alapján folyamatban van a berendezés felállításának részletes műszaki tervezése az 5. ábrán feltüntetett funkcionális elrendezés szerint.

Jelen tanulmány elkészülte után eltelt időközben megindult a berendezés szerelése is.

### Irodalom

- [1] Műszaki előírás beton és vasbeton készítésére (ME 19–63)
- [2] Cementmegtakarítás a betonadalékanyag minőségjavítása útján, SZIKKTI, Tsz: 3–15/70.
- [3] Tromp, R. F.: Neue Wege zur Beurteilung der Aufbereitung von Steinkohlen, Glückauf, 1937. p: 125–134.
- [4] Eder, Th.: Probleme der Trennschärfe, Aufbereitungs-Technik 1961. 2. p: 140–141.
- [5] Wessel, J.: Grundlagen des Siebens und Sichtens, Aufbereitungs-Technik, 1967. 2. p: 58.



5. ábra. A hatvani kavicsbánya homokosztályozó berendezésének elvi elrendezése

1=előkeverő tartály, 2=zagyszivattyú, 3=előbesűrítő, 3/a=osztályozó, 4=iszaptalanító tartály, 5=zagyszivattyú, 6=hidrociklonok

- [6] *Bergstrom, J. H.*: What you should know about the scalping-classifying tank, Rock Products, 1965. 12. p: 47—51.
- [7] *Feil, H.*: Sortierung, Klassierung und Rückgewinnung von Feinsand, Aufbereitungs-Technik, 1966. 3. p: 139—145.
- [8] *Schlebusch-Eck-Kircher*: Verbesserung des Kornaufbaus von Feinsanden über Stromklassierung, Aufbereitungs-Technik, 1968. 6. p: 285—288.
- [9] ÉTI és Betonelemgyártó V. G.202j jelentés, 1964—66.
- [10] WNIIGS leírásának fordítása, SZIKKTI, Betonosztály, X. 50. 1971.
- [11] *Nikolai, Th.*: Gegenstromklassierer VPT 25A zur Betonsand und Spezialsand Klassierung, Baustoffindustrie, 1968.6. p: 205—208.
- [12] *Bouvier, M.*: Trois ans d'exploitation industrielle du Lavodune appareil de classification des sables, Travaux, 1962. 2. p: 147—150.
- [13] *Birke, E.*: Einsatz von Hydrozyklonen zur Ausscheidung von Feinsand, Ibausil I-Tagesbericht, Weimar, 1968. Section 1. p: 135—153.
- [14] *Bálint T.*: Finomfrakciók osztályozása Mogensen-szitával, Kő- és Kavicsipari Egyesülés, Tájékoztató, 1969. 3. p: 7—11.
- [15] Bányászati Kutató Intézet: Mogensen-szita kísérletek, 10. sz. szakvélemény, Tsz: 21—10/68, 1968.

*Эрдеи, И.*: Классификация песочной фракции гравия для бетона

*Erdély, I.*: Klassifizierung der Sandfraktion von Beton-zuschlagstoffen

*Erdély, I.*: Classification of the sand fraction of concrete aggregates

**HIRDESSZEN AZ**

# ÉPÍTŐANYAG

**CÍMŰ FOLYÓIRATBAN**

**A hirdetések az alábbi címre küldendők:**

**Lapkiadó Vállalat,  
1073 Budapest VII., Lenin körút 9—11.**



# Rugalmassági modulus és fagydilatometria az építőanyagok fagyállóságának jellemzésére\*

LEHMANN, H.—RAUSCHENFELS, E.  
Institut für Steine- und Erden der Technischen Universität Clausthal,  
Clausthal-Zellerfeld, Bundesrepublik Deutschland

Az elmúlt évtizedben széleskörű kutatómunkát folytattunk a tetőfedőcserepek [1, 2], betonok [3] mészhomoktöglák [4] fagyállóságával kapcsolatosan. Ezen túlmenően foglalkoztunk a statikus [5] és dinamikus [6, 7, 8, 9] elaszticitási modulus mérésével és egy jól használható fagydilatométer tökéletesítésével [1, 10]. Erről kívánunk rövid áttekintést nyújtani és egyidejűleg ismertetni kívánjuk az építőanyagok fagyállóképességének problémáját.

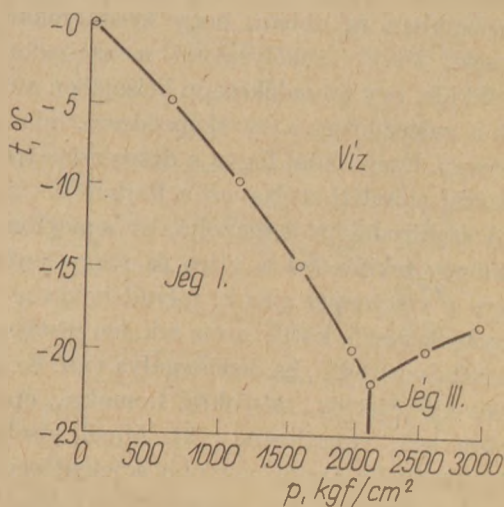
## 1. A fagykárok okai

A nemfémes-szervetlen építőanyagoknál keletkező fagykárok azokra a porusok, vagy repedések formájában jelenlevő üregekre vezethetők vissza, amelyek vízzel telítődhetnek. Azon erők keletkezésével kapcsolatosan, amelyek a porusokban levő víz befagyásakor az építőanyag roncsolódását okozhatják, kétféle nézet uralkodik, amelyek minden valószínűség szerint nem mondanak ellent egymásnak, hanem ellenkezőleg, jól kiegészítik egymást.

1. Gyors befagyás esetén, vagy amennyiben valamely építési idomtestet minden oldalról fagyhatás éri, a víz rendellenes magatartása mérvadó. Amikor a víz átmeleg az I. jégmodifikációba 9,06 térfogat %-ot kitevő tágulás jön létre. Amennyiben tehát befagyáskor a víznek nem áll elegendő hely rendelkezésére (izokor folyamat), úgy az 1. ábrában ábrázolt állapotdiagramnak megfelelően tekintélyes nyomásnövekedés lép fel. Ez kedvezőtlen körülmények esetén elérheti a megközelítőleg 2000 kp/cm<sup>2</sup> nyomást is, amennyiben az építőanyag képes arra, hogy ennek a nyomásnak ellenálljon [11].

2. Lassú fagyás esetén, mint a hányókon és az útépitményeknél képződő jégencséknel, a jég kris-

tályosodási nyomása jön létre, ami a durva porusokban levő jég és a finom porusokban levő víz vegyi potenciáljának különbségére vezethető vissza, ahogy arra Everett [12] is rámutatott. Ennek semmiféle közös vonása nincs a víz befagyásánál bekövetkező térfogattágulással. Habár az itt fellépő erők viszonylag csekélyek, de elegendők ahhoz, hogy az építőanyagokat szétroncsolják, mint ahogy ezt a felszáraz éghajlatok alatt az építményeknél tapasztalható, ezzel elvben teljesen megegyező sóroncsolódások mutatják. Ezt a folyamatot elsősorban kisebb szilárdságú építőanyagoknál kell számításba venni.



1. ábra. Részlet a vízre vonatkozó állapotdiagramból [13] szerint

## 2. A víz befagyása a porusokban

Az erők fellépése a jégképződésnél a fentemlített elmélet [12] értelmében a különféle nagyságú porusok jelenlétével jár együtt, amikor is a roncsolódás csupán a durvább porusokból indulhat ki. Ha a 9%-os térfogattágulást tekintjük a fagy okozta

\* A X. Szilvátipari Konferencián elhangzott előadás

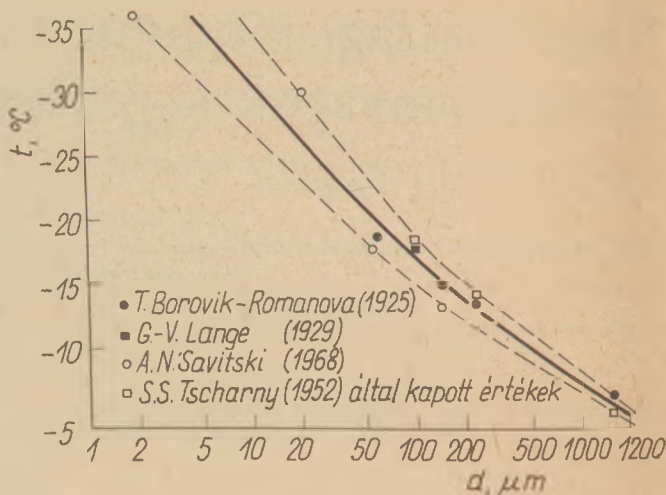
roncsolódások okának, úgy a porusok nagyságának jelentőségéről nem vonható le következtetés. A szakirodalom túlnyomórészt és joggal azt tételezi fel, hogy a pórusnagyság kihatással van a fagykárakra, de a legtöbb szerző mégis csak a térfogattágulást veszi figyelembe a kár okának meghatározásakor.

Így tehát meg kell vizsgálnunk, hogy bizonyos nagyságú porusok mennyire gátolják a víz fagyását, milyen okokra vezethető ez vissza, és melyek azok a pórusnagyságok, amelyek ebből a szempontból számításba jöhetnek. Alapvetően a fagyponcsökkenés az alábbiak folytán következik be:

1. oldható sók
2. nyomásnövekedés
3. túlhűtési jelenségek,
4. a határfelületi erők hatása.

Az 1. pontot figyelmen kívül hagyhatjuk, tekintettel arra, hogy az oldható sók hatására bekövetkező fagyponcsökkenés minden pórusra kiterjed, és így a kérdésfelvetéshez alapvető módon nem tud hozzájárulni. A 2. pontot ugyancsak figyelmen kívül kell hagynunk, mivel éppen azt kell megfontolnunk, hogy bizonyos nagyságú porusokban miért nem jön létre ilyen nyomásnövekedés.

A túlhűtési jelenségek elsősorban hiányzó csírákra és a molekulák akadályozott mozgására vezethetők vissza. A diszpergált folyadékokban legalábbis a külső molekulákat gátolják a határfelületi erők mozgásukban és abban, hogy kristályokká tömörüljenek. Mivel csekélyszámú a szabadon mozgó molekula, egy folyadékcsepp belsejében annál kisebb a valószínűség a csíráképződésre, minél kisebb a csepp. Ezen oknál fogva a diszperziós fok növekedésével előreláthatólag nő a hajlam a túlhűtésre. A szakirodalom is igazolja, ezt a megfontolást, különös tekintettel a vízre és függetlenül attól, hogy a vízcseppet gázok, folyadékok vagy szilárd anyagok veszik körül: a víz minden esetben nehezen kristályosítható, ha diszpergálva van. Ez a megfigyelés kifejezetten, talajokra, homokra, építőanyagokra stb, vonatkozik [13]. Minél kisebbek a vízrészecskék, annál nagyobb a jelentősége a határfelületi erőknek. Deryagin és munkatársai [14] megfigyelései azt a lehetőséget is valószínűsítik, hogy az eléggé kis porusokban a víz nem a szokásos értelemben van jelen, hanem annak polimerizációs termékeiként. Természetesen ezek a polivizek teljesen más tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a kiindulási anyag, így pl. más a sűrűség, mások a kristályosodási pontok, és mindenekelőtt nem mutatkozik rendellenesség a sűrűségnél a szilárd fázisba való átmenet alkalmával.



2. ábra. A víz fagyási hőmérséklete a különböző átmérőjű üveg-hajszálcsövekben [4] szerint

Ezen megfontolásokból adódik, hogy a víz a kelően kis porusokban nem tud megfagyni, tehát a kis porusok nem járulnak hozzá a fagykárak létrejöttéhez. A szóba jöhető pórusnagyságokat a 2. ábra tünteti fel, ezekben állítottuk össze azokat a tapasztalatokat, amelyeket finom üveg-hajszálcsöveknél szereztünk. A középeurópai viszonyoknak megfelelő  $-25^{\circ}\text{C}$ -os min. hőmérsékletnél feltehető, hogy azokban a porusokban levő víz, melyek kisebbek, mint  $5\ \mu\text{m}$ , a jégképződésben nem vesz részt.

Ezen megfontolások helyességét mészhomoktég-lák [4] segítségével lehetett igazolni. Ezek érvényesek valamennyi nemfémes- szeretlen építőanyagra. A szakirodalom, különösen a téglákkal (cserepekkel) foglalkozó szakirodalom állítása, hogy az igen finom porusok okozzák a speciális fagyveszélyt [15] csak azzal indokolható, hogy ebben az anyagban a legfinomabb porusokkal rendelkező zónák egyben a leggyengébbek is. Ez azonban az égetés kérdése, és nem a víznek a finom porusokban való megfagyásával magyarázható. A túl sok finom porus a nem megfelelő zsugorításra és kis szilárdságra utal. Ha ezen túlmenően az építőanyagporusok vízfeltöltésének mechanizmusát [10] vesszük figyelembe, úgy a fagykárókért felelős pórusnagyságtartományt felfelé is be lehet határolni, mert a durva porusok a kis szívóerő folytán és a nagyfokú elpárolgás következtében soha nem töltődnek fel teljesen vízzel. Ezen oknál fogva betonoknál [3, 17], valamint a tégláknál [18] is ki lehetett mutatni, hogy a megfelelő nagyságú, gölyőalakú porusok lényegesen növelik az építőanyagok fagyállóképességét.

Ha a fagykárók okaiból indulunk ki, úgy meg kell állapítani, hogy valamely építőanyag fagyállóságának megítélésakor elsősorban annak porus-

megoszlását kell figyelembe venni, mert az a víz, ami nyomásnövekedés nélkül nem fagy meg, nem okozhat fagykárokat. Ennek hangsúlyozása azonban nem jelenti annak figyelmen kívül hagyását, hogy egy szakszerűen lefolytatott pórusmegoszlás — analízis nem mindig egyszerű, és a kiértékelési mértéknek — ahogy arra a téгла esetében rámutatunk — az építőanyag jellegének megfelelően, mindig eltérőnek kell lenni. Ha valamely anyag — mint pl. a tetőfedőcserép — erős texturát mutat, úgy a pórusmegoszlás-analízis kevés információval szolgálhat, mert az analízis kevés figyelmet szentel a pórus alakjának. Ebben az esetben a mikroszkópiát kell segítségül hívni, mint ahogy az a tetőcserépek [19] és betonok [20] esetében kimutatható.

### 3. A pórusképző anyagok mechanikai tulajdonságai

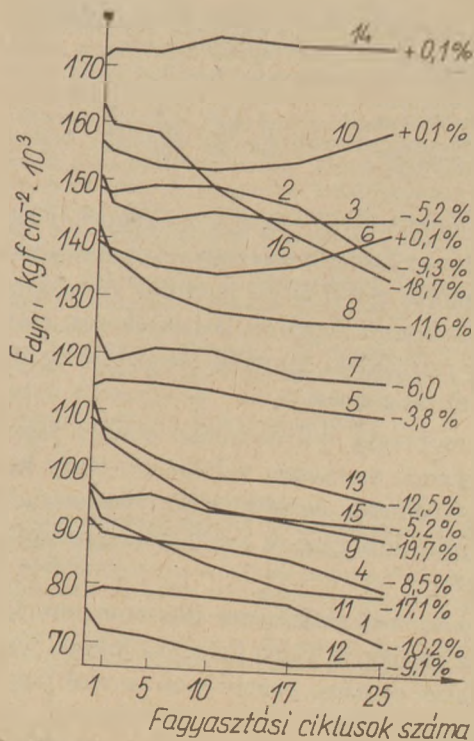
Ákárhogy is jönnek létre a fellépő erők, teljesen bizonyos, hogy a pórusképző anyag elsősorban húzóigénybevételnek van alávetve és csak abban az esetben következhet be kár, ha az anyag csekély szilárdsággal rendelkezik. Valamennyi nemfémesszervetlen építőanyag azonban azzal jellemezhető, hogy igen nagyok a különbségek a nyomó-, húzó-, ill. hajlítószilárdság között, és a nyomó- és húzó-tulajdonságok közötti különbség a statikusan mért elaszticitási modulusokra is kihatással lehet. Éppen ezért előre meggondolandó, hogyha valamely anyagnak a nyomóigénybevételnél tanúsított tulajdonságaiból akarunk a fagyállóságra következőket levonni.

Ugyancsak meggondolandó, hogy egy építőanyag fagyállóságát a húzóigénybevételnél tanúsított tulajdonságai alapján ítéljük meg: a csökkent húzó szilárdságú zónák egy, az egész testet igénybevevő húzó-vagy hajlítókísérlet esetében az egész igénybevett keresztmetszetre kiterjedő roncsolás kiindulópontjaként szolgálnak. A víz befagyásakor nem okvetlenül szükségszerű, hogy ezeken a gyenge helyeken roncsolódás következék be, mert ehhez elsődlegesen az szükséges, hogy megfelelő pórustérfogatok álljanak rendelkezésre. Amennyiben nem ez lenne az eset, úgy a gyenge hely sem jelent önmagában veszélyt. Ezt a megállapítást a mészhomoktéгла példájával lehet alátámasztani: ebben az esetben egy olyan termékről van szó, amelynél a homokszemcséket a CSH-fázisok pontalakban hegesztik egymással össze. Egészen bizonyos, hogy a kvarcsemcsék lényegesen nagyobb szilárdsággal rendelkeznek, mint az azokat összekötő CSH-fázisok. Így tehát két kvarcsemcsé összekötése egy a húzóigénybevétel szempontjából nem megfelelő keresztmetszet csökkené-

sen keresztül megy végbe, amely emellett még mechanikailag gyenge anyagból is áll. Ha a mészhomoktéglák ennek ellenére fagyállóak, úgy ez nem speciális szilárdsági tulajdonságokra vezethető vissza, hanem az a megfelelő pórusszerkezetnek tudható be.

Ezen túlmenően a jégképződés okozta helyi roncsolódásoknál — ellentétben a húzóigénybevétel okozta helyi roncsolódásokkal — szükségszerűen nem lép fel a szomszédos zónák fokozott igénybevétele. Igen jól elképzelhető, hogy a roncsolódás következtében létrejött „durva pórus” a megváltozott szívási magatartás következtében a jégképződés szempontjából már nem jöhet számításba, vagy pedig a szomszédos zónák speciális szilárdságuk folytán a további roncsolódást megátolják.

Ezen megfontolásokból adódik, hogy a szilárdsági- és rugalmassági adatok egyedüli értelmezése aligha alkalmas a fagyállóság megítélésére. Tekintettel azonban arra, hogy a megfagyott víz által előidézett szerkezeti változások az építőanyagot nem hirtelen, hanem fokozatosan roncsolják szét, kézenfekvő, hogy a kiértékelés mértékeként a rugalmassági tulajdonságoknak a növekvő számú fagyás-olvadás hatására bekövetkező változását használjuk fel. Azt, hogy ez lehetséges, — ahogy az a 3. ábrából kitűnik — a mészhomoktéglákkal lehetett kimutatni: azok a minták, amelyek rugal-

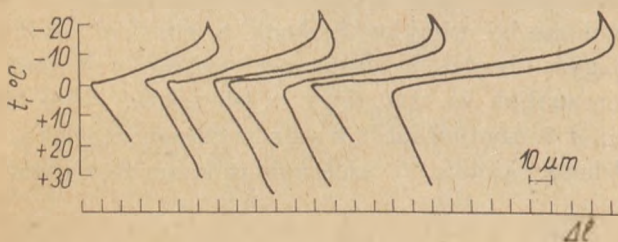


3. ábra. A dinamikus rugalmassági modulus változásai különböző mészhomoktégláknál folyamatos fagyásnál. A görbéknel levő számok különféle téglafajtákat jelölnek

massági modulusa néhány fagyás-olvadás-változás után csak csekélymértékű elváltozást mutatott, többnyire fagyállóknak bizonyultak. Ugyanakkor azok a minták, ahol az elaszticitási modulus folyton változott, függetlenül az elaszticitási modulus abszolút magasságától, kevésbé fagyállóknak bizonyultak. Feltételezhetően ez messzemenően vonatkozik más építőanyagokra is.

#### 4. A fagydilatometria

Eddig azt mutattuk ki, hogy a fagyállóság feltétele, ha a mikrotartományon belül a pórusszerkezet és a szilárdsági viszonyok kellő összhangban vannak. A két paraméter összefüggését egyetlen egy vizsgálattal szerettük volna kimutatni. Erre a célra alkalmasnak látszottak a korábbi munkánk során szerzett ismereteink alapján [1, 4] a fagydilatometriai vizsgálatok. Ebben az esetben igen fontos, hogy megfelelő nagyságú próbatesteket válasszunk. Ez eddig a tetőfedőcserepek vizsgálatának esetében [1] nem volt lehetséges.



4. ábra. 16 cm hosszúságú nem fagyálló mészhomoktégla minta hosszúság- hőmérséklet diagramjai

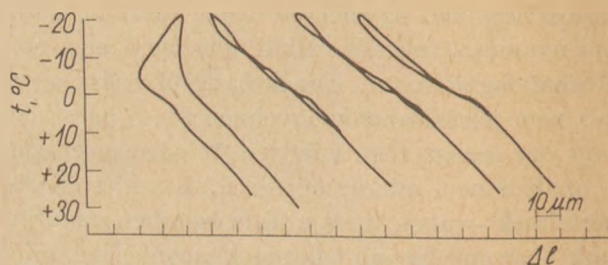
A hosszanti változást az abszcissa mutatja

A fagyás/olvadás ciklusok száma	1	3	6	9
$l_{jég}$ , $\mu\text{m}$ .....	85	104	133	174
$l_{maradandó}$ , $\mu\text{m}$ .....	28	23	20	32

A mészhomoktégglával végzett széleskörű vizsgálatok [4] során hasonló eredményeket kaptunk, mint a dinamikus elaszticitási modulus változásának vizsgálatakor: a 4. ábrán láthatjuk egy csak igen csekély mértékben fagyálló mészhomoktégla fagydilatometriai görbéit.

A mészhomoktégla nyilvánvalóan minden fagy-olvadási ciklusnál szerkezeti változáson megy keresztül, amely minden fagy-ciklusnál visszamaradó tágulásban nyilvánul meg és végül teljes roncsoló-dást idéz elő.

Az 5. ábra a másik szélsőséges állapotot mutatja be. Ebben az esetben egy igen jó fagyállósággal rendelkező tégldről van szó, amely csak az első fagy-olvadásciklusnál mutat maradandó tágulást, de ez a további fagy-ciklusoknál már nem lép fel. Érdekes, hogy a görbék lejtése ebben az ábrázolásban a próbatest hőtágulási együtthatójá-



5. ábra. 16 cm hosszúságú fagyálló mészhomoktégla minta hosszúság- hőmérséklet diagramjai

A hosszanti változást az abszcissa mutatja;

A fagyás/olvadás ciklusok száma	1	2	3	4
$l_{jég}$ , $\mu\text{m}$ .....	+43	-5	-11	-13
$l_{maradandó}$ , $\mu\text{m}$ .....	15	0	0	0

nak mértékéül szolgál. Világosan megfigyelhető, hogy a vonal lejtése 0 °C-nál változáson megy keresztül, mégpedig olyan értelemben, hogy a hőtágulási együttható 0 °C alatt nagyobb, mint a felett. Ez a megfigyelés azzal magyarázható, hogy a jég és az építőanyag egy új szilárd testet alkot, amelynek hőtágulási együtthatója a jég viszonylag magas együtthatója folytán magasabb, mint a jégmentes testé.

Feltételezhető, hogy az ismételt befagyasztásnál tanúsított tágulási magatartás változása más építőanyagok esetében is alkalmas a fagyállóság előre történő meghatározására, ha megfelelő nagyságú próbatesteket vizsgálunk meg. Még a fagyállósági vizsgálat szempontjából igen kritikus tetőfedőcserepek esetében is járható ez az út, és a jövő feladatának tekinthető, hogy ezen a ponton tovább munkálkodjunk.

#### 5. Összefoglalás és kilátások

A rendelkezésre álló ismeretek alapján, amelyek a víznek a hajszálcsőrendszerekben való fagyási magatartására, továbbá ezen rendszereknek vízzel való feltöltésére vonatkoznak, megállapítottuk, hogy az építőanyagokban keletkező fagykárokért csak a közép nagyságú pórusok felelősek. Ebből következik, hogy valamely építőanyag fagyállóságának megítéléséhez mindenekelőtt pórusmegoszlási analízisek szükségesek, amelyeket erősebb textúrájú anyagok esetében a pórusalak mikroszkopikus analízisével kell kiegészíteni. A mechanikai adatok — abszolútan szemlélve — keveset mondanak a fagyállóságról. Ezzel szemben a fagyállóság jól megítélhető az elaszticitási modulusnál az ismételt fagyigénybevétel során beálló változások alapján. Hasonló információk nyerhetők a fagydilatometriai vizsgálatok segítségével, ennél az eljárásnál egyidejűleg figyelembe vesszük a pórusfelépítést és a mechanikai viszonyokat is.

A jövőbeni megfontolásoknál és kísérleteknél három tényezőt kell figyelembe venni:

1. Minden építőanyag a fagyállóság specifikus vizsgálati eljárását kívánja meg, mivel a pórusszerkezet és a mechanikai tulajdonságok a mikrotartományon belül igen nagy eltérést mutatnak.

2. Tekintettel arra, hogy a fagyállóságot számtalan tényező befolyásolja, minden esetben több értéket és tulajdonságot kell figyelembe venni, amelyek szintéziséből a fagyállóság megítélhető. A pórusanalízisek minden esetben fontosak.

3. Közvetlen vizsgálati eljárásoknál a jégképződési sebességnek igen nagy jelentősége van, mivel ettől függ, hogy milyen folyamatok vezetnek fagykárokhoz.

### Irodalom

- [1] Ohnemüller, W.: Die Bestimmung der Frostempfindlichkeit poröser keramischer Werkstoffe mit Hilfe physikalischer Messgrößen. Diss. TU Clausthal, 1960. vgl. Tonind-Ztg. 84- (1960) Nr. 19. 457—471.
- [2] Feldmann, H. H.: Untersuchung der Zusammenhänge beim Frostverhalten von Dachziegeln durch Analyse der Betriebsvorgänge und auf einer Freiluftstation. Diss. TU Clausthal, 1961.
- [3] Schäfer, A.: Frostwiderstand und Porengefüge des Betons — Beziehungen und Prüfverfahren. Diss. TU Clausthal, 1964.
- [4] Rauschenfels, E.: Untersuchungen über die Frostwiderstandsfähigkeit von Kalksandsteinen. Diss. TU Clausthal, 1970.
- [5] Rauschenfels, E.—Thormann, P.: Die Bestimmung statischer Elastizitätsmoduln mit induktiven Gebären für Serienmessungen an Produkte oder Steine und Erdenindustrie. Tonind. Ztg. 92 (1968) Nr. 9. 345—347.
- [6] Hennicke, H. W.—Leers, K. J.: Die Bestimmung elastischer Konstanten mit dynamischen Methoden. Tonind. Ztg. 89 (1965) Nr. 23/24, 539—543.
- [7] Hennicke, H. W.—Leers, K. J.: Zur praktischen Bestimmung elastischer Modul feuerfester Baustoffe. Ber. Deutsch. Keram. Ges. 43. (1966), Nr. 6, 391—394.
- [8] Leers, K. J.—Hennicke, H. W.: Zur Materialprüfung mit mechanischen Schwingungen an Werkstoffen der Steine- und Erden-Industrie. Tonind. Ztg. 91 (1967), Nr. 6. 211—218.
- [9] Leers, K. J.: Die zerstörungsfreie Materialprüfung mit mechanischen Schwingungen und ihre Anwendung bei Werkstoffen der Steine- und Erden-Industrie. Habilitationsschrift TU Clausthal, 1969.
- [10] Lehmann, H.—Rauschenfels, E.: Ein neues Frostdilatometer für Proben im Format von Normenprismen. Tonind. Ztg. 93 (1969), Nr. 1. 8—10.
- [11] Lehmann, H.—Traustel, S.—Ohnemüller, W.: Der Spannungszustand in einem gleichmässig porösen, mit Wasser getränkten Körper beim fortschreitenden Gefrieren. Tonind. Ztg. 84 (1960) Nr. 9. 219—222.
- [12] Everett, D. H.: The thermodynamics of frost damage to porous solids. Trans. Faraday Soc. 57 (1961), 1541—1551.
- [13] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. Band Sauerstoff, Lieferung 5. System- Nr. 3. Verlag Chemie 1963. 1219—1236.
- [14] Deryagin, B. V.—Churiev, N. V.—Fedyakin N. N.—Talaev, M. V.—Ershova, I. G.: Modified state of water and some other liquids (Orig. russ.) Bull. USSR chem. Sci. (Eng.) 2095 (1967) nach Am. Chem. Abstr. 68 (1968), 53505 d.

- [15] Sirhal, H.: Die Bedeutung der Kenntnis des Porenvolumens und der Porengrößenverteilung im keramischen Scherben. Ziegelind. 21 (1968) Nr. 24. 572—583.
- [16] Künzel, H.—Schwatz, B.: Die Feuchtigkeitsaufnahme von Baustoffen bei Beregnung. Ber. a. d. Bauforschung, H. 51, 99—113. Berlin: Wilhelm Ernst und Sohn 1968.
- [17] Blümel, O. W.—Frey, H.: Sättigungsbeiwert und Frostwiderstand von Zementmörtel. Betonstein-Ztg. 34 (1968), Nr. 12. 616—618.
- [18] Amrein, E.—Gloor, H. R.: Erhöhung der Frostwiderstandsfähigkeit grobkeramischer Produkte durch den Zusatz ausbrennbarer oder vergasbarer Stoffe. Schweiz. Tonwaren-Ind. 71 (1968), Nr. 9. 3—9.
- [19] Neumann, W.: Dünnschliffmethode zur Bestimmung der Frostwiderstandsfähigkeit von Dachziegeln, Abh. d. IX. Internat. Keram. Kongr. Brüssel 1964. 407—417.
- [20] Romer, B.: Analytische Frostwiderstandsbeurteilung mittels der Porenstruktur in porösen Baustoffen. Beton, Grobkeramik, Strassen- und Tiefbau 23 (1969), Nr. 5. 474—479.

Lehmann, H.—Rauschenfels, E.: Rugalmassági modulus és fagydilatometria az építőanyagok fagyállóságának jellemzésére

A tetőcserepeken, betonokon és mészhomoktéglákon végzett vizsgálatok tapasztalataiból kiindulva a szerző ismerteti a póruseloszlás és a mechanikai tulajdonságok jelentését az építőanyagok fagyállósága szempontjából. Jogosan várható, hogy a víz megfagyásának a kapilláris rendszerekben való akadályoztatása és az építőanyagok pórusainak vízzel való feltöltődése közben lejátszódó reakciók miatt, a pórusoktól függő mérési eredmények, elsősorban azonban a póruseloszlási analízisek az építőanyag várható fagyállóságának tekintetében jóelőre meghatározhatók. Ezzel szemben a szokványos mechanikai tulajdonságok, mint pl. a rugalmassági modulus és a szilárdság a fagyállóság előre meghatározása szempontjából építőanyagokként különböző. Ennek oka az, hogy a fagykárok keletkezésének lehetősége nem nagymértékben a szilárdságtól, hanem az egyes szerkezeti komponensek mechanikai tulajdonságaitól függ. Különösen a mészhomoktégla esetében az abszolút mechanikai értékek segítségével nagyon nehéz az előre való meghatározás, mégpedig ebben az esetben az igen kismértékben szilárd és ráadásul porózus CSH-fázisok által a szilárd homokszemcsék között létrehozott csupán pontszerű cementálódás miatt. Ezzel szemben ismételt fagyasztás után a mechanikai tulajdonságok változásának figyelembe vétele alkalmas mérési módszernek kínálkozik. Kombinált mérési eljárásról, amely mind a porózitástól függő tulajdonságokat, mind pedig a vizsgálati anyag mechanikai tulajdonságait figyelembe veszi, a fagydilatometria javasolt. Ezzel az eljárással kiegészítő adatokat kaphatunk az ismételt fagyás-olvadási igénybevétel során végbemenő változásokról. Figyelembe kell venni, hogy az építőanyagok különböző szerkezete és eltérő felhasználási módja miatt nem lehet általános érvényű mérési eljárást javasolni.

Лехманн, Х.—Раушенфельс, Е.: Модуль упругости и низкотемпературная дилатометрия для характеристики морозостойкости строительных материалов

Исследовалось влияние распределения пор и механических свойств на морозостойкость черепицы, бетона и известково-песчаных кирпичей. Морозостойкость определяется в основном распределением пор, так как наполнение их водой и задержка замораживания в капиллярах больше влияют на морозостойкость, чем модуль упругости или прочность. Значения механической прочности в случае таких материалов, как известково-песчаный кирпич, не позволяют судить о морозостойкости, так как последняя определяется в основном пористостью фазы CSH (цементация между зернами лишь точечная). Хорошей характеристикой

морозостойкости является определение прочности до и после замораживания. Автором предлагается комбинированный способ: низкотемпературная дилатометрия, учитывающая как механические свойства, так и свойства, зависящие от пористости. Следует, однако, принять во внимание, что в связи с различием в структуре разных строительных материалов, методы испытания также не могут быть одинаковыми.

*Lehmann, H.—Rauschenfels, E.: Elastizitätsmodul und Frostdilatometrie zur Kennzeichnung der Frost-Widerstandsfähigkeit von Baustoffen*

Ausgehend von Erfahrungen über die Prüfung der Frostwiderstandsfähigkeit an Dachziegeln, Betonen und Kalksandsteinen wird über die Bedeutung von Porenverteilung und mechanischen Eigenschaften für das Frostverhalten eines Baustoffes berichtet. Begründet durch die Hemmung des Gefrierens von Wasser in Kapillarsystemen und durch die Vorgänge bei der Füllung der Baustoffporen mit Wasser, ist zu erwarten, daß porenabhängige Meßgrößen, vor allem aber Porenverteilungsanalysen in der Regel besonders gute Vorhersagemöglichkeiten über die zu erwartende Frostwiderstandsfähigkeit eines Baustoffes zu liefern vermögen. Die Bedeutung der pauschalen mechanischen Eigenschaften wie Festigkeit und Elastizitätsmodul für eine Vorhersage über die Frostwiderstandsfähigkeit ist dagegen von Baustoff zu Baustoff verschieden, weil die Möglichkeit zur Entstehung von Frostschäden nicht von der Festigkeit im Großen, sondern von den mechanischen Eigenschaften der einzelnen Gefügekomponenten abhängt. Im Spezialfall des Kalksandsteines ist beispielsweise wegen der nur punktförmigen Verkitung der festen Sandkörner durch die mechanisch erheblich weniger festen und noch dazu porösen CSH-Phasen anhand von absoluten mechanischen Werten nur eine sehr schlechte Vorhersage möglich. Dagegen bietet die Betrachtung der Veränderung der mechanischen Eigen-

schaften nach wiederholter Befrostung eine geeignete Meßmethode.

Als kombiniertes Meßverfahren, das sowohl porositätsabhängige, als auch mechanische Eigenschaften des Problemmaterials berücksichtigt, wird die Frostdilatometrie empfohlen. Durch dieses Verfahren erhält man ergänzende Aussagen über die Veränderungen bei wiederholter Frost-Tau-Wechsel-Beanspruchung. Es wird darauf hingewiesen, daß wegen der unterschiedlichen Texturen der Baustoffe und wegen ihres unterschiedlichen Einsatzes die Empfehlung eines allgemeingültigen Meßverfahrens unmöglich erscheint.

*Lehmann, H.—Rauschenfels, E.: Modulus of Elasticity and Frost Dilatometry for Characterizing of Frost Resistance of Building Materials*

Significance of the pore distribution and mechanical properties of building materials from viewpoint of their frost resistance is discussed. Depending on the blocking of the freezing of water in the capillary system and the reactions taking place during the accretion of the pores of building materials with water frost resistance can be forecast by pore distribution analysis. On the other hand concerning the determination of frost resistance general mechanical properties, for example the modulus of elasticity and strength are different in every building material. The reason is that the possibility of damage depends not on the strength to a great extent, but on the mechanical properties of several structure components. Forecasting of the frost resistance by means of absolute mechanical properties is especially difficult for the lime-sand bricks because of the sole cementation of solid sand grains caused by the unsatisfactory stability and porosity of CSH-phases. Considering the properties depending on the porosity as well as the mechanical properties of material tested as a combined measuring method frost dilatometry is suggested. Frost dilatometry tests are introduced and results summarized.

## A világ szilikátiparából

Ausztria egyik legismertebb üzeme, a Glashütten AG. Oberglas, Voitsbergben, melyet 1806-ban alapítottak, jelenleg 1400 fővel dolgozik, új beruházást hajtott végre. Az üzem 30 millió schilling értékben új üvegolvasztó kádat létesített IS üvegautomatával felszerelve, további 10 millió schilling költséggel pedig üvegfeldolgozó üzemrészét bővítette. A gyár legnagyobb külföldi piaca az NSZK, Egyesült Királyság, Benelux Államok és Skandinávia. A gyár legnagyobb mennyiségű terméke a csoma-

goló üveg, váмок és szállítási költségek miatt nem kerül exportra. Petróleum viharlámpa üveg évi gyártott mennyisége 5 millió db, további termékei különféle díszműárak és világítási testek — utóbbiak elsősorban kézi kidolgozással készülnek — (legnagyobb része exportcélra készül.) Megjegyezzük, hogy az Oberglas Voitsberg üzem magyar olvasztott tűzállóanyagokat is használ.

(Osztrák TV. Österreisch Bild adás, 1972. nov. 7.)

A MOTIM (Magyaróvári Timföldés Műkorundgyár) műszaki kollektívája az OMBKE helyi csoport programjának keretében megvitatta a magyar kádkögyártás jelenlegi helyzetét és a gyártmányok minőségének további javításával kapcsolatos teendőket. A hozzászólók elsősorban az üvegipar szempontjából szükséges további teendőkre világítottak rá. Ezek között szerepelt a választék bővítése a nagyméretű idomokkal és 10 cm-nél vékonyabb nagyfelületű fenékburkoló lapokkal.

(H. W.)

# Szintetizált MgO—CaO—TiO<sub>2</sub> rendszerű kerámikus dielektrikumok

DIMITROV, J.—DIMITROV, G.—PETRAKIEV, A.  
Villamosipari Tudományos Kutató és Tervező Intézet  
és a Szófiai Egyetem Fizikai Tanszéke. Bulgária

## Bevezetés

Sok irodalmi forrásmunka [1, 10, 12] foglalkozik azokkal az eredményekkel, melyeket az MgO—TiO<sub>2</sub> és a CaO—TiO<sub>2</sub> típusú kettős oxidrendszer vizsgálata során nyertek. Jelentős érdeklődésre tarthat számot néhány olyan hármas oxidrendszer, mint pl. MgO—CaO—TiO<sub>2</sub>, melyeket eddig viszonylag még kevésbé vizsgáltak. A [3—6] dolgozatok az MgO—CaO—TiO<sub>2</sub> rendszerekből álló dielektrikumok néhány sajátosságával foglalkoznak, ezekben különösen jelentős hangsúlyt kap az NFK-20 (VCsK-20) dielektrikum, melynek kapacitás hőkoefficiense  $\approx 0$ . A vizsgálatokból megállapítható, hogy a kerámikus dielektrikumok technológiai előkészítése során különösen nagy jelentőségű az anyagok szintetizálási folyamata. A cserpeszerkezet, a végső kiégetési hőmérséklet és a minimális veszteséggel és szigorúan megszabott hőmérsékleti koefficienssel rendelkező induktív kapacitású dielektrikum nyerése nagy mértékben függ a szintetizálási hőmérséklet helyes megválasztásától.

A [7—8] megállapítja, hogy a nem szintetizált, vagy alacsony hőmérsékleten szintetizált anyaghoz sokkal magasabb kiégetési hőmérséklet szükséges, dacára a nyersanyag fokozottabb reakcióképességének, mivel a kristályok tömörségét lefontja a kiégetés folyamán felszabaduló széndioxid.

Ahhoz, hogy kemény anyagállapotnál a reakciók helyesen folyjanak le fontos feltétel az anyag-részecskék nagy tömörsége. E célból a gondosan szétmorzsolt anyagot speciális présformákban, kellő nyomáson préseljük ki. A kipréselt mintadarabokat olyan hőmérsékleten égetjük ki, amely biztosítja a reakciók maximális végbemenését [2, 7, 8]. A kiégetés mértékét a vizsgált próbadarabok víz-elnyelőképességének, zsugorodásának és faj-súlyának mérése alapján állapítjuk meg.

Munkánkban az említett dielektrikum mikrostruktúráját és mikrokeménységét vizsgáltuk. Részleteiben vizsgáltuk minden egyes fázis összetevőnek változását lézeres mikrospektrál-analízissal.

## Kísérleti rész

### *A vizsgálandó anyag*

Az általunk kidolgozott MgO—CaO—TiO<sub>2</sub> rendszerű dielektrikumok valamennyi lehetséges skáláját felölelő vizsgálat nagy feladatnak bizonyult. Ahhoz, hogy a vizsgált dielektrikumok mikrostruktúrájáról általános képet nyerhessünk, olyan elegyet választottunk, melynek kapacitás hőkoefficiense  $\approx 0$ . Ezt röviden NFK-20 (VCsK-10)-nak jelöljük [3, 4]. Molekulaszázalékban kifejezve az elegy a következő összetételű: 067 MgO · 002 CaO · 031 TiO<sub>2</sub>. A vizsgálandó próbadarab elkészítéséhez kiinduló nyersanyagként a következőket alkalmaztuk: titándioxid (oktedrit), magnéziumkarbonát, kalciumfluorit és bentonit. A pontosan meghatározott elegyet mikrofinomságúra őröltük 20  $\mu$ m részecskenyagysáig. Az ezt követő szárítás után az anyag 800—1300 °C hőmérsékleten, 100° C intervallumokban került szintetizálásra. A különböző hőfokokon szintetizálódott anyagból 400 kg/cm<sup>2</sup> nyomással tárcsaformájú próbadarabokat sajtoltunk. A próbatesteket 1340 °C hőmérsékleten égetjük ki. Ezt találtuk a legmegfelelőbbnek, mivel az e hőmérsékleten nyert kerámikus anyag a legkitűnőbb dielektromos tulajdonságokkal rendelkezik:  $\text{tg } \delta = 1 \times 10^{-4}$  és  $\varphi = 5 \times 10^{12}$  maximálisan  $8 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$  [5]. A lézeres mikrospektrálanalízisnek és mikrokeménységvizsgálatnak alávetett próbadarabokat lecsiszoltuk, a mikroszkópos vizsgálatra szánt próbadarabokról megfelelő csiszolatokat készítettünk.

Ahhoz, hogy teljes képet nyerhessünk a vizsgált dielektrikum struktúrájáról és tulajdonságairól, meg kellett vizsgálnunk az előforduló fázisokat és azok eloszlását az anyagban. E célra „Carl-Zeiss,” Jena gyártmányú „Neophot-2” mikroszkópot használtunk, amely a kísérletekre igen sok lehetőséget nyújtott.

A mikroszkópos vizsgálatokhoz szükséges megfelelő csiszolatok előkészítésénél a kiegészített tárcsa alakú próbadarabokat átmérőjük mentén kettévágtuk. Az így kapott feleket dentakril gyantával öntöttük le, azok homlokfelületét megfelelő bőr-darabkával lecsiszoltuk, majd finomra őrölt alumíniumoxiddal felpolíroztuk. Világos fázisvonalakkal bíró, plasztikus felület nyerésére a vizsgálandó felületet 2—3 másodpercig hidrogénfluoriddal marattuk, ezután a próbadarabot hó vízben átöblítettük. A csiszolatok megfigyelése és fotózása rendszerint 500×-os nagyítással történt.

#### Lézeres mikrospektrálanalízis

Az analizálandó dielektrikum három fázisában levő egyes komponensek összetételének megállapítása mikrospektrálanalízissel történt.

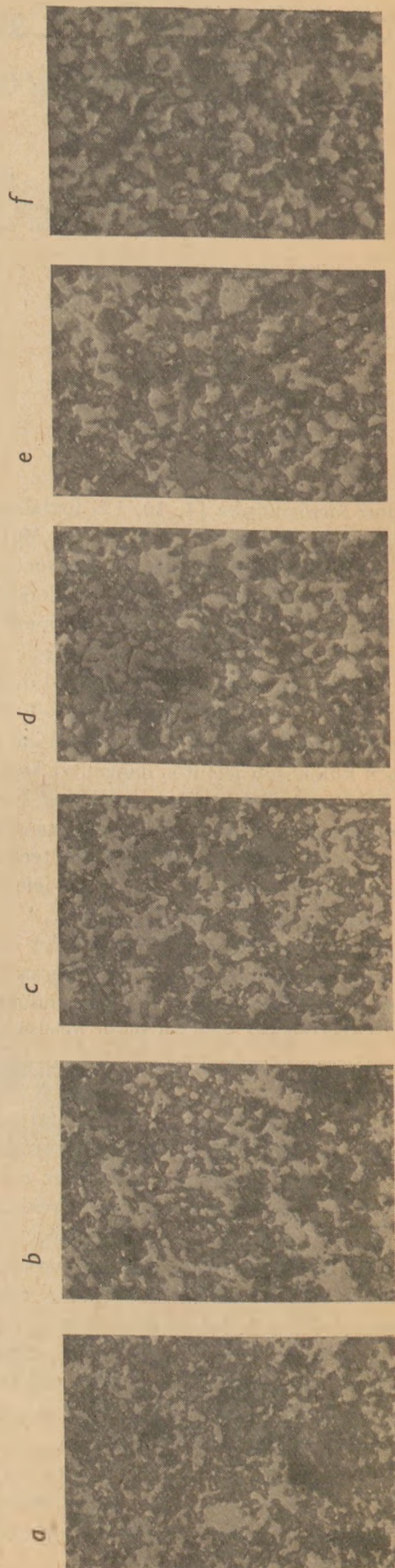
Ehhez „Carl Zeiss”, Jena gyártmányú LMA-1 típusú lézersugaras mikrospektrálanalízátort alkalmaztunk. E lézeres mikrospektrál analizátor segítségével a lézersugár igen jól fókuszálható, ennek eredményeként a próbadarabnak igen kicsi felület-darabjára nagy mennyiségű energia koncentrálódik. Igen jó lokalizációval dolgozhattunk, melyet nemcsak az objektívek valamint az impulzus lámpa és a kisélelések kapcsolási üzemenek változtatásával javíthattunk, hanem három cserélhető diafragmával ellátott speciális optikai mikrokészülékkel is. A lézer hatás révén kapott folt minimális átmérője eléri a 10  $\mu\text{m}$  és az ezenközben elpárolgott anyagmennyiség  $10^{-6}$  g.

#### Mikrokeménység mérés

A szintetizált dielektrikumok mikrokeménységének vizsgálata kiegészítőleg lehetőségeket nyújt az egyes fázisok sajátosságainak vizsgálatára. Ehhez PMT-3 típusú (Szovjetunió) mikrokeménységmérőt használtunk. A próbát Vickers módszerrel hajtottuk végre. 200×-os nagyítással és 20 g terheléssel dolgoztunk.

#### Eredmények és indoklás

Az 1. ábrán azok a mikrofelvételek láthatók, melyek a 800—1300 °C hőmérsékleti intervallumban, 100 °C fokenként szintetizált és 1340 °C hőfo-



1. ábra. A 800—1300 °C hőmérsékleti intervallumban szintetizált és 1340 °C végső hőmérsékleten kiegészített NFK-20 (VCsK-20) kerámiás dielektrikum mikrostruktúrája. 2000 ×  
 a — T = 800 °C; b — T = 900 °C; c — T = 1000 °C; d — T = 1100 °C; e — T = 1200 °C; f — 1300 °C



kon véglegesre kiégetett, általunk vizsgált NFK-20 (VCsK-20) jelű nagyfrekvenciás kerámikus dielektrikum mikrostruktúráját mutatják be. A felvételekből világosan kitűnik, hogy a vizsgált anyagban a következő három fázist különböztethetjük meg: világos, sötét és szürke, ezek szemcsés szerkezetűek. A szemcsék mérete mindhárom fázisban közel ugyanaz: 2–10  $\mu\text{m}$ , bár egyes részeken 15–20  $\mu\text{m}$  nagyságú szemcsék is előfordulnak. Észlelhető pórusosság kevés, egyes részeken egyáltalán nincs is. Ha az egyes felvételeket egymás után megvizsgáljuk, láthatjuk hogy a 800, 900 és 1000 °C hőmérsékleten dominál a világos fázis (1. a, b, c ábra), ugyanakkor az 1100, 1200 és 1300 °C hőmérsékleten (1 d, e, f ábra) a világos fázis a szürke fázis egyidejű növekedésével arányosan csökken. Sötét szakasz jelenléte nem jelentős.

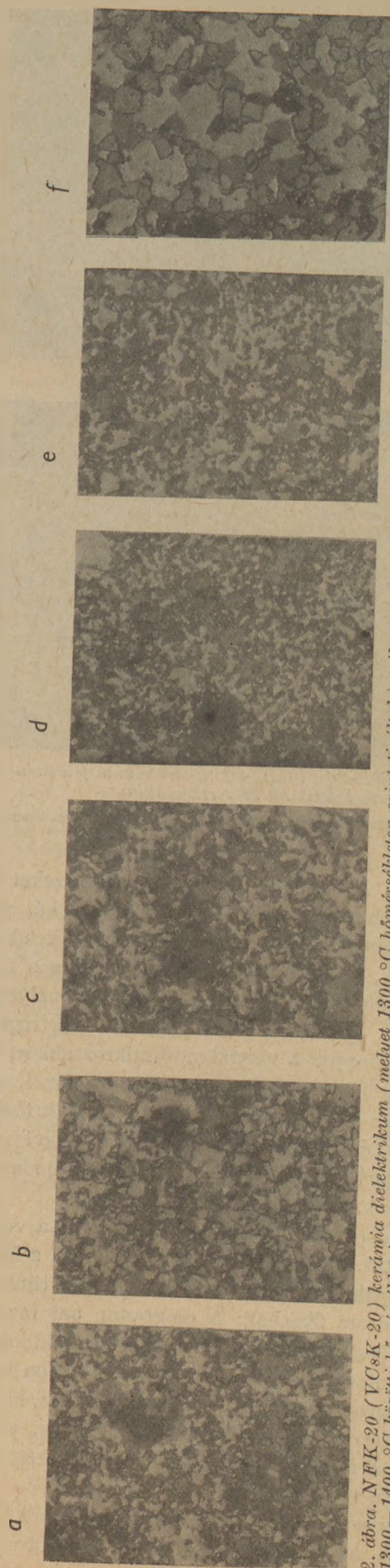
A különböző hőfokokon végbement szintetizálásnál megfigyelhető három fázis egészében véve egyenletesen oszlik meg. Az egyik fázis növekedése a másik rovására az anyag-szintetizálásnál fellépő változásokkal magyarázható [6].

A végső kiégetési hőmérsékletnek az NFK-20 (VCsK-20) dielektrikum mikrostruktúrájára gyakorolt hatásának vizsgálatához az anyagot 1100 °C hőmérsékleten szintetizáltuk. A kisajtott próbatetek végső kiégetése 20 °C fokenként 1300–1400 °C közötti hőmérséklet-intervallumban történt. Az ezen idő alatt készült mikrofelvelekek a 2. ábrán láthatók.

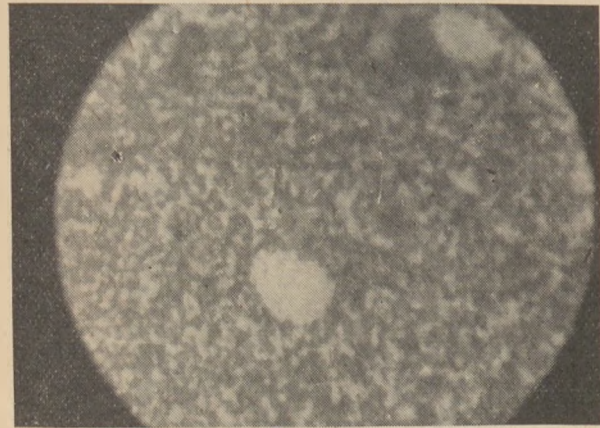
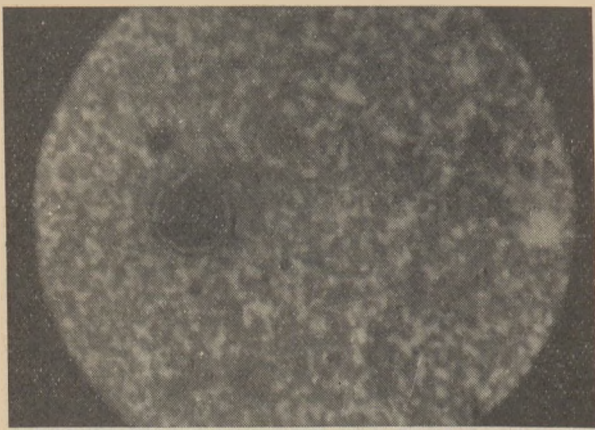
Az 1300–1380 °C közé eső hőmérsékleti intervallumban (a, b, c, d és e felvételek) az egész területre vonatkoztatva a három fázis egyenlően oszlik el, de több a világos és a szürke rész, a sötét viszont kevesebb.

1400 °C végső kiégetési hőmérsékleten (3. ábra) mind három fázis újrakristályosodását figyelhetjük meg. A mikrofelveleken világosan látható az egyes kristályok növekedése; ugyanakkor jelentős a pórusosság növekedése is. Az anyag újrakristályosodása azt mutatja, hogy a dielektrikum elvesztette korábbi tulajdonságait. E sajátosság világosan kitűnik a dielektromos vizsgálatokból is, melyeknél megfigyelhetjük, hogy a tg  $\sigma$  észrevehetően nő az anyag újrakristályosodásakor. [6] A szintetizáláshoz megválasztott hőmérséklet széles végső kiégetési intervallumban (1300–1380 °C) biztosítja az anyag homogenitását.

Annak megállapítására, hogy az egyes fázisokban mekkora a relatív magnézium, titán és kalcium összetétel, ez utóbbiakat „laser microprobe” segítségével lokális analízisnek vetettük alá. A lézersugár hatására létrejövő kráter alakja és formája jelentős mértékben függ az analizált próba-



2. ábra. NFK-20 (VCsK-20) kerámia dielektrikum (melyet 1300 °C hőmérsékleten szintetizáltak) mikrostruktúrájának változása kiégetésnél 1300–1400 °C közötti hőmérséklet-intervallumban, 2000 $\times$   
a — 1300 °C; b — 1320 °C; c — 1340 °C; d — 1360 °C; e — 1380 °C; f — 1400 °C



3. ábra. NFK-20 (VCsK-20) dielektrikum felületén lézer hatására keletkezett kráterek alakja

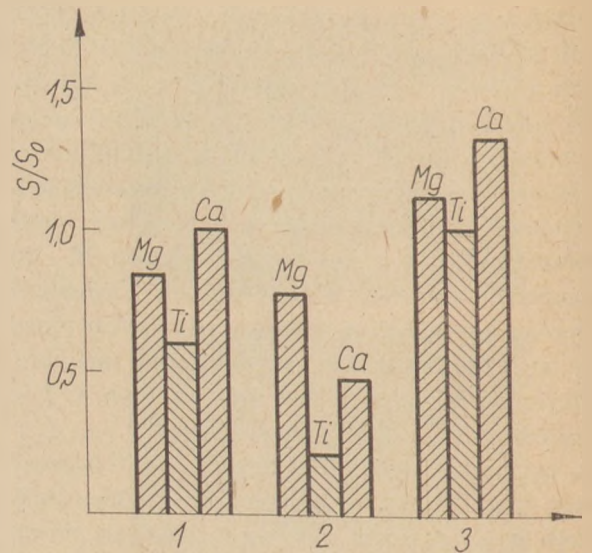
a — világos fázis besugárzás előtt; b — világos fázisú részek besugárzás után

testektől. A 3. ábrán világos fázisú részeket látunk lézeres besugárzás előtt (a) és két részt besugárzás után (b). Ezek a mikrofelvételek azt mutatják, hogy a kráterek csak a világos fázist érintik, a kráterek átmérője 10–15  $\mu\text{m}$  mélységük 6–8  $\mu\text{m}$ . Ahhoz, hogy az itt látható spektrogramot megkapjuk a vizsgálandó mikroszakaszt kétszer bombáztuk, különböző lézer-üzemmel, ezzel biztosítva az anyag behatolását a vizsgált fázisba.

Nagyobb pontosság végett valamennyi fázist ötször sugároztunk be és a kapott eredményeket átlagoltuk.

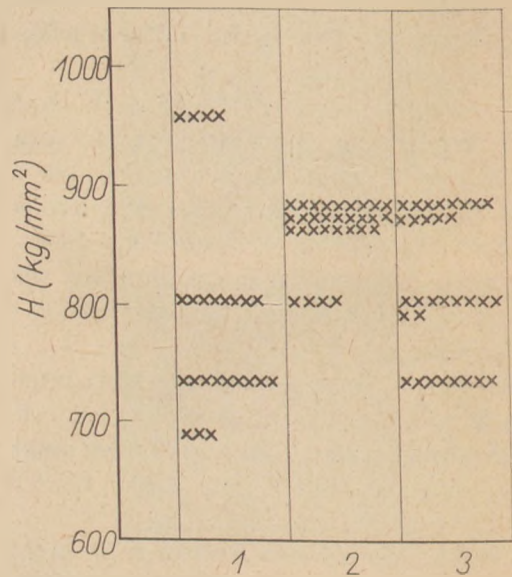
A 4. ábrán diagrammon mutatjuk be a végzett méréseket, ahol a függőleges tengelyen a Mg, Ti és Ca spektrum-vonalainak intenzitását tüntettük fel a három fázisban. A diagramm azt mutatja, hogy e három elem a három fázisban különböző vonal intenzitással bír (ennek megfelelően különböző koncentrációjú is). Ez azt bizonyítja, hogy az elegy három módosulatban jelenik meg, melyek világosan felismerhetők röntgenes szerkezeti analízis útján végzett vizsgálatokban is.

Az egyes fázisok mikrokeménységvizsgálati eredményeit az 5. ábrán grafikusán ábrázoltuk. Jól



4. ábra. A Mg, Ti és Ca relatív eloszlási diagramja a dielektrikum különböző fázisaiban

1 — világos fázis; 2 — sötét fázis; 3 — szürke fázis



5. ábra. Az NFK-20 (VCsK-20) keramikus dielektrikum különböző fázisainak mikrokeménység diagramja

1 — világos fázis; 2 — sötét fázis; 3 — szürke fázis

látható, hogy a világos fázis mikrokeménysége 700–970  $\text{kg}/\text{mm}^2$ ; a sötét fázisé 810–890  $\text{kg}/\text{mm}^2$  és a szürke fázisé 690–890  $\text{kg}/\text{mm}^2$ . Ezek mikrokeménysége közel esik egymáshoz, ami megerősíti az anyag homogén voltát mechanikai tulajdonságait illetően.

### Következtetések

A vizsgálatok alapján az alábbi következtetéseket vonhatjuk le:

1. Mikroszkópos vizsgálatokkal megállapítottuk, hogy az általunk kidolgozott dielektrikum mikrostruktúrája nem változik a 800–1300 °C közé eső teljes hőmérséklet-intervallumban és a végső kié-

getésnél megőrzi állandó tulajdonságait 1300—1380 °C hőmérsékleti intervallumban.

2. A három fázis „laser microprobe” segítségével végrehajtott spektrálanalízise azt mutatja, hogy az alapelemek, azaz a Mg, Ti és Ca, mindhárom fázisban előfordulnak. Relatív intenzitásuk különböző volta azon alapszik, hogy mindhárom fázis különböző magnézium titanát modifikációkat mutat.

3. Az egyes fázisok mikrokeménységvizsgálata során kapott eredmények megerősítik, hogy az általunk kidolgozott dielektrikum homogén anyag, mely mindhárom fázisban viszonylag állandó mikrokeménységgel rendelkezik.

#### Irodalom

- [1] Bogoroditchi N. P., Frifberg N. D.: Elektrophysicheskie osnovy visokochestotni keramiki, GEL, Moskva, 1958.
- [2] Berndt M., Krause H., Moenke-Blankenburg, L., Moenke H.: (1965), Jenaer Jb., 45.
- [3] Dimitrov J., Sivova R., (1966), Izvestia na NIP-KIRE, 2. 31.
- [4] Dimitrov J., Sivova R.: (1967), Silikattechnik, 18, 188.
- [5] Dimitrov J.: (1968), Stroitelni materiali y silikatna promichlenost, 9, 18.
- [6] Dimitrov J., Pangarova V.: (1969), Stroitelni materiali y silikatna promichlenost, 10, 30.
- [7] Hause T., Keramik, Bergakademie, Freiberg, Fererstudius, (1961).
- [8] Kingeri U. D.: Vedenie v keramiku, Izdatelstvo literatury po stroitelstvu, Moskva, 1964.
- [9] Moenke H., Moenke-Blankenburg L.: Einführung in die Laser-Mikro-Emissionsspektralanalyse, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1968.
- [10] Palazky, A.: Technische keramik, Herstellung electro und oxidkeramischer Werkstoffe, VEB Verlag Technik, Berlin, 1954.
- [11] Petrakiev A., Dimitrov G.: Compt., rend. Acad. bulg. Sci., 21, (1968), 853.
- [12] Toropov, N. A.: Diagrami sostoiania silikatnih sistem, spravochnik, Vol. I, Izd. „Nauka”, Moskva, (1965).

Dimitrov, J.—Dimitrov, G.—Petrakiev, A.: Szintetizált MgO—CaO—TiO<sub>2</sub> rendszerű kerámikus dielektrikumok

A magnéziumtitanát és a kalciumtitanát a szintézisének lehetőségét kutatják. A végrehajtott dielektromos mérések feltárják a gamma-dielektrikum előállításának nagy lehetőségét. Ha a dielektromos áteresztőképesség hőkoeficiense megváltozik  $TKI=(+115\text{-től } -1700)$ .

10<sup>-6</sup> °C. A vizsgált dielektrikumok relatív dielektromos áteresztőképességgel rendelkeznek,  $\epsilon=14-135$ .

Kidolgozást nyert TKE  $\approx 0$  és  $E' \approx 20$  összetétel is. A TKE 0 összetétel mikrostruktúrája is vizsgálva lett. A mikroszerkezetet lézer-mikrospektrál analizátorral vizsgálták.

Dimitrov, J.—Dimitrov, G.—Petrakiev, A.: O nekotorykh issledovaniyakh troynoy sistema MgO—CaO—TiO<sub>2</sub> dlya polucheniya gamma keramicheskikh dielektrikov

Исследована возможность синтеза магниевого и кальциевого титанатов. Проведены диэлектрические измерения, показавшие возможность получения гамма диэлектриков с большим интервалом изменения температурного коэффициента диэлектрической проницаемости  $TK=(+115\text{ до } -1700) \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$ . Исследованные диэлектрики имеют относительную диэлектрическую проницаемость  $=14-135$ . Разработан также и состав с  $TK=0$  и  $20$ .

Исследована микроструктура состава, имеющего  $TK=0$ . Проведен фазовый анализ микроструктуры с помощью лазерного микроспектрального анализатора.

Dimitrov, J.—Dimitrov, G.—Petrakiev, A.: Einige Untersuchungen des Dreikomponentensystems MgO—CaO—TiO<sub>2</sub> zur Erzeugung von keramischen Gamma-Dielektriken

Es wurden die Möglichkeiten der Synthese von Magnesiumtitanat und Kalziumtitanat untersucht. Die durchgeführten dielektrischen Messungen erwiesen die Möglichkeit der Herstellung derartiger Gamma-Dielektriken, die hinsichtlich der Veränderlichkeit des Temperaturkoeffizienten ihrer dielektrischen Permeabilität, über weitgehende Möglichkeiten verfügen:  $TKE=(+115-1700) \cdot 10^{-6} \text{ pro } ^{\circ}C$ . Die untersuchten Dielektriken verfügen über eine relative dielektrische Permeabilität von  $\epsilon'=14-135$ . Es wurde auch eine Zusammensetzung mit  $TKE=0$  und  $\epsilon=20$  ausgearbeitet.

Untersucht wurde auch eine Mikrostruktur-Zusammensetzung mit  $TKE=0$ . Die Phasen-Mikrostruktur-Analyse wurde mit Hilfe eines Laser-Mikrospektralanalysators durchgeführt.

Dimitrov, J.—Dimitrov, G.—Petrakiev, A.: Newly Synthesized Gamma Ceramic Dielectrics in the MgO—CaO—TiO<sub>2</sub> System

The microstructure of a newly synthesized ceramic dielectric, a triple oxide of the MgO—CaO—TiO<sub>2</sub> type is investigated with the help of the microscopic analysis, laser microspectral analysis, and by measuring the microhardness. The influence of the temperature on the individual phases of the dielectric is studied. It is established that in a temperature range of 800—1300 °C the microstructure does not change, after the final burning it preserves constant properties in a temperature range of up to 1300—1380 °C, though subsequently at a temperature of 1400 °C the material recrystallizes and its dielectric properties deteriorate.

# Alagútkemence építése építőszekrény-elv alapján\*

H E M P E L, S.—P E T E R S, W.

VEB Spezialbaukombinat Magdeburg, Betrieb Feuerungs- und Grundbau, DDR

A durvakerámiai termékek égetési folyamatának jobb megszervezése területén elért lényeges új felismerések döntően járultak hozzá az égetett áru jobb minőségéhez. Vitathatatlanul sikerült olyan fejlődési fokra jutni, amelyen a kemencék optimális működése, mind a kemence teljesítménye, mind az égetett áru minősége tekintetében elérhető. Egy ellentmondás, amelyik nemcsak a durvakerámiára, hanem általánosan minden hőtechnikai berendezésre érvényes, nyilvánvalóvá válik, ha az égető kemencét nemcsak a termelési folyamat egyik elemének tekintjük, hanem egyidejűleg figyelembe vesszük építésének módját is. Ekkor ugyanis kiderül, hogy az építési technológia a múltban lényegében alig változott.

A kemencetest szerkezetének mindeztideig elhanyagolt továbbfejlesztése és az ezzel szorosan összefüggő építési technológia maradisága szükségyszerűen azt eredményezte, hogy indokolatlanul sok a helyszíni kézi munka. Az NDK-ban fennálló munkaerőviszonyok között ez a körülmény óriási nehézségeket okozott. A rendelkezésre álló munkaerőpotenciál kényszerít arra, hogy a gazdaságossági szempont figyelembevételével mellett, melyet az új kemenceépítésre rendelkezésre álló pénzalap határoz meg, intenzíven törekedni kell a teljesítőképes kemencék iránti igényt lehetőleg kevés kézi munkát igénylő kivitelű megoldásokkal kielégíteni.

A szereléses építési módban látjuk a fejlődés irányát, a célnak megfelelő olcsó, könnyű és hőtechnikailag optimális építőanyagok segítségével.

Ezen összefüggések felismerése alapján dolgoztunk ki egy szerelhető elemekből összeállítható

alagútkemencét. A következő irányelveket tartottuk szem előtt

- a kemence legyen javított, de működési elve ne változzék,
- csökkenjen az építéshez szükséges fizikai munka,
- az építés helyén a munka legyen messzemenően mechanizálva,
- rövidüljön az építési idő, és csökkenjenek az építési költségek.

Ezen szempontok szerint először durvakerámiai alagútkemencét szerkesztettünk és próbáltunk ki, s ezek 1969 óta szériában épülnek. A szereléses építési mód bevezetése során a problémák egész sorát kellett megoldani, amiről itt részletesen nem számolunk be. Az építéstechnikai, építéstechnológiai és szervezési megfontolások minden esetben különleges figyelmet érdemelnek, nehogy az egész létesítmény gazdaságossága vitathatóvá váljék. Ezekről a kérdésekről a 2. Nemzetközi Szimpozionon Drezdában, 1969 októberében „Hőálló és tűzálló beton a szereléses ipari kemenceépítés számára” címmel beszámoltunk.

A szereléses módszerrel készülő alagútkemencékhez újszerű építőanyagként hőálló betont használunk nagy felületű építőelemek formájában, és teljes építőelemeket könnyű szálas anyagból készítve, szendvics szerkezettel. Az említett tervezés koncepció lehetővé teszi a kedvező építési időtartam és költség mellett a kemencék gyors üzembehelyezését, valamint gazdaságos üzemvitelt. Ehhez a két ponthoz további kiegészítést kívánunk közölni.

Az alagútkemencék felfűtésére a kerámiaiiparban általában indokolatlanul hosszú időt irányoznak elő. Az időtartam meghatározása tapasztalati ér-

\* A X. Szilikátipari Konferencián elhangzott előadás.

tékekre támaszkodik, amelyek nem veszik kellő mértékben figyelembe a kemence szerkezeti sajátosságait, mint a tűzállóanyag tulajdonságait, a hőszigetelés módját, az építési fő méreteket és a falazat nedvességtartalmát. Vizsgálatokat végeztünk a szereléses módszerrel épített kemencék műszakilag indokolt legrövidebb felfűtési időtartamának megállapítására. A vizsgálatok során az összes említett tényezőket figyelembe vettük, és ez kellő biztonságot nyújt arra, hogy a felfűtés során semmi féle rongálódás ne történjen. Az általunk 1968-ban épített első kísérleti alagútkemencén a kiszáritás és felfűtés során semmiféle hátrányos jelenség nem mutatkozott a hőálló betonból készült építési elemeken. Csupán az előmelegítő övezetben lehetett a falazatelemeken struktúra változásokat észlelni, noha éppen ebben a sávban nagyon lassú és egyenletes volt a hőmérséklet növekedése.

Az alagútkemence előmelegítő övezetében vízűveg tartalmú betonból készült elemeket építettünk be. A vízűvegbetonnal mintegy 10 mm mélységig kéregképződés mutatkozott, ami lepattogzáshoz vezetett. Egyidejűleg megállapítható volt, hogy a beton szilárdsága csökkent. Ennek oka az ott fellépő vízgőzfeszültségben keresendő. A vízűvegbetonnal elemek az előregyártás során fekvő készültek. Az elemek füstgázokkal érintkező felülete volt a zsálaszállásba bevitt utolsó réteg. Ismeretes, hogy vízűveg betonnál a levegő velérintkező felületen vízgőzt át nem eresztő filmszerű réteg keletkezik. Ennek a jelenségnek az okát megszüntettük, anélkül, hogy a kemence szerkezetét ez kedvezőtlenül befolyásolta volna.

Az előmelegítő övezettel ellentétben a többi övezetben, — nevezetesen az égető övezetben — a felfűtés viszonylag gyors volt, s így az a végkövetkeztetés vonható le, hogy rövid felfűtési időtartamok elérhetők, de folyamatos és egyenletes felfűtésre kell törekedni. Elvileg megállapítható tehát, hogy az előgyártott betonelemekből épített alagútkemencék gyorsabban fűthetők fel, mint a falazott kemencék, mert az építési elemek megfelelő tárolása esetén a kemencetest nedvességtartalma kisebb. Az égetőcsatornába a turbulencia fokozására és ezzel a hő- és anyagcsere gyorsítására beépített visszakeringtető szerkezeteket a kiszáritás és felfűtés alatt is célszerű működtetni.

Ennyit a szereléses alagútkemencék üzembehelezése során szerzett tapasztalatainkról. Másik tényező, amelyik a kemence állapota és szerkezeti értéke szempontjából nagy jelentőségű, a kemence üzemközbeni magatartása. A kísérleti kemence működése szokatlanul rövid idő alatt stabilizál-

ható volt. A rendelkezésre álló nyers áru erősen változó minősége ellenére az égetési selejt többnyire kisebb volt 1%-nál. A szereléses eljárással készült alagútkemence ezen előnyös tulajdonságának okát az építési elemek könnyű kivitelében és az egész kemence kicsiny hőtehetetlenségében kell keresnünk. A belső, kopásnak kitett hőálló réteg átlagos vastagsága 110 mm. Az ezt burkoló szigetelőréteg kis hőkapacitású és jó szigetelőképeségű. Itt említjük meg, hogy új anyagokkal lehetővé vált 1000 °C belső hőmérséklet mellett nagyon vékony falakkal maximálisan 40 °C-os külső falhőmérsékletet elérni. A kemence ezen kiváló hőtechnikai tulajdonságai következtében az égetés fajlagos hőfelhasználása is nagyon kedvező, az összehasonlítható külföldi kemencéknél kisebb.

Egyébként a fajlagos hőfelhasználás nemcsak a falazat és a kemenceboltozat kiképzésétől függ. Döntően befolyásolja a kemencekocsik kiképzése is az égetés energiaszükségletét. Az égetési folyamat tapasztalatából ismeretes, hogy nagy falazattömegű alagútkemencekocsik az égetett áru minőségének romlását idézik elő, különösen a rakat alján. Ennek oka a kocsis falazat nagy hőkapacitása. Ez azt is jelenti, hogy a kemencekocsik a kemencéből kitolva sok hőt visznek magukkal, ami a környezetben veszendőbe megy. A nehéz kivitelű kocsifalazatok gyakran viszonylag nagy hőátadási veszteségekkel kapcsolatosak, mivel ismeretes, hogy azonos összetételű anyag esetén a hőátadás az anyag sűrűségével arányos.

A kísérleti kemence kocsinak rakodófelülete tűzálló falazatból, alatta kész beton elemekből és legalul szigetelő rétegből készült. Ezeknek az anyagoknak hőátadása és hőkapacitása kedvezőbb, mint a szokványos megoldásoké.

A kemencekocsik felépítményének alsó felülete 100—150 °C hőmérsékletű volt. A kocsifalazaton viszonylag kevés áttolás után erős kopás mutatkozott. Míg a tűzálló betonból készült elemek semmiféle sérülést sem mutattak, addig a falazott rakodófelület és az üreges alépítmény nem felelt meg a követelményeknek.

Kísérletként más kocsifalazási mód kipróbálására is sor került. Ennél az új konstrukciónál az üreges alépítményt elhagyták. A rakfelület vékony, 500×500 mm méretű tűzálló beton lapokból készült. Az egyes lapok között nagy hőtágulási réseket hagytak, melyek alakjuk szerint a lapok minden irányú hőtágulását lehetővé teszik. Alattuk teherelosztó réteg volt, ugyancsak előgyártott elemekből, a felső réteghez hasonló méretekkel. Ezen lapok előállításához szerkezeti könnyű tűzálló be-

tont használtak. A két réteg eltérő szilárdsága következtében biztosítható, hogy nagyobb hőmérsékleten azonos merevséget érjenek el. Ennek a két rétegnek a hézagai is nagyok, hogy a szabad alakváltozás lehetséges legyen.

A két előgyártott lapokból álló réteg mechanikai rezgéseket tompító laza hőszigetelő rétegen fekszik. Ilyen módon a felépítmény alig van mechanikai rázkódásoknak kitéve. Az üzem közben végzett hőtechnikai mérések szerint ennek a konstrukciónak a hőszigetelő képessége sokkal jobb, mint más összehasonlítható kemencekocsiké. A kocsifelépítmény hőkapacitása is kis értéken tartható. Az ilyen kemencekocsik javítási szükségletét is sikerült műszakilag lehetséges minimumra csökkenteni. Ezeknek a kemencekocsiknak felépítési munkaszükséglete csak töredéke a falazott kocsikénak.

Bevezetőnkben röviden említettük, hogy az égetési selejt a kipróbálás során 1% alatt volt. A szereléses alagútkemence mintegy másfél éve dolgozik üzemi körülmények között, s ez alatt az üzemidő alatt az égetési törés kisebb volt 1%-nál, és ez is többnyire továbbvitt szárítási repedésnek bizonyult.

Az összes említett paraméter igazolódott a teljesítménypróbánál. A kemenceteljesítmény a vártánál nagyobb volt, a fajlagos hőfelhasználás kisebb, a hosszanti hőmérsékletgörbét egyértelműen lehetett beállítani, és a hőmérsékletkülönbség a kemence keresztmetszetében csökkent.

Érdekes lehet még a tűzálló beton elemek tartóssága. A mintegy 10 mm vastag vízüveg beton lepatogzáson kívül, — ami az elemek gyártási módjának megváltoztatásával kiküszöbölhető — 6, illetve 12 hónapi üzemidő után végrehajtott kemenceellenőrzés során a tűzálló betonból előgyártott elemeken kedvezőtlen változás nem volt észlelhető.

A 12 hónapos üzemidő utáni szemle szakértő csoportjának tagjai egyetértettek abban, hogy normális üzemviszonyok között ugyanaz a tartósság érhető el, mint monolit kemencéknél. A bizonyítékok szerint igazoltnak tekinthető, hogy az általunk szerkesztett kemence a tartós igénybevételnek is megfelelt.

A durvakerámiai iparban használt és már több mint egy éve csak előgyártott elemekből összerakott alagútkemencék ismertetése után megemlítjük a fejlesztés és kipróbálás alatt levő egyéb kerámiai égetőszerkezeteket is.

A durvakerámiai ipar részére épített alagútkemencékhez hasonló kemencék készülnek a finomkerámiai ipar számára is ugyancsak előgyártott

elemekből. Jelenleg az ilyen kemencéknél a részleges szerelés elvét alkalmazzuk, vagyis az arra alkalmas kemenceövezeteket készítjük előgyártott elemekből. Azt várjuk, hogy ez az építési elv itt is a durvakerámiai iparban elért eredményekhez fog vezetni.

A nemzetközi fejlődés irányzatának megfelelően üzemi méretű kísérletek folynak rövid átfutási idejű, kis égetőcsatorna keresztmetszetű égető szerkezetek megvalósítására. Ezek eredményeként várható, hogy 1971-től kerámiai építőelemek, padlóburkolólapok, falicsempék, burkolóelemek és hasonló gyártmányok égetésére alkalmas égetőszerkezetekkel fogunk rendelkezni. Ezek kialakításában is nagy szerepet fognak játszani az előre gyártott elemek, sőt teljes csatornaszakaszok.

*Hempel, S.—Peters, W.: Alagútkemence építése építőszekrény-elv alapján*

A szerző alagútkemencék építésével kapcsolatos gazdasági megfontolásokról kiindulva konstrukciós és technológiai változtatásokat ismertet, majd leírja az alagútkemencének építőszekrény elv alapján, előregyártott elemekből való építését. Ezek után ismerteti a kemencékkel üzem közben szerzett tapasztalatokat. Következtésként megállapítja, hogy szóbanforgó építési mód az alábbi gazdasági eredményekkel jár: az építési költségek csökkenése, az építési idő lerövidülése, valamint az égett áru minőségének javulása.

*Хемпел, Ш.—Петерс, Б.: Строительство туннельной печи по принципу строительных кубиков*

Приводятся конструктивные и технологические изменения и описывается строительство туннельных печей из сборных элементов по принципу строительных кубиков с учетом экономических соображений. Освещается опыт эксплуатации таких печей. В качестве вывода приводятся следующие экономические результаты: снижение капитальных затрат на строительство, сокращение сроков строительства и улучшение качества обжига.

*Hempel, S.—Peters, W.: Bau eines Tunnelofens in Montagebauweise*

Ausgehend von den wirtschaftlichen Relationen beim Bau von Tunnelöfen werden konstruktive und technologische Veränderungen dargelegt.

Die beschriebene Lösung stellt einen Tunnelofen in Montagebauweise unter Verwendung vorgefertigter Bauelemente dar.

Die Erfahrungen beim Brennbetrieb mit derartigen Öfen werden vermittelt.

Die wirtschaftliche Einschätzung für die Anwendung dieser Bauweise läßt eine Kostenregression, eine Verkürzung der Bauzeit und eine positive Gestaltung des Brennpzesses erkennen.

*Hempel, S.—Peters, W.: Building of Tunnel Kilns by "Baukasten" Method*

Building of tunnel kilns by "Baukasten" method of precast elements are described. Experiences obtained with kilns of this type are reviewed. Finally economic results of this building method are summarized. Building costs and time are decreased and the quality of the firing improved.

# Hazai nyersanyagbázisú félpорcelán edény előállítás

W A G N E R E N D R E

Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet, Budapest

A magyar finomkerámiáiparban az edénygyártás porcelán és kőedény bázison alapszik. A porcelán és kőedény között átmeneti tulajdonságokat mutató félpорcelánt hazánkban nem alkalmazzák edénygyártásra.

A félpорcelán edény elnevezés nem egyértelmű. A különböző országokban hotelpорcelán, félpорcelán, porcerit, vitreous china stb. néven hozzák forgalomba és az áruval szemben lényegesen eltérő minőségi követelményeket támasztanak. A szabványok a legnagyobb eltérést a vízfelvétele vonatkozóan mutatják, ezen értékek 0,1% és 1% között változnak. A félpорcelán, bár átmeneti helyet foglal el a fajansz és a porcelán között, tulajdonságai alapján a porcelánhoz közelebb áll. A félpорcelán a kellő tömörséget és szilárdságot az 1200–1280 °C-on történő mázas égetés után éri el, a keményporcelán 1350–1410 °C égetési hőmérsékletével, és a kőedény 1050–1080 °C mázas égetési hőmérsékletével szemben. Az alacsony égetési hőfok és a falvastagság miatt a félpорcelán nem áttetsző, a cserép fehérsége távolmarad a porcelánétól, ezért az árukat többnyire fedőmázzal hozzák forgalomba. A félpорcelán hajlítószilárdsága, tömörsége lényegesen jobb a fajanszénál. A mázas égetés magasabb hőmérséklete következtében a máz kémiai és mechanikai ellenállóképessége kedvezőbb. A gépi mosogatás és a mosogatószerek fokozottabb használata miatt, a jobb tulajdonságokkal rendelkező félpорcelán egyre több területen szorítja ki a gyengébb minőségű kőedényt.

Kutatásunk során hazai nyersanyagok maximális alkalmazásával készíthető félpорcelán edénymassza kidolgozását tűztük ki célul.

A félpорcelán masszák általában 20–30% agyagot, 20–30% kaolint, 20–30% kvarcot és 15–25% földpátot vagy egyéb olvasztóanyagot tartalmaznak.

A fehérséggel szemben támasztott követelmények a porcelánhoz képest kisebbek, ezért a fenti összetételű massa előállítására a porcelángyártásra nem alkalmas hazai nyersanyagokat is figyelembe lehet venni. Kísérleteinkhez petényi I. a., és rátkai-agyagokat, füzérradványi illitet, bombolyi és sárisápi kaolinokat, aplitot, kővágóórsi kvarehomokot és a külföldi nyersanyagok közül Meka és zettlitzai kaolinokat használtunk. A petényi és rátkai agyagot és a füzérradványi illitet iszapolás után 90 mikronos szitán átszitáltuk, az így előkészített nyersanyagok kémiai összetételét az 1. táblázatban közöljük.

## A kísérleti félpорcelánmasszák tulajdonságai

A felsorolt nyersanyagokból összeállított és legjobb tulajdonságokat mutató masszáink kémiai összetételét a 2. táblázat tartalmazza. A HK jelű massa kizárólag hazai nyersanyagokból készült. A HKÓ jelű 25% import kaolint is tartalmaz. A számos előnyös tulajdonsággal rendelkező hazai nyersanyagokat tartalmazó HK massa csak korongozással formázható. Kerámiái tulajdonságai az alábbiak:

Száradási zsugorodás, %	6,3
Nyerstörési összilárdság, kp/cm <sup>2</sup>	53
Égetési zsugorodás (1200 °C), %	8,6
Teljes zsugorodás, %	14,4
Vízfelvétel, %	0,15
Térfogatsúly, g/cm <sup>3</sup>	2,34
Hajlítószilárdság, kp/cm <sup>2</sup>	770

Látható, hogy a massa nagy nyerstörőszilárdsággal rendelkezik, az 1200 °C-on égetett cserép hajlítószilárdsága és vízfelvétele megfelelő. A massa hátrányos tulajdonsága, hogy a hazai nyersanyagokkal bevitt illit és montmorillonit és

	Izzv.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
Petényi I. a agyag .....	9,40	59,36	26,47	1,22	1,25	0,51	0,23	1,13	0,53
Rátkai agyag .....	9,80	56,90	29,30	0,95	0,80	0,55	0,12	0,80	0,16
Füzéradványi illit .....	4,38	62,28	23,25	0,82	1,56	1,75	0,32	6,14	—

Félporelán masszák kémiai összetétele

2. táblázat

	Izzv.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
HK .....	4,34	72,88	15,48	0,72	0,16	0,91	0,46	1,54	2,52
HKÖ .....	5,60	69,11	19,74	0,60	0,10	0,81	0,35	1,18	2,27

ványok miatt nem önthető megfelelő litersúllyal. A cserép égetés utáni színe szürke, emiatt az áru csak fedőmázzal mázolható. A félporelán edény-árut külföldön gyakran transzparens mázzal hozzák forgalomba, ennek feltétele a cserép megfelelő fehérsége.

A reológiai tulajdonságok és az égetés utáni szín javítása érdekében használtuk az NDK és cseh kaolinokat a HKÖ jelű masszában. A HKÖ maszsa korongozással és öntéssel egyaránt formázható, száradásra nem érzékeny, kerámiai és reológiai tulajdonságai az alábbiak:

Száradási zsugorodás, % .....	6
Megmunkálási víztartalom, % .....	22
Nyerstörésszilárdság, kp/cm <sup>2</sup> .....	35
Optimális elektrolittartalom	
Na-tannát, % .....	0,7—1,5
Litersúly, g/l .....	1700
Kifolyási idő, perc .....	1,6
Besűrűsödés (30 perc állás után) ....	1
Cserépképződés	
10 perc alatt, mm .....	2,0
20 perc alatt, mm .....	3,5
30 perc alatt, mm .....	4,3

A HKÖ jelű masszából készült, különböző hőmérsékleteken égetett próbatetek kerámiai tulajdonságait a 3. táblázat tartalmazza. Az ismertetett égetési eredmények laboratóriumi elektromos ke-

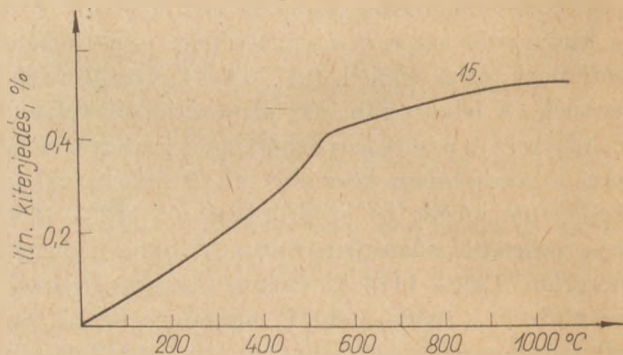
3. táblázat

A különböző hőfokon égetett HKÖ jelű masszából készült próbatetek kerámiai tulajdonságai

		Égetési hőmérséklet (°C)			
		1200	1230	1250	1280
Égetési zsug.	%	7,10	8,00	8,05	7,90
Teljes zsug.	%	12,50	13,40	13,45	13,30
Vízfelvétel	%	1,80	0,15	0,05	0,18
Térfogatsúly	g/cm <sup>3</sup>	2,20	2,32	2,37	2,34
Porozitás	%	4,00	0,35	0,10	0,40
Hajlítószil.	kp/cm <sup>2</sup>	720	820	860	850

mencében égetett próbatetekre vonatkoznak. (Felfűtési idő 5 óra, hőfoktartás 15 perc.) Az égetett masszák fázisösszetétele közel azonos, 21% mullit, 32% kvarc és 47% amorf fázis mutatható ki.

Az általunk előállított félporelán fázisösszetétele a porcelánétól a kisebb amorf tartalomban és a magasabb kvarctartalomban különbözik, ennek következménye a félporelán massa kisebb tömörsége. A massa jelentős kvarc tartamát mutatja, az 1. ábrán közölt hőtágulási görbe 550—600 °C közötti hirtelen emelkedése.



1. ábra. A HKÖ jelű masszából készült égetett próbatest dilatogramja

Mázás félporelánedények tulajdonságai

A kísérletek alapján a HKÖ jelű masszából különböző edényeket állítottunk elő, melyeket 900 °C-on zsengéltünk, majd mázolás után földgáz-tüzelésű Riedhammer kamrás kemencében 1220 °C-on égettünk. A kemence a csúcshőfokot 9 óra alatt érte el, ezután fél óra hőfoktartás következett. A zsengélt árukat az alábbi, általunk előállított transzparens és fedőmázakkal mázoltuk.

A transzparens máz Seger képlete:

0,500 CaO			
0,100 MgO			
0,150 ZnO	0,30 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3,0 SiO <sub>2</sub>
0,165 K <sub>2</sub> O			
0,085 Na <sub>2</sub> O			



A fedőmáz Seger képlete:

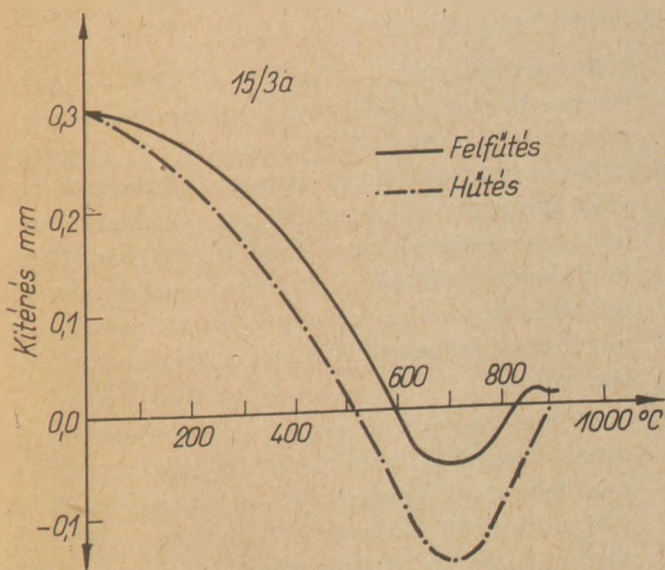
0,450 CaO		
0,040 MgO		
0,130 BaO	0,36 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,40 SiO <sub>2</sub>
0,150 ZnO		+ 5% SnO <sub>2</sub>
0,150 K <sub>2</sub> O		
0,080 Na <sub>2</sub> O		

A mázak nyersanyagai:

svéd földpát  
dolomit  
mészpát  
ZnO  
BaCO<sub>3</sub>  
OKA kaolin  
égetett BZ kaolin  
fehérvárcsurgói homok  
SnO<sub>2</sub>

A fedőmázak előállításakor zavarosítóként az SnO<sub>2</sub> mellett ZrSiO<sub>4</sub>-ot és TiO<sub>2</sub>-ot is alkalmaztunk.

A szintelen transzparens máz és a fehér fedőmáz mellett szintestek, illetve fénoxidok (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) alkalmazásával különböző színű mázakat állítottunk elő. Általában megállapítható, hogy az áru mázolására esztétikai okokból szintelen transzparens máz kevésbé alkalmas. Legkedvezőbb hatás a kék és különféle színárnyalatú barna transzparens és opak mázakkal érhető el.



2. ábra. Opak mázzal mázolt HKÖ jelű masszából készült próba test Steger diagramja

A 2. ábrán látható az opak mázzal mázolt HKÖ jelű masszából készült próbatest Steger diagramja. A diagram alapján megállapítható, hogy a máz kedvező, minimális nyomófeszültséggel illeszkedik a cserépre.

A hotelporcelán jellegű edénynél lényeges követelmény a máz kopásállósága. A Scott módszerrel elvégzett kopásállósági vizsgálati eredmények azt mutatják, hogy a máz a mechanikai ellenállóképesség tekintetében a porcelán mázhoz közel áll. A HKÖ masszából készült mázas edények vizsgálatánál megállapítottuk, hogy azok a fajanszedényhez képest kevésbé törékenyek, mázuk nem hajlamos hajszállrepedésre és kopásállóbb. Kísérleteink és a külföldön szerzett tapasztalatok alapján célszerű lenne hazánkban is a jobb minőségű félporcelán edények gyártását minél előbb bevezetni.

#### Irodalom

- [1] Reh, H.: Sprechsaal 99 (1968) 784—794, 863—870, 975—977.
- [2] Sztrefanov, G.: Sztroitelni material i szilikatna promislenost 12. 1970. 1.
- [3] Singer, F.: Industrielle Keramik I—II. Springer Verlag 1964—1969.
- [4] Budnikov, P. P.: Technologie der keramischen Erzeugnisse. VEB Verlag Technik Berlin 1953.
- [5] Wagner, E.: Hotelporcelán jellegű félporcelán edény massa és máz kidolgozása Szikkti jelentés 1972.

#### Wagner Endre: Hazai nyersanyagbázisú félporcelán edény előállítása

Öntési és korongos technológiára egyaránt alkalmas, 75% hazai nyersanyagot tartalmazó félporcelán massa-összetételt dolgoztunk ki. Az előállított massa 1180—1220 °C intervallumban megfelelő tömörséggel — 0,5%-nál kisebb vízfelvétellel — égethető. A félporcelán cserép mázolására alkalmas transzparens, opak és fedő nyersmázakat állítottunk elő. A kidolgozott massa és máz-összetételek alapján gyártott termékek jó minőségűek.

#### Wagner, Э.: Отечественная сырьевая база для получения полу-фарфоровой посуды

Был разработан состав массы для полуфарфора, содержащей 75% отечественных сырьевых материалов, пригодной как для технологии литья так и для дисковой технологии. Полученная масса может быть обожжена в температурном интервале 1180—1220 °C до необходимой плотности при водопоглощении менее 0,5%. Нами были получены прозрачные, opakовые и покрывающие сырье глазури, пригодные для глазурования полуфарфорового черенка. Приготовленные готовые продукты имели высокое качество.

#### Wagner, E.: Fertigung von Halporzellengeschirr aus ungarischen Grundstoffen

Es wurde eine sowohl für die Gieß-, als auch für die Drehscheiben-Technologie entsprechende Halporzellanmassen-Zusammensetzung ausgearbeitet, die zu 75 Prozent einheimischen (ungarischen) Rohstoff enthält. Die hergestellte Masse kann innerhalb des Temperaturbereiches von 1180 bis 1220 °C bei einer Wasseraufnahme von unter 0,5 Prozent mit einer entsprechenden Dichte gebrannt werden. Zum Glasieren des Halporzellanscherbens wurden entsprechende durchscheinende opak- und Deck-Rohglasuren entwickelt. Die auf Grund der ausgearbeiteten Masse und der entwickelten Glasurzusammensetzungen hergestellten Erzeugnisse sind guter Qualität.

#### Wagner E.: Manufacture of Vitreous China from Hungarian Raw Materials

A novel vitreous china body is recommended, containing 75% of Hungarian raw materials. The new body is equally good for casting and jiggering. It can be fired in the range 1180—1220 °C; water uptake of the fired body < 0,5%. Transparent, opaque and cover glazes for the body have been prepared too. Experimental products are of good quality.

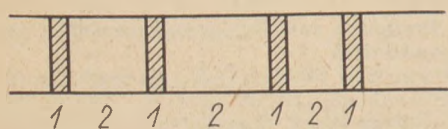
# A zsugorítási paraméterek hatása a $\text{BaTiO}_3$ kerámia pozisztorok elektromos ellenállására\*

SZIMEONOV, K.—SZIVOVA, R.—MARINOV, M.  
Villamosipari Kutató Intézet, Szófia  
A BTA Fizikai-Kémiai Intézete, Szófia.

Korábban már kidolgoztuk a félvezető bárium-titanát kerámia alapú, pozitív hő ellenállási együtthatóval rendelkező tranzisztorok (kereskedelmi elnevezésük-pozisztor) gyártástechnológiáját [14—18]. A pozisztorok égetési paraméterei a technológia egyik kényes pontját képezik, az erre vonatkozó irodalmi közlések igen szűkszavúak és egymásnak ellentmondóak, ezért e paramétereket választottuk további kutatásaink tárgyává.

A vizsgált anyagra nézve érvényes a Koors-féle (1951) polikristályos félvezető modell, melynek értelmében a szemcsehatárok, különösképpen a félvezető oxid-kerámiai rendszerek esetében, sokszorosan nagyobb elektromos ellenállással rendelkeznek [2].

A vizsgált esetben a test ellenállását a belső kristályszemcse rétegek ellenállásának (az anyag térfogati ellenállása), valamint a szemcse határok megnövelt vékonyréteg ellenállásának összege adja. Egy ilyen modellt mutat be az 1. ábra.



1. ábra. A polikristályos vezető (félvezető) modellje  
1 — nagy ohmikus ellenállású réteg a szemcsehatáron; 2 — szemcsék

A félvezető bárium-titanát kerámia szemcsehatárain a hőmérséklet növelésekor mért kontakt ellenállás változásának oka a kialakult vélemények szerint az a nyomás, melyet a kristályrács paramétereinek 20—30 °C-kal a Curie pont alatt bekövetkező nagymértékű változása vált ki [11]. Ezen elmélet értelmében az ellenállás pozitív hőmérsékleti együtthatójának értéke igen érzékenyen függ a nyomástól, vagy a tengelyirányú terhe-

léstől. Az ellenállás értékének a hőmérséklet növelésével való növekedését egyéb elméletek is magyarázzák [1, 4, 6, 12].

A szabadalmi irodalom általában a  $\text{BaTiO}_3$  kerámiák gyors égetését javasolja [13, 20] a kristályok rendeződésének megelőzésére, mivel utóbbi gátolná a szükséges szennyező anyag bevitelét (diffúzióját) a kristályrácsba. Egyes kutatók, a fentiek ellenére, tagadják az ilyen típusú kerámiák gyors égetésének az elektromos tulajdonságok kialakításában játszott szerepét [22].

A bárium-titanát kerámia pozisztorok égetésének legkényesebb momentuma a maximális hőmérsékleten történő hőtartás.

Szovjet kutatóknak a  $\text{BaTiO}_3$ — $\text{SrTiO}_3$ — $\text{BaSnO}_3$  rendszerbe tartozó félvezető anyagokon végzett vizsgálatai szerint [22] a  $p = R_o(T)$  függvény gyakorlatilag független a maximális hőmérsékleten való hőtartás időtartamától; a döntő szerepe a hűtés sebességének van. Ezzel ellentétben, Sauer és Fisher azt állítják [13], hogy a maximális hőmérsékleten való tartós expozíció nem kívánatos, mivel nagy fajlagos ellenállású anyag kialakulásához vezet.

Az irodalmi adatok alapján a különböző szennyező anyagokat tartalmazó bárium-titanát kerámia félvezetők égetését 15—60 perces [19], 30 perces [20], 60 perces [8], 1—2 óras [9, 10, 12], illetve 2 óras [3, 7] hőtartással kell végezni. Természetesen vannak olyan adatok is, ahol jóval hosszabb hőtartási időkről számolnak be [9, 12].

Mac Chesney és Potter elektron-mikroszkópos vizsgálattal kimutatták [6], hogy a kerámia mikrostruktúrájában közvetlenül a maximális égetési hőmérséklet elérése után, illetve az ugyanazon hőmérsékleten történő 16 óras hőtartás után lényeges különbség nem volt tapasztalható.

\* A X. Szilikátipari konferencián elhangzott előadás.

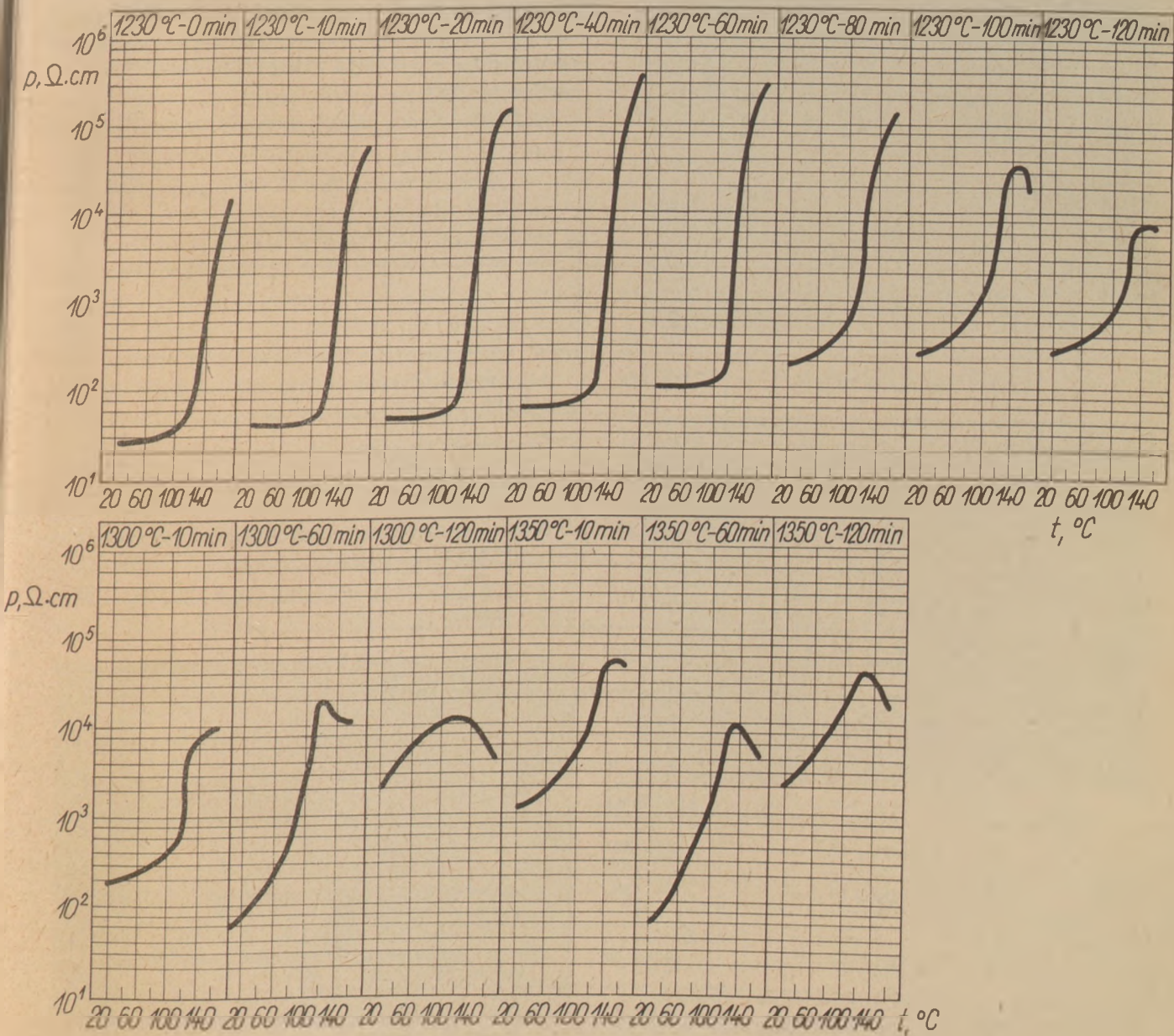
A pozisztorok hűtésének sebességére vonatkozóan a különböző kutatók véleménye eltérő. Többségük azonban a zsugorított termékek gyors hűtésének szükségszerűsége mellett foglal állást. Így például Tennery és Cook szerint a termékek hűtésének időtartama legfeljebb 3 perc lehet [20].

Az ismertett irodalmi adatokból kitűnik, hogy az egyes kutatók véleménye a félvezető bárium-titanát kerámiák, illetve a belőlük készített pozisztorok optimális égetési paramétereit illetően eltérő. Ezen kívül ritka kivételektől eltekintve hiányzik a kapott eredmények elméleti alátámasztása is. Mindezek ellenére teljesen világos a reakció kinetika jelentős szerepe az értékes szennyező-anyagoknak a metatitanát fázisban való megtartásában, valamint az új, nem vezető fázisok

kialakításában. Ennek vizsgálata képezte a jelen munkánkban ismertett kutatásaink alapját.

Kutatásaink célja az volt, hogy tökéletesítsük a félvezetők bárium-titanát kerámia alapú, pozitív hőmérsékleti együtthatóval rendelkező ellenállások (termisztorok) technológiáját és mikrostruktúra vizsgálatok segítségével elméletileg megalapozzuk azokat a jelenségeket, melyek a pozisztorok főbb elektromos tulajdonságainak változását okozzák.

Munkánkban azokkal a pozisztorokkal foglalkozunk melyeknél az ellenállás hirtelen növekedése (a  $R-T$  görbe meredekségének kezdete)  $115-120^{\circ}\text{C}$  hőmérsékletnél kezdődik. A pozisztoroknak ezeket a típusait elsősorban a villamos gépek és készülékek hővédelménél alkalmazzák.



2. ábra. A próbatestek elektromos ellenállása

Kiindulási anyagul a Montecatini cég által gyártott R 01—351 jelű 94%-os tisztaságú  $\text{TiO}_2$  (rutil), valamint német eredetű, 99%-os tisztaságú  $\text{BaCO}_3$  szolgált. Szennyező anyagként  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -ot használtunk, mely az anyagnak félvezető tulajdonságot kölcsönöz és biztosítja a „pozisztor” hatást. Az anyagokat malomban denaturált szesz közegben két mikrométer szemcseméretre őröltük, majd szárítás után elektromos kemencében 1050 °C-on 3° perces előégetésnek tettük ki. Az égetés után az anyagot ismét megőröltük és kiszárítottuk, majd 3,5—4,0 mm Ø-jű és 1,5+ 0,2 mm vastagságú kis tablettákat préseltünk belőle.

A tabletták égetését szilít csökemencében levegő-közegben, 1230—1350 °C hőmérséklet tartományban végeztük. A több különböző égetési hőmérsékletet az indokolta, hogy a korábbi kísérleteink alkalmával a pozisztorok optimális égetési hőmérsékletét 1230 °C-ban határoztuk meg, azonban a különböző hűntartási időtartam hatását a kezdeti ellenállás értékére (20—25 °C-on mérve), ill. utóbbinak a hőmérséklet növelésével megfigyelhető

ugrásszerű növekedését még nem vizsgáltuk. 1300—1350 °C-os hőmérsékleteket tudatosan választottuk az optimális érték fölött, hogy még erősebben megfigyelhetőek legyenek a pozisztorok mikrostruktúrájában és elektromos tulajdonságaiban beálló változások. A megfelelő hőmérsékleten történő égetés után a próbatesteket hirtelen hűtöttük le 1100 °C hőmérsékletig.

A különböző hőmérsékleteken égetett próbatestek felületére kémiai nikkelezési eljárással [14] elektródokat vittünk fel, majd megmértük a próbatestek elektromos ellenállását 20—165 °C hőmérséklet tartományban. A mérések eredményeit a 2. ábra mutatja.

A 2. ábrán feltüntetett görbék lefutásából az alábbi összefüggéseket lehet levonni:

a) Azonos égetési hőmérsékleten a hűntartás időtartamának növelésével nő a pozisztorok kezdeti ellenállása. Hasonló eredményre vezet az égetési hőmérséklet növelése is változatlan hűntartási időtartam mellett.

b) A hővédelem céljára szolgáló pozisztorok op-

1. táblázat

Sorszám	Zsugorítási körülmények	Átlagos szemeseátmérő $\mu\text{m}$	Egyéb jelenlevő fázisok
1.	1230 °C, hűntartás nélkül	10—15	—
2.	1230 °C, hűntartás 10 perc	10—15	—
3.	1230 °C, hűntartás 20 perc	14—15	A kristályok felületén finomszemcsés anyag (üvegfázis)
4.	1230 °C, hűntartás 40 perc	10—15	Finomszemcsés anyag
5.	1230 °C, hűntartás 60 perc	15—20	A kristályok felületén finomszemcsés anyag
6.	1230 °C, hűntartás 80 perc	15—20	A finomszemcsés szerkezetű anyag mennyisége növekszik
7.	1230 °C, hűntartás 100 perc	18—20	A finomszemcsés szerkezetű anyag mennyisége növekszik
8.	1230 °C, hűntartás 120 perc	max. 20	Jelentős mennyiségű finomszemcsés szerkezetű anyag (üvegfázis)
9.	1300 °C, hűntartás 10 perc	15—20	—
10.	1300 °C, hűntartás 60 perc	kb. 20, de vannak kisebbek is	—
11.	1300 °C, hűntartás 120 perc	20—30	—
12.	1350 °C, hűntartás 10 perc	20—30	Igen nagy mennyiségű finomszemcsés szerkezetű anyag (üvegfázis)
13.	1350 °C, hűntartás 60 perc	max. 30	Igen nagy mennyiségű finomszemcsés szerkezetű anyag (üvegfázis)
14.	1350 °C, hűntartás 120 perc	30, de vannak nagyobbak is	Igen nagy mennyiségű finomszemcsés szerkezetű anyag (üvegfázis)

timális égetési feltételei a következők: 1230 °C-os hőmérséklet, illetve 40–60 perces hőntartás e hőmérsékleten. Hosszabb hőntartás mellett, illetve magasabb égetési hőmérsékleten ugyan nagyobb lesz az elektromos ellenállás „ugrása”, de ugyanakkor tűrhetetlen mértékben megnövekszik a kezdeti ellenállás is, ami rontja a kerámia termikus ellenállási együtthatóját.

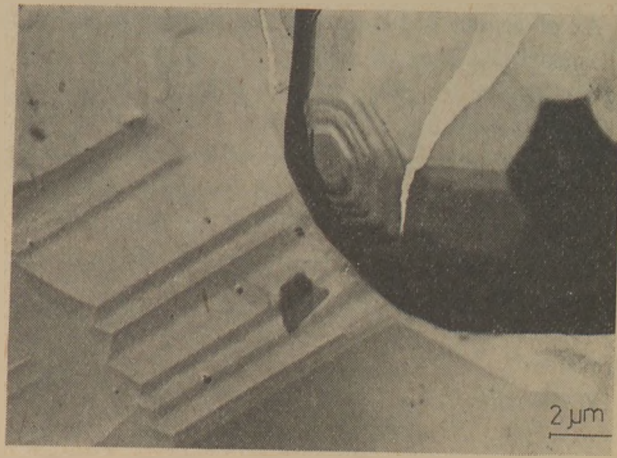
A kapott kísérleti eredmények elméleti megalapozása céljából elektron mikroszkópos vizsgálatokat végeztünk a 2. ábrán feltüntetett körülmények között égetett pozisztorokon. A vizsgálathoz polisztirolos platina-szén replikákat használtunk. A vizsgálat eredményeit az 1. táblázat tükrözi.

Felhívjuk a figyelmet arra, hogy a vizsgált kerámiák szemcsemérete az 1210 °C-os hőmérséklet elérésekor (amikor a félvezető tulajdonságokat és jellegzetes szürkés-feketés színét megkapja) általában 6–8 mikrométer.

Az 1. táblázat adatai szerint a hőntartási idő növekedésével a kristályszemcsék mérete jelentősen növekszik, ami ellentmond a Mac Chesney, Potter [6] által közölt eredményeknek.

A mikrostruktúra vizsgálatából kiderül, hogy a kristályok növekedésével egyidejűleg növekszik a kerámiában található üveges fázis mennyisége is. Az 1230 °C-on égetett pozisztoroknál a hőntartási idő növelése az üvegfázis mennyiségének jelentős (7%-ról 12%-ra) növekedésével jár. Még nagyobb az üvegfázis növekedése az 1300, illetve 1350 °C-on égetett próbatestekben.

Az eredményeket a következőkkel lehet magyarázni: A Peria [11] elmélet szerint a szemcseméret növekedése a kristályrácsban túlnyomást okoz, s éppen ez az oka a kontakt ellenállásérték megváltozásának. A kerámia kezdeti ellenállás értékének növekedése a hosszabb hőntartás következtében szilárd oldatok, vagy bárium-, stibium- illetve titán-tartalmú fázisok megjelenésével is magyaráz-



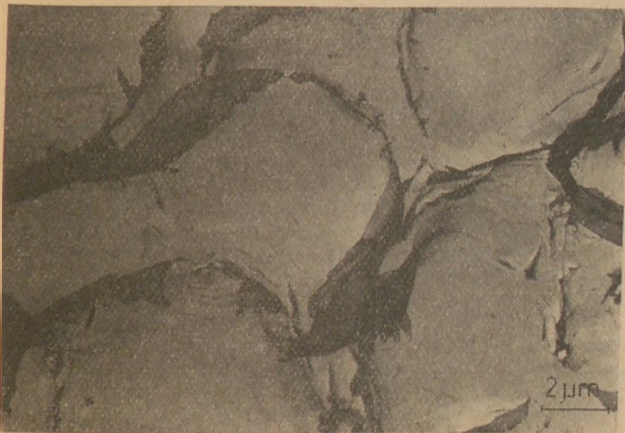
4. ábra. Az 1230 °C-on 100 perc hőntartással égetett félvezető  $BaTiO_3$  kerámia elektronmikroszkópi képe



5. ábra. Az 1300 °C-on 60 perc hőntartással égetett félvezető  $BaTiO_3$  kerámia elektronmikroszkópi képe



6. ábra. Az 1350 °C-on 60 perc hőntartással égetett félvezető  $BaTiO_3$  kerámia elektronmikroszkópi képe



3. ábra. Az 1230 °C-on hőntartás nélkül égetett félvezető  $BaTiO_3$  kerámia elektronmikroszkópi képe

ható, mivel ezek a fázisok elektromosan nem vezetnek. Az üvegfázis mennyiségének a hőntartási idő növelésével párhuzamos növekedése közvetlenül alátámasztja ezt a hipotézist.

A legvalószínűbb azonban az, hogy mind az első mind a második folyamat együttesen játszik szerepet.

Az elvégzett kutatások eredményeképpen megállapítottuk, hogy a pozitív termikus ellenállási együtthatójú félvezető bárium-titanát kerámiából készült termisztorok égetésekor a hőntartási időtartam (maximális hőmérsékleten) döntő mértékben befolyásolja a  $\delta=f(T)$  összefüggést. A kapott adatok ellentmondanak a Seftel' [22] által kapott összefüggéseknek, de jól egyeznek a Sauer és Fisher [13] által közöltekkel.

## Irodalom

- [1] Gallagher P. K., Schrey F., Dimarcello F. V., (1963), Journ. Amer. Ceram. Soc., vol. 46, 8, 359.
- [2] Gertsen P., Hårdtl K. H., (1963), Zeitschr. Naturforsch. B. 18a, 423.
- [3] Hayakawa S., Nagase K., Nitta T., (1966), Amer. Ceram. Soc. Bull., vol. 45, 2, 209.
- [4] Heywang W., Brauer H., (1965), Solid-State Electronics, vol. 8, 2, 129.
- [5] Koors C., J., (1951), Phys. Rev. vol. 83, 121.
- [6] Mac Chesney J., B., Potter J., F., (1965), Journ. Amer. Ceram. Soc., vol. 48, 2, 81.
- [7] Patent U. S. A., No 2, 981, 669, 25 Apr. 1961.
- [8] Patent U. S. A., No 3, 316, 184, 30 Jul. 1965.
- [9] Patent Great Britain C H O<sub>1</sub> с 7/00, 1, 064, 000, 6 Aug., 1965.
- [10] Patent Great Britain C H O<sub>1</sub> с 7/00, 1, 073, 940, 17 Sept. 1965.
- [11] Peria W. T., Bratchun W. R., Fenily R. D., (1961), Journ. Amer. Ceram. Soc., vol. 44, 5, 249.
- [12] Saburi O., (1961), Journ. Amer. Ceram. Soc., vol. 44, 2, 54.
- [13] Sauer H. A., Fischer J. R., (1960), Journ. Amer. Ceram. Soc., vol. 43, 6, 297.
- [14] Simeonov K., Gukhman G., Sivova R., (1969), Comptes rendus de l'Academie bulgare des Sciences, t. 22, 6, 667.
- [15] Sivova R., Simeonov K., (1969), Comptes rendus de l'Academie bulgare des Sciences, t. 22, 9, 1015.
- [16] Szimeonov K., Szivova R., Guhman G. (1969): Trudove na filial „Metalokeramika, szpecialni szplavi i kontaktni materialii” pri NIPKIEP, t. II. 95.
- [17] Szimeonov K., Szivova R., Guhman G. (1969): Elektropromüslenoszt i priborosztroene, No 0, 313.
- [18] Szimeonov K., Szivova R. (1969): Trudove na NIPKIEP, t. IV. sajtó alatt.
- [19] Tekster-Proszkurjakova, G. N., Seftel, I. T. (1963): Fizika tverdovo tela, t. 5, No 12, 3463.
- [20] Tennery V., J., Cook R. L., (1961), Journ. Amer. Ceram. Soc., vol. 44, 4, 187.
- [21] Ueda I., Ikegami S., (1965), Journ. Phys. Soc. Japan, vol. 20, 4, 546.
- [22] Seftel, I. T. Zaslavskij, A. I., Lejkina, B. B., Tekster-Proszkurjakova, G. N. (1967): Izvesztija Akademii Navuk SzSzSzR, Szerija Fiziceszskaja, t. XXXI, No 11, 1828.

Szimeonov, K.—Szivova, R. Marinov, M. R.: A zsgorítási paraméterek hatása a BaTiO<sub>3</sub> kerámia pozisztorok elektromos ellenállására

A vizgálatokat azoknak a legalkalmasabb körülményeknek meghatározása céljából végeztük (hőmérséklet, tartási idő), melyek a félvezető báriumtitanát kerámiák alapján a legalkalmasabbak olyan nemlineáris félvezető rezisztorok (kereskedelmi nevükön „pozisztorok”) előállítására, melyeknek pozitív hőmérsékleti ellenállási együtthatójuk van. Az ilyenfajta kerámiákból előállított pozisztorok technológiáját saját kutatásaink alapján dolgoztuk ki.

Megállapítottuk a félvezető BaTiO<sub>3</sub>-kerámiákból 115 °C körüli Curie-ponttal és 1200—1350 °C közötti hőmérséklettel kiégetett pozisztorok elektromos ellenállásának hőmérsékletfüggését, továbbá, hogy az optimál-

is tulajdonságokkal rendelkező pozisztorok előállítása szempontjából nemcsak az égetés véghőmérsékletének, hanem a kitartási időnek is nagy jelentősége van. Mikroszkópikus és elektronmikroszkópikus vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a különböző hőfokon égetett és különböző hőfoktartásokkal előállított pozisztoroknál határozott összefüggés áll fenn a különbözőképpen előállított pozisztorok mikrostruktúrája és azok elektromos tulajdonságai között. Ez lehetővé teszi, hogy az égetési körülmények változtatása útján a kívánt irányban befolyásoljuk az előállítandó pozisztorok tulajdonságait.

Симеонов, К.—Сивова, Р.—Маринов, М. Р.: Определение влияния режима спекания керамических позисторов из BaTiO<sub>3</sub> на их электрическое сопротивление методом микроструктурных исследований

В работе излагаются результаты исследований, целью которых было определение оптимальных условий обжига нелинейных полупроводниковых резисторов (позисторов) на базе полупроводниковой бариево-титанатной керамики. Исследована температурная зависимость электрического сопротивления позисторов из керамики с точкой Кюри около 115 °С, обожженных в температурном интервале 1230—1350 °С в течение 0—120 минут. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что с увеличением времени конечной выдержки, так же как и с повышением температуры спекания, происходит увеличение размеров кристаллов и повышение содержания стекловидной фазы.

Результаты зависимости „Й—Т“ объясняются микроструктурными изменениями. Установлено, что время выдержки при конечной температуре оказывает решающее влияние на зависимость  $\rho=f(T)$  терморезисторов.

Simeonov, K.—Sivova, R.—Marinov, M.: Bestimmung des Einflusses der Brennbedingungen auf den elektrischen Kaltwiderstand von Posistoren aus BaTiO<sub>3</sub>-Keramik durch Untersuchung der Mikrostruktur

Im Rahmen der Arbeit wurden experimentelle Untersuchungen durchgeführt, die das Ziel hatten, die optimalen Brennbedingungen aus Bariumtitanatkeramik bestehender, nichtlinearer Halbleiterwiderstände (Posistoren) zu ermitteln.

Es wurde der elektrische Kaltwiderstand von Posistoren in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht, die aus Keramik mit einem Curie-Punkt von etwa 115°C hergestellt und im Temperaturbereich von 1230 bis 1350 °C, bei Aufrechterhaltung der Temperatur von 0 bis 120 Minuten, gebrannt wurden.

Durch elektronenmikroskopische Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Kristallgröße mit der Verlängerung der Aufrechterhaltung der Endtemperatur und der Erhöhung der Brenntemperatur anwächst, wobei die Menge der Glasphase gleichzeitig zunimmt.

Die Ergebnisse der R-T-Abhängigkeit können durch die Veränderungen in der Mikrostruktur erklärt werden. Es wurde festgestellt, daß die Dauer der Aufrechterhaltung der Temperatur einen entscheidenden Einfluß auf die Abhängigkeit  $\rho=f(T)$  der Thermistoren ausübt.

Simeonov, K.—Sivova, R.—Marinov, M. R.: Influence of Sintering on Electrical Resistance of the BaTiO<sub>3</sub> Posistors

The results reported in this work relate to determination of the most suitable firing conditions of nonlinear semiconductor resistors (posistors) on semiconducting barium titanate ceramics. The temperature dependence of the electrical resistance of ceramic posistors with Curie point of approximately 115 °C has been studied. Posistors were sintered in the temperature range of 1230—1350 °C, at which they were kept for 0—120 minutes. Electron microscopy studies show that the increased hold time and elevated sintering temperature increase both the crystal size and glassy phase amount. It should be emphasized, that the result of “R—T” dependence can be attributed to microstructure changes. It has also been found, that the hold time has a strong effect on  $\rho=f(T)$  dependence of thermistors.

# Az égetési hőmérséklet csökkentése keményporcelánnál 1390 °C-ról 1300 °C-ra mineralizátorok alkalmazásával\*

N A U M A N N , G.

Finomkerámiaipari Tudományos-Műszaki Központ, Meißen, NDK

## Bevezetés

Az igen széleskörű szakirodalomból, amelyre ezen a helyen nem kívánunk hivatkozni, kitűnik, hogy a különböző országokban már sok éve foglalkoznak a keményporcelán égetési hőmérsékletének csökkentésével. Ennek oka gazdasági, technológiai és formakialakítási kívánalmakra vezethető vissza (megtakarítás az égetési segédanyagoknál és tüzelőanyagnál; az átfutókemencék alkalmazása alacsonyabb égetési hőmérsékleteken; a máz alatti színskála kibővítése).

Célunk egy olyan porcelánmassza kidolgozása volt, amely lehetővé teszi a mázas égetést PK 130-nál (ami SK 10 Seger-gúlának felel meg) és a redukáló égetési atmoszféra alkalmazását, és lényeges tulajdonságait illetőleg sem nyers, sem kiégetett állapotban nem tér el a szokványos keményporcelánmasszáktól. Jelen munka a laboratóriumi szinten végzett előkísérletek egy részének eredményeit tartalmazza.

Alapvetően az alábbi három út vezet az égetési hőmérséklet csökkentéséhez:

- mineralizátorok ill. olvasztóanyagok hozzáadása 1—3 súlyszázalékos nagyságrendben,
- az olvasztó-komponensek megváltoztatása (pl. a földpátnak nefelin-szienitre való felcserélése),
- az egyes nyersanyagkomponenseknek, főképpen a keményanyagoknak rezgőmalomban történő őrlése.

Széleskörű kísérletek lefolytatása után úgy döntöttünk, hogy az égetési hőmérsékletet mineralizátorok ill. segédolvasztószerrel hozzáadásával csökkentjük, (max. 1—3 súlyszázalékos adagolása szokványos keményporcelán-masszához).

Az étkezési porcelánokhoz alkalmas mineralizátorok száma csekély, mert csak olyan vegyületek

jöhetnek számításba, amelyek nem okoznak elszíneződést, és még a legfinomabb aprítás esetén is vízben gyakorlatilag oldhatatlanok. Éppen ezért a legmegfelelőbb mineralizátor-kationok elsősorban az elemek periodusos rendszerének 2. csoportjában (Mg, Ca, Ba, Zn), kis részben az 1. csoportban (Li) és a 3. csoportban (B) találhatóak. Általában alkalmazhatók a megfelelő oxidok, karbonátok, foszfátok és/vagy fluoridok.

Mint ahogy a szakirodalomból is kitűnik, ezeket a mineralizátorokat már alkalmazták a keményporcelán égetési hőmérsékletének csökkentésére, de a kapott eredmények nem hasonlíthatók össze, mivel az alkalmazott vizsgálati módszerek igen eltérőek.

Ezzel szemben mi sok mineralizátor hatásfokát egységes vizsgálati metodikával határoztuk meg.

## A kísérlet lefolytatása

Szokványos keményporcelánmasszából indultunk ki, (égetési hőmérséklet PK 138—PK 141, összetétel 20% okai kaolin; 13% wolfkai kaolin; 10% BZ kaolin; 7% seilitzi kaolin; 9% spergai kaolin; 29% contai földpáthomok; 12% rudmarki földpát). Ehhez adtunk 1—3 súlyrész mineralizátor adalékból (lásd 1. sz. táblázat). A felhasznált vegytiszta mineralizátorok a következők voltak: MgO (mint magnezit, Euböa), talkum (Kína), CaO.MgO (mint dolomit, Magyarország), CaO (mint kréta, Rügen), dolomittalkum (Naitsch AC, Ausztria), ZnO (a TGL 8416 szerint), BaO (mint BaCO<sub>3</sub>), BPO<sub>4</sub>, CaHPO<sub>4</sub>, apatit (Kola, Szovjetunió), kriolit (szintetikus, a TGL 12071 szerint), colemanit (Törökország) és CaF<sub>2</sub>.

A 2 kg-os porcelánmassza minták előkészítése nedves őrléssel történt, laboratóriumi porcelán-golyósmalomban. A szuszpenzió víztelenítése gipszformákban, szárítás, folyósítás pedig szódával és

\* A X. Szilikátipari Konferencia anyagából

kasseli barnával történt. Az öntőiszapból következő próbatesteket öntöttük: 50 mm × 50 mm × 5 mm lapocskák; 135 mm hosszú és 11 mm átmérőjű rudacskák. Égetés PK 130-nál (megfelel SK 10 Segergülának). A próbatesteket laboratóriumi kemencében égettük ki, amely lehetővé tette az égetési hőmérsékletek és az égetési atmoszférák pontos betartását; az égetés PK 130-nál ment végbe) indirekt fűtés kantal-szuperelemekkel; az égetési atmoszféra realizálása gázégők segítségével, bizonyos gáz-levegőarányok beállítása útján; az égőtér átmérője 290 mm; az égetőtér magassága 600 mm volt.

Felfűtési görbe:

9 óra a maximális hőmérséklet eléréséig

1/2 óra hőtartás

Égetési atmoszféra:

1050 °C-ig: levegő

1050 °C-tól a maximális hőmérsékletig:

3–4% CO + H<sub>2</sub>

hőtartás: 3–4% O<sub>2</sub>

## Értékelés

Tekintettel arra, hogy mindenkor csak 2 kg porcelánmassza állt rendelkezésre, a vizsgálatok csak néhány lényeges tulajdonságra korlátozódtak. Ezen eredmények alapján meg kellett találni azt a lehetőséget, hogy a nagyszámú megvizsgált masszazsösszetételből ki tudjuk választani a kistechnikai kísérletekhez a legjobb porcelánmasszákat. Az alábbi vizsgálatokat végeztük.

### Alakváltozási magatartás az égetés alatt

Erre a célra az öntött mázatlan próbapálcákat használtuk fel, amelyeket vízszintes irányban fogtunk be (a pálcák túlnyúlása kiszáritott állapotban 100 mm) és így helyeztük be azokat a kemencébe. A pálcák mm-ben mért lehajlása (*D*) az égetés után mértékül szolgál az alakváltozásra. Hogy a lehajlást pontosan meg lehessen mérni, a nyers pálcák egyik végfelületét oly módon csiszoltuk meg, hogy annak felületi normálisa egybeessen a pálcák tengelyével. Ezen eljárás relatív szabványeltérése +3%. Minimálisan 3–3 próbatestre van szükség. Ahhoz, hogy összehasonlítható értékeket kapjunk, ügyelni kell az öntőiszap nedvességtartalmára.

### A tömörség megítélése:

Fukszin-vizsgálat alkalmazása, (szívóképeség a TGL 20 468 szerint), a vízfelvétel meghatározása a TGL 9358 alapján (vákuumeljárás) és az égetési színnek leukométerrel történő megítélése.

(Amennyiben a maximális hőmérséklet elérése után a próbatest tömörre égése nem következik be, úgy a hőtartási idő alatt oxidáció, és ezzel egyidejűleg színváltozás (kékesről sárgásra) megy végbe.

### Transzmissziós fok:

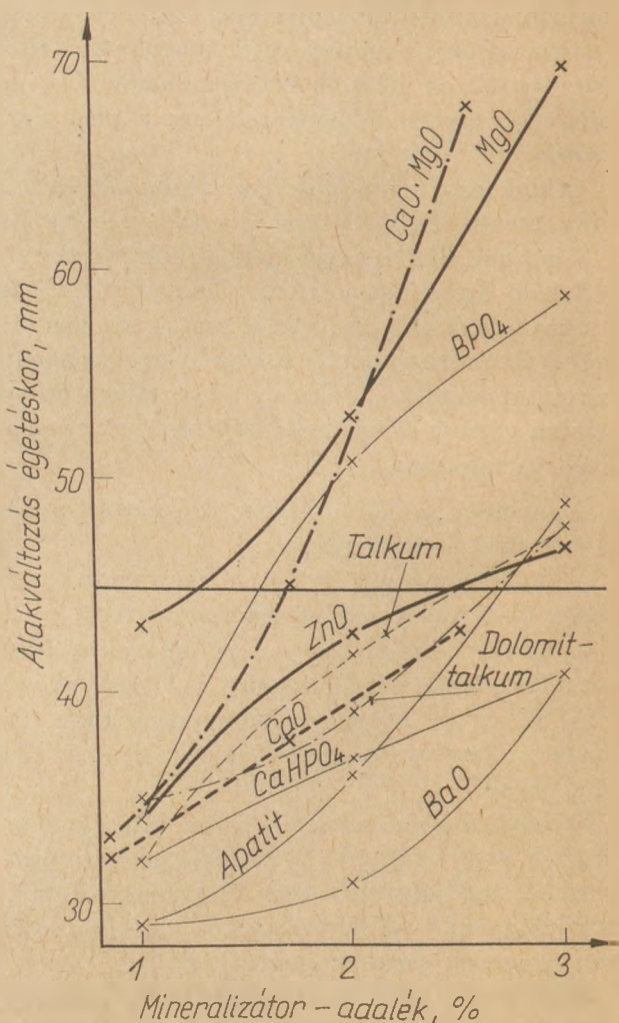
Meghatározása mázatlan lapocskákon a TGL tervezet 18878 szerint. Megadásra kerül az 1 mm cserépvastagságra átszámított *T* érték. Ezen eljárás relatív szabványeltérése ±3%. A vizsgálat-hoz 3–3 próbalapocskák elegendő.

### Fehérségi fok:

Meghatározása mázatlan lapocskákon a TGL 18885 szerint, a VEB Carl Zeiss Jena cég által gyártott leukométerrel. Megadásra kerül az R kékszűrővel kapott mérésérték, amelyet a TGL alapján „fehérségi fok”-ként határozzunk meg. A szabványeltérés relatív ±2%.

### Útő-hajlítószilárdság:

Meghatározás mázatlan pálcákon a TGL 20471 szerint. Az eljárás szabványeltérése ±5% (relatív).



1. ábra. Az égetés alatt bekövetkező alakváltozás a mineralizátoradalék fajtájának és mennyiségének függvényében



Az égetésnél bekövetkező alakváltozás, valamint a transzmissziós fok, fehérségi fok és ütőhajlítószilárdság a PK 130-nál kiégetett porcelánmintáknál a mineralizátoradalék fajtájának és mennyiségének függvényében

Szám	Mineralizátor	A mineralizátor adalék mennyisége %	Alakváltozás az égetésnél $\bar{D}$ mm	Transzmissziós fok $T$ %	Fehérségi fok $R$ %	Ütő-hajlítószilárdság $k_{\text{pcm/cm}^2}$
1	MgO(mint MgCO <sub>3</sub> )	1,00 (2,09)	43	11,2	63,9	1,8
2	MgO(mint MgCO <sub>3</sub> )	2,00 (4,18)	53	11,7	63,5	1,7
3	MgO(mint MgCO <sub>3</sub> )	3,00 (6,27)	70	13,5	62,5	1,9
4	Talkum	1,00	32	9,1	62,2	1,9
5	Talkum	2,00	42	10,1	61,3	1,9
6	Talkum	3,00	48	10,5	65,9	1,8
7	CaO · MgO (Dolomit)	0,85 (1,63)	33	11,0	61,9	1,9
8	CaO · MgO (Dolomit)	1,70 (3,26)	45	13,7	62,1	1,9
9	CaO · MgO (Dolomit)	2,55 (4,89)	68	15,8	63,8	1,9
10	CaO (CaCO <sub>3</sub> )	0,85 (1,51)	32	8,5	62,4	2,0
11	CaO (CaCO <sub>3</sub> )	1,70 (3,02)	38	13,2	60,1	2,0
12	CaO (CaCO <sub>3</sub> )	2,55 (4,53)	43	14,0	60,2	1,9
13	Dolomittalk AC	1,00	35	8,6	61,7	1,9
14	Dolomittalk AC	2,00	39	10,8	61,9	1,9
15	Dolomittalk AC	3,00	48	13,6	62,0	1,9
16	ZnO	1,00	34	9,6	64,2	1,8
17	ZnO	2,00	43	10,5	65,9	2,0
18	ZnO	3,00	47	11,8	62,8	1,9
19	BaO (BaCO <sub>3</sub> )	1,00 (1,28)	29	6,6	61,9	1,8
20	BaO (BaCO <sub>3</sub> )	2,00 (2,57)	31	9,6	60,2	1,9
21	BaO (BaCO <sub>3</sub> )	3,00 (3,84)	41	15,8	58,7	1,9
22	BPO <sub>4</sub>	1,00	34	7,8	61,1	1,9
23	BPO <sub>4</sub>	2,00	51	9,3	59,8	2,0
24	BPO <sub>4</sub>	3,00	59	9,4	60,9	1,9
25	CaHPO <sub>4</sub>	1,00	32	8,9	59,1	1,9
26	CaHPO <sub>4</sub>	2,00	37	11,2	60,0	1,9
27	CaHPO <sub>4</sub>	3,00	41	10,8	59,6	1,5
28	Apatit	1,00	29	9,3	59,7	1,9
29	Apatit	2,00	36	11,4	58,8	1,8
30	Apatit	3,00	49	13,3	59,6	2,0

Egy-egy vizsgálathoz 10 pálcára van szükség. (1. ábra).

Összehasonlításképpen a szokványos keményporcelánmasszára, a fentiekben említett vizsgálati módszerrel, de PK 138-as égetési hőmérsékletnél (ami SK 13 Segergulának felel meg) az alábbi értékeket kaptunk:

Alakváltozás,  $D=47$  mm

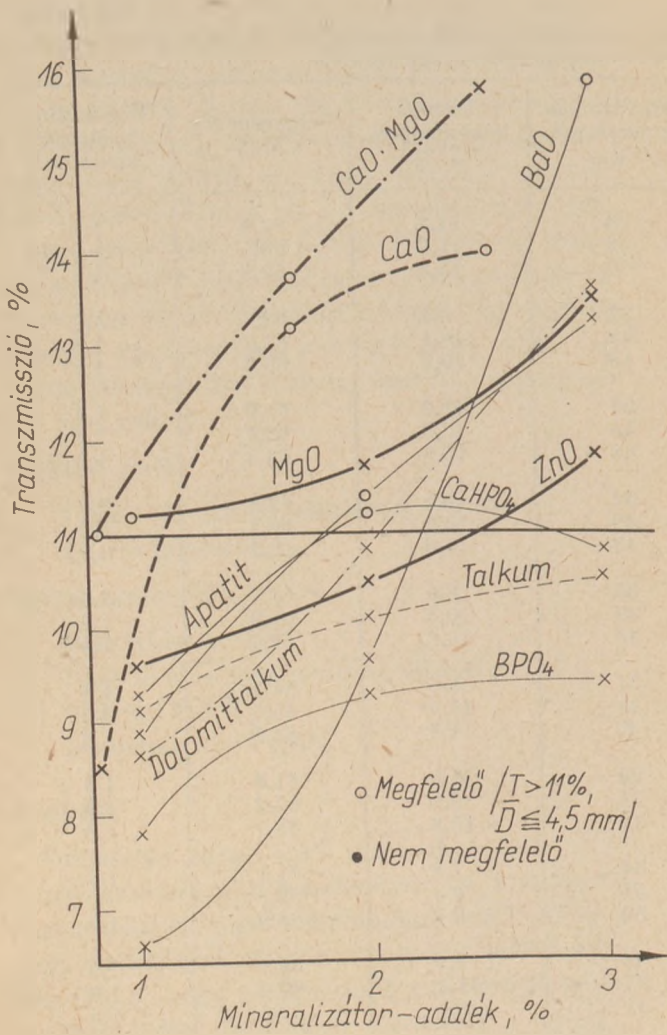
Transzmissziós fok  $T=12,3\%$  (étkezési porcelánnál általában 11–15%)

Fehérségi fok  $R=65\%$

### Eredmények és azok értékelése

Az eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze. A kriolittal, colemanittal és CaF<sub>2</sub>-vel kapott eredményeket nem tüntettük fel, mert még 3% kriolitaladalék sem eredményezett tömörre zsugorodást, a colemanit nagyfokú vízben való oldhatósága következtében igen sok nehézséget okozott a folyósításnál és a CaF<sub>2</sub>-vel készített porcelánmasz-

szak égetés után részben kék elszíneződést mutatnak. Ez utóbbi jelenséget más fluoridok alkalmazásánál is megfigyeltük, és ez feltételezhetően a némileg vízben oldható fluoridoknak a későbbi kékcéssé színeződött mintacsoportokban való feloldulására vezethető vissza. Az 1. táblázatban azokat az eredményeket sem tüntettük fel, amelyeket mineralizátorkombinációkkal nyertünk. (2. ábra) Az 1. táblázatban szereplő, valamennyi mineralizátoradalék hatására a porcelánmasszák már PK 130-nál tömörre égnek. Ha azt vesszük alapul, hogy a  $D$  alakváltozásnak  $\leq 45$  mm kell lenni, úgy 30 porcelánmasszából 21 megfelelő. Ebből a 21 porcelánmasszából mindössze 8 rendelkezik elfogadható transzmissziós fokkal ( $T \geq 11\%$ ). Egy másik kiválasztási kritériumot képvisel a fehérségi fok, amelynek alapján a fentemlített 8 porcelánmasszából mindössze 2–3 kerülhet be a szűkebb választékba. Az ütő-hajlítószilárdság majdnem valamennyi minta esetében (kivéve a



2. ábra. A transzmissziós fok a mineralizátoradalék fajtájának és mennyiségének függvényében

27. sz. porcelánmasszát) a keményporcelánnál szokásos határok között mozog, (1,7–2,0 kp cm/cm/cm<sup>2</sup>). Az 1. és 2. ábra azt mutatja, hogy miképpen változik a transzmissziós fok és az alakváltozás a mineralizátor fajtájának és mennyiségének függvényében. Ezen diagramok segítségével módunkban áll a megfelelő gyakorlati következtetéseket levonni.

Ezek az előkísérletek megmutatják annak elvi lehetőségét, hogy a kitűzött célt el lehet mineralizátorok alkalmazásával érni, habár a legjobb, PK 130-nál égetett minták fehérségi foka ma még mintegy 2–3%-kal alatta marad a szokványos keményporcelán értékeinél. Hogy a fehérségi fok abszolút értékei általában igen alacsonyak, ez arra vezethető

vissza, hogy a minták kiégetéséhez a laboratóriumi kemencénket használtuk fel. Egy ipari kemencében mindenestre magasabb fehérségi fokokat lehet elérni. A különféle mineralizátorok hatásmódjával kapcsolatos vizsgálatokat nem folytattuk le.

**Naumann, G.: Kemény porcelán égetési hőmérsékletének csökkentése 1390 °C-ról 1300 °C-ra mineralizátorok alkalmazásával**

Az előadás tárgya, hogy miként hat a szokványos keményporcelán masszához 1–3%-ot kitevő mineralizátoradalék hozzáadása 1050 °C-tól kezdődő redukáló égetésnél az anyagnak az üvegekre égetéssel kapcsolatos viselkedésére. Egyedül, illetve kombináltan az alábbi mineralizátorokat alkalmazták: magnézit, talkum, dolomit, dolomittalkum, kréta, kalciumfluorid, kalciumhidrogén-szulfát, apatit, báriumkarbonát, cinkoxid, bórfoszfat, colemanit, kriolit. Többek között mérték az égetett cserépnek az égetésnél jelentkező deformálódását, színét, a transzmisszió fokát, valamint hajlító-ütőszilárdságát. Az üvegesre-égetés megítélésére a vízfelvétel meghatározása mellett a fukszin vizsgálat is szolgált.

**Науманн, Г.: Снижение температуры обжига твердого фарфора путем применения минерализаторов**

Статья описывает влияние 1–3% минерализаторов, на поведение массы для твердого фарфора при восстановительном обжиге, начинающемся при температуре 1050 °C. Использовались следующие минерализаторы: отдельно и совместно: магнезит, тальк, доломит, доломитовый тальк, мел, фтористый кальций, фосфорнокислый кальций, апатит, карбонат бария, окись цинка, борный фосфат, колеманит, криолит. В числе прочих показателей были исследованы деформация черепка при обжиге, его цвет, степень трансмиссии, а также прочность на изгиб и удар. Качество обжига на стеклообразное состояние определялось — помимо измерения водопоглощения — также фуксином.

**Naumann, G.: Die Brenntemperatursenkung bei Hartporzellan von 1390 °C auf 1300 °C durch den Einsatz von Mineralisatoren**

Es wird beschrieben, wie sich Mineralisatorzusätze von 1–3%, die einer üblichen Hartporzellanmasse hinzugefügt werden, bei reduzierender Brandführung ab 1050 °C auf das Dichtbrandverhalten auswirken. Folgende Mineralisatoren wurden einzeln bzw. kombiniert verwendet: Magnesit, Talkum, Dolomit, Dolomittalkum, Kreide, Kalziumfluorid, Kalziumhydrogenphosphat, Apatit, Bariumcarbonat, Zinkoxid, Borphosphat, Colemanit, Kryolit. — Gemessen wurden unter anderem die Deformation beim Brand sowie Farbe, Transmissionsgrad und Schlagbiegefestigkeit des gebrannten Scherbens. Zur Beurteilung des Dichtbrandes diente neben der Bestimmung der Wasseraufnahme der Fuchsin-test.

**Naumann, G.: Decreasing of the Firing Temperature of Hard China from 1390 °C to 1300 °C by Mineralizers**

Effect of mineralizers in a quantity of 1–3% in normal hard china body is discussed. A reducing firing at 1050 °C is considered. Mineralizers as follows, have been applied alone or combined: magnesite, tale, dolomite, dolomite-talc, chalk, calcium fluoride, calcium hydrogen phosphate, apatite, barium carbonate, zinc oxide, boron phosphate, Colemanite, Cryolite. Deformation, colour, bending and impact strength of the fired china has been determined. Water absorption and the fuchsin-test were used too.

# Kalcium-oxid tűzállóanyagok roncsolódása hidratáció következtében\*

N A D A C H O W S K I, F.—K I E L S K I, A.  
Különleges és Tűzálló Kerámiai Osztály, Bányászati  
és Kohászati Akadémia, Krakkó, Lengyelország

A kalcium-oxid tűzállótéglák ipari alkalmazása manapság teljesen általánossá vált; ilyet használnak pl. a lengyel LD acélolvasztó konverterekben. Mivel azonban az ilyen tűzállóanyagok hajlamosak a hidratációs tönkremenetelre, szükségessé vált a tűzállóanyag szövetének vizsgálata ilyen szempontból.

Eddig még nem ismerjük pontosan azokat a folyamatokat, melyek a roncsolódást előidézik. Igen valószínű, hogy a reakció a mészkristályok aktív pontjain indul meg. Ismert tény az, hogy a hidratáció sebessége nagy mértékben függ a levegő relatív nedvességtartalmától; azzal az egyenes arányon túlmenő mértékben növekszik. Ebből arra lehet következtetni, hogy a mechanizmus lényege az, hogy a mikropórusokon belül kapilláris kondenzáció történik, hasonló módon, mint ahogy azt Chown-Deacon (1964) majd később Coleman-Ford (1964) magnézium-oxidos tűzállóanyagok esetében megállapították.

A kalcium-oxidos tűzállóanyagok tönkremenetelének előrehaladása jól tanulmányozható vékonycsiszolatok nedves levegőn történő expozíciója, majd ezt követő mikroszkópi megfigyelése útján. Meg kell azonban állapítani azt, hogy a hidratáció kezdeti szakaszában feltűnnek ugyan rendkívül vékony repedések, ez azonban optikailag kimutatható kristályosodással nem jár együtt; erősen kettőtörő kalcium-hidroxid képződése csak akkor kezdődik, ha a hidratáció már bizonyos mértéket elér. Az erős kettőtörés következtében a hidratáció kereszttezett nikolok között könnyen kimutatható.

A látható repedések keletkezését számos esetben megelőzte a klinkerszemcsék belsejében ovális, vagy spirális vonalak megjelenése, melyek for-

mája az idővel változott. Nézetünk szerint ezek a vonalak a környezet hatása következtében eredő feszültségek következményei, de igen gyakran ezeknek a feszültség okozta vonalaknak, sőt mikrorepedéseknek relaxációja is bekövetkezik.

A folyamat jellegzetes vonása az, hogy a mészhidrát lemezes alakban kristályosodik a jól kikristályosodott kalcium-oxid szemcséinek belsejében, merőlegesen a hasadási síkokra. Ezeknek a kalcium-hidroxid egykristályoknak szerkezete közel áll a tökéletességhez, mely abból is látható, hogy kioltásuk teljesen egyenletes, egyenes a teljes hasadási keresztmetszetben. Ez különösen akkor figyelhető meg, ha a tűzállóanyag ömlesztéssel készül, mert ilyenkor a kalcium-oxid kristályok is tökéletesebbek. A hidrát további növekedése során ezek a kristályok egyre jobban nőnek, egyre jobban eltávolodnak a négyzet alakú keresztmetszettől, és azt a hatást keltik, mintha lassan növekvő nyílású rostély állna előttünk (1. ábra).

Ugyanakkor azonban a korábban képződött hidrát rétegek egy része, különösen azok, melyek a



1. ábra. A hidrátok kikristályosodása a kalcium-oxid kristályok hasadási síkjainak belsejében

\* A X. Szilikátipari Konferencia anyagából

kerek belső pórusok mentén helyezkedtek el, nem mutattak további növekedést, még nedves levegőn történő hosszabb expozíció hatására sem.

Nézetünk szerint mindezeket a jelenségeket gondosabban meg kellene vizsgálni, célszerűen kalcium-oxid egykristályok segítségével.

Egészen természetesen a kalcium-oxid tűzállóanyagok tönkremenetele nagyon nagy mértékben függ a kiindulási klinker szerkezetétől. Ismeretes, hogy a mészkövek természetes szennyezői, különösen a  $R_2O_3$  típusúak, igen nagy mértékben hozzásegítik az égetett meszet a tömörödéshez és egyúttal a hidratációval szemben ellenállóbbá teszik. Ugyanez vonatkozik a króm-oxid adagolásra is, melynek hatására az alacsony hőmérsékleten olvadó kalcium-oxikromit, az ún. „941” vegyület keletkezik. Számos kísérletben sikerült kimutatni a mész-szemcsék felületét borító vékony kalcium-ferritből, vagy „941”-ből álló réteget. A különlegesen előkészített felületi rétegek vizsgálata során (Hubble, 1969) az olvasztóanyagok hatását gyakran eltakarták azok a nagy mértékű lokális különbségek, melyek egy ugyanazon kalcium-oxid szemcsén belül mutatkoztak a hidratációs ellenállóképesség szempontjából. Igen gyakran azt hitték, hogy ez a különbség tulajdonképpen azt jelenti, hogy a kiindulási klinker egyes szemcséi nem voltak teljesen egyedi szemcsék.

Megfelelő mennyiségű kísérleti anyag összegyűjtéséhez egy új vizsgálati eljárást dolgoztunk ki, melynek során 100, vagy 200 egyedi, néhány mm nagyságú szemcsét szigorúan szabványosított körülmények között tartottunk, majd gondosan megmértük tömegüket. A gondosan szabványosított körülmények alatt azt értjük, hogy az anyagokat  $30\text{ }^\circ\text{C}$  hőmérsékleten és 90% relatív nedvességtartalmú levegőben tartottuk hosszú időn keresztül egy termosztátban; nézetünk szerint ez a közép-európai klíma legszigorúbb hidratációs körülményeit is meghaladja.

A kísérlet során meghatároztuk a súlynövekedést az idő függvényében; az így kapott görbéket az alábbi módon jellemeztük:

a) a jól zsugorított klinker kezdetben az idővel arányos módon növeli súlyát (gyakran rövid ideig tartó súlynövekedés nélküli ún. inkubációs periódus is megfigyelhető);

b) ezután következik a görbe hirtelen emelkedése (ennek oka valószínűleg az, hogy a kezdeti hidratáció során térfogatnövekedés állt be, és ennek következtében számos új aktív felület keletkezett);

c) elérve a telítettséget a súlynövekedés sebessége csökken, sőt a teljesen meg is áll.

A kezdeti repedezés és porlódás általában az a. és b. periódusokban volt kimutatható és az ennek következtében beálló súlynövekedés általában 1–3% közé esett. A „kemény” szemcsék legnagyobb része azonban már ennél lényegesen kisebb súlynövekedés hatására repedezni kezdett, ugyanakkor a porózus, kis szilárdságú szemcsék lényegesen később mutattak roncsolódási jeleket és akkor sem repedezés, hanem inkább duzzadás következtében. Ez az előbbinél sokszorosan nagyobb mértékű súlynövekedés hatására következett csak be.

Megvizsgáltunk számos kalcium-oxid-, valamint két dolomit-zinter szemcséit; az anyagokat előzőleg különböző hőkezeléseknek vetettük alá. Meghatároztuk az időegységek során a bekövetkező súlynövekedéseket és ezeket grafikusán ábrázoltuk, hisztogramok alakjában.

Általában a kapott görbék normális (Gauss-féle) eloszlást mutattak. Voltak olyan szemcsoportok, melyeknél az előírt 12, 24 és 48 órás expozíció hatására csak igen kis súlynövekedést tapasztaltunk, míg másoknál a súlynövekedés ezalatt az idő alatt rendkívül nagy volt. Néhány esetben multimodális eloszlási görbéket is észleltünk. Ilyen volt pl. többek között a közepes zsugorítási-fokú kalcium-oxid zinter, melyet az ipari termelés során kaptunk; az ebből nyert különböző szemcsék 24 óra után a legkülönbözőbb súlynövekedéseket mutatták 0-tól a 20%-ot meghaladó nagyságrendig.

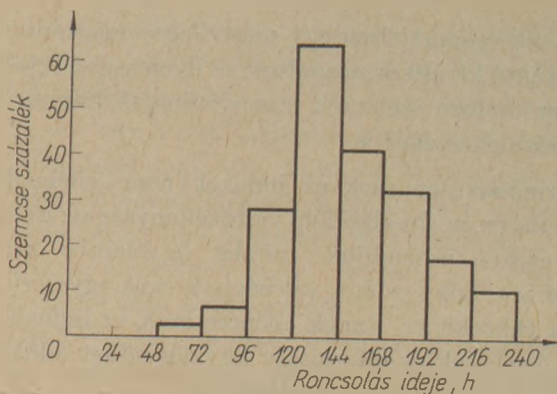
A különböző mész-szemcsék hidratációs viselkedésének látható egyenetlenségo legegyszerűbben olyan módon magyarázható meg, hogy az olvasztóanyagok eloszlása volt egyenetlen. Ennek következtében lehetségesek olyan szemcsék melyekben az alacsony olvadáspontú vegyületek mennyisége igen kicsi, jóval az átlag alatt van, míg másoknál ezek mennyisége az átlagos jóval meghaladja. Természetes, hogy a kristálméret, a kristályhabitus és a térbeli elrendeződés, mely a felhasznált mészkő mikrostruktúráját tükrözi, ugyancsak fontos szerepet játszhat.

Semmiképpen sem szabad azt hinnünk, hogy az itteni viszonyok egyszerűek, vagy könnyen elképzelhetők. Megpróbáltuk pl. a kalcium-oxid szemcséket fajsúly szerinti elválasztásnak alávetni. Úgy véltük, hogy az ilyen elválasztás bizonyos mértékig lehetővé teszi a mikroszerkezet, valamint a helyi összetétel szerinti szeparációt. Erre a célra metilén-jodid hígítása útján különböző nagy fajsúlyú folyadékokat állítottunk elő, melyek fajsúlya a  $3,06\text{--}3,11\text{ g/cm}^3$  érték között változott. Az elválasztás sikerrel járt, azonban a különböző fajsúlyú klinkerszemcsék hidratációs ellenállása

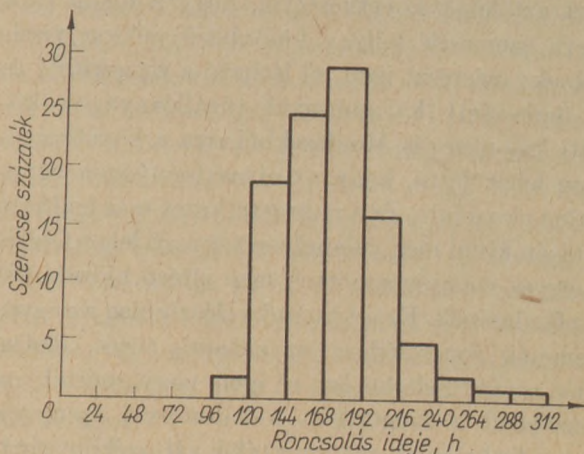
nem mutatott egyértelmű változásokat, sőt általában éppen a legtömörebb mész-szemcséknél volt kimutatható a leggyorsabb hidratációs súlynövekedés. Ugyanakkor a legkönnyebb szemcsék hidratációja során a fajsúly igen nagy mértékben csökkent és ezek érték el leghamarabb a  $2,89 \text{ g/cm}^3$  fajsúlyt, azaz a bromoform oldatban való lebegés határát.

Megállapítottuk továbbá, hogy számos szemcse viselkedése kevert jellegű, melyet annak tulajdoníthatunk, hogy ezek tulajdonképpen számos apróbb, különböző hidratációs viselkedésű szemcse agglomerációja útján álltak elő. Mindez arra a következtetésre vezetett, hogy vizsgálatainkhoz szükséges a szemcsenagyság csökkentése, azaz olyan krülmények létrehozása, melyek során már csak egyedi szemcséket vizsgálunk. Természetesen fontos az, hogy a szemcsenagyság olyan legyen, hogy optikai vizsgálatra még megfeleljen. Ezért a további vizsgálatokat  $0,2\text{--}0,5$  mm-es szemcsékkel végeztük. Az ilyen szemcsék egyedi mérése azonban igen sok nehézséggel jár, ennek elkerülése érdekében mérést nem végeztünk, hanem mikroszkóp alatt vizsgáltuk a szemcsék szétesését és mértük az ehhez szükséges időt. A roncsolódott szemcsék százalékos mennyiségét 24 óránként határoztuk meg és az eredményt hisztogrammon ábrázoltuk. Rendkívül érdekes, hogy az ilyen módon kapott hisztogrammon az ún. legkeményebb és leglágabb szemcsék éppen ellenkező elhelyezkedést mutattak, mint a súlynövekedési hisztogrammonkon.

Számos,  $1730^\circ\text{C}$  hőmérsékleten zsugorított mészkőből eredő szemcsét vizsgáltunk meg. Megállapítottuk azt, hogy a hidratációs viselkedés finom szemcsék esetén lényegesen nagyobb szórást mutat, mint a korábban a durva szemcséken meghatározott viselkedés. A hisztogramm általában egy bizonyos határozott időnél mutatott kiugróan magas értéket, és innen mindkét irányba egyenletesen süllyed, volt azonban néhány bimodális és trimodális görbe is; ezen kívül minden esetben találtunk néhány rendkívül ellenálló szemcsecsoportot is. Következő kísérletsorozatunkban ki akartuk küszöbölni a mészkőben jelen levő szennyezések általánosító hatását; helyette vegytiszta kalciumkarbonátból és  $2\%$  vas-oxidból mesterséges keverékeket készítettünk és ezeket zsugorítottuk  $1730^\circ\text{-on}$ . Ezenkívül abból a célból, hogy az olvasztóanyagok eloszlásának, valamint a szerkezet kialakulásának hatását az olvadékból a kristályos fázisba való átmenet során is tanulmányozhassuk a már korábban megvizsgált kalcium-oxid zinterrek egy mintáját elektromos kemencében megol-



2. ábra.  $\text{CaCO}_3 + 2\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  keverékéből zsugorított és  $0,2\text{--}0,5$  mm finomságra aprított szemcsék roncsolódási ideje



3. ábra. A „C” jelű ömlesztett kalcium-oxidból készült  $0,2\text{--}0,5$  mm-es szemcsék roncsolódási ideje

vasztottuk. Ezekből is  $0,2\text{--}0,5$  mm-es szemcsefrakciót különítettünk el, majd meghatároztuk ezek tönkremeneteli-időhisztogramját (2. és 3. ábra). Láthatjuk, hogy mindkét anyag nagyban és egészben normális eloszlású hisztogrammot mutat.

Az ömlesztett mész ugyancsak hasonló viselkedést mutatott akkor, ha főleg durva szemcsékből állott ( $4\text{--}6$  mm); a kalcium-karbonátból  $2\%$  vas-oxid hozzáadásával zsugorított durva szemcsék hidratációja pedig még igen hosszú ideig kiterjesztett vizsgálattal ( $120\text{--}400$  óra) sem adott határozott maximumot, de az átlag érték igen nagy volt ( $267$  óra).

Abból a célból, hogy a kapott eredmények értékelése mennyiségileg is megtörténhessék, néhány index-számot vezettünk be, melyek a vizuális megfigyelés alapján jellemzik az egyes szemcsecsoportok viselkedését:

$t_d$  ez a széteséshez szükséges idő, mely a hisztogram maximumának felel meg.

$n_c$  a koncentrációs index, ez megfelel a  $t_d$ -hez tartozó, valamint a két szomszédos 24 órai időközbe eső szemcsék összes súlyának kumulatív százalékával. Abban az esetben, ha akár a legkeményebb ( $n_{\max}$ ) vagy a leglágabb ( $n_{\min}$ )

szemcsék csoportjában egy másodlagos maximum mutatható ki, akkor megadtuk az ilyen szélső értékekhez tartozó szemcsék mennyiségének kumulatív százaléértékét is.

Természetesen ezek az indexek nem jellemzik tökéletesen az eloszlási kép változékonyságát; amikor ezeket használjuk, mindig figyelembe kell venni azt, hogy ezek a valóságnak csak egyszerűsített tükörképei. Ennek ellenére ezek az indexek igen értékesek és informatív felvilágosítást adnak anyagainkról (lásd. 1. táblázat).

Az 1. táblázatban látható különbségekből egyrészt azt lehet következtetni, hogy a finom és a durva szemcsék milyen különböző módon viselkednek; másrészt igen jól látható a zsugorított és az ömlesztett kalcium-oxid tűzállóanyagok közötti különbség is. Mindezekből arra a következtetésre lehet jutni, hogy az olvasztóanyagok egyetlen eloszlásán és a mikroszerkezet már említett hatásán kívül még valamilyen tényező lehet felelős az egyes szemcsecsoportok igen eltérő hidratációs viselkedésének. Ez a tényező valószínűleg az egyes szemcsék roncsolódása az előzetes törés, illetve őrlés során. Feltehetően ez igen nagy mértékben hozzájárul a zsugorított kalcium-oxid szemcsék durva frakcióinak nagymértékű változékonyságához. Érthető: a törés során minden egyes szemcse egy-két különböző mértékű ütést kap; ugyanakkor azonban az őrlés során minden szemcsét sok ütés ér, és így az egyes ütések közötti hatások jobban kiegyenlítődnek. Az ütések határozottan aktiválják az apró szemcséket és az aktiválás következtében az ellenállóképesség ugyan kisebb lesz, de az egyes szemcsék viselkedése nem tér el nagy mértékben egymástól.

Az, hogy az említett jelenségeket valóban a mechanikai károsodás okozza, különleges kísérlettel volt bizonyítható. A kalcium-karbonátból és 2% vas-oxidból álló zsugorított terméket égetés előtt 10% tiszta méztejtel megkötöttük. Ezután ezt a nyersanyagot kétféle módszerrel készítettük elő. Az első módszer során az anyagból egyetlen tömböt készítettünk, ezt 1730°C-on kiégettük, majd összezúrtuk és ilyen módon nyertek a durva szemcséket. A második sorozatban a szemcséket egyenként állítottuk elő, kézi formázás útján, levegőn megszáritottuk, hogy kellő szilárdságú legyen, majd pedig egyenként alátétlemezre raktuk és ilyen állapotban égettük ki, ugyancsak 1730°C-on; ez utóbbinál tehát nem volt szükség arra, hogy a szemcséket külön-külön töréssel állítsuk elő.

Azt tapasztaltuk, hogy a kétféle, azonos nyersanyagból készült és gyakorlatilag azonos szemnagyságú minta hidratációs viselkedése teljesen különböző volt. A töréssel előállított minták a roncsolódás szokványos módozatát mutatták, azaz a roncsolódás általában ezeknél a szemcsék szélén kezdődött, majd innen haladt a szemcse belseje felé. A második sorozatban, ahol tehát az egyes szemcséket egyenként állítottuk elő, zúzás nélkül, nem mutattak hidratáció következtében bekövetkező tönkremenetelt a kísérlet teljes tartama alatt.

Az 1. táblázatban közölt adatokból az alábbi igen fontos következtetés vonható le: A különböző módon készült zsugorított kalcium-oxid tűzállóanyagok roncsolódása különbözik ugyan az összetétel, a mikroszerkezet, az égetés, valamint a mechanikai hatások következtében, de nem sokkal rosszabb az ömlesztett szemcsék hasonló tulajdonságainál (pedig Hubble, 1969 adatai alapján lényegesen gyengébbnek kellett volna bizonyulniuk). Feltehetően az említett hidrátképződés a nagy kristályok hasadási síkjai mentén rontja az ömlesztett kalcium-oxid tűzállóanyagok szemcséinek tulajdonságait. Ebből a szempontból a nagy költséggel járó ömlesztéses előállítás nem látszik kifizetődőnek.

Az elmondottak az egyes kalcium-oxid szemcsékre vonatkoznak. A kalcium-oxid szemcsékből előállított kiformázott tűzállóanyagok viselkedése azonban nem egyszerű átlaga a szemcsék viselkedésének. Igen természetes az, hogy egy-egy rosszabb minőségű szemcse alkalmas arra, hogy az egész tűzállótéglat, vagy tömböt tönkretegye azáltal, hogy környékén repedések képződnek. Erre a célra jobb tájékoztatást nyújt „a koncentrált” eloszlási kép. Meg van azonban annak lehetősége, hogy a leggyengébb, legkönnyebben roncsolódó szemcséket részben, vagy egészben eltávo-

1. táblázat

A megvizsgált kalcium-oxidmentes tűzállóanyagok hidratációs viselkedésére jellemző eloszlási adatok  
(Szemcsenagyság az utolsó kettő kivételével 0,2—0,3 mm)

Anyag	Szítéséhez szükséges idő, $t_d$ , óra	A $t_d$ idő alatt keletkezett szemcsék kumulatív százaléka, %	Az ellenálló szemcsék kumulatív százaléka, % $_{max}$	A nem ellenálló szemcsék kumulatív százaléka, % $_{min}$
„C” jelű zsugorított mész	84	44	24	8
„O” jelű zsugorított mész	84	65	8	—
„P” jelű zsugorított mész	156	45	16	18
„W” jelű zsugorított mész	108	74	8	—
„Z” jelű zsugorított dolomit	156	53	47	—
Zsugorított $CaCO_3 + 2\% Fe_2O_3$	132	66	—	—
C jelű ömlesztett mész	180	70	—	—
Zsugorított $CaCO_3 + 2\% Fe_2O_3$ (4—6 mm szemcsék)	267 (átlag)	—	—	—
C jelű zsugorított mész (4—6 mm szemcsék)	204	70	—	—

lításuk és így a teljes tűzállóanyag ellenállóképességét megjavítsuk. Az eddig elvégzett kísérletek azonban ebből a szempontból nem voltak biztatóak; néhány különleges esetben „a legkeményebb szemcsék” kiválasztása és további feldolgozása azonban eredményhez vezetett.

Egy adott szemcseösszetétel finomabb frakciói, melyek a durvább szemcséknél sokkal nagyobb mértékű mechanikai károsodásnak voltak kitéve, természetesen a kiformázott kalciumoxid téglá „lágyabb” részeit alkotják.

Egy kísérleti sorozatban a kalcium-oxid különböző szemcsefrakcióinak súlynövekedését kísértük figyelemmel. Megállapítottuk azt az időt, mely szükséges ahhoz, hogy a keletkező hidrát a súlyt 2%-kal megnövelje. Azt tapasztaltuk, hogy ezek az időértékek kevésbé csökkentek akkor, ha durva helyett finom frakciót használtunk, mint amilyen mértékben a lineáris méretek csökkentek. Ebből az következik, hogy a hidratáció sebessége nem egyszerűen a növekvő felület: térfogat arány függvénye és főleg nem a fajlagos felület növekedésének függvénye. A hidrát-növekedés sebessége és a szemcsenagyság közötti mennyiségi összefüggés megállapításánál elsődleges tényezőként kell figyelembe venni a szemcsék őrlés során történő mechanikai károsodását, úgy ahogy azt az előbbieken már kifejtettük.

A megfelelő égetés nagy mértékben javíthatja a finom szemcsés környező anyag hidratációs ellenállását. Ennek valószínű oka az, hogy a tömörödés és zsugorodás során számos aktív pont (mikropórus) eltűnik. E kérdés megvilágítása érdekében próbatesteket állítottunk elő, megfelelő szem-nagyságú tengervízi magnezitből, melyhez 25% finom kalcium-oxid-lisztet kevertünk; más próbatestekben pedig e 25% kiegészítő mennyiség ugyanennek az anyagnak 1–2 mm nagyságú szemcséiből állt. A kiegészített minták közül a durva szemcsés kalcium-oxidot tartalmazók hidratációs sebessége valamivel kisebb volt és a súlynövekedési görbén tipikus inkubációs periódus volt kimutatható (ez az inkubációs periódus a finom kalcium-oxid liszttel készített próbatestekben hiányzott). A 2% súlynövekedéshez szükséges idő a durva szemcsék esetében 5-ször hosszabb volt, mint finom szemcséknél; égetés után azonban ez arány csak 1 1/2-szeres, vagy legfeljebb 2-szeres.

A szerkezet hidratáció következtében bekövetkező roncsolását olyan próbatesteken tanulmányoztuk, melyet 1730 °C-on égettünk és amelyeknek eredeti hideg nyomószilárdsága rendkívül nagy volt. A szabványosított nedvességtartamú tér hatására egy nap alatt súlynövekedés, vagy

szilárdságcsökkenés nem volt kimutatható, de két nap után a súlynövekedés 2,3%-ot és az ezzel együtt járó szilárdságcsökkenés 35%-ot tett ki. A harmadik nap végén a súlynövekedés már 4,7% és a szilárdságcsökkenés 87% volt; végül négy nap után a súlynövekedés elérte a 8,2%-ot és a szilárdság gyakorlatilag 0-ra csökkent. A próbatestek alakja azonban duzzadás ellenére gyakran még 120 óra expozíció után is felismerhető volt.

Igen érdekes kérdések adódnak, ha összehasonlítjuk a kalcium-oxid tűzállóanyagok hidratációs ellenállását: ismeretes hogy a dolomitos tűzállóanyagok ellenállása messze meghaladja a tiszta kalcium-oxidos tűzállóanyagok ellenállását. Ez általában sokkal nagyobb, mint amennyi a dolomit-téglák szabad mésztartama alapján várni lehetne. Kísérleteink azonban azt bizonyították, hogy számos esetben ez az ismert szabályszerűség nem áll fenn; nem áll fenn akkor ha a mészkő zsugoríthatósága sokkal jobb, mint a dolomité. Úgy látszik, hogy a dolomitok hidratációs ellenállását elsősorban a nyers, természetes karbonát szerkezete határozza meg. A legtöbb mesterséges „dolomitból” készített tűzállóanyag lényegesen gyorsabban esett szét hidratáció hatására, mint a természetes dolomit tűzállóanyagok.

#### Irodalom

- Chown, J.—Deacon, R. F.: Trans. Brit. Ceram. Soc. 63 (1964) 91.  
Coleman, D. S.—Ford, F.: *ibid.*, 363.  
Kielski, A.: Zesz. Nauk. AGH, Ceramika, 1967.  
Nadachowski, F.—Sloczyńska, K.: Zesz. Nauk. AGH, Ceramika 16, in print.  
Hubble, D. H.: Am. Ceram. Soc. Bull. 48. (1969) 618.

#### Nadachowski, F.—Kielski, A.: Kalciumoxid tűzállóanyagok roncsolódása hidratáció következtében

A lengyel LD-konverterek bázikus tégláinak üzem-szerű gyártása során nagy figyelmet szenteltek a hidratációs szétesés folyamatának, amelynek a mikrostruktúrának és a szövetszerkezetnek a téglá szétesésére gyakorolt hatása különösen érdekes. Az égetett mészkőben levő mikropórusok alighanem lényeges szerepet játszanak a vízfelvétel megindulásában. CaO-próbatestek lassú hidratálódásának mikroszkópi vizsgálatával a kalcium-oxid-kristályok hasadási síkjában jellegzetes hidroxid-növekedést mutattak ki.

A folyósítók erősen fokozzák a mészkőszemcséknek a vízfelvétellel szembeni ellenállóképességét, de a módosított felületi rétegek általános védőképesége gyakran nehezen ismerhető fel az egyes mészkődarab viselkedésében mutatkozó nagy helyi eltérések következtében. Ezért kidolgoztak egy eljárást, amellyel standard nedvesség-hőmérséklet viszonyok fennállása esetén számítani lehet az egyes klinkerszemcsék szétesési sebességét. A klinker magatartását úgy lehet megítélni, hogy abból bizonyos szétesésmennyiség viselkedését vizsgálják, majd a jellemző tulajdonságokat statisztikai alapon állapítják meg. Zsugorított természetes mészkőfélések használata esetén még apró, 0,2...0,5 nm-es szemcsézetnél is jól észrevehető eltéréseket tapasztaltak, míg e szemcsék tekintélyes hányadánál a hidratálódással szembeni ellenállás az átlagosnál lényegesen nagyobb volt.

Az égetés során mind tiszta, mind kereskedelmi CaO hidratációs viselkedésére vonatkozó adatokat közölnek.

В ходе заводского производства основных кирпичей для польских конвертеров типа ЛД большое внимание было уделено процессу гидратационного распада, в котором особенно интересным является влияние микроструктуры и материальной структуры на распад кирпича. Микропоры обожженного известняка играют первостепенную роль в начале процесса водопоглощения. Путем микроскопического исследования медленной гидратации образцов CaO был выявлен характерный рост гидроокиси в гранях раскола окиси кальция.

Флюсующие материалы сильно повышают стойкость известняковых зерен против водопоглощения, но общая защитная способность видоизмененных поверхностных слоев часто бывает трудно опознаваемой из-за больших местных отклонений, проявляющихся в поведении отдельных кусков известки. В связи с этим был разработан метод с помощью которого можно рассчитать скорость распада отдельных клинкерных зерен в стандартных влажностных и температурных условиях. Сущность этого метода заключается в том, что исследуется поведение определенного количества зерен, после чего их характерные свойства определяются на основании статистики. В случае использования осадочных природных известняков, даже у мелкозернистых с размером зерна от 0,2...0,5 мм-вых, можно наблюдать заметные отклонения, несмотря на то, что для значительной части этих зерен стойкость против гидратационного распада была относительно высокой. В статье сообщаются данные, касающиеся поведения чистого и обожженного коммерческого известняка (CaO) при гидратации.

#### *Nadachowski, F.—Kielski, A.: Zerfall von basischen Feuerfeststoffen durch Hydratation*

Im Laufe der Entwicklung der Erzeugung von basischen Steinen für polnische LD-Konverter wurde dem Zerfall durch Hydratation eine große Aufmerksamkeit gewidmet, und dabei ist besonders der Einfluß der Mikrostruktur und der Textur auf den Zerfall der Steine besonders wichtig. Beim Beginn der Hydratation spielen wahrscheinlich die Mikroporen des ausgebrannten Kalkes eine wesentliche Rolle. Durch die mikroskopische Untersuchung der langsamen Wasseraufnahme der Kalziumoxyd-Prüflinge, wurde in den Spaltebenen der CaO-Kristalle ein charakteristisches Wachsen der Hydroxide beobachtet. Zuschläge, Fluxe tragen ziemlich stark zum Hydratationswiderstand der CaO-Körner bei, die allgemeine Schutzwirkung der modifizierten Oberflächenschichten wird jedoch oft durch die großen lokalen Unterschiede in der Hydratationsanfälligkeit der

einzelnen Kalkstücke verdeckt. Deshalb wurde eine Ermittlungsmethode ausgearbeitet, mit der man die Zerfallgeschwindigkeiten der einzelnen Klinkerkörner unter den üblichen Feuchtigkeits-Temperatur-Verhältnissen errechnen kann. Die Eigenschaften eines Klinkers können vorausbestimmt werden, indem man eine gewisse Körnermenge prüft und dann die charakteristischen Eigenschaften statistisch ermittelt. Bei gesinterten natürlichen Kalksteinen wurde bereits bei feinen, 0,2...0,5 mm Körnern ein ausgesprochen unterschiedliches Verhalten festgestellt, und ein gewisser Anteil dieser Körner zeigte einen ausgesprochen überdurchschnittlichen Hydratationswiderstand.

Im Laufe des Vortrages werden Angaben über das Hydratationsverhalten von reinem und handelsüblichem Kalk mitgeteilt.

#### *Nadachowski, F.—Kielski, F.: Hydration Decay of Lime Refractories*

During the development of commercial production of lime bricks for Polish LD-converters, much attention has been paid to the process of hydration decay, the effect of microstructure and texture on brick disintegration being of special interest.

The micropores in sintered lime play probably an essential role in starting hydration. Microscopical examination of slowly hydrating lime revealed characteristic hydroxide growth inside the cleavage planes of lime crystals.

While fluxes do contribute much to the hydration resistance of lime grains, the general protective ability of modified surface layers is often masked by the great local differences in the behaviour of a single lime piece. Thus, a method evaluating the disintegration rates of individual clinker grains under standard humidity — temperature conditions has been developed. The behaviour of a clinker can be assessed by examining a set of its grains and formulating its characteristics on a statistical basis. With natural sintered limestones, a pronounced diversity was found in the behaviour of coarse grains and even with grains as small as 0,2—0,5 mm, while an appreciable percentage markedly exceeded the average hydration resistance.

Data concerning the hydration behaviour of pure and commercial lime samples are presented. It is concluded that apart from differences in flux distribution, microstructure and texture, also the mechanical damage on grinding is responsible for the diversity of grain resistance, as well as for its average value. The superiority of fused over sintered lime grains was found less than expected.

The characteristics of the grains set of a given lime clinker affect decisively the mode and progress of the disintegration of formed, as well as of fired products.



## *Duráczy Zoltán: Hungarocell építőipari alkalmazása*

A Tervezésfejlesztési és Típustervező Intézet tervezési segédletek építőipari sorozatában jelentette meg a Hungarocell (polisztirolhab) építőipari alkalmazását ismertető kiadványát.

A Hungarocell néven forgalomba kerülő polisztirolhabot a Hungária Műanyagfeldolgozó Vállalat állítja elő. Annak ellenére, hogy az építőipar a Hungarocellt már évek óta egyre növekvő mennyiségben használja fel mind hő, mind pedig hangszigetelési célokra, átfogó jellegű kiadvány erről a termékről ez ideig nem jelent meg.

A szerző, aki a Hungária Műanyagfeldolgozó Vállalat alkalmazottja, a termékre vonatkozó ismeretek birtokában oly tartalmi felépítéssel készítette el a segédletet, amelynek alapján a termék alkalmazásával, feldolgozásával foglalkozó, valamint a terméket betervezni szándékozó szakember is eredményesen hasznosíthatja a segédletben foglaltakat.

A segédlet röviden ismerteti a Hungarocell előállítását, részletesen a főbb anyagjellemzőket (térfogatsúly, mechanikai és termikus tulajdonságok, vegyszer és vízállóság stb.), valamint a kereskedelmi forgalomba kerülő termékek (tömbök, lemezek, formatestek) jellemzőit, megmunkálási, ragasztási lehetőségeiket és az ezekhez szükséges szerszámokat, eszközöket és anyagokat.

Külön fejezetben ismerteti a hő és hangszigetelésnél történő alkalmazás esetén figyelembe vehető elveket, számítási módszereket, majd ezt követően az egyes konkrét felhasználási területeket ismerteti. Ebben a fejezetben mind az új, mind pedig a régi épületeknél, továbbá a könnyűszerkezetes építési módhoz való alkalmazáson túl, a kombinált (szendvics)

szerkezetekben történő felhasználási lehetőségekről is bőszeges ismeretanyagot nyújt.

A segédlet további fejezetei az egyes épülettípusok hőtechnikai méretezését és a tervezéshez szükséges számítások levezetését foglalják magukba. A tervezési segédletet számos ábra, és alkalmazáshoz, valamint a méretezéshez szükséges táblázatok egészítik ki.

(Kapuvári)

## *Dr. Sebestyén Gyula: Könnyűszerkezetes építés*

A könnyűszerkezetes építés széles körű hazai alkalmazása a következő években az építőipar legfontosabb feladata.

Megvalósulása az építőipar termelőképességét számottevően növelni fogja. E feladatot nagy népgazdasági jelentőségére tekintettel a kormány kiemelt fejlesztési programmá nyilvánította.

Ebben a témakörben ez a könyv az első hazai átfogó mű, mint ilyen minden további tájékozódás, szakirodalmi munka és továbbképzés fontos eszköze és ezáltal döntésekhez is alapul szolgálhat.

A könyv nemcsak az építőipar, de az építéssel kapcsolatban álló kohászati, gépipari, vegyipari műszakiaknak, tervező, beruházó, államigazgatási szakembereknek is hasznos.

Tárgyalja a könnyűszerkezetes építési anyagait, elemeit, gyártásukat, szerkezeti megoldásaikat, továbbá a könnyűszerkezetek tervezését a zaj, a hő, a nedvesség, a tűz és a szerkezetekre ható erők figyelembevételével. Részletesen foglalkozik a szellőztetéssel és klimatizálással.

A könyv 360 oldal terjedelmű, 507 ábrát, köztük számos (részben színes) fényképet tartalmaz. A Műszaki Könyvkiadó gondozásában megjelent mű ára: 93,— Ft.

1. Kérjük munkatársainkat, hogy közleményeiket tömören fogalmazva írják meg. Öncélú történeti áttekintés mellőzendő, a bevezetés csak olyan terjedelmű legyen, hogy a cikket nehézség nélkül lehessen értelmezni. A közlemények tartalmáért és publikálhatóságáért a szerzők felelősek.

2. A kéziratot jól olvasható gépirással, kettős sorközzel, soronként körülbelül ötven betűhellyel, két példányban végleges alakban kell beküldeni. Csak a papiros egyik oldalára gépeljünk.

3. A kézirat tagolása: A munkán belül csak kétféle címet, főcímet és alcímet használunk. A főcímet a papiros közepére írjuk, kétszeres aláhúzással jelölve; az alcímet, ugyancsak a papiros közepén, egyszeres aláhúzás jelöli.

4. Ábrák: Az „Építőanyag” hasábszélessége 8 cm. Kérjük a szerzőket, hogy az ábrák nagyságát ennek megfelelően tervezzék meg. Kéthasábos ábrák csak indokolt esetben közölhetők. Vonalas rajzokat gondosan rajzolt ceruzavázlatok vagy tusrajz alakjában kérünk; fényképanyagot éles fekete-fehér másolatok alakjában kell mellékelni. Az ábrák eredeti nagyságúak vagy a végleges nagyság többszöröse lehetnek; utóbbi esetben meg kell adni a szükséges kicsinyítési méretet is és a vonalvastagságokat ennek megfelelően kell tervezni. Minden ábrának adjunk címet is; csak ábraszámmal jelölt ábrák nem fogadhatók el. Kerüljük azonban a terjengős ábraalírásokat; ilyen esetben helyesebb a „magyarázat a szövegben” aláírás megadása. A kézirat megfelelő helyének margóján jelöljük meg az ábra elhelyezését.

5. Táblázatok: A táblázatokat folyamatosan, arab számokkal sorozva, külön lapokra kell gépelni. Minden táblázatot feltétlenül lássunk el címmel is. A lehetőség szerint kerüljük a túlságosan széles és terjedelmes táblázatok közlését. A kézirat megfelelő helyének margóján jelöljük meg a táblázat elhelyezését.

6. Az irodalmi hivatkozások rendszere: A szövegben zárójelben adjuk meg a hivatkozott szerző vagy szerzők nevét és az eredeti publikáció évszámát. A munka végén megadott irodalomjegyzékben pedig az első helyen említett szerző vezetékneve (aláhúzva) szerinti ABC-rendben, azonos szerző esetén ezen belül időrendben adjuk meg a közlemény bibliográfiai adatait az alábbi minták szerint:

*Folyóiratcikk esetén*

*Fáy Gy.—Zseley B. (1962):*

*Építőanyag 14 209*

*Könyv esetén*

*Náray-Szabó I. (1962): A szilikátüvegek fizikai tulajdonságai, Akadémiai Kiadó, Budapest.*

Ettől eltérő esetekben értelemszerűen, a fenti alapelvek figyelembevételével adjuk meg az irodalmi hivatkozásokat.

Cirill betűvel írt nevek és folyóiratok esetében latin betűs átírást használunk a MSZ 3394. sz. szabvány szerint.

7. A munkához feltétlenül adjunk kivonatot; amennyiben lehetséges, adjuk be a kivonat orosz, német és angol nyelvű fordítását is. A kivonat nem feltétlenül azonos az összefoglalással. A csak tartalomjegyzékszerű kivonatot ke-

rüljük, helyette a munka legfontosabb eredményeit ismertessük. A kivonat terjedelme ne haladja meg az egy gépelt oldalt.

8. A teljes kézirat tehát a következő részekből áll: szövegrész — irodalomjegyzék — kivonat — ábrák — ábrajegyzék — táblázatok — táblázatjegyzék.

9. Ismertetések nagyobb mértékű, rendszeres közlésére van szükség, ezért kérjük munkatársainkat hogy az általuk elolvasott, az „Építőanyag” profiljába tartozó fontosabb művekről adjanak áttekintést. Az ismertetés azonban csak a figyelem felkeltését szolgálja, ezért csak rövid foglalatot adhat.

10. Az eddiginél nagyobb mértékben kívánunk üzemi, egyesületi híreket, érdekességeket stb. közölni. Az ilyen jellegű kéziratokat a Szerkesztőbizottság az üzemi összekötők és a szakosztályvezetők útján kéri.

11. A kefelevonatokat a legsürgősebben kérjük vissza. A kéziratból eltérő átszövegezések szerzői korrektúrájának tekintendők, ezek költségét kénytelenek vagyunk a szerzőre hárítani. Feltétlenül ellenőrizzük az ábrákkal, táblázatokkal kapcsolatos anyagot és az irodalmi hivatkozásokat, kivonatokat stb.

12. A szerzők nevét és szükség esetén munkahelyét a cikk elején. minden tudományos cím, vagy fokozat (Prof. Dr., kandidátus stb.) nélkül, több szerző esetén egymástól kötőjellel elválasztva kérjük megadni.



# ***A ma tudománya – a holnap technikája***

**OLVASSA RENDSZERESEN MŰSZAKI TUDOMÁNYOS SZAKLAPJAINKAT!**

**Mindig széleskörűen tájékoztat a szakterület helyzetéről, eseményeiről, újdonságairól**

Anyagmozgatás, Csomagolás  
Bányászati és Kohászati Lapok  
BÁNYÁSZAT  
Bányászati és Kohászati Lapok  
KŐOLAJ ÉS FÖLDGÁZ  
Bányászati és Kohászati Lapok  
KOHÁSZAT  
Bányászati és Kohászati Lapok  
ÖNTŐDE  
Bőr- és Cipőtechnika  
Elektrotechnika  
Energia és Atomtechnika  
Élelmezési Ipar  
Építőanyag  
Épületgépészet  
Az Erdő  
Faipar  
Finommechanika  
Fizikai Szemle  
Gép  
Gépgyártástechnológia

Hidrológiai Közlöny  
Híradástechnika  
Ipari Energiagazdálkodás  
Ipargazdaság  
Járművek, Mezőgazdasági Gépek  
Kép- és Hangtechnika  
Közlekedéstudományi Szemle  
Magyar Alumínium  
Magyar Építőipar  
Magyar Grafika  
Magyar Kémiai Folyóirat  
Magyar Kémikusok Lapja  
Magyar Textiltechnika  
Mélyépítéstudományi Szemle  
Mérés és Automatika  
Műanyag és Gumi  
Műszaki Élet  
Papíripar  
Városépítés  
Villamosság

## **FENTI KIADVÁNYAINK ELŐFIZETHETŐK**

minden postahivatalban,  
a Posta Központi Hírlap Iroda (József nádor tér 1.) csekkszámlájára vagy átutalással, valamint  
a Technika Háza műszaki könyvboltjában (V., Szabadság tér 17.)

## **PÉLDÁNYONKÉNT KAPHATÓK**

V., Váci utca 10.  
VI., Bajcsy-Zsilinszky út 76. szám alatti Hírlapboltokban.

## **HIRDETÉSEKET FELVESZ A LAPKIADÓ VÁLLALAT HIRDETÉSI OSZTÁLYA**

VII., Lenin körút 9–11. I. em. 120. (222-251).