

302.935

17
1975



ÉPÍTŐANYAG

A Szilikátipari
Tudományos Egyesület
folyóirata

6

XXVII. ÉVFOLYAM
BUDAPEST 1975. JÚNIUS
EPITAA 27 (6) 201–240 (1975)

A mész- és cementipar,
az üvegipar,
a finomkerámia, a téglá-
cserép- és kő-kavicsipar,
a szigetelő anyagok ipara
tudományos szakirodalmi
folyóirata

Szerkesztő bizottság:

Dr. Talabér József
(elnök)
Dr. Beke Béla
Bretz Gyula
Csizi Béla
Erdély Imre
Dr. Grofcsik János
Dr. Hinsenkamp Alfréd
Dr. Kovács Róbert
Lenkei György
Dr. Lőcsei Béla
Pallós Imre
Szentmártony Gusztáv
Dr. Székely Ádám
Dr. Tamás Ferenc
Dr. Tóth Kálmán
Träger Tamás

TARTALOM

Bakos József—Nagy Lajos—Szabó Attila: Hübüveg granulátumokkal, illetve duzzasztott perlittel társított műanyaghabok	201
Kitüntetettjeink	206
Vértes Attila—Ranogajecné Komor Mária—Tamás Ferenc: A brownmillerit és a víz reakciója magnézium-szulfát és mészhidrát jelen- és távollétében	207
Tamás Ferenc: Összefüggések a cementek szerkezete és tulajdonságai között	211
Szöllősi József: Úton a nagyszilárdságú üveg felé II.	220
Kabdebon Imre: Az utóbbi öt év kemencefejlesztésének eredményei a Sajószentpéteri Üveggyárban	229
Wieker, Wolfgang: Szilikátok viselkedése vizes fázisban	235
Lapszemle	210, 234
Egyesületi élet	239
Könyvismertetés	240

СОДЕРЖАНИЕ

Бакош, Й.—Надь, Л.—Сабо, А.: Пенопласты в сочетании с легкими силикатными наполнителями	201
Вертеш, А.—Раногаяне Комор, М.—Тамаш, Ф.: Реакция между браунмиллеритом и водой в присутствии сульфата магния и гидрата окиси кальция и при отсутствии их	207
Тамаш, Ф.: Взаимосвязь между структурой цементов и их свойствами	211
Селлеш, Й.: На пути к получению высокопрочного стекла (часть II.)	220
Кабдебон, И.: Результаты развития печного парка за последние 5 лет на Шайо-сентпетерском Стекольном заводе	229
Викер, В.: Поведение силикатов в водной фазе	235

INHALT

Bakos, József—Nagy, Lajos—Szabó, Attila: Mit Leichtsilikatzusatz versetzter Schaumplast	201
Vértes, Attila—Frau Ranogajec, Komor, Mária—Tamás, Ferenc: Reaktion von Brownmillerit und Wasser, bei An- und Abwesenheit von Magnesiumsulfat und Kalkhydrat	207
Tamás, Ferenc: Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften abgebundener Zemente	211
Szöllősi, József: Wege zum Glas hoher Festigkeit. II.	220
Kabdebon, Imre: Ergebnisse der Schmelzofenentwicklungen des vergangenen Jahres in der Glasfabrik von Sajószentpéter (Ungarn)	229
Wieker, Wolfgang: Zum Verhalten von Silikaten in wäßrigen Phasen	235

CONTENTS

Bakos, József—Nagy, Lajos—Szabó, Attila: Lightweight Silicate Aggregate — Cellular Plastics Composites	201
Vértes, Attila—Komor, Mária (Mrs. Ranogajec)—Tamás, Ferenc: The Reaction between Brownmillerite and Water in the Presence and Absence of Magnesium Sulfate and Hydrated Lime	207
Tamás, Ferenc: Connexions between Structure and Properties of Hardened Cements	211
Szöllősi, József: Towards Unbreakable Glass II.	220
Kabdebon, Imre: Last 5 Years' Results of Kiln Development in the Sajószentpéter Glass Works	229
Wieker, Wolfgang: Behaviour of Silicates in Aqueous Phases	235

Habüveg granulátumokkal, illetve duzzasztott perlittel társított műanyaghabok

BAKOS JÓZSEF—NAGY LAJOS—SZABÓ ATTILA
Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet, Budapest

1. Bevezetés

Az építőipari technológiák korszerűsítése, az energiamegtakarításra való törekvés mind inkább szükségessé teszi az épületek megfelelő hőszigetelésének megoldását. Az aránylag jó hőszigetelést biztosító téglafalakkal szemben a beton elemek, valamint a viszonylagosan megnövelt nyílászáró szerkezetek miatt az épületek külső fal- és tetőszerkezetei kiegészítő hőszigetelést igényelnek. Az 1950-es évek óta az építőipari hőszigetelő anyagok között fontos szerepet töltenek be a műanyaghabok. Gyors elterjedésük annak köszönhető, hogy igen kis testsűrűségű, viszonylag olcsó termékek, hővezetési tényezőjük a hagyományos hőszigetelő anyagokénál általában kisebb, alacsony hőmérsékleten is alkalmazhatók, beépítésük egyszerű és termelékeny technológiával végezhető, idomdarabok készíthetők belőlük, valamint helyszíni habosítással üregek is kitölthetők.

Előnyös tulajdonságaikkal szemben hőállóságuk alacsony (70—130 °C), hőtároló képességük csekély, szilárdsági jellemzőik kis értékűek, egyes típusaik égethetőek, másokból hő hatására mérgező gázok szabadulnak fel.

A leginkább elterjedt polisztirollhab mellett jelentős a poliuretánhab építőipari felhasználása is. A fenol-formaldehid-hab építőipari jelentősége ki-

sebb. A műanyaghabok felsorolt kedvezőtlen tulajdonságainak módosítására irányuló külföldi törekvések részleges eredményeket hoztak. Így például az égés terjedési sebessége égést gátló vegyianyagok adagolásával mérsékelhető, de ez a megoldás nem küszöböli ki a műanyaghabok tűzveszélyességét.

A műanyaghabok tulajdonságai a legeredményesebben könnyű adalékanyagok alkalmazásával módosíthatók (például: habüveggranulátum, duzzasztott agyagkavics, duzzasztott perlit stb.). A könnyű adalékanyagokkal való társításra, elsősorban a hőrekeményedő műanyaghaboknál (poliuretán-, és fenol-formaldehid-hab) nyílik lehetőség. Ezeknél a hőszigetelő képesség jelentősebb romlása nélkül megnövelhető a szilárdság, a hő- és a lángállóság, valamint a hőtároló képesség jellemzői.

Ilyen jellegű társítások eredményei a szakirodalomból ismertek [1, 2] ezek eredményeit összefoglalóan az 1. táblázat szemlélteti.

Munkánk célja az volt, hogy a Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet és a Tolna megyei Állami Építőipari V. által közösen kidolgozott és szabadalmi oltalom alatt álló [3] ún. perlithabüveg granulátum (továbbiakban PHG) modifikáló hatását összehasonlítsuk egyéb könnyű adalékanyagok (habüveggranulátum, duzzasztott

Különböző adalékanyagokkal társított kemény poliuretánhabok legfontosabb műszaki paramétereit

Műszaki jellemzők	Tiszta poliuretánhab	Adalékanyag típusa			
		Duzzasztott agyagkavics	Duzzasztott üveghab granulátum (SILIPERL)		Duzzasztott pala
		Luce, Pinneberg	Deutsche Perlite Dortmund	Ballonit Rühleng, Svájc	Blowilit Raumland
		gyártó cég			
Testsűrűség, kg/m ³	70	400—430	190—220	240—250	590—620
Szemcse nagyság, mm		10—20	10—30	3—10	15—25
Nyomószilárdság 10% deformáció-nál, kp/cm ²	3—4	14—17	6—8	9—10	14—18
E-modulus, nyomó, kp/cm ²	120—150	650—1000	400—470	—	1000—1300
hajlító, kp/cm ²	—	1250	1000—1300	—	1000—1300
Hővezetési tényező 10 °C-on, kcal/m ² °C	0,018	0,072	0,055	—	—
	(kezdeti érték)				
Lemez hangszigetelés, dB	kb. 20	36	31	32	37
Habnyomás, att	0,1—0,5	0,4—0,6	0,3—0,5	—	—

2. táblázat

A vizsgált adalékanyagok legfontosabb műszaki jellemzői

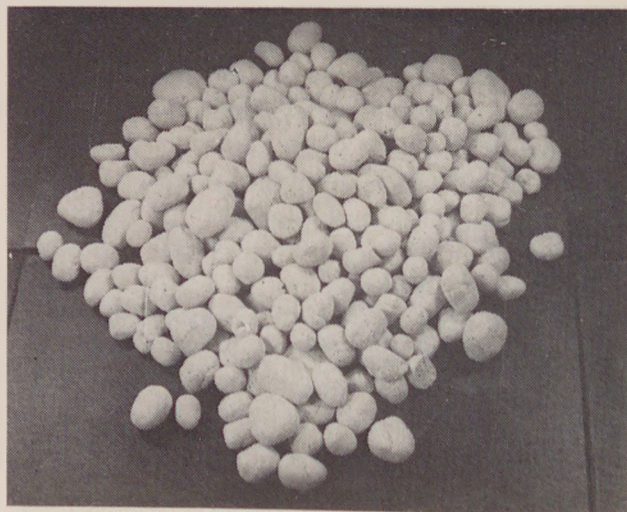
Műszaki jellemzők	Adalékanyag megnevezése					
	PHG		SILIPERL	Mezőtúri duzz. agyagkavics		
Szemcseméret DIN 4226/3. lap, mm ...	10—30	3—10	10—30	10—20	10—30	30—50
Halmazsűrűség DIN 4226/3. lap, kg/m ³	130	183	146	280	380	450
Önszilárdság Brouck, kp/cm ²	16	12	9	18	22	25
Vízfelvétel, tf. %						
30 perc után	19	28	6	4	3,5	3
48 óra után	25	33	9	21	20	25
Vízállóság, ml	0,83	1,90	2,46	0,60	0,60	0,60
Hidrolitikai oszt. DIN 12111	3.	4.	5.	2.	2.	2.
Lúgállóság DIN 322, mg/dm ²	65	135	172	l ú g á l l ó		
pH-változás víz alatti tárolás után, SODEFIVE 5029.	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
pH 30 perces forróvízes extrakció után	7,58	7,52	8,05	7,62	7,50	7,57
Vizes telítés utáni testsűrűség, kg/m ³ DIN 4226/3.	210	240	258	368	458	541
Térfogatállóság 100 °C-os telített gőztérben 5 óra után				t é r f o g a t á l l ó		

agyagkavics és duzzasztott perlit) okozta változásokkal. A társításhoz poliuretán- és fenol-formaldehid-habokat használtunk fel.

A kísérleti munka során felhasznált adalékanyagok műszaki jellemzőit a 2. táblázat tartalmazza.

A kétféle szemcseméretű PHG frakció (10—30 és 3—7 mm-es), háromféle duzzasztott agyagkavics (10—20, 10—30 és 30—50 mm) a Deutsche Perlite, Dortmund cég „SILIPERL” márkájú, 10—30 mm-es szemcseméretű granulátuma, valamint P-3 minőségű duzzasztott perlit alkalmazását vizsgáltuk. A 10—30 mm szemcseméretű PHG-t az 1. ábra szemlélteti.

Megállapítottuk, hogy a hasonló szerkezettel és halmaz testsűrűséggel rendelkező PHG és a „SILIPERL” habüveg granulátumok közül a legkedvezőbb szilárdsági értéket a PHG mutatta.



1. ábra. 10—30 mm szemcseméretű perlit-habüveg granulátum (PHG)

2. Könnyű, adalékanyagokkal előállított műanyaghabok

A poliuretánhabok gyártásához a Kunststoffbüro (München), H 1062 jelű kompozícióját használtuk. Ez kétkomponensű rendszer, amelynek „A” alkotórésze a poliolt, a „B” alkotórésze az izocianátot tartalmazza. A gyártó cég által előírt keverési arány:

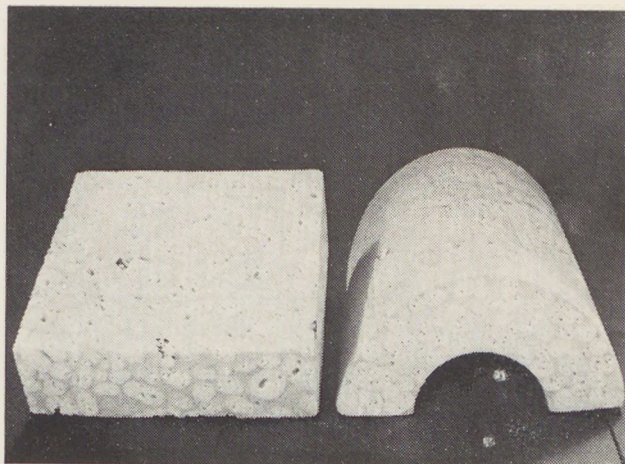
$$A : B = 1,1 : 1$$

A feldolgozási hőmérséklet tartományban (+15 °C... +25 °C)

Indítási idő:	60 mp
Növekedési idő:	180 mp
Szilárdulási idő:	600 mp.

A poliuretán komponensek keverését Viking 18 T típusú habaggregáttal és az ehhez csatlakozó 5 A típusú szórópisztollyal végeztük. A kísérleti gyártás során 100×60×10 cm méretű próbatesteket készítettünk. A gyártáskor kétoldalt 0,6 mm vastagságú, trapézprofilú, tapadásjavító anyaggal kezelt alumínium lemezekkel határolt, kemény poliuretánhab keretben helyeztük el az adalékanyag granulátumokat. Előkísérletek során megállapítottuk, hogy homogén szerkezetű mintadarakokat csak adalékanyaggal teljesen kitöltött formákban lehet előállítani. A számított mennyiségű poliuretánhabot a granulátummal megtöltött, pófás szorítókkal rögzített függőleges helyzetű formák felső részén kialakított három belövényílánson keresztül 15 cm mélyen benyúló szórópisztollyal juttattuk el a granulátumok közötti másodlagos hézagokba.

A fenol-formaldehidhab gyártásához novolak típusú gyantát használtunk fel. A szükséges adalékanyagokból és gyantából álló homogén keveréket az adalékanyaggal együtt 25×25×10 cm belső méretű formába töltöttük és 140—180 °C hőmér-



2. ábra. Perlit-habüveg granulátummal társított poliuretánhab próbatest

sékleten kikeményítettük. A hőkezelés időtartama az összetételtől függően 2—4 óra volt.

A leírt módon előállított poliuretánhabbal társított minták (2. ábra) vizsgálati eredményeit a 3. táblázat, a fenol-formaldehidhabbal társított minták műszaki jellemzőit a 4. táblázat adatai tartalmazzák.

A vizsgálatokat az ÉMI. HSz. 242—67/1 szerint végeztük el. A hő- és a fagyállósági vizsgálatokra a következő módszert alkalmaztuk:

Hőállóság vizsgálata: 50×50×50 mm méretű próbatesteket 100—180 °C között 20 °C-ként növekvő hőmérsékleten 24—24 órás hőkezelésnek vetettük alá. Az egyes hőkezelési fokozatok után meghatároztuk a méretváltozást és a vizsgálat-sorozat végén a nyomószilárdságot. A vizsgálati eredményeket az 5. és 6. táblázatok ismertetik.

Ciklikus fagyállósági vizsgálatoknál az azonos méretű próbatesteket 24 órás víz alatti tárolás után 24 órán keresztül —20 °C hőmérsékletű térben fagyasztottuk. A fagyasztást 4 órán át 20 °C hő-

3. táblázat

Adalékanyagokkal társított poliuretánhabok műszaki jellemzői

Műszaki jellemzők	Tiszta PU-hab	Adalékanyag megnevezése és szemcsémérete (mm-ben)					
		PHG	PHG	SILI-PERL	Duzzasztott agyagkavics		
		10—30	3—10	10—30	10—20	10—30	30—50
Testsűrűség, kg/m ³	40	178	162	179	300	495	480
Hővezetési tényező, kcal/m ² °C	0,025	0,048	0,047	0,047	0,070	0,083	0,083
Nyomószilárdság, kp/cm ²							
eredeti	2,0	9,9	13,0	8,4	11,2	20,0	9,7
fagyasztás után	1,6	8,0	8,7	5,9	8,0	8,4	7,7
hőállóság után	0,36	2,5	1,2	2,0	7,6	9,2	7,0
Hőjltószilárdság, kp/cm ²	1,7	7,2	6,7	3,5	8,9	9,8	6,5
Vízfelvétel, tf.%							
2 óra után	1,5	2,0	2,5	2,8	1,2	4,9	3,5
24 óra után	2,3	3,2	3,7	4,1	1,7	7,8	6,0
Lángterjedési sebesség, mm/sec.	3,2	lá n g ú l l ó					
Adalékanyagtart., s.%	—	70,2	69,6	73,1	69,5	70,5	77,5

4. táblázat

Adalékanyaggal társított fenol-formaldehidhabok műszaki jellemzői

Műszaki jellemzők	Tiszta hab	Adalékanyag megnevezése és mérete (mm-ben)		
		PHG	SILI-PERL	Duzz. agyag-kavics
		10—30	10—30	10—30
Testsűrűség, kg/m ³	102	228	252	476
Hővezetési tényező, kcal/mó °C	0,038	0,067	0,066	0,100
Nyomószilárdság, kp/cm ²				
eredeti	6,2	12,9	13,2	21,0
fagyasztás után	4,9	10,9	11,3	19,9
hőállóság után	2,6	12,1	12,5	18,9
Hajlítószilárdság, kp/cm ²	5,2	8,1	6,1	17,7
Vízfelvétel, tf. %				
2 óra után	1,7	3,8	2,1	3,2
24 óra után	2,8	4,8	3,8	3,9
Lángterjedési sebesség, mm/sec		lángálló		
Adalékanyagtartalom, s. %	—	58,3	69,3	47,6

mérsékletű vízben való kiolvasztás és telítés követte. Huszonöt ciklus után meghatároztuk a próbatestek nyomószilárdságát. A társított poliuretán és fenol-formaldehidhabokról megállapítható, hogy szilárdságuk az adalék nélküli habok szilárdságának 4—10-szeresére nőtt. A társított habok szilárdságát, elsősorban az adalékanyag önszilárdsága szabja meg.

A legnagyobb szilárdsági értékeket abban az esetben lehet elérni, ha az adalékanyag szemcséi egymással érintkeznek. A társított habokat kedvező szilárdsági jellemzőik alkalmassá teszik önálló szerkezeti anyagként való felhasználásra.

Annak ellenére, hogy a 10—30 mm szemcseméretű adalékanyagokkal általában 70%-os térkitöltés érhető el, a habkomponensből megtakarítást nem sikerült elérni. Ez azzal magyarázható, hogy

5. táblázat

Adalékanyaggal társított poliuretánhabok méretváltozása %-ban a hőállósági vizsgálat után

A hőkezelés hőmérséklete °C	Tiszta PU hab	Adalékanyag megnevezése és mérete (mm-ben)			
		PHG	SILIPERL		Duzz. agyag-kavics
		10—30	3—10	10—30	10—30
100		+2,2	+1,3	+1,4	+1,3
120	+3,0	+0,5	—0,3	+1,0	+1,3
140	+0,5	—0,3	—0,3	+0,4	+1,1
160	—2,2	—1,0	—1,9	—0,7	—0,7
180	—6,7	—1,4	—0,3	—1,0	—1,5

6. táblázat

Adalékanyaggal társított fenol-formaldehidhabok %-os méretváltozása a hőállósági vizsgálat során

A hőkezelés hőmérséklete, °C	Tiszta hab	Adalékanyag megnevezése és mérete (mm-ben)		
		PHG	SILI-PERL	Duzz. agyag-kavics
		10—30	10—30	10—30
100	—0,3	—0,3	—0,1	—0,3
120	—0,5	—0,3	—0,1	—0,3
140	—0,5	—0,3	—0,1	—0,3
160	—0,5	—0,3	—0,1	—0,3
180	—1,2	—0,7	—0,7	—0,7

az adalékanyag szemcsék felületén ki nem habosodott, vékony műanyag réteg keletkezik, amely jelentős műanyaghab többletfelhasználást eredményez.

A tiszta fenol-formaldehid nehezen éghető, ezzel szemben a tiszta poliuretánhab igen gyorsan ég. Az adalékanyagokkal társított habok ezzel szemben alig gyújthatók meg. A láng eltávolítása után a társított műanyaghabok az égést nem vezetik tovább. Az adalékanyag gátat képez a láng útjában, valamint elvonja a hőt a környezetében levő éghető anyagtól.

A társított műanyaghabok hővezetőképessége a tiszta műanyaghab és az adalékanyag hővezetési tényezője közötti értéknek felel meg. A PHG-val és a „SILIPERL” társított poliuretánhab esetén kb. kétszeresére, fenol-formaldehidhabnál kb. 1,5-szeresére növekszik a hővezetési tényező értéke, a duzzasztott agyagkavicsal társított habok esetében a növekedés lényegesen nagyobb mértékű.

A 3—10 mm szemcseméretű PHG-val végzett társítási kísérleteknél a forma még a habnyomás növelésével sem volt teljesen kitölthető, a határoló alumínium lemezek esetenként deformálódtak, ezért a 10 mm alatti szemcseméretű adalékanyagok társításra alkalmatlannak ítéelhetők.

A vizsgálati eredmények alapján a PHG egyenértékűnek tekinthető a hasonló célra előállított külföldi eredetű habüveg granulátumokkal, míg a duzzasztott agyagkavicsnál lényegesen jobb eredményt nyújt.

3. Duzzasztott perlitel társított fenol-formaldehidhab

A P-3 minőségű duzzasztott perlit poliuretán- és fenol-formaldehidhabbal való társításra kedvezőtlen műszaki jellemzőjükkal társított habrendszert eredményezett.

A duzzasztott perlittel társított fenol-formaldehidhabok főbb műszaki jellemzői

Műszaki jellemzők	100 sr. gyantára számított duzzasztott perlit adalék (s. r.)						
	0	10	20	30	40	50	100
Testsűrűség, kg/m ³	118	137	142	152	168	176	273
Hővezetési tényező, kcal/m ² °C	0,039	0,045	0,045	0,046	0,046	0,047	0,056
Nyomószilárdság, kp/cm ²							
eredeti	7,4	10,3	10,4	10,5	13,4	14,4	31,5
fagyasztás után	5,0	7,0	6,8	6,9	12,4	13,9	30,2
hőállóság után	1,3	4,1	4,0	4,4	5,4	6,1	30,0
Hajlítószilárdság, kp/cm ²	5,9	8,0	7,9	8,0	8,0	9,3	16,2
Vízfelvétel, tf. %							
2 óra után	1,4	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,2
24 óra után	2,5	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,2
Lángállóság							

l á n g á l l ó

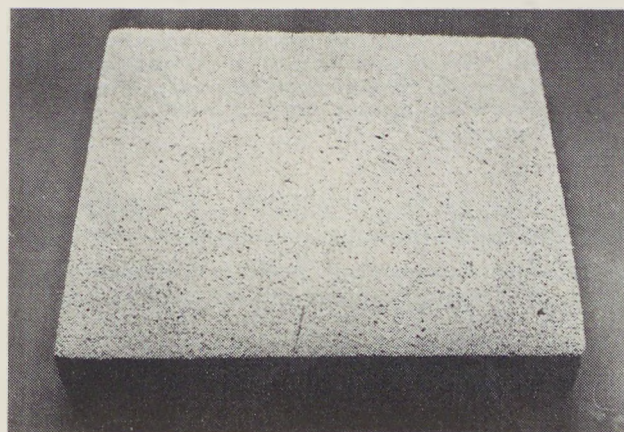
Ezzel szemben a liszt finomságúra őrölt duzzasztott perlittel jó minőségű terméket állítottunk elő fenol-formaldehidhab alkalmazásával. A poliuretánhaboknál a rendelkezésünkre álló berendezéssel nem sikerült a habanyag és a finomabb szemcsézett perlit adalékanyag keverését biztosítani.

A fenol-formaldehid gyanta és az őrölt perlit keverék legyártása, valamint habosítása az adalékanyagokkal társított minták technológiájához hasonló módon történt. Az alapanyagokat golyósmalomban homogenizáltuk.

A gyanta súlyára vonatkoztatott 10—100 súlyrész őrölt duzzasztott perlitet tartalmazó fenol-formaldehidhab minták műszaki jellemzőit a 7. táblázat tartalmazza. A perlittartalmú habok mechanikai jellemzői már 10% perlit adagolás hatására, mintegy 30%-kal javultak, további szilárdságnövekedést csak 40 súlyrész perlittel sikerült elérni. A tiszta fenol-formaldehidhabnál mért szilárdsági értékek 100 súlyrész perlit adagolása esetén a négyszeresükre növekedtek. A 100 súlyrész őrölt duzzasztott perlittel társított fenol-formaldehidhab termékmintát a 3. ábra ismerteti. A jelentős szilárdságemelkedés ellenére a hővezetési tényező értéke csak 10—20%-kal növekedett.

A perlittartalom növelésével fokozatosan mérséklődik a fagyállósági és hőállósági vizsgálatok hatására bekövetkező szilárdságcsökkenés.

Hőkezelés hatására 180 °C hőmérsékletig a vizsgált próbatetek 1% körüli zsugorodást mutattak. Az ellenőrző mérések alapján, az összes őrölt duzzasztott perlittel társított fenol-formaldehidhab minta az alkalmazott vizsgálati módszer szerint lángállónak bizonyult. Az egyes mintákat összehasonlítva megállapítható, hogy a perlittartalom növekedésével fokozódik a tűzzel szemben való ellenállóképességük. A testsűrűség a perlittartalom emelésével párhuzamosan növekszik, de még 100 súlyrész perlittartalom esetén is a könnyű-



3. ábra. 100 súlyrész (a gyanta súlyára vonatkoztatva) őrölt duzzasztott perlittel társított fenol-formaldehidhab próbatest

szerkezetes építésmódhoz felhasználható, kiváló hőszigetelő szerkezeti anyag nyerhető.

IRODALOM

- [1] Hoppe: Kunststoffe 57. 1970. 3. 146—152.
- [2] Barthel: Kemény Moltopren, mint hőszigetelő és szerkezeti anyag az építőiparban. Farbenfabriken Bayer A. G., Leverkusen (NSZK) cég magyar nyelvű kiadványa. 1970.
- [3] SI 1206/11: „Eljárás expandált habüvegszemcsék előállítására vulkanikus eredetű üvegekből”, magyar szabadalom. Budapest, 1973.

Bakos József—Nagy Lajos—Szabó Attila: Habüveg granulátumokkal, illetve duzzasztott perlittel társított műanyaghabok

A könnyű adalékanyagokkal (perlithabüveggranulátum, habüveggranulátum, duzzasztott agyagkavics, duzzasztott perlit) való társítással sikerült megnövelni a műanyaghabok szilárdsági értékeit. Hőszigetelő és teherhordozó funkciók ellátására alkalmas anyagot állítottunk elő. Az így nyert termék tűzállósága is sokkal kedvezőbb, mint tiszta műanyaghaboké.

A vizsgált könnyű adalékanyagok közül a SZIKKT-ben kidolgozott perlithab-granulátum (PHG) 10—30 mm-es frakciójával, mind poliuretán, mind pedig fenol-formaldehidhab esetén igen kedvező mechanikai és hőtechnikai jellemzők érhetők el. A testsűrűség is ezeknél a termékeknél volt a legkevesebb.

A duzzasztott perlittel való társítás csak a fenolformaldehid haboknál vezetett eredményre. A perlit-tartalom változtatásával a szilárdsági jellemzők széles határok között változtathatók.

Бакош, Й.—Надь, Л.—Сабо, А.: Пенопласты в сочетании с легкими силикатными наполнителями

За счет сочетания пенопластов с легкими силикатными наполнителями удалось повысить прочностные характеристики последних и получить новый материал, выполняющий теплоизоляционные и грузонесущие функции. Данный материал имеет также более благоприятную огнестойкость.

В ходе экспериментов было установлено, что разработанный в СИККТИ гранулат из перлитопены, а именно его фракции 10—30 мм обеспечивают как в случае полиуретановой, так и в случае фенолформальдегидной пен очень высокие механические и теплотехнические характеристики. Объемная масса также в случае применения данного наполнителя оказалась наиболее низкой.

Сочетания с вспученным перлитом привели к положительным результатам только в случае фенолформальдегидных пен. За счет изменения содержания перлита прочностные данные могут изменяться в очень широких пределах.

Bakos, József—Nagy, Lajos—Szabó, Attila: Mit Leichtsilikatzusatz versetzter Schaumplast

Durch das Versetzen mit einem Leichtsilikatzusatz konnte die Festigkeit der Schaumplaste erhöht und ein

wärmeisolierender und belastbarer Werkstoff hergestellt werden. Die Feuerfestigkeit dieses Stoffes ist wesentlich günstiger als die des reinen Schaumplastes.

Im Laufe der Versuche wurden unter den leichten körnigen Silikatzusätzen, mit der Fraktion von 10—30 mm des Perlitschaumgranulates — das im Forschungsinstitut SZIKKTI erarbeitet wurde — sowohl bei Polyurethan, als auch bei Phenolformaldehydschaum recht günstige mechanische und wärmetechnische Kennwerte erzielt. Auch die Rohdichte hatte bei diesen Erzeugnissen den niedrigsten Wert.

Der Zusatz von expandiertem Perlit führte nur bei Phenolformaldehydschaumstoffen zum erwünschten Erfolg. Mit dem Perlitgehalt können die Festigkeitskennwerte zwischen weiten Grenzen variiert werden.

Bakos, József—Nagy, Lajos—Szabó, Attila: Lightweight Silicate Aggregate—Cellular Plastics Composites

Composites including lightweight silicate aggregate and cellular plastics are superior to plain cellular plastics from the point of strength and fire resistance. These composites can be used as heat insulating and load carrying structural materials. Mechanical and thermal characteristics are especially favourable if the silicate phase consists of a 10—30 mm fraction of granulated cellular perlite and the organic phase of polyurethane or phenol-formaldehyde foams. These products have low bulk densities too. Ordinary expanded perlite gives good results compounded with the latter type of plastics only. The strength characteristics of the composites can be changed by their perlite content to a high extent.

KITÜNTETETTJEINK

Hazánk felszabadulásának 30. évfordulója alkalmával a Minisztertanács

Habuda Ádámot, a Finomkerámiaipari Művek vezérigazgatóját, a finomkerámiaipar műszaki fejlesztésében végzett tevékenységéért az

Állami-díj III. fokozatával,

az Építésügyi és Városfejlesztési miniszter

Teke Lászlónét, a FIM Kőbányai Porcelángyár Híradástechnikai Gyáregységének vezetőjét, a gyártmány- és gyártásfejlesztésben felmutatott jelentős munkásságáért az

Eötvös Lóránd-díjjal,

a Magyar Népköztársaság Elnöki Tanácsa,

a felszabadulás időszakában kifejtett tevékenységük, ill. a termelő munkában szerzett érdemeik elismerésül

Bergida Lászlót, az Építésügyi Minisztérium főosztályvezető-helyettesét,

Juhász Elemért, az ÜM Sajószentpéteri Üveggyár igazgatóját, a

Munka Érdemrend ezüst fokoza-tával,

Berkes Sándort, a Finomkerámiaipari Művek osztályvezetőjét,

Biró Istvánt, a Szolnok megyei Téglá- és Cserépipari Vállalat osztályvezetőjét,

Hajdu Pált, a FIM Kőbányai Porcelángyár gazdasági igazgató-helyettesét, a

Munka Érdemrend bronz fokoza-tával

tüntette ki.

Amikor kitüntetésükhöz Egyesületünk tagságának szerencse-kívánatait tolmácsoljuk, szívből kívánjuk, hogy sikeres tevékenységükkel a jövőben is szolgálják a szilikátipart.

VÁLLALATAINK KITÜNTETÉSE

A Magyar Szocialista Munkáspárt Központi Bizottsága a szocialista munkaversenyben elért 1974. évi kimagasló eredményei-kért

Kongresszusi Zászlóval tüntette ki a

Cement- és Mészműveket, és az *Egyesült Izzólámpa és Villamos-sági Rt-t*.

Az Építésügyi és Városfejlesztési Minisztérium az 1974. évi eredményeik elismeréseként

Kiváló Vállalat címmel tüntette ki a

Békés megyei Téglá- és Cserépi-pari Vállalatot, a

Cement- és Mészműveket, az *Északmagyarországi Kőbánya Vállalatot* és a

Finomkerámiaipari Műveket, valamint Kiváló Szövetkezet ki-tüntető címet kapott a

Műszaki Üvegipari Szövetkezet

A gazdasági és társadalmi vezetőknél, valamint a kollektívák-nak további sok sikert, eredményes munkát kívánva gratulálunk.

A brownmillerit és a víz reakciója magnézium-szulfát és mészhidrát jelen- és távollétében*

V É R T E S A T T I L A ** — R A N O G A J E C N É
K O M O R M Á R I A ** — T A M Á S F E R E N C ***

** Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai
Tanszéke, Budapest — *** Veszprémi Vegyipari Egyetem
Szilikátkémiai Tanszéke, Veszprém

Bevezetés

A portlandcement vastartalmú fázisa az úgynevezett „ferrit elegykristály-sorozat” valamelyik tagja; a ferritfázis összetétele a legtöbb cementben a $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ képletnek felel meg. A képletnek megfelelő ferritet általában *brownmillerit*-nek szokták nevezni.

A vastartalmú fázisnak a cement szilárdulásában betöltött szerepét részleteiben nem ismerjük; ennek ellenére a cement alumínium/vas arányának változtatásából eredő lehetőségeket iparilag is kihasználják (pl. a cement szulfátállóságának befolyásolása).

A szerkezetvizsgálat klasszikus módszereit (pl. a röntgendiffrakciót) a brownmillerit hidratációjának tanulmányozására csak nagy nehézségekkel lehet használni, mert a kristályszerkezetekben az Al^{3+} és Fe^{3+} izomorf helyettesítésre hajlamos és így az analóg alumínium- és vastartalmú fázisok nem különböztethetők meg egymástól. A Mössbauer-spektroszkópia ezzel szemben erre a célra jól alkalmazható, mert az alumínium nem Mössbauer-atom, de a vas igen [1, 2, 3], következésképpen a brownmillerit vasat tartalmazó szerkezeti egységei az alumíniumtól elkülönítve tanulmányozhatók. Ezt felismerve Wittmann és munkatársai Mössbauer-vizsgálatokat végeztek vízmentes brownmilleriten, valamint portland- és aluminátcementen, tanulmányozták továbbá az utóbbi hidratációját is [4, 5, 6]. Szerzők korábbi eredményei [7] (melynek során azonban csak szobahőmérsékleten felvett spektrumokat tanulmányoztak) bebizonyították, hogy a Mössbauer-spektroszkópia módszere a brownmillerit-hidratáció tanulmányozására is alkalmas.

* A moszkvai VI. Nemzetközi Cementkémiai Kongresszus anyagából.

Kísérleti rész

Anyag

A kísérletekhez felhasznált brownmilleritet a Veszprémi Vegyipari Egyetemen állítottuk elő, gondosan összekevert és homogenizált, analitikai tisztaságú vegyszerek (kalcium-karbonát, vas(III)-oxid és alumínium-oxid) oxidáló atmoszférában történő kiégetése útján. Zsugorítás után az anyagot újraőröltük, vegyi összetételét szükség esetén helyeshíttük, majd ismét kiégettük, mindaddig, míg tiszta brownmilleritet nem nyertünk. Az elvégzett kémiai és röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján a kiindulási anyag vegyileg és ásványtanilag tiszta brownmillerit volt. A kész anyagot $60\ \mu\text{m}$ alá őröltük, majd felhasználásig gondosan lezárt üvegedényben tároltuk.

Mintaelőkészítés

Kísérleteink első sorozatában a mintákat desztillált vízzel kevertük össze, majd polietilén-ampullákban tároltuk, levegőtől elzárt körülmények közt az 1. táblázatban megadott hőmérsékleten. A második sorozatban először kalcium-oxidot oltottunk meg sztöchiometrikus mennyiségű vízzel, majd az így kapott mészhidrát-port kevertük össze a brownmillerit-porral 4 : 1 molarányban, végül pedig ehhez a keverékhez adtuk a táblázatban megadott vízmennyiséget. A tárolás az előbb leírtakhoz hasonló módon történt. Ezekén kívül szulfátos minta is készült; ehhez a szobahőmérsékleten 2 hónapig hidratált CaO -tartalmú mintát telített magnézium-szulfát oldattal nedvesítettük, majd a hidratációt tovább folytattuk. Megvizsgáltunk továbbá hazai gyártású, S54 típusú szulfátálló portlandcementet is.

Mintaszám	Szilárd anyag	Víz %	Ca(OH) ₂	Telített MgSO ₄ -old.	Készítési hőmér. °C
I	brownmillerit	31	—	—	25
II	brownmillerit	55	—	—	2
III	brownmillerit	45	+	—	25
IV	brownmillerit	45	+	—	2
V	brownmillerit	45	+	+	25
VI	cement	28	—	—	25

+ = jelen van — = nincs jelen

A mérés körülményei

A Mössbauer-spektrumokat modulációs üzemmódban dolgozó spektrométerrel, és sokcsatornás analízátor segítségével vettük fel [8]. A sugárforrás platinába diffundáltatott 5 mCi ⁵⁷Co izotóp volt.

A méréseket cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (77 K) végeztük. A hidratálatlan brownmillerit esetében a vastartalom 10 mg/cm² volt, a hidratált minták és a cement esetében arányosan kevesebb.

2. táblázat

A brownmillerit- és cementminták Mössbauer-paraméterei

Mintaszám	Érlelési idő nap	ΔE mm/s	δ mm/s	Γ mm/s
I	0,5	mágneses hiperfinom		
	6	0,51	—0,07	1,29
	28	0,54	—0,04	1,29
	107	0,62	+0,09	1,30
II	0	mágneses hiperfinom		
	3	0,58	0,24	1,49
	22	0,51	0,00	1,20
	100	0,64	0,10	1,40
III	0,3	mágneses hiperfinom		
	8	0,00	0,11	0,96
	28	0,00	0,00	1,00
	100	0,00	0,05	0,73
IV	0,3	mágneses hiperfinom		
	8	0,57	0,14	1,04
	28	0,50	0,14	1,04
	86	0,69	0,15	1,27
V	60 ± 1	0,00	0,00	1,00
	60 ± 39	0,48	—0,08	1,24
	60 ± 73	0,59	—0,11	1,29
VI	0,5	mágneses hiperfinom		
	39	0,00	—0,14	1,75
		(?)		

ΔE = kvadrupólus-felhasadás

δ = izomereltolódás

Γ = félérték szélesség

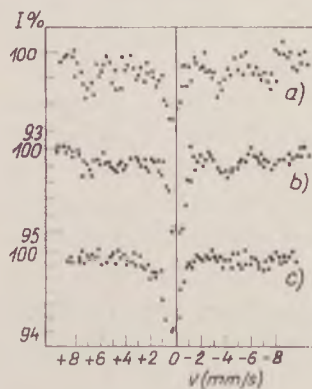
Az eredmények és azok értékelése

Az eredményeket a 2. táblázatban foglaltuk össze; néhány jellegzetes spektrumot mutat az 1. és 2. ábra.

A vízmentes brownmillerit — a korábbi vizsgálatokkal egybehangzóan [5, 7] — mágneses hiperfinom szerkezetet mutat. A spektrumok meglehetősen bonyolult alakja arra utal, hogy hatnál több vonalból áll, azaz a vízmentes brownmilleritben a vas-atomok különböző környezetekben fordulhatnak elő. (Az ⁵⁷Fe atommagban a magspin értékei alap-, illetve gerjesztett állapotban $I = 1/2$ és $I = 3/2$, ez azt jelenti, hogy az alapállapothoz 2, a gerjesztett állapothoz 4 mágneses kvantumszám rendelhető (m_I). Mivel a $\Delta m_I > 1$ átmenetek tiltottak, az ⁵⁷Fe hat különböző átmenettel rendelkezik; ennek következménye, hogy egyfajta Fe-atom környezet a spektrum mágneses hiperfinom szerkezetében 6 vonallal jelentkezik.

A hidratáció előrehaladásával a mágneses hiperfinom szerkezet fokozatosan eltűnik; a 6 napig hidratált mintákban még felismerhető (1. ábra, b), de az idősebb mintákból már hiányzik és helyette kvadrupólus-felhasadást mutató vonal jelentkezik.

A 2. táblázatban összefoglalt eredményeket áttekintve feltűnik, hogy a Ca(O)-mentes minták esetében a hidratációs hőmérséklet változtatása az eredményeket, és ezzel a vas-atomok környezetét alig befolyásolja: minden esetben nagy, 0,5–0,7 mm/s kvadrupólus-felhasadást mutatnak a spektrumok. Mivel a kvadrupólus-felhasadás (ΔE) a vas-atommagok elektronkörnyezetére jellemző, megállapíthatjuk, hogy a vas-atomok körül a töltéeloszlás aszimmetrikus. Az egyidejűleg elvégzett röntgendiffrakciós vizsgálatok tanúsága szerint hexagonális és szabályos Ca-R-hidrátok (ahol R = Al vagy Fe) egyidejűleg jelen vannak; ez, egybevetve a Mössbauer-eredményekkel úgy értelmezhető, hogy a vas-atomok mindkét szerkezetben

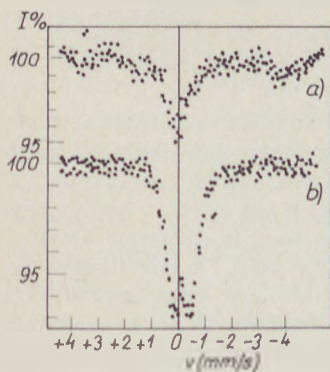


1. ábra. Az I minta Mössbauer-spektrumai különböző ideig tartó hidratáció után, a = 11 óra, b = 6 nap, c = 28 nap

részt vesznek. E megfigyelés jól egybevág Schwiete és munkatársai [9] megállapításával, aki azt találta, hogy vas jelenlétében mind 25, mind pedig 5 °C hőmérsékleten egyaránt képződik a kétféle szimmetriájú (hexagonális és szabályos) Ca-R-hidrát; de vas távollétében az alacsonyabb hőmérsékleten a szabályos fázis nem mutatható ki. Mössbauer-spektrometriával nyert korábbi eredményeink [7] (szobahőmérsékleten felvett spektrumok alapján) arra utalnak, hogy a vas-atomok preferenciálisan a szimmetrikusabb rácshelyeket foglalják el.

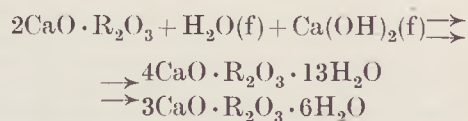
A cement hidratációja során azonban a brownmillerit nem tiszta vizes közegben, hanem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ feleslegének jelenlétében hidratálódik. A $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ot az alit hidratációja szolgáltatja. E $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hatásának vizsgálata céljából készítettük és érleltük a III és IV jelű mintát (25, illetve 2 °C hőmérsékleten). Az utóbbi ΔE értéke nagyon hasonló a mészmentes minta kvadrupólus-felhasadásához; a III minta azonban, tekintet nélkül az érlelés időtartamára kvadrupólus-felhasadás nélküli spektrumot mutat! A 2. táblázatból látható, hogy a III minta különböző ideig érlelt változatai mindegyikében $\Delta E = 0,0$. Ez arra utal, hogy ezekben a mintákban a vas-atomok mindegyike azonos és nagyon szimmetrikus környezetben foglal helyet. Az egyidejűleg elvégzett röntgendiffrakciós vizsgálat ezzel szemben azt mutatja, hogy — portlandit és szabályos $3\text{CaO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mellett — mindig megjelennek a hexagonális $\alpha\text{-}4\text{CaO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ bázisreflexiói is; ezek a fiatal mintákban erősek, az idősebb mintákban gyengébbek, de mindig jelen vannak. A hexagonális fázis azonban — a Mössbauer-spektrumok tanúsága szerint — vasmentes, minden vas a szabályos fázisban koncentrálódott.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ felesleg jelenlétében tehát a brown-



2. ábra. A szulfátadagolás hatása a Mössbauer-spektrumokra. a = III minta, 60 nap hidratáció után, szulfát nélkül; kvadrupólus-felhasadás nem mutatkozik. b = ugyanez a minta, a szulfát-adagolás után 73 nappal; $\Delta E = 0,59 \text{ mm s}^{-1}$

millerit szobahőmérsékletű hidratációja két utat követhet: (f = felesleg):



A Mössbauer-adatok világosan mutatják, hogy a vas-atomok csak az alsó nyíl szerinti reakcióban vesznek részt; ebből az is nyilvánvaló, hogy az alumínium-atomok preferenciálisan a felső nyíl szerinti reakcióutat választják.

Ha a III mintához magnézium-szulfátot adunk, bizonyos, kb. 30 napos érlelés után ismét megjelenik a kvadrupólus-felhasadás; ez azt jelenti, hogy a szulfát-ionok a vas-atomokat kimozdítják eddigi, szimmetrikus környezetű helyzetükből. Ez a megfigyelés gyakorlati fontosságú további kutatások kiindulópontja lehet, tekintettel a nagy vastartalmú portlandcementek szulfátállóságára.

A vastartalmú fázis hidratációja nemcsak tisztán, hanem cementben is követhető a Mössbauer-spektroszkópia módszerével; mivel azonban a cementek vastartalma nem nagy, meglehetősen hosszú idő szükséges a spektrum felvételéhez. A hidratálatlan S54 cementben ugyancsak mágneses hiperfinom szerkezet mutatható ki, mely azonban a tiszta brownmillerithez hasonlóan a hidratáció előrehaladásával eltűnik és végül 73 nap után már csak egyetlen paramágneses vonal mutatható ki.

IRODALOM

- [1] Goldanski, V. I.—Herber, R. H.: *Chemical Application of Mössbauer Spectroscopy* (A Mössbauer-spektroszkópia kémiai alkalmazásai) Academic Press, New York—London, 1968.
- [2] Gruverman, I. I.: *Mössbauer Effect Methodology* (A Mössbauer hatás módszertana) Vol. 1—8 Plenum Press, New York, 1965—1972.
- [3] Greenwood, N. N.—Gibb, T. C.: *Mössbauer Spectroscopy* (Mössbauer-spektroszkópia) Chapman-Hall, London, 1971.
- [4] Wittmann, F.—Pobell, F.—Wiedemann, W.: *Z. angew. Physik* **19** 281 (1965).
- [5] Pobell, F.—Wittmann, F.: *Z. angew. Physik* **20** 488 (1966).
- [6] Wittmann, F.—Pobell, T.: *Z. Naturforschung* **21** 831 (1966).
- [7] Tamás F.—Vértes A.: *Magyar Kémiai Folyóirat* **79** 266 (1973).
Tamás, F.—Vértes, A.: *Cement and Concrete Res.* **3** 575 (1973).
- [8] Soós J.—Vértes A.: *Magyar Kémikusok Lapja* **12** 690 (1968).
- [9] Schwiete, H. E.—Iwai, T.: *Über die ferritische Phase im Zement und ihr Verhalten bei der Hydratation* (A cement ferrites fázisa és annak viselkedése a hidratáció során) Westdeutscher Verlag, Köln—Opladen, 1965.

Vértes Attila—Ranogajecné Komor Mária—Tamás Ferenc: A brownmillerit és a víz reakciója magnézium-szulfát és mészhidrát jelen- és távollétében

A brownmillerit hidratációját Mössbauer-spektroszkópia segítségével tanulmányoztuk $\text{Ca}(\text{OH})_2$ és MgSO_4 jelen- és távollétében. A Mössbauer-spektrumokat 77 K hőmérsékleten vettük fel. Megállapítottuk, hogy $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nélkül a hidratáció során a vasatomok (az alumínium-atomok rovására) preferenciálisan a szimmetrikusabb rácspontokat foglalják el. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jelenlétében ez az eloszlás még határozottabb képet mutat: bár a brownmillerit hidratációja során mind hexagonális, mind pedig szabályos szerkezetű hidrátok keletkeznek, a hexagonális fázis vasmentes, minden vas a szabályos fázisban koncentrálódik. Szulfát ionok adagolása azonban a vasatomokat kimozdítja a szabályos rácspontokból. E megfigyelés feltehetően összefügg a nagyobb vastartalmú cementek fokozott szulfátállóságával.

Вертеш А.—Раногаяцне Комор М.—Тамаш Ф.: Реакция между браунмиллеритом и водой в присутствии сульфата магния и гидрата окиси кальция и при отсутствии их

Изучалась гидратация браунмиллерита в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и MgSO_4 и в их отсутствии с помощью спектроскопии-Мессбауэра. Спектры Мессбауэра были сняты при температуре 77 К. Было установлено, что при отсутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в процессе гидратации атомы железа занимают предпочтительно наиболее симметричные узлы решетки (за счет атомов алюминия). В присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ это распределение получает еще более определенную картину: хотя в процессе гидратации браунмиллерита образуются как гексагональные, так и кубические гидраты, гексагональная фаза не содержит железа, все железо концентрируется в кубической фазе. Добавка сульфатных ионов приводит к освобождению атомов железа из узлов кубической решетки. Отмеченное явление несомненно связано с повышением сульфатостойкости цементов с более высоким содержанием железа.

Vértes, Attila—Frau Ranogajec, Komor, Mária—Tamás, Ferenc: Reaktion von Brownmillerit und Wasser, bei An- und Abwesenheit von Magnesiumsulfat und Kalkhydrat

Die Hydratation von Brownmillerit wurde anhand der Mössbauer'schen Spektralanalyse, bei Anwesenheit, sowie bei Abwesenheit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und MgSO_4 untersucht. Die Mössbauer-Spektren wurden bei einer Temperatur von 77 K aufgenommen. Es wurde festgestellt, daß die Eisenatome im Laufe der Hydratation ohne $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (zu Lasten der Aluminiumatome) mit Präferenz die symmetrischen Gitterpunkte einnehmen. Bei der Anwesenheit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zeigt sich diese Verteilung in noch ausgeprägterer Form: obwohl sich im Laufe der Hydratation von Brownmillerit sowohl hexagonale, als auch Hydrate regulärer Struktur bilden, ist die hexagonale Phase eisenfrei und das Eisen konzentriert sich restlos in der regulären Phase. Durch die Zugabe von Sulfationen werden die Eisenione jedoch aus den regulären Gitterpunkten fortbewegt. Diese Beobachtung dürfte mit der erhöhten Sulfatbeständigkeit der Zemente mit größerem Eisengehalt zusammenhängen.

Vértes, Attila—Komor, Mária (Mrs. Ranogajec)—Tamás, Ferenc: The Reaction between Brownmillerite and Water in the Presence and Absence of Magnesium Sulfate and Hydrated Lime

The hydration of brownmillerite was studied by Mössbauer spectroscopy in the presence and absence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and MgSO_4 . Mössbauer spectra were taken at 77 K. In the absence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ iron atoms occupy preferentially, on the expense of aluminium atoms, the more symmetric lattice sites during hydration. This distribution is still more pronounced on the presence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$: though both hexagonal and cubic hydrates are formed during the hydration of brownmillerite, the hexagonal phase is iron-free, all iron is concentrated in the cubic phase. The addition of sulfate ions, however, displaces the iron atoms from their previous cubic sites. This observation may be in connexion with the improved sulfate resistance of high-iron portland cements.

Lapszemle

SZTEKLO I KERAMIKA

Moszkva, 1975. 1. szám

ETO: 666.1.032.5

Fedoszov, V. V.—Seszterkin, N. G.: Üvegformázó gépek formázó alkatrészeinek felújítása és tartóssá tétele. 18—21. old.

Az öblösüveg gyártásnál alkalmazott nagy mennyiségű formakészlet indokolja azok alkatrészeinek felújításával és tartóssá tételével kapcsolatos bel- és külföldi kutatásokat. A formák felújítása, a felújításhoz alkalmazott ötvözetek; hazai (szovjet) porszerű anyagok, a porszerű anyagok gázos, ömlesztő felrakásának égői és technológiája. A porszerű anyag gázos, ömlesztő felrakógépe: belsőkamrás keverés elvén működik, forrasztópisztoly-csőből és a por-

kamrával egybeépített keverő egységből áll. A Ni—Cr—B—Si rendszer ötvözei a legmegfelelőbbek, nagyon kemények 700 °C-ig, hőállóak 950 °C-ig és üvegvalókkal szemben korrózióállóak.

ETO: 666.5:620.191.7:543.422

Kovel'man, G. A.—Keljner, N. B.: A porcelán hibáinak meghatározása optikai, emissziós spektrálmikroanalizátor segítségével. 25—26. old.

A porcelán színeződési hibáinak természetére optikai, emissziós spektrálmikroanalizátor alkalmazásán alapuló meghatározási módszert dolgoztak ki. A spektrum látható és ultraviolet tartományában készített spektrogrammok elemzése alapján kimutatták a

porcelán felületén és mélységében keletkezett zárványok milyenségét és azt, hogy azok a masszában voltak-e, vagy a gyártási folyamatban keletkeztek.

SZTROITEL'NÜE MATERIALU

Moszkva, 1975. 2. sz.

ETO: 666.92.041.53:662.95

Szeregin, A. M.—Prohorov., K. I.: Központi gázégő aknakemencékhez. 13. old.

50 és 100 t/240 teljesítményű aknakemencéken kipróbált központi gázégő-berendezést ismertetik. A szerkezet egyszerű, üzembiztos, lehetővé teszi a kemence keresztmetszetén belül a gázeloszlás javítását, az el nem égett rész mennyiségének és az égetőzónában a bélés termikus feszültségének csökkentését. Névleges égőtéljesítmény 260 Nm³/ó, ebből 40—70% a központi égőn, a többi a szokásos szerkezetű periférikus égőkön kerül az égetőzónába.

Összefüggések a cementek szerkezete és tulajdonságai között*

TAMÁS FERENC

Veszprémi Vegyipari Egyetem; Szilikátkémiai Tanszék,
Veszprém

Általános áttekintés

Szerkezet

A megszilárdult cement két fő alkatrészből áll: szilárd részből és pórusokból. Ez a két fő alkatrész természetesen további csoportokra is bontható: a szilárd részek közt pl. beszélhetünk reagálatlan klinkerásványokról, valamint a klinkerásványok hidratációs termékeiről. A hidratációs termékek egy része jól kristályosodott (pl. kalciumhidroxid, vagy ettringit), de jelentős részének kristályosodási foka kicsiny, csaknem amorfként viselkednek. A pórusok a szilárd anyag üregei, kezdetben folyadékmal, később levegővel vannak betöltve; a pórusok mennyisége, alakja és mérete igen nagy mértékben változhat.

Mechanikai tulajdonságok

A megszilárdult cement legfontosabb mechanikai tulajdonsága a *szilárdság*, bár egyéb mechanikai jellemzők, mint pl. a rugalmassági tulajdonságok, vízáteresztő képesség, térfogatállandóság stb. ugyancsak szerepelnek néhány összefoglalásra átadott cikkben.

Nyilvánvaló, hogy a megszilárdult portland-cementpép szilárdsághordozó fázisa a szilárd rész: minél nagyobb a szilárd alkatrész szilárdsága, annál nagyobb lesz a megszilárdult cementpép szilárdsága is — feltételezve azt, hogy ezt a belső szilárdságot más tényezők nem rontják le. A valóságban azonban mindig jelen vannak olyan más tényezők, melyek a kötőerők egyenletes eloszlását megbontják. Ilyennek tekinthetők a pórusok, de kisebb mértékben a szemcsehatárok és feszültségkoncentrációk is.

* A VI. Nemzetközi Cementkémiai Kongresszuson, (Moszkva, 1974. szeptember) elhangzott összefoglaló jelentés.

Nagyszilárdságú cement tehát kétféleképpen érhető el: a nagy belső szilárdságú szilárd fázis maximális mennyiségben való kialakításával és egyidejűleg mindazon tényező csökkentésével (elsősorban a pórusmennyiségre gondolok), mely ezt a belső szilárdságot csökkentené. Előrebocsátandó, hogy ez a második szempont, tehát a pórusok mennyiségének csökkentése sokkal könnyebben vezet célra, mint az első. Az összefoglalásra átadott valamennyi cikk a fenti két tényező, tehát 1. a szilárd fázis szerkezete és 2. a pórusszerkezet valamelyikével foglalkozik.

A szilárd fázis

Még mindig nem ismerjük a szilárd fázis fázisban kialakuló kötések kémiai természetét. Powers úttörő kísérletei óta a legtöbb szerző ezeket van der Waals, vagy hidrogén kötéseknek tekinti, bár az átadott kéziratokban olyan utalásokat is találunk, hogy az elsődleges kötőerők ionos, vagy részben kovalens kötések.

A szilárdsághordozó fázis kémiai összetételét sem lehet tisztázottnak mondani. Általánosan elfogadják azt a tényt, hogy az egyes klinkerásványok külön-külön hidratálódnak, anélkül, hogy egymás hidratációját befolyásolnák és a hidrátok a fő klinkeralkotók közül (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) legfeljebb két oxidot tartalmaznak. Itt nem vettük figyelembe a kisebb mértékű helyettesítődéseket, bár ezek hatása sem hanyagolható el, ismert pl., hogy az alít reakcióképesebb mint a tiszta trikálcium-szilikát. Ezt a kérdést részletesen tárgyalja *Sersale* cikke.

A kötőerőt hordozó fő fázis kristályosodási foka szines megnyugtatóan tisztázva. Szinte kivétel nélkül az a vélemény, hogy e fázis gélyszerű, azaz rozszul kristályosodott anyagból, főleg kalcium-

szilikát hidrátokból áll, míg a megszilárdult cement többi fázisa ebből a szempontból kisebb jelentőségű. Mindezek a „hagyományos” eredmények azonban a röntgendiffrakciós szerkezetkutatás eredményein alapulnak. Néhány más, vagy újabban bevezetett módszer azonban alkalmas lehet arra, hogy ezt a kérdést tisztázza, ilyen pl. az infravörös abszorpció (*Spünova és munkatársai*), de ennél lényegesen kevésbé bonyolult módszer is alkalmas lehet a szilárdsághordozó fázis vizsgálatára, és érdekes új eredményeket is hozhat, így pl. *Mitouzasz és munkatársai* egyszerű szelektív kioldás útján (az oldószer bórsav volt) arra a következtetésre jutottak, hogy a megszilárdult cementpép négy összetevős vegyületeket (Ca-Si-Al-H₂O és Ca-Si-Fe-H₂O) tartalmaz nagy mennyiségben, mely a teljes szilárd rész felét is kiteheti. Ez rendkívül érdekes új eredmény, mely a cementszilárdulás eddigi elképzelését gyökeresen módosítja; mindaddig azonban, míg ezt a felismerést más módszerekkel alá nem támasztják, nem lehet teljes mértékben elfogadni. Ugyanakkor azonban a négy összetevős vegyület, mint szilárdsághordozó fázis elképzelését támogatja *Popovics* munkája is, habár csak közvetett módon: *Popovics* ugyanis azt találta, hogy a trikálcium-aluminát a klinker-szilikátok hidratációjában jelentős szerepet játszik. *Popovics* azonban ezt a hatást katalízisnek tartja.

Mint már említettük csaknem általánosan elfogadott az az elképzelés, hogy a megszilárdult portlandcement pép szilárdsághordozó fázisai gél-szerű anyagok. Jellemző példa erre *Grudemo* cikke; *Hedin* azonban ellenkező véleményen van, elképzelése szerint a szilárdsághordozó fázis kialakulásában nem a kristályszerkezet, vagy a morfológia játsza a döntő szerepet, hanem az, hogy az egyes kialakuló egyedi részecskék képesek-e nagyobb egységekké egyesülni. A morfológiai kutatást az újabb időben egy nagyszerű új kísérleti eszköz, a scanning elektronmikroszkóp, a továbbiakban röviden SEM segíti, melyet számos kutató használ, (pl. *Sersale*, *Hedin* és mások, de a hagyományos transzmissziós elektronmikroszkóp sem ment ki még a divatból; pl. *Spünova és munkatársai* ilyen módon végezték kísérleteiket).

A pórusok

A porozitást (melyet rendszerint térfogatszázalékban fejeznek ki) számos módszerrel lehet meghatározni; ezek közül legrégebbi a sűrűség és a testsűrűség meghatározása, melyekből a porozitást számítás útján lehet megkapni. Mivel azonban a térfogat meghatározásához rendszerint vizes volumenométereket használnak, a minta nedvessé válik,

mely a pórusszerkezetet nagymértékben megváltoztatja. Száraz térfogatmeghatározó módszerek is léteznek, így pl. *Feldman* és *Beaudoin* héliumos piknométert használtak, mely mindezeket a nehézségeket kiküszöböli. Számos további jellemző is létezik, mely a porozitással hozható összefüggésbe, ilyen pl. a fajlagos felület, melyet rendszerint abszorpciós módszerrel határoznak meg, bár kisszőgű röntgenszórással is érdekes eredményeket lehet elérni, mint ahogy azt *Grudemo* cikkében láthattuk. A porozitás térfogatszázalékban kifejezett mennyiségét azonban nem szabad abszolutilizálni; igen sok függ a pórusok nagyságának és alakjának eloszlásától is. Egy pórus ugyanis nem egyszerűen egy olyan hely, ahol a test teherviselő keresztmetszete lecsökken, hanem ezen kívül még más utakon is csökkenti a feszültségét. A pórusok körül zavart rácsszerkezetű területek vannak és a pórusok, különösen a nem gömb alakú, hanem éles, sarkos pórusok feszültségkoncentrációt is előidéznek. A párhuzamos falú pórusok pedig repedésnek tekinthetők, melyek nagymértékben csökkentik a szilárdságot. Ebből a szempontból nagyon fontos a repedésterjedési tanulmányok végzése.

Az elmondottak mind arra mutatnak, hogy sürgős szükség van pórusméret és pórusalak vizsgálatokra. A pórusméret-eloszlás meghatározására számos módszer ismeretes, ezek közül a legszélesebb körökben a higanyos porozimetria és az adszorpció-deszorpció módszer ismeretes (az utóbbi pórusalak előzetes feltételezésével, de anélkül is elvégezhető). A jelentésben tárgyalt cikkek között találunk ugyan pórusméret-eloszlással foglalkozó tanulmányokat, de a cementpép műszaki tulajdonságaival csak minőségi összehasonlítást adott két tanulmány (*Butt és Kolbaszov*, valamint *Ugincsz és Libenko*).

A pórusokat tulajdonképpen „negatív részecskéknek” lehet tekinteni. Ha ezzel a hasonlattal tovább megyünk, azt mondhatjuk, hogy egy szemcsés halmaz többé-kevésbé jó leírásához három közelítést alkalmazhatunk: 1. megadjuk a szemcsés halmaz tömegét, 2. megadjuk a szemcsés halmaz fajlagos felületét és 3. megadjuk a szemcsés halmaz szemcsenagyság-eloszlását pl. *Rosin*—*Rammle*-féle együtthatók alakjában (átlagos szemcseméret és egyenletességi tényező). A pórusokhoz visszatérve a százalékban kifejezett bruttó porozitás meghatározása a fenti 1. számú közelítés analogonja.

Az általam referált tanulmányok között azonban csak a bruttó porozitás és a műszaki tulajdonságok között találunk mennyiségi összefüggéseket.

Ez annak következménye, legalább is részben, hogy jelenleg még nem tudjuk a pórusméret elosz-

lást egyszerű állandókkal kifejezni, vagy másszóval nem ismerjük a pórusméreteloszlás egyenleteit. Felhívom a figyelmet, hogy a cementes és szilikátos mérnökök foglalkozzanak ezzel a kérdéssel, hiszen csak a pórusméret-eloszlás matematikai leírása fogja megadni annak lehetőségét, hogy a pórusok összességére felvilágosítást kapjunk. Ez nem lesz egyszerű feladat, hiszen a pórusméret-eloszlás nem valami egységes „természetes” folyamat eredménye (ismeretes, hogy a szemcseméret eloszlásra vonatkozó törvények, még a legjobban bevált Rosin—Rammler-féle eloszlás is csak „természetes aprózódásra” vonatkozik). Nagyon valószínű, hogy a makro- és mikropórusok más-más folyamatok eredményei. Ezt a kérdést részletesen tárgyalja *Csehovszki* és *Berlin* tanulmánya.

Miután megtaláltuk a pórusméret-eloszlási függvényt, a következő feladat az lesz, hogy megállapítsuk: milyen pórusméret-eloszlási jellemzők változnak az érlelési idővel, hőmérséklettel stb. és milyen módon. Itt kell felhívni a figyelmet a kémiai segédanyagoknak a pórusszerkezetre gyakorolt befolyására (lásd pl. ebből a szempontból *Butt* és *Kolbaszov* tanulmányát). És végül miután megismertük a pórusméret-eloszlási törvényeket és meghatároztuk a külső tényezők hatását ezekre a törvényekre, meg lehet kísérni a cementkő mechanikai tulajdonságai és a pórusméret-eloszlási indexek közötti összefüggés felkutatását.

A fenti fejtegetések tükrében nincs sok értelme a porozitás és szilárdság (vagy porozitás és rugalmasság) közötti összefüggések kutatásának, ha nem vesszük figyelembe a pórusméret eloszlását és a pórusalakokat. Ennek ellenére számos ilyen kísérletről számolnak be a tanulmányok, s néhány esetben igen jó korrelációt lehetett találni. Az alapvető tény természetesen az, hogy a porozitás növekedésével a szilárdság csökken. Ezt a minőségi összefüggést azonban mennyiségivé kell tenni, azaz ki kell fejezni a szilárdságot (σ) a porozitás (p) függvényében, azaz más szavakkal meg kell találni a

$$\sigma = f(p)$$

függvényt. Célszerű volna, ha erre két paraméteres függvényt lehetne felírni, hiszen ezt könnyűszerrel egyenessé lehet átalakítani megfelelő koordináta-transzformáció útján. Rendszerint σ -t ábrázolják az ordinátán, míg a p -t (független változót) az abszcisszatengelyen. A két leggyakrabban használt koordináta-rendszer a lineáris és a logaritmikus. A kettő kombinációjával az alábbi négy lehetőség adódik:

Abszcissza	Ordináta	Milyen egyenlet ad egyenest?
lineáris lineáris	lineáris logaritmikus	lineáris egyenlet exponenciális egyenlet
logaritmikus	lineáris	logaritmikus egyenlet
logaritmikus	logaritmikus	hatványegyenlet

Érdekes, hogy a referált cikkek között mind a négy egyenlettípus előfordul. Lineáris szilárdság/porozitás egyenletet *Dyczek* és *Petri* tételez fel (mely azonban véleményem szerint elfogadhatatlan); *Feldman* és *Beaudoin* exponenciális egyenletet feltételez, *Grudemo* valamint *Popovics* hatványegyenletet, végül *Roy* és *Gouda* logaritmikus egyenletet. Ez a nagy változatosság is bizonyítja azt, hogy még nem találtuk meg a közös alapot; nézetem szerint ezt a közös alapot, csak akkor lehet megközelíteni, ha megtaláltuk a megfelelően pontos pórusméret eloszlási függvényt.

Nyilvánvaló, hogy minden mérés csak akkor válik igazán értékesé, ha megfelelő számú egyedi vizsgálatot hajtottak végre és ezeket statisztikai adatfeldolgozás módszerével értékelték. Sajnos azonban ezt a szempontot általában nem veszik figyelembe; az elemzett cikkek között csak a *Dyczek* és *Petri* adja meg a korrelációs együtthatót.

* * *

Beszámolóm második részében részletesen ismertetem a tanulmányokat. Meg szeretném jegyezni, hogy az ismertetés terjedelme a cikkek tudományos értékével nem hozható összefüggésbe, hiszen egy részletesebb, hosszabb ismertetés gyakran csak azt jelenti, hogy kevésbé hagyományos, vagy szokatlan, olykor meglepő eredményeket tartalmaz a tanulmányozott cikk.

Összefoglalásom bevezetőjének végén szeretném kifejezni azt az őszinte meggyőződésemet, hogy a cement a legnemesebb, legértékesebb anyag mindannyiunk számára, és e nem anyag előtt még hatalmas, eddig fel nem derített távlatok vannak. Az egyik legfontosabb műszaki tulajdonság a szilárdság növelésére, szinte nagyságrendi mértékű növelésére *Roy* és *Gouda* cikke mutatta meg az utat, de bizonyos vagyok abban, hogy a cementkő és a beton számos más sajátága is hasonló mértékben megjavítható, és a fejlődés útja csaknem bizonyosan nem az empirikus kutatás lesz, hanem éppen a szerkezet és a szerkezetet összekötő erők jobb megismerése fog ide vezetni. Meg vagyok győződve arról, hogy az az óriási munka, melyet e kongresszus résztvevői, valamint a korábbi kongresszuso-

kon részt vevő elődeink végeztek, végül meg fogja hozni a gyakorlati gyümölcsöket is korunk rendkívüli módon felgyorsult tudományos és műszaki fejlődésében.

A tanulmányok értékelése

Mitouzasz és munkatársai új módszert írnak le a megszilárdult cementkő fázisösszetételének tanulmányozására. Ez a módszer a megszilárdult cement egyes alkotórészeinek szelektív kioldásából áll olyan módon, hogy a kioldás során a többi alkotórész ne változzék.

A szelektív kioldás módszere nem újdonság a cementkémiában, számos korábbi kutató foglalkozott a klinker, vagy a cement ilyen módon történő vizsgálatával. Ismeretes pl. hogy a savak, elsősorban a klinker szilikátjait, míg egyes adatok szerint a cukoroldat az aluminátjait és ferritjeit oldja ki. Mindezek az oldási módszerek azonban számos külső tényező hatására igen érzékenyek így pl. a szilárd anyag szemcseméret-eloszlása, az oldószer hőmérséklete és a keverési módszer mind befolyásolja az eredményeket. Ez az amiért a szelektív kioldás módszerét általában pontatlannak, sőt félrevezetőnek tartják.

Mitouzasz és munkatársai a savas kioldás módszerét használják a megszilárdult cement vizsgálatára. Az általuk használt oldószer a borsav telített oldata, mely elsősorban a szilikátokat támadja meg; a nem szilikátos anyagok kioldódásának veszélyét azonban azzal az egyszerű ötlettel küszöbölték ki, hogy nem a szilárd anyag súlycsökkenését mérik, hanem az oldószer kovásv-tartalmának növekedését. A szerzők nem adják meg a pontos kísérleti módszereket, azt állítják azonban (bizonyíték nélkül), hogy a szobahőmérsékletű oldás csak a kalcium orto- és piroszilikátjait oldja fel és természetesen a kalcium-oxidot, melynek mennyiségét azonban nem mérik, míg a forró oldószer az előbbieken kívül a metaszilikátokat is oldja.

Ezzel az egyszerű módszerrel tanulmányozták a cementásványok és a megszilárdult cement szilárdulási folyamatát és számos igen értékes és érdekes eredményhez jutottak: a tiszta C_3S és β - C_2S vízzel olyan módon reagál, hogy a keletkezett tobermoritgél csak orto- és piroszilikátokat tartalmaz. Ha azonban aluminátok és ferritek is jelen vannak (tehát pl. az üzemi cementekben), akkor a hidratációs termék minősége megváltozik és nem lesz teljesen oldható szobahőmérsékletű borsav oldatban. *Mitouzasz* és munkatársai szerint ezt az okozza, hogy ilyenkor a cement hidratációja során négyösszetevős szilárd fázis keletkezik. (Ez az el-

képzelés valamennyi korábbi kutatás eredményeinek ellentmond!) A szerzők ezt a fázist X fázisnak nevezik, sőt tovább mennek, megkülönböztetik az X_1 és X_2 fázist is, ahol a negyedik komponens (a kalcium-oxid, a szilícium-dioxid és a víz mellett) alumínium-oxid, illetve az X_2 esetén vasoxid. Az alumínáttartalmú X_1 fázis oldhatatlan a borsav oldatban, de gipszkő hozzáadására oldhatóvá válik, mert ilyenkor ettringit és metaszilikát képződik. Az X_2 fázis a borsavas oldással szemben kevésbé ellenálló. A szerzők megkísérelték ugyan e fázisok röntgendiffrakciós jellemzését is, de ezen a téren említésre méltó eredmény nem született.

Ebben a tanulmányban leírt jelenségek — feltevése, hogy a szerzők kísérleteinek értelmezése helyes — rendkívül fontosak, mert azt jelentik, hogy a megszilárdult cement legfontosabb fázisát (mely a szerzők számos mintájában a szilárd anyagnak több, mint felét teszi ki!) teljesen félreismerte valamennyi eddig publikált korábbi tanulmány. Annak ellenére, hogy a cikkben leírt tények közül számosat még ellenőrizni kell (pl. a legnagyobb C_3S tartalmú cementből készült megszilárdult cementkő kalcium-hidroxid tartalma a legkisebb) e tanulmány fényében a cementszilárdulásra vonatkozó korábbi tudásunk igen fontos pontjait ismételtelen felül kell vizsgálni.

Butt és *Kolbaszov* professzorok cikke láthatólag nem teljes tanulmány, hanem egy nagyobb munka kivonata. Ennek tulajdonítható, hogy a szerzők nem írják le pontosan a felhasznált módszereket, mely az értékelést nagyon megnehezíti. A cikk célja az, hogy összefüggéseket állapítson meg a műszaki tulajdonságok (elsősorban a szilárdság és a fagyállóság), valamint a pórusméret-eloszlás között. Ebben a vonatkozásban nemcsak a klinkerösszetétel és a szilárdítási hőmérséklet hatását tanulmányozták, hanem a hozzáadott szervesetlen sóoldatok hatását is.

Annak ellenére, hogy a szerzők nem írják le a pórusméret-meghatározás módszerét, mégis igen értékesek a kapott eredmények. Ezek közül az egyik legfontosabb: a fagyállóság szempontjából a finom pórusok előnyösek, a durva pórusok azonban károsak. A cikk nem említi meg a fagyállósági problémák megoldásának azt a módszerét, melynek során mesterségesen állítanak elő a betonban pórusokat (légpórusképző adalékok segítségével). A szerzők megfigyelték azt, hogy a nátrium-nitrit hatása abból áll, hogy megakadályozza a durva pórusok képződését. Ez a megfigyelés nemcsak elméletileg érdekes, hanem ipari jelentőséggel is bír. Nyilvánvaló, hogy az ilyen kezelés nemcsak a fagyállóságot javítja, hanem a vízáteresztőképessé-

séget is csökkenti (különösen nagy víz-cement tényező és szobahőmérsékletű szilárdítás esetén). A szerzők nem említik meg, de gyakorlati szempontból az is fontos lehet, hogy a nátrium-nitrittel kezelt betonban kisebb az acélbetét korróziójának veszélye.

Sersale professzor cikke az alumínium, vas és magnézium adalékkal készült alitok hidratációs viselkedését ismerteti. A magnézium-oxidot három, az alumínium-oxidot és vas-oxidot két különböző mennyiségi szintben adagolták és csak az egy- és két-oxidos szennyezés hatását vizsgálták. Az ilyen módon készült szintetikus klinkereket megőrölték, rendszerint gipszkövet és kvarcot is adagoltak, majd ebből a keverékből cementet készítettek és meghatározták a szilárdságot különböző ideig tartó szilárdulás után. A vizsgált tulajdonságok között volt a szilárdság, a hidratációs fok (röntgen-diffrakciós módszerrel), valamint a minták morfológiája (SEM módszerrel).

A cikk legfontosabb eredménye az, hogy ismét bebizonyította a szennyezett alitoknak vízzel szembeni nagyobb reakcióképességét a szennyezetlen trikálcium-szilikáthoz képest. Az egy-oxidos szennyezésnél a leghatásosabb a vas, majd ezt követi az alumínium és a magnézium. A szerző által tanulmányozott adagolási közben a nagyobb koncentrációjú szennyezés általában nagyobb mértékű hidratációt ad; ilyen szempontból azonban a magnézium-oxid viselkedése különleges, mert ez a legmagasabb hidratációs fokot akkor adja, ha közepes az adagolt mennyiség. A szilárdulási idő ezt a sorrendet nem befolyásolja. A kétösszetevős szennyezések esetében a helyzet lényegesen bonyolultabb és nem sikerült egyértelmű eredményeket elérni. Az mindenesetre biztos, hogy az egyes szennyezések hidratációt elősegítő hatása nem additív. A két összetevős szennyezésnél is a vas a leghatásosabb.

Hedin nyole különböző klinkerásványt állított elő, majd ezekből kb. 200 két összetevős keveréket. Ezekhez részben adagolt, részben nem adagolt gipszkövet. A keverékekből előállított habarcsok szilárdságát határozta meg és megvizsgálta a rendszerek morfológiáját is (SEM módszerrel). Morfológiai szempontból Hedin a kapott, hidratált szilárd anyagokat öt csoportba osztályozza: 1. prizmás, 2. hexagonális, és 3. szemcsés kristályok, 4. gyűrött lemezek és végül 5. amorf anyagok. Az, hogy valamely hidrát a fenti csoportok egyikébe, vagy másikká tartozik önmagában még nem jellemzi a szilárdságot. A szilárdság igazi oka az, hogy ezek a szemcsék a tér három irányában összetapadnak-e, vagy sem. Pl. a C_2SH , vagy a CAH_{10} nagy szilárd-

ságokat adnak, ugyanakkor az ettringit nem (sőt a más hidrátok által kialakított szilárdságot az ettringit csökkenti), annak ellenére, hogy mindezek az egy csoportba tartoznak. A szemcsés kristályok (3. csoport) ugyanakkor sohasem adnak nagy szilárdságú anyagokat, mert ezek a kristályok (pl. C_3AH_6) nem hajlamosak az összetapadásra. A hexagonális lemezeket (2. csoport) gyakran önálló kristályként találhatjuk, és ebben az esetben szilárdságot nem hordoznak; de igen gyakran orientált összenövéseket alkotnak, melyek csaknem pórusmentesek és ilyenkor igen nagy a szilárdság. A kis mésztartalmú kalcium-szilikát-hidrátok alakja gyakran lemezes (4. csoport), melyek szilárdak, vagy sem; igen szilárdak akkor, ha póruskitöltő anyagként szerepelnek, vagy diszkosz alakú tömör formákat alkotnak (ez gyakori eset a gőzöléses szilárdulás után), de laza állapotban szilárdságot nem hordoznak. Végül az amorf tömegek (5. csoport) jelenléte csaknem mindig nagymértékben lecsökkenti a szilárdságot.

Mindezek a szerkezeti elemek azonban nem statikusak, hanem az egyik csoportból a másikba igen gyakori az átmenet. Így pl. a ferrit és trikálcium-szilikát keverékek esetében az első hidratációs termék az amorf FH_3 (5. csoport) ez az oka a kis kezdőszilárdságnak és lassú hidratációnak, melyet gyakran „beborítódási” hatásnak is neveznek. Később azonban az FH_3 a kalcium-hidroxiddal reagál hexagonális kalcium-ferrit hidrátok keletkeznek, melyek már hatásos szilárdság hordozók.

Ez a cikk szinte egyáltalán nem foglalkozik a szilárdságot legnagyobb mértékben befolyásoló tényező: a porozitás hatásával, felhívja azonban a figyelmet, arra, hogy a szilárd-szilárd szemcsehatárok is jelentősek lehetnek a szilárdság kialakítása szempontjából.

Grudemo cikke igen célratorően foglalkozik a szilárdság-szerkezet összefüggésekkel. Kísérleti módszere a hagyományos volt: különböző cementpépeket állított elő, amikor is a víz-cement tényező 0,32—1,00 között váltakozott, majd ezeket a szokásos módon formázta és érlelte. Ezen kívül használta a sajtolásos szilárdítást is, a sajtolást vízzel való telítés követte. Meghatározta a kapott termékek nyomó- és húzószilárdságát különböző érlelési idők után, valamint a mikrokeményiséget is; a szerkezeti tulajdonságok között vizsgálta a pórusméreteloszlást (vízdeszorpciós mérésekkel), a sűrűséget és a víztartalmat. A kiindulási termékek és a késztermékek ásványi összetételét röntgen-diffrakcióval határozta meg, míg a morfológiai kísérletekhez SEM eljárást használt.

Grudemo az alábbi módon értelmezi eredmé-

nyeit. A minták szilárdságát a szilárd anyag térfogata, illetve a pórustérfogat határozza meg. Az első V_s , a másodikat V_p -vel jelöljük. Természetesen $V_s + V_p = 1$. A V_p tulajdonképpen csökkenti a V_s által adott eredeti szilárdságot. A V_s további részekre osztható, ilyen pl. a változatlan klinkerásványok térfogata (V_a) a durvakristályos kalcium-hidroxid térfogata (V_{CH}) és a cementben keletkező tobermorit-gél térfogata (V_g). Ezt a négy térfogatarányt különböző súlyokkal kell figyelembe venni. A súlyozási érték 0-tól 1-ig terjedhet, és az összes súlyozott térfogat részek összegét X_e -vel jelölhetjük, azaz az effektív térfogattal. Grudemo elképzelése szerint $\sigma = X_e^n$. Ez tehát hatványegyenlet, azaz akkor kapunk egyenes vonalat, ha a σ -t logaritmikus és az X_e -t is logaritmikus osztású tengelyen ábrázoljuk. Ebben az esetben az egyenesek iránytangense az n -nek felel meg. A Grudemo által közölt rajzokban az n értéke mindig 6.

Igen fontos az egyes súlyozási tényezők helyes megválasztása. Grudemo ezeket teljesen vaktában választotta meg, majd megvizsgálta azt, hogy milyen súlyozó tényezők mellett kapja az egyenest legjobban megközelítő adatokat. Azt találta, hogy a legjobb, legszorosabb korrelációt akkor kapja, ha a pórusok és a V_{ch} térfogat arányát 0, a cementgél térfogatarányát egységnyi és a nem reagált klinkerásványok térfogatarányát 0,5 súllyal veszi figyelembe, azaz

$$X_e = V_g + 0,5V_a$$

Mindezek az eredmények egyaránt vonatkoznak a nyomó és húzó szilárdságra, sőt a mikrokeménységre is; sajnálatos azonban, hogy nem adja meg a korrelációs együtthatókat.

Érdekes és gyakorlati szempontból fontos megfigyelés az, hogy egy bizonyos kor után a húzószilárdság állandóvá válik, sőt később csökkenni is kezd. Ez hasadási repedések keletkezésével magyarázható. A szerző azt javasolja, hogy a fenti összefüggéseket a későbbiek során ki kellene egészíteni a repedéssűrűséggel, ezt azonban a különböző szilárdságoknál más- és más súlyozó tényezővel kell figyelembe venni tekintettel arra, hogy ez a hatás csak a húzószilárdságban és kisebb mértékben a mikrokeménységben jelentkezik.

Nézetem szerint Grudemo elgondolásai ugyan sokat ígérőek, de számos további finomításra van szükség: először is a különböző térfogati arányok lineáris kombinációja csak első közelítésként felelhet meg. Ugyanez vonatkozik arra is, hogy a pórusokat 0 súllyal veszi figyelembe azaz úgy tekinti, mint hogyha a pórusok egyszerűen csak csökken-

tenék a teherviselő keresztmetszetet. Mint azonban már említettük, a pórusok nemcsak csökkentik a keresztmetszetet, hanem ezen kívül feszültség-gócokként is viselkednek, tehát feltehetően még jobb eredményt kapnánk, ha V_p értékét negatív súlyozó tényezővel vennénk figyelembe. Mindamellet a kísérletileg mért és az elméleti adatok között az összefüggés, legalább is a cikk alapján, igen jónak látszik (különösen a nyomószilárdság és a mikrokeménység esetében) ami arra utal, hogy Grudemo kísérletei és azok értelmezései kellő alappal rendelkeznek.

Csehovszki és Berlin cikke igen fontos kérdéssel: a póruskeletkezés kinetikájával foglalkozik. A kiindulási anyag négy különböző kereskedelmi cement volt, (nagy alit és nagy belit tartalmú, nagy, illetve kis C_3A tartalommal). Valamennyit közepes finomságra őrölték, majd ezekből cementpépeket állítottak elő (az előállítás módszerét és az érlelési körülményeket a szerzők nem közlik). A minták porozitását és pórusméret eloszlását mind higanyos porozimetriával, mind pedig víz-deszorpciós módszerrel vizsgálták.

Az egyszerűség kedvéért a szerzők négy póruscsoportot különböztetnek meg: nagy (*I*) és kis (*II*) makropórusokat, valamint nagy (*III*) és kis (*IV*) mikropórusokat. Ezek méretei: > 1000 , $1000-100$, $100-10$ és $10-4$ nm. Ennél kisebb sugarú pórusokat már nem tudtak vizsgálni, mert ez meghaladta a higanyos poroziméter nyomásállóságát,

Megállapították, hogy a makropórusokat részben a víz elpárolgása, részben a nem kielégítő tömörítés okozza: a *I* típusú pórusok rendszerint levegő buborékok, valamint, különösen idősebb mintákban, olyan hézagok, melyek a portlandit-kristályok körül keletkeztek, míg a *II* típusú pórusok az átkristályosodásból és a szerkezeten belüli feszültségekből erednek. A mikropórusok egy része (*III*) a zsugorodás eredménye, másrésze pedig a gélen belül keletkezett (*IV* típusú pórusok).

A porozitás az idővel általában csökken, mert a hidratációs termékek kitöltik az egyes részecskék közötti hézagokat. A szerzők igen jó fenomenológikus leírását adják a pórusméret-eloszlás változásainak a klinkerösszetétel és az érlelési idő függvényében; nincs szó azonban „kinetikáról” a szó fizikai-kémiai értelmében. Javasolható az értékes tanulmány kiterjesztése ebben az irányban.

A higanyos porozimetria különböző, meglehetősen bonyolult műszereket igényel; a szárítási termogrammok felvételének módszere (víz-deszorpció) ezzel szemben egyszerű, minden laboratóriumban végrehajtható művelet. Ebből a szempontból fontos, hogy Csehovszki és Berlin eredményei

szerint a kétféle módszer gyakorlatilag azonos eredményeket ad.

Dyczek professzor és Petri a porozitás és a műszaki tulajdonságok (szilárdság, rugalmassági modulus) közötti összefüggéseket tanulmányozták. A téma tehát rendkívül fontos és ezt a fontosságot nem csökkenti az sem, hogy a szerzők nem cementpépeket, hanem 11 Å tobermoritból, xonotlitból és CSH(I) tiszta ásványokból készített pépeket vizsgáltak. (Sajnos nem adják meg a mintakészítés módszerét). A szerzők a használt anyagokat modellanyagnak tekintik: a tobermorit és xonotlit az autoklávban szilárdított cementek és mészhomok téglák, a CSH(I) pedig a közönséges hőmérsékleten, vagy atmoszférikus nyomású gőzben szilárdított cementek modell-anyagai. Dyczek és Petri szerint a rugalmassági modulus (Young modulus) és a porozitás között az összefüggés exponenciális, a szilárdság és porozitás között pedig lineáris. (Ez utóbbit azonban kétséggel kell fogadni, mert minden eddigi tapasztalattal ellenkezik ez az eredmény.) Meg kell jegyezni, hogy ez a tanulmány bizonyos szempontból egyedülálló a részemre referálásra átadott tanulmányok között: ez az egyetlen, mely az adatok statisztikai értékelését is megadja, közli a korrelációs tényezőt és a szórást. Ilyen szempontból az eredmények igen jónak látszanak, még a legalacsonyabb r érték is nagyobb mint 0,8 és különösen a szilárdság—porozitás összefüggésekben a korreláció egészen szorosnak látszik. Feltételezhető, hogy a korreláció még tovább javítható, ha a pórusméret és pórusalak hatását is figyelembe vesszük.

Feldman és Beaudoin cikke a témakör egyik legkiválóbb összefoglalása. A minták kiterjedtek autoklávkezelt és nedvesen kezelt, közönséges cementből készült mintákra, néhány esetben pedig a porszenhamu, az örölt kovasav és a finoman eloszlott precipitált kén hatását is tanulmányozták. A vizsgált tulajdonságok között szerepelt a nyomószilárdság és a rugalmassági modulus, egyes esetekben pedig héliumáramlási méréseket végeztek és a héliumkezelés során bekövetkező súlycsökkenést is meghatározták. A porozitás meghatározására a sűrűség és a testsűrűség hányadosából indultak ki, de a testsűrűséget héliumos piknometriával határozták meg, tehát száraz eljárással és ezzel kiküszöbölték a rehidratáció és más hasonló külső befolyások hatását.

Gyakran lehet hallani azt az állítást, hogy a megiszilárdult portlandcement teherviselő fázisa tobermorit, noha helyesebb volna a „tobermorit-szerű” elnevezés alkalmazása. A héliumáramlás világosan mutatja a két anyag közötti alapvető

különbséget: tobermorit esetében a víz eltávolítása nem hoz létre új, hélium által átjárható térfogatókat, mert a rétegek mind egyszerre omlanak össze, tekintettel arra, hogy a tobermorit szerkezetében lekötött vízmolekulák termodinamikai szempontból mind hasonlóak és ezért teljesen azonos módon távoznak el. A tobermorit-szerű szilikát-hidrát hevítése ezzel szemben hélium által átjárható új térfogatokat teremt, mert ebben a vízmolekulák termodinamikai szempontból nem viselkednek azonos módon.

A szilárdság-porozitás görbe megrajzolására Feldman és Beaudoin úgy járnak el, hogy a porozitást lineáris skálán és a szilárdságot logaritmikus skálán ábrázolják. Az ilyen módon megrajzolt vonalak egyenesek, és ez azt mutatja, hogy a két változó között az összefüggés exponenciális. A görbékben jól megkülönböztethető három jellegzetes sáv, melyek egymástól helyzetben és iránytényezőben különböznek. Az ún. „szobahőfok-pép” sáv több mint 40%-os porozitás-intervallumban érvényes. Pernye adagolása és az autoklávkezelés növeli a szilárdságot, de az ilyen módon kapott sáv iránytényezője is hasonló az előbbihez; ez a sáv azonban csak a fenti porozitásintervallum felére terjed ki. Végül pedig a pernye hozzáadása nélkül autoklávolt és forrón sajtolt anyag szilárdság-porozitás adatai egy olyan sávon fekszenek, melynek iránytényezője lényegesen nagyobb, jelezvén azt, hogy az így kapott nagy sűrűségű anyag a porozításban bekövetkező változásokra igen érzékeny.

A szerzők nem adják meg az eredményeiket leíró egyenletet, ezek az egyenletek azonban az ábrából kiszámíthatók. A számítást elvégezve az alábbi eredményekre jutunk:

	Nyomószilárdság	Young modulus
Szobahőmérséklet	$10^{3,28} \cdot 10^{-0,02, p}$	$10^{5,5} \cdot 10^{-0,015, p}$
Pernyes, autoklávolt	$10^{3,39} \cdot 10^{-0,02, p}$	$10^{5,8} \cdot 10^{-0,014, p}$
Pernye nélküli autoklávolt	$10^{3,93} \cdot 10^{-0,05, p}$	$10^{6,5} \cdot 10^{-0,040, p}$

A szerzők felhívják a figyelmet arra, hogy az egyes szemcsék közötti kötés, valamint a repedés továbbterjedésével szembeni ellenállás rendkívül fontos a cementpépek tulajdonságainak megítélésében. Noha a szilárdságot elsősorban a porozitás befolyásolja, fontos a szilárd fázis sűrűsége és kristályosodási foka is.

Popovics professzor részletesen foglalkozik a szilárdság kialakulásával a portlandcement-pépekben és néhány egyszerű, de meglehetősen mély matematikai egyenletet vezet le ezek időbeli változására. Popovics is abból indult ki, hogy a szilárdságot

a cement hidratációs termékei, elsősorban a cementben keletkező tobermorit-szerű gél fázis hordozza; ezt a „belső” szilárdságot a pórusok hatása csökkenti. Ez a hatás a lineárisnál nagyobb mértékű; igen lényeges a pórusalak is, hiszen érthető módon a hegyes csúcsok rosszabbak, mint a gömbök. A portlandcement-pép szilárdságában bekövetkező változásokat szinte kivétel nélkül mindig a porozitás változásai befolyásolják, még olyan összetett esetekben is mint a karbonizáció.

A nagyobb hidratációs fok csak akkor jelent nagyobb szilárdságot, ha közben a porozitás nem változik meg. Így pl. kis víz-cement tényező esetében a hidratáció hamarosan megáll a rendelkezésre álló tér hiánya következtében, de mégis igen nagy szilárdságokat kapunk. A porozitás elsősorban a nyomószilárdságot befolyásolja.

A szerző szerint a nyomószilárdság a hidratációs termékek mennyiségének függvényében hatványösszefüggést követ. Más szavakkal kifejezve ez azt jelenti, hogy ez az összefüggés a log-log koordináta-rendszerben ábrázolva egyenes vonalat ad. Valóban Popovics görbéi ebben a rendszerben jól megközelítik az egyenest és általánosságban a

$$\sigma = \text{konstans} \cdot H^{2,2}$$

összefüggéssel írhatók le, ahol

σ a nyomószilárdság és

H a hidratációs termékek mennyisége, cementre vonatkoztatva. A konstans értéke a víz—cement tényezőtől függ. A hatvány 2,2 értékű kitévője csak a nyomószilárdságra érvényes; hajlítószilárdság esetében az 1,5 értékű hatványkitevő jobb összefüggést ad.

Popovics ezen kívül érdekes kétparaméteres exponenciális egyenletet is levezet, mely a portlandcementpép szilárdulásának időfüggvényét adja meg a 28 napos szilárdságra vonatkoztatva. Annak ellenére, hogy ez a modell számos egyszerűsítést tartalmaz (pl. csak két szilárduló komponenszt tételez fel: a C_3S fázist és a nem C_3S fázist, melyek különböző sebességgel hidratálódnak, de azonos vég-szilárdságú terméket adnak; ezen kívül a szilárdulás folyamatát szigorúan elsőrendű reakciónak írja le) mégis a gyakorlatot igen jól megközelítő eredményeket ér el, így pl. a szilárdulási görbék jellegzetes S-alakját az egyenlet igen jól leírja.

Figyelemreméltó továbbá Popovics professzornak az a megjegyzése, hogy a C_3A tartalom a kalcium-szilikátok hidratációját katalitikusan gyorsítja. Ez azért fontos eredmény, mert mindeddig — néhány kivételtől eltekintve — általában azt tartották, hogy a klinkerásványok individuálisan hidratálódnak anélkül, hogy egymásra hatással

volnának (természetesen ebből a szempontból a trikálcium-aluminát és a gipsz reakciója kivételt képez).

A $\beta-C_2S$ és a C_3S pépek mikroszerkezetének kialakulását Spünova professzor és munkatársai elektronmikroszkópiával és infravörös vizsgálatokkal követték. A kristályosodás első termékei víz hatására csonkakúp alakú részecskékből állnak, melyek azonban később lépcsőzetes kifejlődésű pikkelyekké alakulnak át. A lépcsőzetes kifejlődést valószínűleg a kötőhő felszabadulása következtében beálló oldatáramlás hozza létre. A szilárdulás kezdeti szakasza mindkét szilikátnál egyforma, de a későbbiek során már lényeges különbségek mutatkoznak: a legfontosabb az, hogy $\beta-C_2S$ -ből monolit képződik, míg a C_3S végig megőrzi pikkelyes mikroszerkezetét.

A hidratált klinkerásványok fázisösszetételét infravörös spektroszkópiával vizsgálták. Megállapították, hogy a $\beta-C_2S$ hidratációs termékeinek összetétele állandó; valamennyi infravörös sáv helyzete változatlan marad, még 15 esztendő után is. Ugyanakkor azonban a C_3S olyan módon reagál vízzel, hogy lassan változó kémiai összetételű és molekula szerkezetű hidrátok keletkeznek. Ez jól látható az infravörös SiO_4^{4-} vegyértékrezgés helyzetén, mely 938-ról 989 cm^{-1} -re változik 15 éves hidratáció során. Előfordulhat az is, hogy komplex anionok keletkeznek, de mindig csak az illető egyedi pikkelyen belül, azaz ezek a bruttó szilárdságot alig befolyásolják. Spünova professzor továbbá kiemeli a szilícium ionnak a kalcium-hidroxid szerkezetén keresztül történő vándorlását. Ez az ionvándorlás olyan módon válik lehetővé, hogy a trikálcium-szilikát hidrát és a kalcium-hidroxid kristályszerkezete struktúráisan hasonlít egymáshoz.

Roy professzor és Gouda teljesen szokatlan-tulajdonságú hidratált cementeket írnak le, melyek szilárdsága csaknem egy teljes nagyságrenddel meghaladja minden egyéb korábban leírt cement-szerű anyag szilárdságát. Ezt az óriási szilárdságnövekedést a porozitás nagymértékű csökkenésével érték el: igen alacsony víz/cement tényezőket használtak és a mintákat forró sajtolással tömörítették. Az elért szilárdság csaknem 100 000 psi (font négyzethüvelykenként) volt, mely megfelel 7000 kp/cm^2 szilárdságnak. Ezt a rendkívül szilárd mintát úgy állították elő, hogy 0,093 víz-cement tényezőt használtak és a vízzel összekevert cementet 3500 kp/cm^2 nyomással 250 °C hőmérsékleten tömörítették 2 órán keresztül. Végül pedig a mintát 3 hónapig vízben tárolták. Ugyanez az anyag 28 napos korban 4700 kp/cm^2 szilárdságot

adott, míg az egyszerű sajtolás (hevítés alkalmazása nélkül) hatására a szilárdság mindössze 2350 kp/cm² volt 28 napos korban, azaz csaknem pontosan fele a forrásajtolással szilárdított mintáinak. Sajtolás nélkül, csak beveréssel, vagy esetleg vibrálással tömörített minta szilárdsága legfeljebb 500 kp/cm² értéket szokott elérni. A szerzők nézete szerint a szilárdság és a porozitás közötti összefüggés logaritmikus egyenlettel írható le. Ez az egyenlet a következő:

$$p = p_0 \cdot \exp (-konstans \cdot \sigma)$$

(Az egyenlet első pillanatban exponenciálisnak látszik, de itt a porozitást fejezik ki a szilárdság függvényében, azaz a szokásos elrendezés inverzét írják le.)

Nyilvánvalóan ezek a tömörített próbatestek igen sok hidratálatlan klinkerásványt tartalmaznak, úgyhogy megkérdőjelezhető e próbatestek térfogatállósága. A szerzők megmérték a hosszú ideig tartó víz alatti kezelés során bekövetkező térfogatonövekedést és azt tapasztalták, hogy ez igen kis mértékű, sokkal kisebb, mint közönséges cementpépek esetében.

E rendkívül szilárd cementek titka a rendkívüli módon csökkentett porozításban keresendő, bár az is közrejátszhat, hogy hiányoznak a nagyméretű, azaz belső feszültségeket okozó kalcium-hidroxid kristályok. Elektronmikroszkópos vizsgálat bebizonyította, hogy ezekben a próbatestekben csak apró, egymással bensőleg érintkező portlandit-kristályok keletkeznek, melyek lényegesen szilárdabbak a szokásos nagyméretű kristályoknál.

A cikkben közölt valamennyi porozitás adatot az elpárologtatható víz alapján számították ki; javasolható a porozitás közvetlen meghatározása, valamint a pórusméreteloszlási görbe megszerkesztése is, az eredmények jobb értelmezhetősége szempontjából.

Végül Ugincsz és Libenko a hidrotermális kezelés hatását tanulmányozták a pórusszerkezetre és a gőzölt cement szilárdságára. Céljuk az volt, hogy lineáris regressziót találjanak a bruttó porozitás, a makró- és mikro porozitás, az ún. *K*-tényező (mely a víz és butanol abszorpciója közötti különbségre jellemző) és a hajlító, vagy nyomószilárdság között. A szerzők matematikai-statisztikai adatfeldolgozást használnak és az eredményeket elektronikus számítógéppel értékelik.

Ugincsz és Libenko megállapították, hogy az alábbi paraméterek fontosak a szilárdság kialakulásában: a gőzölőkamra relatív nedvességtartalma, valamint a gőzkezelés hőmérséklete és ideje, továbbá a minták víz-cement tényezője. A szerzők

deszorpciós termográfiával tanulmányozták a pórusszerkezetet, de az eredményeiket nem értékelik fajlagos felület szempontjából, mert feltételezhető az, hogy a monomolekuláris réteg képződése nem volt mindig biztosított. Ehelyett makró- és mikro-porozitásról beszélnek, valamint a kettő összegéről, melyet bruttó porozitásnak neveznek. A szokásos vizsgálati módszert jól kiegészíti a butanol-adszorpció tanulmányozása, mert a butanol molekulái lényegesen nagyobbak a vízmolekuláknál, úgyhogy a butanol-adszorpcióval meghatározott porozitás mindig kisebb, lévén, hogy a nagy butanol molekulák nem tudnak olyan pórusokba jutni, melyek a kis vízmolekulák számára hozzáférhetőek.

A szerzők elérték céljukat: 12 lineáris egyenletet konstruáltak, melyek a paramétereknek a porozitás és szilárdság tulajdonságokra vonatkozó hatását írják le. Sajnos nem közlik a megbízhatósági határokat és a korrelációs együtthatókat. A szerzők eredményeiből az a fontos következtetés vonható le, hogy a gőzkezelés során sohasem szabad megengedni azt, hogy a minta teljesen kiszáradjon; a gőzölés alatt a relatív nedvességtartalom lehetőleg minél közelebb legyen a harmatponthoz (azaz a 100%-os telítettséghez). Ezzel meg lehet akadályozni a víz eltávozását a cement, vagy betonmintából, mely a szilárdságot nagy mértékben csökkentené.

A hivatkozott előadások jegyzéke

- Butt, Ju. M.—Kolbaszov, V. M. (Szovjetunió): A cement összetételének és szilárdulási tulajdonságainak hatása a cementkő szerkezetképződésére.
 Csehovszkij, Ju. V.—Berlin, L. E. (Szovjetunió): A cementkő pórusképződésének kinetikája.
 Dyczek, J.—Petri, M. (Lengyelország): Az autoklávolt cement—kvare termékekben képződő kalcium-szilikát-hidrátok mechanikai tulajdonságai.
 Feldman, R. F.—Beaudoin, J. J. (Kanada): A hidratált cement mikroszerkezete és szilárdsága.
 Grudemo, A. (Svédország): A cementpép szilárdság-szerkezet összefüggései.
 Hedín, R. (Svédország): Hidraulikus adalékokat tartalmazó habarcsok szerkezete és szilárdsága.
 Mitouzasz, Ju. I.—Kaminkasz, A. Ju.—Mitouzasz, A. Ju. (Szovjetunió): Új adatok a megszilárduló cementkő fázisösszetételére.
 Popovics, S. (Egyesült Államok): Portlandcementpépek szilárdulása.
 Roy, D. M.—Gouda, G. R. (Egyesült Államok): Cementpépek szilárdságának optimalizálása.
 Sersale, R. (Olaszország): Alumínium-, vas- és magnéziumtartalmú alitok.
 Spünova, L. G.—Szinenkaja, V. I.—Csik, V. I.—Nikon, I. I. (Szovjetunió): A béta-dikalcium-szilikát és trikalcium-szilikát pépek mikroszerkezetének kialakulása a szilárdulás során.
 Ugincsz, D. A.—Libenko, Ju. P. (Szovjetunió): Pórusképződés a cementkőben hő hatására.

Тамаш, Ф.: Взаимосвязь между структурой цемента и их свойствами

Tamás, Ferenc: Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften abgebundener Zemente

Tamás, Ferenc: Connexions between Structure and Properties of Hardened Cements

Úton a nagyszilárdságú üveg felé II.

S Z Ö L L Ő S I J Ó Z S E F

Szilikátipari Központi Kutató- és Tervező Intézet, Budapest

Cikkünk első részében [1] főleg az üvegfelszínre diffúzió útján kijutó alkáli ionok szerepét vizsgáltuk, bizonyítottuk ezek szilárdságrontó hatását. Kezdtünk beszélni az üvegfelületbe beépülő vízről is, de ennek szilárdságsökkentő jellegével kapcsolatban még csupán a hipotézisig jutottunk el. Jelen fejtegetésünk tárgya részben szintén a víz, de most már kissé közelebbről szemügyre véve ezt az anyagot, részben egy harmadik üvegalkotó komponens, a nitrogén. E három, az üveg fizikai és kémiai tulajdonságait oly jelentős mértékben módosító anyag, az alkáliionok, a víz és a nitrogén egymásra hatásának módját is szeretnénk megvilágítani, elmélkedésünket mind a szakirodalomból vett ábrákkal, mind saját kutatási eredményeinkből származó diagramokkal alátámasztva.

1. Az üveg gáztartalma

Mielőtt akár a vízről, akár a nitrogénről bármit is mondanánk, idézzük Scholze-t, aki szerint [2] 1 dm³ üvegben 1 dm³ normál állapotú gáz található. 158 szerzőt sorol fel tanulmánya irodalomjegyzékében, nem csupán saját tapasztalatait

tükrözi tehát ez az érdekes adat. Az 1. táblázat az üvegben jelenlevő gáznak a százalékos megoszlásáról ad tájékoztatást:

Durva közelítéssel (nem a súlyozott átlagot véve és a táblázat utolsó két üvegének SO₂-tartalmát elhanyagolva, sőt a három üvegből felszabaduló oxigénről sem beszélve) az jelenthető ki, hogy az üvegeink 1 térfogategységében rejlő 1 térfogategységnyi gáznak mintegy 68%-a H₂O, 20%-a CO₂, 12%-a N₂. Ez a három érték legjobban a síküvegben talált gázkomponensek százalékos megoszlását közelíti meg, különösen akkor, ha feltételezzük, hogy CO lehet az a gázkomponens, amit a [3] szerzői nem vizsgáltak s aminek a mennyisége emiatt a 100%-ból hiányzik: ily módon a szén-oxidok együttesen még jobban közelednek a síküvegben a durva becsléssel nyert adathoz, a 20%-hoz. Ha elfogadjuk az üveg s ezen belül is a vizsgálataink tárgyát leggyakrabban képező síküveg átlagos gázösszetételének ezt a 68% H₂O + 20% CO₂ + 12% N₂-t, akkor kiszámíthatjuk, mit jelent ez a három érték köbtartalomról súlyra áttérve.

22 412 ml térben található 1 mólnyi gáz. Az 1 dm³ = 1000 ml térfogathól 680 ml-t tölt ki a víz, 200 ml-t a széndioxid, 120 ml-t a nitrogén. A három mólsúlyt (H₂O = 18; CO₂ = 44; N₂ = 28) figyelembevéve:

$$G_{H_2O} = \frac{680 \times 18}{22\,412} = 0,54 \text{ g.}$$

$$G_{CO_2} = \frac{200 \times 44}{22\,412} = 0,39 \text{ g.}$$

$$G_{N_2} = \frac{120 \times 28}{22\,412} = 0,15 \text{ g.}$$

Összesen: 1,08 g gáz/1 dm³ üveg.

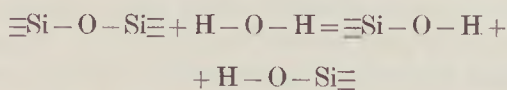
Az üveg fajtsúlya 2,5 kg/dm³. 2500 g üveg tartalmazza tehát ezt a mintegy 1 g-nyi gázt. Súly-%-ra átszámítva ez csupán 0,04%. Az üveg súlyának el-

1. táblázat

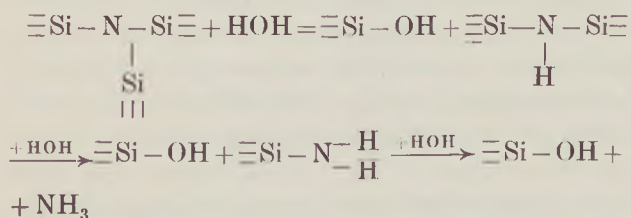
Üveg-gáztartalom %-os megoszlása [3]

Üveg fajta	H ₂ O	CO ₂	O ₂	N ₂	SO ₂
TK-10 (8 minta átlaga)	81,6	10,1	—	8,2	—
BF-16 (5 minta átlaga)	29,6	45,4	0,7	24,2	—
BK-10 (3 minta átlaga)	86,7	7,6	—	5,6	—
Síküveg (3 minta átlaga)	68,7	14,4	—	9,4	—
N° 46 (Molibdén-) (4 minta átlaga)	43,7	37,2	1,0	8,3	10,1
Elektrovákuum BD-1 (4 minta átlaga)	78,9	2,8	1,1	13,1	3,6

enyészően kis részét képezi a gáz. Nem véletlen, hogy az elméleti üvegszilárdságot kiszámító tudósok ezt a 0,04 súly%-nyi anyagot nem vették figyelembe. De ezek a számítások 15—20 évvel ezelőtt készültek, akkor még nem ismerték annyira az üveget, mint mi most, korszerűbb szerkezetkutató műszereink birtokában, nem tudták még ilyen határozottan, hogy például a víz beépülése az üvegbe erős kötések meghontásával, mikroszakadások kialakulásával jár együtt. Scholze [2] részint a maga, részint sok más kutató vizsgálataira, számításaira építve ezt a vízbeépülési mechanizmust írja le:



Mi magunk azonban, noha ennek a reakciónak a létezését kétségbevonni nincs jogunk, egy talán ennél is gyorsabban végbemenő vízbeépülési mechanizmust is lehetségesnek tartunk: amikor a víz nem szilícium-oxigén, hanem szilícium-nitrogén kötéseket bont meg. Számos kutató [4—8] eredményét kombinációba véve a mikroszakadások kialakulásának ezt a módját is számításba kell vennünk:



Addig is, amíg a tudomány tisztázza, hogy e kettő közül melyik a nagyobb valószínűséggel végbe-
menő szerkezetátalakulás a beépülő víz hatására,
annyit máris leszögezhetünk: akár ez, akár az,
a vízbelpés a szilikátlánc széttörésével jár együtt,
ahol eddig kötés volt, ott most mikrorepedés nyílt.
Molekuláris méretű repedés, de repedés. Vajjon
nem éppen ezek a molekuláris méretű láncszakad-
ások az 1920 óta annyit emlegetett, rejtélyes
Griffith [9]-repedések? Akár azok, akár nem, annyi
bizonyos: megvannak, léteznek, tehát számolni
kell velük.

Ha az 1 dm^3 üvegben a víz által keltett mikro-repedések számát ki akarjuk számítani, két adatra van szükségünk. Egyik: a dm^3 üvegben található víz súlya; ez, mint az imént láttuk, $0,54 \text{ g}$. Másik adat: Avogadro szerint a gramm-molekulányi (18 g) vízben $6,023 \cdot 10^{23}$ H_2O molekula található. Az 1 dm^3 üvegben emiatt a vízmolekulák által keltett szakadások száma:

$$S_2 = \frac{0,54 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{18} = 1,8 \cdot 10^{22}.$$

Kimondhatatlanul nagy szám. Csökkentsük az üveg köbtartalmát 1 mm³-re. Ebben milliószor kevesebb lesz a szakadás: $1,8 \cdot 10^{16}$.

Változatlanul óriási szám. Vegyük akkor ennek a mm^3 -nek csupán a felületét, 1 ångström (10^{-7} milliméter) vastagságban. Ebben a szilícium ion-átmérőjénél ($0,78 \text{ Å}$) még mindig vastagabb üveg-szelvényben a mikrorepedések száma már „csupán” $1,8 \cdot 10^9$, vagyis 1,8 milliárd.

Ebből az üvegszeletből is vágjunk ki egy csíkot, amelynek hossza marad a mm, szélessége viszont azonos lesz a vastagsággal, az 1 Å-mel. Az eredmény az 1 mm hosszú, ionátmérőt megközelítő vastagságú üvegoszlopot átmetsző, a víz által kialakított mikroszakadások száma: $1,8 \cdot 10^2 = 180$.

Csoda ezek után, hogy az üveg szakító- és hajlítószilárdsága csak az elméleti számítások szerint 1000—3000 kp/mm², a valóságban az üveg olykor minden külső közbeavatkozás nélkül, a benne rejlő feszültségek hatására önmagától elreped?

Ez a milliméterenkénti 180 repedés azonban csupán a jó üvegre jellemző, hiszen a 0,54 g vizet a dm^3 üvegben, az üveg belsejében levőnek tételeztük fel. Amikor ugyanis a kutatók megadják a vákuumextrakcióval az üvegből kivont gázok százalékos megoszlását, többnyire csak azokról a gázokról beszélnek, amik az üvegfelület 100—200 Celsius-fok között történt megszáraitása után hagyják el az üveget. Az üvegfelületen a $0,54 \text{ g/dm}^3$ -nél sokkal több víz tud megkötődni s tud ennek következtében kötésbontó szerepet betölteni. Láttuk a cikk első részében, hogy a differenciáaltermogravimetriai vizsgálatok egyike, a vizes ülepítést kapott üvegpor hevítés közbeni súlyvesztéséről számoló első görbe azt jelzi: 600 °C-ig több mint 6% víz távozik el az üvegből. Ennek jelentős része az üvegfelületről távozik el. Csak 600 °C fölött, az üveg meglágyulása után kezdődik el a belső szerkezet által kötött víz leadása. Ha tehát ezzel a 6% vízzel mint felszínen kötött vízzel számolunk, a milliméterenkénti repedések száma 180-nál is lényegesen több lesz. Mennyivel több? Kiszámítható.

A 6% súlyvesztés azt jelenti, hogy 100 g üveg súlyvesztése 6 g, ennek következtében a 2,5 kilogramm/köbdeciméter fajsúlyú üveg 1 dm³-e, ha az egész tömeget ugyanolyan nagy fajlagos felületűre őrölnék meg, amilyenre a kis mintamennyiséget őröltük a vizes ülepítés előtt, ez a 2500 g üveg 150 g vizet adna le 600 °C-ig. Ez a 150 g 277,77-szer több a 0,54-nél. Ha ezzel a 277,77-tel megszorozzuk a „jó” üveg mm-es hosszúságában jelentkező repedések számát, a 180-at, kerekítve 50 000 jön ki. Ennyi tehát a vízbe áztatott alkáli üveg minden

ångströmnyi vastagságú, milliméter hosszúságú oszlopában a szakadás. Egy-egy szakadás között emiatt 200 Å a távolság.

Illetve: megint csak a jobbik esetben lenne ennyi. Mert az az üveg, bármennyire finomra őrölt, bármennyire nagy fajlagos felületű is, mégsem tisztán felület, vannak a porszemcséknek olyan belső magvai is, amihez nem jut hozzá a víz. Az a 6% víz a porszemcséknek a felületében koncentrálódik, egyelőre még nem tudjuk, milyen vastagságban. S mert nem tudjuk, csak annyit állíthatunk kellő határozottsággal, hogy a vízben ülepített alkáli üvegporszínében a szakadások egymástól mért távolsága 200 Å-nél is lényegesen kisebb lehet. A szilícium és az oxigén iontávolsága 1,6 Å, ennek következtében a SiO_2 molekula két oxigénjének a távolsága 3,2 Å. Nincs kizárva, hogy amint azt nagyon sok kutató feltételezi is, a víz az alkáli-üveg felszínét néhány molekula átmérőjű sziget-csoportokra bonthatja, ha erre elegendő idő vagy megfelelő körülmény áll rendelkezésre. A vizes ülepítéskor viszonylag rövid idő is elég lehetett ahhoz, hogy a víz az üvegfelszínt szétroncsolja, hiszen „koncentrált víz” lépett itt kémiai reakcióba az üveggel. A légtér vízpárái, szobahőmérsékleten, már csak hosszabb idő alatt tudják bontani a felületi üvegekötéseket. De hogy még szobahőmérsékleten is viszonylag gyorsan, az infravörös spektroszkóp által könnyen észlelhetően lezajlik ez az üveg-víz reakció, erre bizonyítékokkal szolgálhatunk.

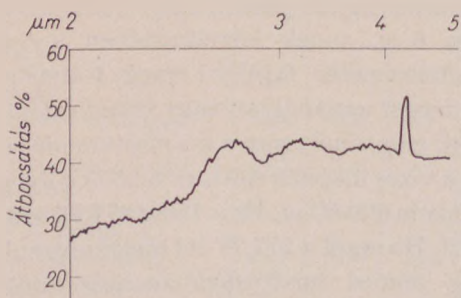
2. Infravörös spektroszkópiai vizsgálatok

Tekintve, hogy mi nem az üveg belsőbb rétegeiben található molekuláknak az infravörös sugár elnyelésében vagy átbocsátásában kifejtett szerepére voltunk kíváncsiak, nem a szokásos technikát alkalmaztuk, nem 1 vagy 2 mm vastagságú üveglemezt raktunk a fénysugár útjába, mert ilyen vastagság mellett az üvegfelszíni vízmolekulák vagy a víz által létrehozott —OH, NH vagy egyéb csoportok szerepe nem jelent volna meg elég élesen. Megint finomra őrölt, tehát nagy fajlagos felületű

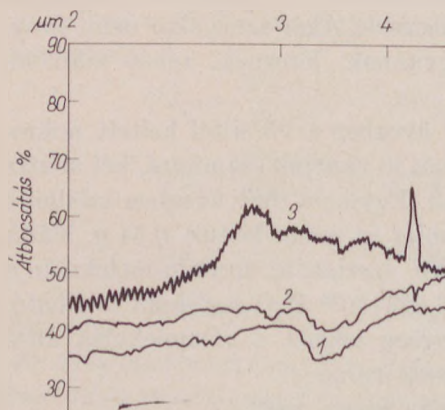
üvegporból indultunk ki, de ezt nem ágyasztuk káliumbromid pasztillába, hanem ráhintettük egy kősolémezre és lefedve ezt a port egy másik kősolémezzel, betettük a műszerbe. Az 1. ábrán látható görbét kaptuk.

Scholze [2] számos kutató vizsgálati eredményét összefoglalva jelenti ki, hogy alkáli üveg —OH csoportjai 2,8, 3,6 és 4,2 μm -nél idéznek elő csúcsot. Ezek a csúcsok a mi görbénkben is észlelhetők. Ezek a fényelnyelést jelentő görbecsúcsokon kívül azonban fel kellett figyelniünk arra a 4,4 μm -nél látható, ellenkező értelmű, megnövekedett fényátbocsátást jelző csúcsra is, amit a szakirodalom említés nélkül hagy. Nem játszódtott-e itt le valami az üveg felszínén, éppen a vizsgálat ideje alatt, ennek hatására, az infravörös sugár melegítő hatására, nem bomlott-e szét valamilyen anyag az üvegfelületen, nem amiatt nőtt-e meg ilyen hirtelen, ugrásszerűen az IR-átbocsátás az üvegen? Erre a kérdésre szerettünk volna választ kapni. Felmelegítettük tehát az üvegport 400 °C-ra, hogy levegyük a felszínéről a vizet, mert arra gyanakodtunk, hogy a vizsgálat közben ez az anyag szakad le az üvegről s leszakadása pillanatában keletkezik 4,4 μm -nél a fényátbocsátást jelentő csúcs. A port még szobahőmérsékletre történt teljes lehülése előtt, mintegy 50–60 °C hőmérsékletű állapotában raktuk a két kősolémez közé, így készítettünk róla új felvételt. Megisméltük ezt a felvételt ugyanezzel a porral, de vékonyabb rétegével, oly módon, hogy a két kősolémez közül némi port kiszórtunk, tehát a port rövid időre kitettük a szobalevegő hatásának, aztán újra visszazártuk a lemezek közé. A 2. ábrán az első vizsgálat eredményét az 1-el jelölt görbe mutatja, a másodikét a 2 jelű.

A 2. ábra 2 jelű görbéjén a néhány másodperces hűtés hatására is jelentkezik már a szobalevegőből az üvegfelületbe jutott víz által keltett szakadás két szélén ülő OH-csoportokra olyannyira jellemző



1. ábra. Alkáliüveg-por infravörös spektruma



2. ábra. 400 °C-on hőkezelt üvegpors infravörös spektruma

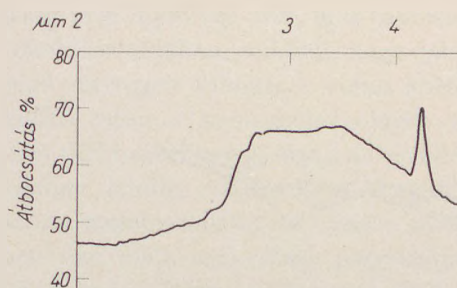
2,8 μm -es csúcs, ami az 1 jelű görbén még alig látható. A döntő különbséget azonban a 3 jelű görbe jelenti. Ez a 400 °C-ról kivett, de 20 percig szabad levegőn tartott üvegpornak az IR-felvétele: ezen már ismét teljes magasságában elénk tornyosul az a különös, robbanásszerűen megnövekedett átbocsátást jelentő csúcs. Mi lehet ez? Milyen molekulacsoportokról szakad le a víz a hősugár hevítő hatására ilyen pillanatszerűen? Ha a víz, amint azt számos kutató kimutatta, nagy hőmérsékleten igen erős savként támadja az üveget, talán szoba-hőmérsékleten is savnak tekinthető, és amennyiben igen, akkor bázikus karakterű ionsoportokkal lép könnyen reakcióba. Milyen bázikus ion adja le leggyorsabban a hozzá kötődő hidroxil iont? Az ammónium ion. Következő kísérletünk előtt az üvegport ammóniumhidroxidba kevertük, kissé megszáritottuk, úgy tettük a kőso lemezek közé. A 3. ábra mutatja az eredményt.

Vizsgáljunk meg most két ammóniumsót önmagában, üvegpör felületére kötés nélkül, mindegyiket egyszer úgy, hogy szobalevegőn hagyjuk őket állni, nedvességet felvenni és egyszer úgy, hogy a vizsgálat előtt exikkátorral levesszük felszínükről ezt a vizet. Kövessük most már a hagyományos technikát, ágyazzuk az ammóniumsókat káliumbromidba, bízván abban, hogy a hősugár hatására még a pasztillában is észlelhető lesz az ammóniumsóról leváló víz hatására keletkező 4,4 μm -es, fölfelé irányuló csúcs. Az eredményt a 4. ábra adja.

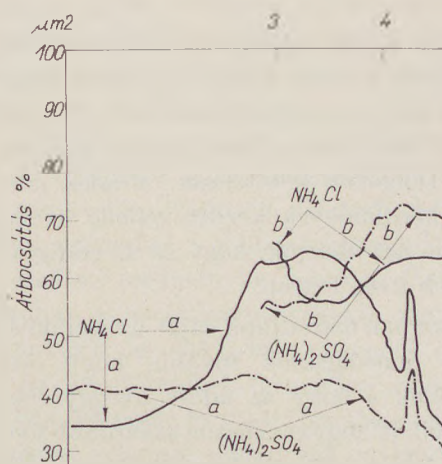
Ágyazzuk mindezek után az alkáliüveg-porunkat is káliumbromid pasztillába, miután kellő ideig tároltuk szobalevegőn, hogy a légtér víz és savpárái megbontsák benne a nitrogénkötéseket, kialakítsák az ammóniumvegyületeket, amelyek az infravörös hősugár hatására leadják a hozzájuk kötődő vizet. Vizsgáljunk meg ezután egy ugyanígy hosszú ideig szobalevegőn tárolt, de nitrogént nem tartalmazó üveget is. Szemléljük meg a két görbét az 5. ábrán.

Indokoltnak tűnik tehát a fentebbi gondolat: a víz leggyorsabban az üveg szilícium-nitrogén kötéseit bontja meg.

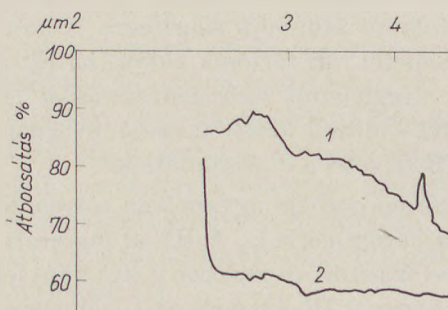
A tektitüvegek, amint azt számos tektitkutató állítja az eredményeiket ismertető O'Keefe és Weiskirchner [10] szerint, noha évszázadezek, sőt évmilliók óta fekszenek földünk felszínén, kitéve a talajvíz korrodáló hatásának, ennek a korróziónak alig mutatják valami nyomát. Mikroszon-dús vizsgálataink szerint az alkáldiffúzió is lényegesen kisebb bennük az elektronsugárnak a felületüket olvasztó hatására, mint földi üvegolvastókemencékben készült üvegeink vizsgálatakor. Mikrokeménységük és bizonyára a hajlítószilárd-



3. ábra. Üvegporra kötött NH_4OH infravörös spektruma

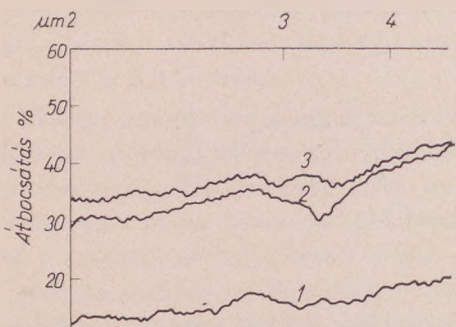


4. ábra. a: nedves-, b: szárított ammóniumsók infravörös spektruma



5. ábra. 1: alkáli-üvegpör-, 2: Thaiföldi tektit infravörös spektruma

ságuk is nagyobb (bár utóbbiról sem irodalmi adatot nem olvastunk, sem saját ilyen irányú vizsgálati eredményünk nincs még). Elkezdtek a tektitek, valamint az obszidiánok és más, a természetben található üvegek vizsgálatát. Mindez külön, későbbi cikk megírását igényli. Itt, csupán az eddigi eredményekre támaszkodva, annyit mégis ki kell mondanunk, hogy a tektitüvegeknek a mi mesterséges üvegeinkénél nagyobb kémiai stabilitását és mikrokeménységét, alkálitartalmuk kisebb diffúziós hajlamát és feltételezett nagyobb szilárdságukat az okozhatja, hogy nitrogén egyáltalán nincs vagy csak nyomokban van bennük, víztartalmuk is a mi üvegeink víztartalmának a töredéke,

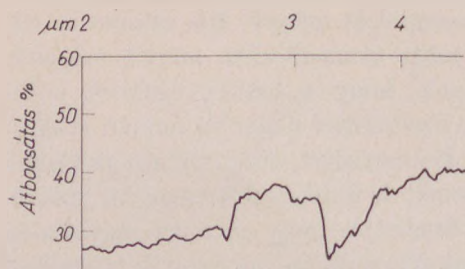


6. ábra. HF-dal kezelt üvegpórvörös infravörös spektruma

az esetleg mégis meglevő gázbuborékaikban pedig 10^{-3} atmoszféra a nyomás Dolgov és munkatársai [11] szerint, tehát vákuumban olvadtak s esetleg vákuumban is hűltek le, méghozzá igen gyorsan, ahogyan azt Dolgovék feltételezik. Mindez jelzi, hogy milyen körülmények között kellene üveget gyártanunk, ha azt akarjuk, hogy az az eddiginél lényegesen jobb üveg legyen.

Egyelőre azonban maradjunk saját üvegeinknél, azt a kérdést boncolgassuk tovább, hogy ezek miért törekenyek s hogy az adott üveggyártástechnológia mellett hogyan lehetne szilárdabb üveget készíteni. Addig tehát eljutottunk, hogy a víz, szobahőmérsékleten is, gyorsan reakcióba lép az üvegfelszínnel, szilícium-nitrogén kötéseket bont meg, nedves ammóniumsókkal itatja át az üveg néhány molekulányi átmérőjű szigetekre is szétszabdalható felületét. Mi történik akkor, ha ezt a korrodálódott üvegfelszínt hidrogénfluoriddal lemaratjuk? A HF-oldattal kezelt felszínű üvegporról készített IR-felvétel a 6. ábrán látható.

A 6. ábra három görbéje ugyanolyan sorrendű, mint a 2. ábra három görbéje. A HF-al maratott, majd 170°C -on szárított és melegen a két kőslémez közé tett üvegpórvörös IR-felvétel a 1 jelű görbe. A 2 jelű a második felvétel a két kőslémez között tartott (az 1 jelű vizsgálatnál is szerepelt) anyag vékonyabb rétegével. A 3 jelű görbe a lehűlés után szobahőmérsékleten 20 percig tárolt anyaggal végzett vizsgálat eredménye. A 2,8 mikrométeres OH-csúcs a mostani 2 jelű görbén nem jelentkezik



7. ábra. HNO_3 -al kezelt üvegpórvörös infravörös spektruma

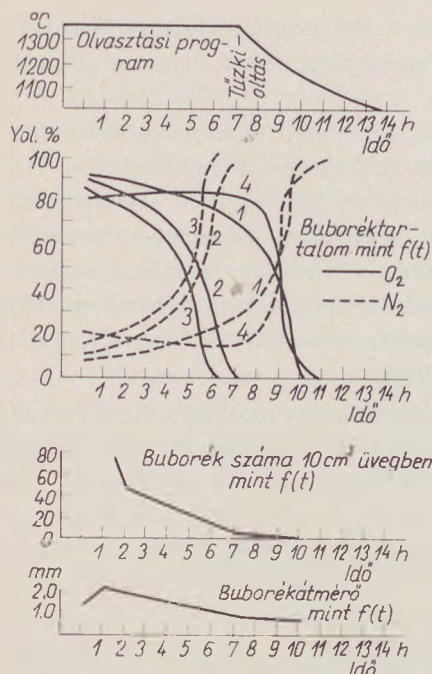
olyan határozottan mint a 2. ábra 2 jelű görbéjén, a 3 jelű görbén azonban itt is felismerhetően megjelenik. (Mi lehet ez, nátrium ionhoz kötődött hidroxil ion adja?) A 3,6 mikrométeres OH-csúcs, éppúgy mint a 2. ábra három görbéjén, kissé balról jobbra vándorol. A 2. és a 6. ábra ennyiben hasonlít egymásra. Amiben pedig szinte kézzel tapinthatóan különböznek egymástól, az a 4,4 mikrométeres, fényátbocsátást jelző csúcs jelenléte a 2. ábrán és hiánya a 6. ábra 3 jelű görbéjén.

A hidrogénfluoriddal kezelt felszínű üvegnek közismerten nagyobb a szilárdsága mint a kezeletlennek. A hidrogénfluoriddal kezelt felszínű üvegpórvörös IR-felvételén nincs víz és ammóniumvegyület szétválását, IR-átbocsátást jelző csúcs, a HF-kezelést nem kapott üvegpórvörös felvételi görbéjén van. Vajon nem az üvegfelszínből a hidroxil ionokat kiszorító, ezek helyébe beépülő fluorid ionok akadályozzák meg azt, hogy az üveg hajlítási szilárdság-vizsgálatakor a légtér vízmolekulái újabb nitrogén-kötéseket bontsanak meg az üvegfelszínen? Nem képeznek ezek az üvegfelszínbe beépült fluorid ionok valamilyen védőgátat a vízzel, az újabb Griffith-repedéseket nyitni tudó vízzel szemben?

Kezeljük üvegpórvöröst salétromsavban, tároljuk a megszáritott, majd lehűlt pórvöröst szobahőmérsékleten 20 percig és vegyük szemügyre a róla készített IR-görbét a 7. ábrán.

A 4,4 mikrométernél az ammóniumvegyület és a víz szétválását, IR át bocsátást jelző csúcs itt is hiányzik, a szakirodalomból is ismert, IR-elnyelést jelentő OH-csúcsok megvannak. Ebből az utóbbi tényből az következik, hogy épül be hidroxil ion az alkáliüveg felületébe nitrogén-kötés megbontása nélkül is, mint már az előbb zárójelben megjegyeztük: bizonyára az alkáli ionhoz kötődik. Ez az alkálihidroxid, ha az üveg felületét víz éri, lúgos oldatként szilícium-oxigén hidak megbontására is képes. Rontja tehát az üveg szilárdságát a nem ammónium iont kialakító víz is előbb-utóbb: az alkáli ionnal együttesen végzi el romboló munkáját. (Itt kell megemlítenünk azt is, hogy a differenciáltermogravimetriai vizsgálathoz desztillált vízben ülepített üvegpórvörös esetében a nagy súlyvesztésnek ez is oka lehetett: a víz nátriumot lúgozott ki az üvegfelszínből, így azután a későbbiekben már nem desztillált vízben ülepített a por, hanem lúgos oldatban, emiatt nyílt annyi új szakadás az üvegfelszínen.)

A víz azonban igazán gyorsan nagy hőmérsékleten bontja a szilícium-nitrogén kötéseket. Ezt az állításunkat főként a szakirodalomra építve merjük rögzíteni. Ime az okfejtés:



8. ábra. Buborékok gáztartalma, száma, átmérője az üvegolvastási idő függvényében, gáztüzelésű olvasztótér esetén [12]

3. Az alkáliák, a nitrogén és a víz

Azt, hogy az N_2 fizikailag nehezen oldódik az üvegben, de kémiaiilag, redukciós olvasztási körülmények között megkötődik benne, Mulfinger és társai bizonyították [4–6]. Ez a kémiai kötődés sem megy azonban olyan hevesen végbe, mint amilyen hevesen az üvegolvadék a vizet nyeli, ahogyan azt a cikk első részében a Scholze vizsgálatai alapján készült görbékben láthattuk. Hogy mennyire nehezen oldódik a nitrogén az üvegben, azt Schier és társai [12] mutatják be diagramjaikon (8. ábra).

Gázkromatográffal elemezték az üvegolvadék buborékaiban található gázt az olvasztási idő folyamán. Különböző anyagú (kerámia, platina) tégelyben olvasztották az üveget. A tégelyanyagtól függetlenül az olvasztási program elején főleg oxigén, a végén, az egyre kisebbülő átmérőjű buborékokban már csak nitrogén található.

Ebből az következik, hogy ha a nitrogént ilyen nehezen köti meg az üveg, annál könnyebb kibontani belőle. S mert redukáló körülmények között kötődik, oxidáló körülmények között bontódik. Schierék diagramjai is ezt jelzik. Kezdetben, amikor még tüzeltek, kevés volt a szabad oxigén a kemencetérben, a tégelyek fölött, mert ami volt, annak nagy része a gáz égetéséhez használdott el. A tűzkioltás után nőtt meg az üvegolvadék fölött az oxigén parciális nyomása. Az olvadék gáztartalma igyekszik egyensúlyt tartani a kemencetér gáztartalmával. Az olvasztási program elején ezért az olvadékból oxigén szabadult fel és mert az

üveg még híg folyós volt, el is távozott nagy buborékok formájában, anélkül, hogy jelentős mennyiségű nitrogént kibontott volna kötéséből. A tűzkioltás után a kemencetér oxigén tartalma már nem diffundál ilyen gyorsan az olvadékba, mert az közben lehűlt, viszkozitása megnőtt. A lassan, szinte molekulánként az üvegbe nyomódó oxigénnek van ideje arra, hogy megtalálja a szilícium-nitrogén kötések és szétbontsa azokat. A nitrogén, rossz diffúziós hajlama miatt nem tud gyorsan távozni a kemencetérbe (távozásában emellett még az egyre hidegebbé, egyre nagyobb viszkozitásúvá váló üvegolvadék is gátolja), összegyűlik és benne marad az üvegben egyre kisebbülő átmérőjű gázzárványok formájában.

Schierék üvegolvadék buborékainak a gáztartalmát vizsgálták gázkromatográffal. Anélkül, hogy a részletekbe mennénk, felsorolunk néhány kerámiai mázakkal foglalkozó kutatót [13–17]: az ő vizsgálati eredményük ugyanez. Oxidáló atmoszférában a kerámiai termékekre ráolvasztott máz buborékai 90–95%-ban nitrogént tartalmaznak.

Az üvegtermékek formázása oxidáló atmoszférában történik. Az üvegfelszínbe emiatt a légtérből oxigén, valamint ugyancsak oxidáló tulajdonságú víz nyomul be. Ezek együttesen nitrogén-szilícium kötések bontanak meg. Ott válik igazán könnyűvé ez a szerkezetbontó tevékenység, ahol az üvegolvadék (illetve az éppen gyártódó üvegtermék) felszíne a legtöbb alkáliát tartalmazza. Kelen és Mulfinger [6] szilíciumnitridet oldott üvegben. Bemutatják, hogy az alkáliában dús üvegekből szabadul fel a legtöbb nitrogén. Spanyol kutatók alkáli borátokat igyekeztek telíteni nitrogénnel. Ők is hasonló eredményre jutottak. Minél bázikusabb az az alkáli borát, annál nehezebben köti meg a nitrogént [7].

A cikk első részében bizonyítottuk, hogy a sík-üveg húzása közben elegendő idő áll rendelkezésre ahhoz, hogy az üvegfelszínre a mélyebb rétegekből nátrium ionok diffundáljanak ki. Minél vastagabb és ezzel együtt minél lassabban húzott az üveg, annál több a felszínében a nátrium. Anélkül, hogy erre mérési eredményünk volna [6] és [7]-re építve kimondhatjuk: ugyanakkor, amikor a vastag üveg felszínében feldúsul a nátrium, lecsökken a nitrogén mennyisége. Minden egyes, az üvegből kibontott nitrogén helyén repedés nyílik.

Mikroszondás vizsgálataink [1, 18] kimutatták, hogy az alkália az üveg felszínén nem egyenletesen dúsul, hanem pontokban koncentrálódik. Mindezek után azt is biztosra vehetjük, hogy ott, abban az üvegfelszíni pontban, ahol a mikroszonda az igen erőteljes alkálidúsulásokat jelezte, úgyszólván

semmi nitrogén kötés nem marad felbontatlanul. Az ilyen, csupa szakadással teli helyeknek az átrepedése egymásba, majd a felszínen így végigfutó repedésnek a tovahaladása az üveg mélyebb rétegeibe a húzó- és hajlítószilárdság-vizsgálatok vagy egyéb mechanikai igénybevételek folyamán már minden különösebb nehézség nélkül végbemegy.

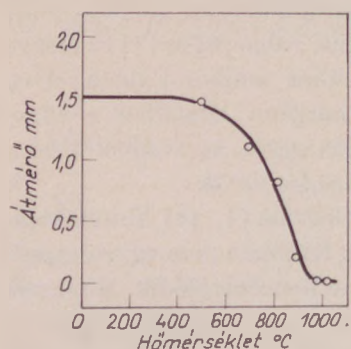
Nézzünk meg még két görbét a szakirodalomból a nitrogén üvegtulajdonság-módosító hatásáról, aztán mondjuk ki, hogyan lehetne a jelenlegi gyártástechnológia mellett az eddiginél 1000%-kal nagyobb szilárdságú üveget készíteni. Állításunkat azonban ilyen üveg elkészítésével alá is kell támasztanunk, különben a három cikkrészlet: [18, 1], valamint ez a mostani fejtegetés vajmi keveset ér.

Elmer és Nordberg [8] nagy szilíciumdioxid tartalmú üvegeket vagy ömlesztett kvarcot használván nagynyomású higanygőzlámpákban szigetelő anyagként, azt tapasztalta, hogy a kvarc- vagy egyéb üvegek kicsi, olykor egészen minimális, szennyezésnek tekinthető alkáli tartalma is vándorol az elektromos erőterben az elektródák felé, s ott, ahol összegyűlik, elüvegtelenedést idéz elő, rontván ezzel a lámpák minőségét, megrövidítvén élettartamukat. A kristályos folt a katód környékén krisztobalitból és alkáli vegyületekből áll. Az elüvegtelenedés mértéke nő az üveg alkáli tartalmával. Az elüvegtelenedés állandó alkáli szinten Vycor üvegekben csökkenthető úgy, hogy a porózus üveget pórustömörödés előtti, de azért kellően nagy hőmérsékleten nitridáljuk. Az elüvegtelenedés csökkenése viszkozitás növekedéssel és elektromos ellenállás növekedéssel jár együtt; mindez az 500—1000 °C közötti hőmérséklet-intervallumban válik jelentőssé. 500 °C alatt a nitridálás hatásfoka kicsi.

A spanyol kutatók [7] szintén 500 és 1000 °C között észlelték borát-üvegekben a legnagyobb nitrogénmegkötést.

Lássuk a két említett görbét.

A 9. ábra jól érzékelhetően mutatja azt, amit Elmer és Nordberg a cikkben rögzít: a 950 °C,



9. ábra. Az elüvegtelenedett folt átmérőjének csökkenése a nitridálási hőmérséklet függvényében [8]

975 °C és az 1000 °C hőmérsékleteken nitridált üvegeken nem keletkezett folt a higanygőzlámpában.

A két kutató a különböző hőmérsékleteken nitridált próbadarabokkal viszkozitásméréseket is végzett. A próbapálcákat, két végükön alátámasztva őket, 1200 °C hőmérsékletű kemencében tartották 21 órán át. Ezután a lehűtött mintáknál mérték, hogy középérésük mennyire hajlott le az eredeti, vízszintes helyzetéhez viszonyítva. Az eredményt a 10. ábra szemlélteti.

A 9. és 10. görbe lefutása hasonló: mindkét esetben a nagyobb hőmérsékleteken nitridált üvegek mutatják a jobb tulajdonságokat.

4. A kombináció és az 1000%-kal növelt szilárdság

Kombináljunk.

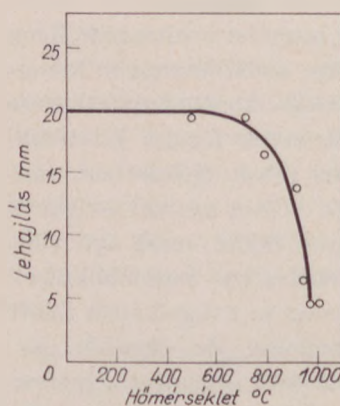
Minél több a kötés az üvegben és minél kevesebb a szakadás, az üvegnek annál nagyobb a szilárdsága.

Az az üveg érhetné el az elméletileg számított 1000—3000 kp/mm² közötti hajlítószilárdságot, amelyik egyáltalán nem tartalmazna szétszakadt kémiai kötést.

Az üveg kötéseinek bontásában nagy szerepet játszanak az alkáliák és a víz. Minél több van ezekből az üveg felületében, annál több a felszínben a mikropoleedés.

A szilícium-nitrogén-kötés nem olyan erős kötés, mint a szilícium-oxigén-kötés, könnyebben kibontható. Az volna az ideális üveg, amely nem tartalmazna könnyen széttéphető nitrogén kötések, hanem ezek helyén mindenütt oxigén hidak volnának. Az ilyen üveg előállítása azonban ma még költséges, emiatt csak speciális célokra lenne alkalmazható.

A nitrogén kötésenergiája ugyan kicsi, de ha szerepel a jelenlegi gyártástechnológiával készült



10. ábra. Belógás mértéke a nitridáló hőmérséklet függvényében [8]

üvegben, legalább szétbontását kellene megakadályozni.

A nitrogénkötés kialakulására és egyben a megbontására is, mert a folyamat megfordítható, az 500—1000 °C közötti hőmérséklettartomány a legmegfelelőbb. Ebből következik, hogy az üvegfelszínt pirosan izzó állapotában kell ellátni védőbevonattal. A bevonat lehetőleg redukáló hatást gyakoroljon az üvegfelületre, mert redukációs körülmények között marad beépülve a nitrogén. Ugyanakkor gyorsan hűtse is az üvegfelületet. A gyors hűtés üvegviszkozitás-növekedéssel jár együtt, ami az alkáli ionok diffúzióját belülről kifelé, a víz diffúzióját pedig kívülről befelé csökkenti.

Kipróbáltuk a védőbevonat-kialakításra a gáznemű, cseppfolyós és szilárd anyagok egész sorát, részint önmagukban alkalmazva az egyes anyagokat, részint kombinálva őket egymással. Legjobb eredményt egy olyan anyagkombináció adott, amely az üveg lehűlt állapota után is ép, hajszálrepedés-mentes, rugalmas, átlátszó, arany-sárga, gumyszerű filmként feszül az üvegfelszínre.

Elvégeztük az ilyen filmmel megvédett üvegbotok hajlítószilárdság-vizsgálatát. Először 60 kp végkitérésű gépben hajlítottuk őket. A gép eljutott a végkitérésig, ott megállt. Összehasonlításként: kezeletlen felszínű, ugyanilyen vastagságú üvegpálcákat a gép már a mutató 8—10 kp-re érkezésekor eltört. Előlről kezdtük a hajlítószilárdság-vizsgálatot a betonok hajlítószilárdság-vizsgálatára alkalmas, 125 kp végkitérésű gépen. Ez is eljutott a végkitéréséig anélkül, hogy az összes mintát eltörte volna. Az eltört mintákat megvizsgáltuk mikroszkóppal: nem mindenütt volt rajtuk egyenletes vastagságú a bevonat, sőt helyenként folytonossági hiányokat is észleltünk. Erre további néhány üveg felszínén tudatosan bontottuk meg a védőfilmet. Visszarakva ezeket a védtelessé tett felületű üvegeket a gépbe, a 8—10 kp-nél ezek is törtek. A hajlítás közben a légtér vízpára tartalma szabadon érvényesítette nitrogén-kötéseket bontó hatását az üvegfelszínen, és az így keletkezett mikrorepedések után a mélyebben levő rétegekben is újabb és újabb kötéseket nyitott: segített a gépnek, a kettő együtt, a mechanikus és a kémiai hatás, már könnyen szétszakította az üvegbotokat teljes keresztmetszetükben.

Átállítottuk ezután a gépet a másik mérés-határra, a 630 kp-re. Egyes minták csak a végkitérés közvetlen közelében roppantak szét. Akadtak azonban olyanok (most is birtokunkban vannak, örizzük őket, hogy egy későbbi időpontban megismételhessük a hajlítószilárdság-vizsgálatot, hadd lássuk: az idő, a légtér nem rontotta-e a védőfilm

minőségét), akadtak tehát olyan minták is, amelyek még ez a 630 kp erő sem tört el: meghajlították, lenyomták a minta közepét a nyomóhenger, aztán megállt, mert nem engedte mélyebbre hatolását a berendezés konstrukciója. Miután a nyomóhengert felemeltük, az üveg visszaegyenesedett. Nem csupán a védőbevonata, hanem ő maga is rugalmas, mint a gumi.

Számoljunk. Mivel egyik-másik botot sikerült eltörnünk a 630 kp végkitérésnél (bizonyára kisebb hőmérsékleten vontuk be őket a védőanyaggal a szükségesnél), egyéb híján számoljunk ezzel az értékkel. A törőgép konstansait egyetlen szorzószámba összevonva így szoktuk számítani a keresztmetszetű próbatestek hajlítószilárdságát:

$$\delta_{\text{hajlító}} = \frac{135 \cdot P \text{ (törőerő)}}{d^3}$$

Esetünkben a törőerő: 630 kp; az üvegbot-átmérő, d : 4 mm volt átlagban. Eszerint:

$$\delta_{\text{hajlító}} = \frac{135 \cdot 630}{64} = 1329 \text{ kp/mm}^2$$

Vagyis mi ez?

A sokat emlegetett elméleti üvegszilárdság.

Illetve: amint azt a 630 kp által is eltörhetetlennek bizonyult üvegbotok igazolják, talán azok sem tévedtek, akik az üveg elméleti szilárdságára nem 1000—2000 kp/mm² közötti, hanem 3000 kp/mm² értéket számítottak ki. És ami mindezek után különösen érdekes: ezt az elméleti szilárdságot a gyakorlatban olyan üveggel értük el, amelyik a belsejében, az oldott víz miatt, minden ángströmnyi vastagságú, mm hosszúságú elemi üvegszállban 180 szakadást tartalmaz. Ezek a szakadások, ha az üvegfelszín ép, veszélytelenek a szilárdságra, sőt: az üvegnek hajlékonyságot, gumyszerű sajátságokat adnak. Nem szabad tehát bírálunk az üveg elméleti szilárdságát kiszámító tudósokat, amiért a 0,54 g víz/dm³ üveget figyelmen kívül hagyták. Nem itt követték el az igazi hibát, feltéve, ha mindaz így igaz, ahogyan kifejtettük (sok vizsgálatot végzünk még mi magunk is, nyilvánvalóan megteszik ezt mások is, hogy a nitrogén szerepét egészen világosan lássuk): a nitrogént nem vették kombinációba. De ezt aztán már csakugyan nem is tehették meg, hiszen számításaikat Mulfinger első cikke [4] megjelenése előtt, annak bebizonyítása előtt végezték el, hogy az üveg nitrogént tart kémiai kötésben. Nem számolhattak tehát azzal, hogy minden ángströmnyi vastagságú, mm hosszú elemi üvegszállban a 0,15 g N₂-nek megfelelő nitrogén atom (mert egy-egy nitrogén-kötést egy-egy N atom létesít s nem egy-egy N₂ molekula) jelenléte miatt 60 nitrogén-kötés található. Ez a 60 kötés

a nagyobb szilárdságrontó forrás, nem a 180 szakadás. Ezeket a kötéseket ugyanis a légtér savpárái, vízpárái bontják, olyan nitrogéntartalmú gázokat szabadítanak fel belőlük, amelyek repesztk az üveget.

Az üveg gyakorlati szilárdsága olykor csupán 3 kp/mm² az elméleti 3000 kp/mm²-tel szemben. Ha a 3 kp/mm² üveg szilárdságot tekintjük 100%-nak, ehhez viszonyítva a 3000 kp/mm² elméleti és egyben az általunk, védőbevonatunk segítségével megközelített gyakorlati szilárdság 100 000%. Ne legyünk ilyen nagyigényűek, hiszen egyes üze-meinkben megelégednének a jelenleginél 20%-kal nagyobb szilárdságú üveggel is. Nagyon valószínű azonban, hogy néhány év múlva a jelenleginél 1000%-kal nagyobb szilárdságú üveg gyártható lesz nagytömegben, üzemszerűen is.

IRODALOM

- [1] Szöllősi, J.: Úton a törhetetlen üveg felé, I. rész. Építőanyag (1975). 171—178.
- [2] Scholze, H.: The Glass Industry (1966) 546—551, 622—628, 670—675.
- [3] Szlavjanskij, E. T.; Kresztnyikova, E. N.; Proszkurjakov, M. B.: Sztekló i Keramika 17. (1960), VI. 29—33.
- [4] Mulfinger, H. O.; Meyer, H.: Glastechn. Ber. 36. (1963), 481—483.
- [5] Mulfinger, H. O.; Franz, H.: Glastechn. Ber. 38. (1965), 235—242.
- [6] Kelen, T.; Mulfinger, H. O.: Glastechn. Ber. 41. (1968), 230—242.
- [7] Ferrandis, A.; Navaro, F.: Buletin de la sociedad espanola de ceramica y vidrio, Madrid (1973), 12., 1., 5—18.
- [8] Elmer, T. H.; Nordberg, M. E.: Journal of The American Ceramic Society (1967), 6., 275—279.
- [9] Griffith, A. A.: Phil. Trans. Roy. Soc., London 221 A 163. (1920).
- [10] O'Keefe, J.; Weiskirchner, W.: Glastechn. Ber. 43. (1970), 199—211.
- [11] Dolgov, Ju. A.; Pogbebnjak, Ju. F.; Sugurova, N. A.: Geohimija (1969), 603—609.
- [12] Schier, K. H.; Bauer, W.; Breifelder, S.: Silikat-technik 15. (1964), 276—280.
- [13] Meyer, H.: Ber. Dtsch. Keram. Ges. 1964, 532—533.
- [14] Meyer, H.: Ber. Dtsch. Keram. Ges. 1965, 248—250.
- [15] Meyer, H.: Ber. Dtsch. Keram. Ges. 1966, 561—562.
- [16] Kranz, R.: Ber. Dtsch. Keram. Ges. 1967, 430—435.
- [17] Glanulis, E.; Scholze, H.: Ber. Dtsch. Keram. Ges. 1967, 533—540.
- [18] Szöllősi, J.: Építőanyag (1974), 172—180.

Szöllősi József: Úton a nagyszilárdságú üveg felé, II.

A cikk első részében főleg az üveggyártás közben a belsőbb rétegekből diffúzió útján az üvegfelszínre kijutó alkáliák szilárdságcsökkentő hatását vizsgáltuk. A cikknek ez a második része elsősorban az üveg gáz-tartalmának a szilárdságrontásban kifejtett folyamataival foglalkozik. Kiszámítjuk, hogy az alkáli üveg 1 mm hosszú, angströmnyi vastagságú „elemi szál”-ában 180 szakadás található az üvegszerkezetbe beépült víz miatt. Ennél is nagyobb veszély forrása azonban az ugyanebben az elemi szálban létrejött 60 szilícium-

nitrogén kötés, mert ezeket a légtér víz- és savgőzei szétbontják, az üvegszerkezet szétfeszítéséhez hozzájáruló gázt, ammóniát szabadítanak fel belőlük. Megfelelő, rugalmas védőbevonattal láttuk el a frissen húzott üveg meleg felszínét, ennek hatására az üveg szilárdsága 1329 kp/mm² fölé nőtt, vagyis elértük gyakorlatban az elméleti üveg szilárdságot.

Селлеши Й.: На пути к получению высокопрочного стекла (часть II.)

В первой части статьи (1) автором было исследовано влияние щелочей, диффундирующих из внутренних слоев на поверхность стекла в процессе его производства, на снижение прочности стекла. Во второй части статьи автор занимается в первую очередь влиянием газовых включений стекла на его прочность. Было рассчитано, что в „элементарном стекловолноке“ длиной 1 мм и толщиной в ангстрем, можно обнаружить около 180 разрывов, вызванных водой, встроенной в структуру стекла. Однако, более опасными источниками снижения прочности являются 60-связей кремний-азот-обращающиеся в элементарном волокне- в связи с тем, что водяные и кислотные пары атмосферы раз-рывают последние, а газ, вызывающий напряжения в структуре стекла, освобождает из него аммиак. Теплая поверхность све-же-вытянутого стекла покрывалась соответствующим, упругим защитным покрытием, под влиянием которого прочность стекла возрасла до 1329 кг/мм², т. е. практически была достигнута теоретическая прочность стекла.

Szöllősi, József: Wege zum Glas hoher Festigkeit. II.

Im ersten Teil der Arbeit (1) wurde hauptsächlich die festigkeitsbeeinträchtigende Wirkung der Alkalien untersucht, die während dem Fertigungsprozeß aus den inneren Schichten des Glases, durch Diffusion, an dessen Oberfläche gelangen. Dieser zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich vor allem mit den festigkeit-beeinträchtigenden Vorgängen, die durch den Gasgehalt des Glases ausgelöst werden. Es wird errechnet, daß sich in einer Alkaliglasfaser von 1 mm Länge und einer Ängströmeinheit entsprechender Stärke, wegen dem, in die Glasstruktur eingeschlossenem Wasser, 180 Risse aufzufinden sind. Eine noch größere Gefahr lösen jedoch die, in derselben Glasfaser zustande gekommenen 60 Silizium-Stickstoff-Bindungen aus, weil die atmosphärischen Wasser- und Säuredämpfe diese zersetzen, aus ihnen, zur Zersprengung der Glasstruktur beitragende Gase, Ammoniak frei werden lassen. Nach dem Auftragen eines entsprechenden, elastischen Schutzbelages auf die warme Oberfläche des frisch gezogenen Tafelglases, wuchs dessen Festigkeit auf 1329 kp/mm² an, womit die theoretische Glasfestigkeit praktisch erreicht wurde.

Szöllősi, József: Ways to High-Strength Glass II.

In the first part of this paper (1) the strength deteriorating effect of alkalis, diffused from the deeper layers towards the glass surface has been dealt with. This second part discusses primarily the role of gaseous inclusions in the glass upon strength. Calculations proved that in an elementary fibre of alkali glass (length=1 mm, width=1 Å) 180 breakages are present because of the water incorporated into the glass. A source of still higher danger is the Si—N bond (approx. 60 per elementary fibre), because this gets decomposed by the water and acid vapours of the atmosphere and the ammonia released has a certain role in stressing of the structure. By applying a suitable, elastic coating upon the surface of freshly drawn, warm glass, a strength of 1329 kg/mm² can be achieved, i. e. the theoretical glass strength can be closely approximated.

Az utóbbi öt év kemencefejlesztésének eredményei a Sajószentpéteri Üveggyárban

KABDEBON IMRE

Üvegipari Művek Sajószentpéteri Üveggyára

Az üveggyártásban és minden olvasztásos technológiában a termékek minősége és gazdaságossága szempontjából meghatározó jellegű az olvasztó berendezés. Ezt a tényt szem előtt tartva, a kemencék technológiai és műszaki paraméterei nem lehetnek közömbösek. Ezek a paraméterek természetesen csak akkor évrényesülhetnek, ha a gyártási technológiák is lépést tartanak az olvasztási technológia fejlődésével.

Az olvasztóberendezésekből világszerte bő választék áll rendelkezésre. Használatosak fazekas, kisméretű kádak, újabban aknás kemencék is. A fazekas és a kisméretű kád-kemencék elsősorban díszműáruk gyártásánál, műszaki és hőálló termékek előállításánál jönnek számításba. Csomagoló, üveg áruknál viszont nagyméretű kádkemencéket alkalmaznak. Síküveg gyártásánál szintén nagyméretű kádkemencéket használnak a speciális technológiai igények kielégítésére alkalmas konstrukcióban.

Tüzeléstechnikai szempontból a kádkemencék nagyrésze még láng fűtésű. A lángkemencék közismerten nem tartoznak a legjobb hatásfokú hőtechnikai berendezések közé, ezért az energiafelhasználás csökkentése céljából alkalmaznak elektromos pótfűtést, és teljes elektromos üvegolvasztást, melyekkel már számottevő eredményeket értek el.

Az aknás kemencék alkalmazása jelenleg még nem tudott teret nyerni, de hőtechnikai alkalmasságuk elvitathatatlan.

A továbbiakban csak a csomagolóüveg-gyártásban elterjedt kádkemencékkel kívánunk foglalkozni.

1. A fejlesztési célkitűzés

Egy megfelelő műszaki paraméterekkel rendelkező olvasztóegység eléréséhez nagyon sok út vezet.

Ezen utak közül kívántuk meghatározni azt, amely a Sajószentpéteri Üveggyár adottságainak leginkább megfelel.

Sajószentpéter — az üvegiparban elsőnek — 1965-ben energiahordozót váltott. Generátorgáz tüzelésről átállt földgáz tüzelésre, ami nem is annyira konstrukciós, mint inkább tüzeléstechnikai változást kívánt meg. Az azonos konstrukciók ugyanúgy megtalálhatók mindkét energiahordozóval történő üzemeltetésnél csak a tüzelés és hőtechnikai különbségek által meghatározott eltérések figyelhetők meg. Földgázra történő átállásnál az Urquhart cég által szállított földgázfűvókákat alkalmaztuk. Indulás után azonban a kemencék jellemzőivel nem voltunk megelégedve. A probléma okát a fűvókákban véltük felfedezni, ezért elkezdtük azokat módosítani. A fűvókák alakítgatásával eljutottunk addig, hogy az eredeti fűvóka összes technológiai kialakítását mellőzve, egy egyszerű, határozott átmérőjű csőfűvókának felelt meg.

Az ilyen fűvókákkal üzemelő kemencéink fajlagos olvasztási és hőteljesítménye azonban továbbra sem volt kielégítő.

Ezek után — 1969-től — kezdtük el alaposan vizsgálni a kemence jellemzőink lemaradásának okát. Kemencéinket összehasonlítva, a jó műszaki jellemzőkkel üzemelő kemencékkel, lényeges konstrukciós különbséget nem tapasztaltunk, a hőterhelés is megfelelő, sőt nagyobb volt.

A fentiek alapján tehát szükségesnek látszott

— egy olyan tüzelőberendezést alkalmazni a kemencén, amellyel megfelelő mennyiségű és minőségű gázélegetés biztosítható, ami fedezi a nagyobb olvasztási teljesítményhez szükséges hőleadást, de a kemence egyéb szerkezetében nem okoz rongálódást,

— a falazati és a hulladék-hővesztéséget a minimálisra csökkenteni, ezzel párhuzamosan a kádiban levő teljes üvegtömeget az áramlásban való aktív részvételre kényszeríteni (holtterek megszüntetése).

2. A fejlesztés szakaszai és az elért eredmények

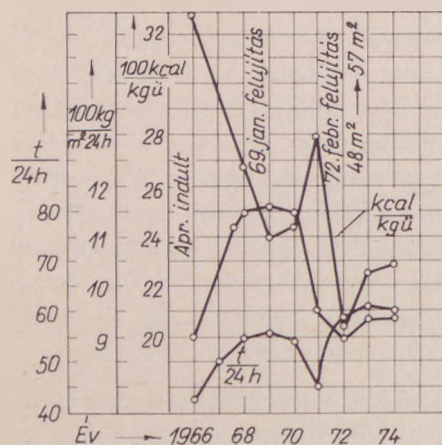
Az alábbiakban csak technológiai, illetve hőtechnikai értékeléssel foglalkozunk.

2.1 A kiindulási állapot

Az összehasonlítás alapja az I. sz. kemence. Itt a hagyományos alsó gázbevezetést (padkaégők) alkalmaztuk. A földgázra való átállás után a fűvóka változtatgatással elért színvonalat reprezentálja ez az olvasztó-egység.

Az eredeti kialakításhoz képest változtattunk az égőtörök méretén — azt függőleges irányban 100 mm-rel növeltük — és a kád szélességén — ezt 600 mm-rel szélesítettük.

A kemence lényegesebb technológiai adatai az I. ábrából leolvasható.



1. ábra. Az I. sz. kemence paramétereinek évenkénti átlaga

Összehasonlításként a II—IV. sz. kemencékről is közlünk időszakonként mért, ütemszámok és átlagsúlyok alapján értékeket. Ezen értékek erősen megközelítik a számított hőmértékek értékeit. Nem egyezik viszont az éves átlaggal, mert abban minden kapacitás kihasználatlanság rontja a mutatókat.

Látható, hogy a kemence legutóbbi felújítása óta különösen a fajlagos hőfelhasználásban javult. Néhány javulás látható a leolvastott üvegmennyiségben is, de ez nem tisztázható egyértelműen, hogy a felületnövelés vagy egyéb változtatások következménye.

2.2 „U”-lángú kemencéink tüzeléstechnikai és konstrukciós megoldásainak alakulása

Első próbálkozásunk 1969. decemberben a VII. sz. kemencén történt. Ennek eredménye biztató volt. Az átalakítás csak az égőszáját és a gázbevezetést érintette. Az átalakítás előtt és után készített hőmérleg mindössze a fajlagos hőfelhasználásra hozott ki lényeges javulást, annak ellenére, hogy a terhelés jelentősen nem változott (2900-ról 1990 kcal/kg-ra) [3].

Ezek szerint a kemencében kedvezően megváltoztak a hőátadási viszonyok, ami véleményünk szerint a jobb hőátadási képességekkel rendelkező láng eredménye volt. Az alkalmazott megoldás első próbálkozás volt egy elvileg más rendszerű tüzelés kialakítására.

Ezután kezdtük áttervezni a VI. sz. kemencénket. Itt kis helyen lényegesen nagyobb teljesítményű kemencére volt igény. Ennek az eléréséhez elvileg megalapozott és minden tekintetben kézben tartható tüzelésre volt szükség. A tüzelési szempontból meghatározó jellegű égőfej kialakításra ezért egy kísérletsorozatot kezdtünk, melynek eredményeképpen a megépített égőszáj megfelelt a várakozásnak [5].

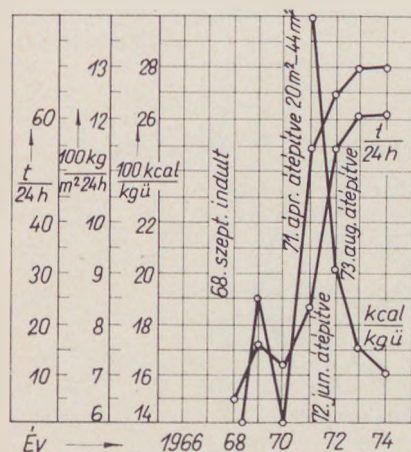
Ez az átalakítás elsősorban tüzeléstechnikai vonatkozásban jelentett újat. A gázbevezetésre megtartottuk az alsó bevezetést, de az áramlási viszonyok erős befolyásával igyekeztünk egy erősen karburált lángot kialakítani. Ez sikerült is, az előkísérletek tapasztalatai alapján. Beállítható volt egy olyan levegő-gáz sebesség, illetve impulzus arány, ami biztosította az olvasztáshoz kedvező lángszerkezet kialakulását.

Az így átépített kemence elsősorban a tűzállóanyag miatt — különösen a regenerátorkamránál — rövid élettartamú volt. A következő kemence már teljesen szigetelt kivitelben és az égőszáj némi módosításával épült meg. Ez a kemence viszont már nagyon jó jellemzőkkel üzemelt.

Mind fajlagos hő, mind az olvasztási teljesítmény is megfelelő volt. Egy váratlan meghibásodás következtében azonban a boltozat cseréire szorult, de azóta is egyenletesen 65—68 tonna/24^h teljesítménnyel 1400—1600 kcal/kg fajlagossal üzemel (2. ábra).

A fajlagos hő alacsony értékénél elgondolkodtató az a tény, hogy az eddigi kemencéinknél is alkalmaztunk részlegesen szigetelést — boltozatnál, regenerátorkamránál —, de teljesen szigetelt egység először a VI. sz. kemence volt. Hőmérlegek alapján elemezve azt találtuk, hogy teljes szigeteléssel a részben szigetelt kemencékhez viszonyítva

Mérési időpont	Kemenceállapot	Füstgázveszt.		Falveszt.		Összes veszt.		Össz. hő 10 ⁶ kcal/h
		kcal/kg	%	kcal/kg	%	kcal/kg	%	
1971. XII. (földgáz)	részben szig.	471	26,9	816	46,6	1287	73,5	4,385
1972. II. (földgáz)	részben szig.	562	27,0	1059	50,8	1621	77,8	5,003
1973. II. (földgáz)	teljes szig.	384	26,9	581	40,7	965	67,6	4,004



2. ábra. A VI. sz. kemence paramétereinek évenkénti átlaga

7–10%-os hőmegtakarítás érhető el, ami megfelel az irodalmi adatoknak.

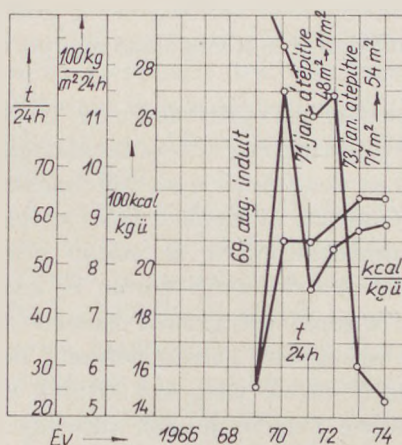
A további javulás tüzeléstechnikai, illetve olvasztástechnológiai okokkal magyarázható. Ezekre is lényeges befolyást gyakorol a szigetelés pl. a kád mélység növelésének megteremtésével. Ezen magyarázat alátámasztására az 1. táblázatban levő hőmérleg adatok szolgálnak [3].

További célkitűzésünk volt egyes külföldi cégek tüzelési rendszerének, megoldásainak kipróbálása, ill. összehasonlítása a miénkkel, közel azonos körülmények között. Ezt az V. sz. kemencén valósítottuk meg úgy, hogy a 71 m²-es keresztlángú kemencét átalakítottuk egy 52 m²-es „U”-lángú kemencévé, azonos olvasztási terheléssel tervezve. Megvásároltuk az osztrák DUMAG Cég ultrahangos égőit, és azt a cég előírásainak megfelelően szereltük fel és üzemeltettük.

Nagyon jó összehasonlítási alapot teremtettünk azzal, hogy a VI. sz. kemence majdnem azonos kiképzésű, mint az V. számú.

Különbség az égőszájukban és a nagyobb olvasztó felületben (10 m²-rel) van. Az égőszáj különbözősége az égőt szállító cég beépítési előírásai-ból adódott, tehát az a tüzelési rendszer különbözőségéhez tartozik. Összehasonlítva a VI. sz. kemencével lényeges különbség nem adódik a két

rendszer között. A fajlagos hőfelhasználás lényegében megegyezik, a felületi terhelés tekintetében azonban az V. sz. kemence rosszabb (3. ábra).



3. ábra. Az V. sz. kemence paramétereinek évenkénti átlaga

Ez azonban — véleményünk szerint — nem a tüzelési rendszer különbözőségének, hanem inkább a nagyobb felületnek tudható be. Viszont tény, hogy jelentősebb terhelésnövelést egyik kemence sem képes elviselni jelentékeny üvegromlás nélkül. Erre megint érdemes felfigyelnünk, ugyanis ez azt bizonyítja, hogy az olvasztóegység teljesítményének egyenletes 90–100%-os kihasználása már magában hordja a technológiai paraméterek lényeges javulását. Tehát a túlzott biztonságra tervezett kemencék paramétereit „szándékosan” lerontják. Még a megfelelően megválasztott kemencék jellemzőit is lényegesen rontja a gépek állásideje. Ez jól kiszűrhető a kétféle módszerrel számított mutatók különbözőségéből.

2.3 Kereszttüzelésű kemencéink technológiai paramétereinek alakulása a fejlesztés során

Az eddigi kísérleteink az „U”-lángú kemencékre vonatkoztak. Ezután kezdtünk foglalkozni a kereszttüzelésű kemencék vizsgálatával.

Modellkísérletek [2] segítségével az egyes szerkezeti helyek megvizsgálását tűztük ki célul. Első lépésként az üzemelő kemencéket modelleztük és

II. sz. kemence energiavesztésének megoszlása

Mérési időpont	Kemenceállapot	Füstgázveszt.		Falveszt.		Összes veszt.		Össz. hő 10 ⁶ kcal/h
		kcal/kg	%	kcal/kg	%	kcal/kg	%	
1964. V. (gen. gáz)	részben szig.	1625	56,6	737	25,3	2362	81,9	6,440
1965. V. (földgáz)	részben szig.	1300	38,5	1450	42,9	2750	81,4	6,206
1965. XII. (földgáz)	részben szig.	1010	33,3	1510	49,5	2520	82,8	6,050
1973. X. (földgáz)	teljesen szig.	496	26,6	899	48,2	1395	78,4	5,421

a szembevető problémákat kiküszöbölve, új modellt készítettünk.

Így egyszerű hidegmodell segítségével a hibák egyrészt ki tudtuk szűrni és a megoldás módját is ellenőriztük.

Ezek figyelembevételével építettük meg a II. sz. kemencét. Itt valósítottuk meg először az oldalgáz bevezetést. Ennél az átépítésnél a modellvizsgálatoknál kapott méreteket, arányokat betartottuk. Kényszerítő körülmények miatt az eddigi négy égőszájas rendszert átalakítottuk három égőszájasra úgy, hogy a középső két kamrát összevonva erre helyeztük a legnagyobb keresztmetszetű beömlőszelvényt. Az ábrákból világosan kitűnik az átalakítás eredménye. Leglényegesebb változás a fajlagos hőfelhasználásból adódik (4–5. ábra).

Ennek a tényszerű értékeléséhez tartozik az is, hogy a VI. sz. kemencénél már eredményes szigetelést itt is alkalmaztunk. Az ebből adódó technológiai előnyt pedig az üvegfürdő további mélyítésével kívántuk kiaknázni.

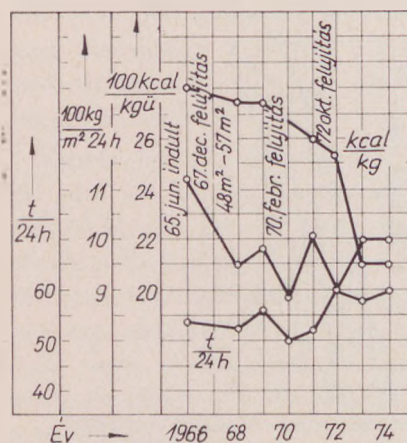
Az átalakítás beváltotta a hozzáfűzött reményeket, lényegesen nagyobb terhelést, és alacsonyabb fajlagos hőfelhasználást értünk el.

Az előzőekben már ismertetett szigetelés hatását itt is elfogadhatjuk, tehát a fajlagos hő csökkenése a részben szigetelt kemencéhez viszonyítva 7–10%-os javulást jelentett.

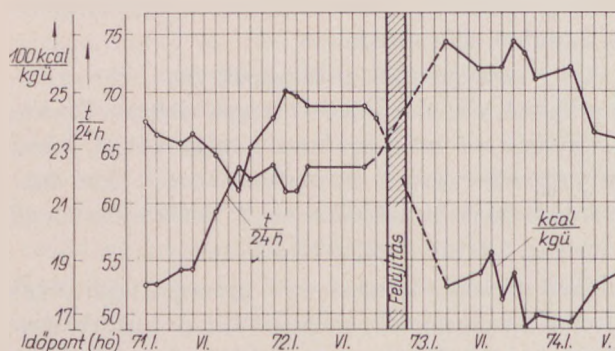
2. táblázat a kemence hővesztéseire ad némi tájékoztatást összehasonlítva a generátorgáz-tüzelésű és a teljesen szigetelt földgáztüzelésű kemencéket. Az adatok hőmérlegekből származnak [1, 4, 6].

A későbbiek folyamán a II. sz. kemencével teljesen azonosan átalakítottuk a IV. sz. kemencét. A kemence rögtön indulás után igazolta az átalakítás helyességét, ugyanis az előzőhöz képest 30%-kal nagyobb olvasztási teljesítményt produkált, azonos hőfelhasználás mellett.

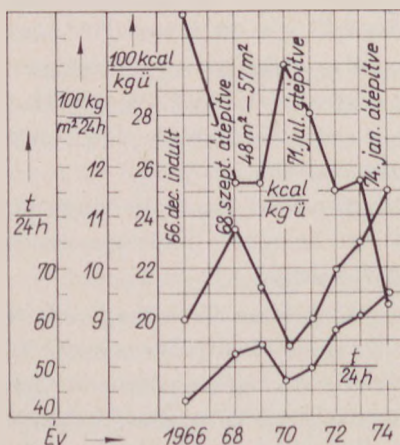
Ezek az értékek is láthatók a mellékelt diagramokban (6–7. ábra).



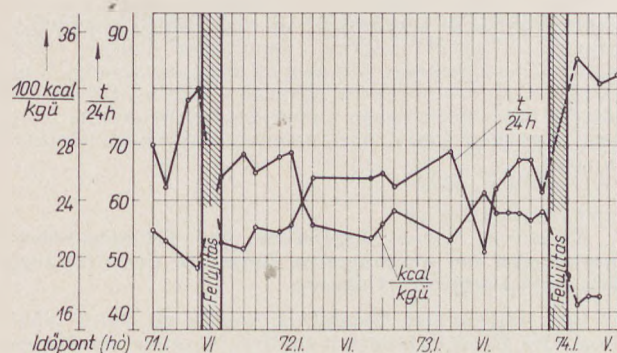
4. ábra. A II. sz. kemence paramétereinek évenkénti átlaga



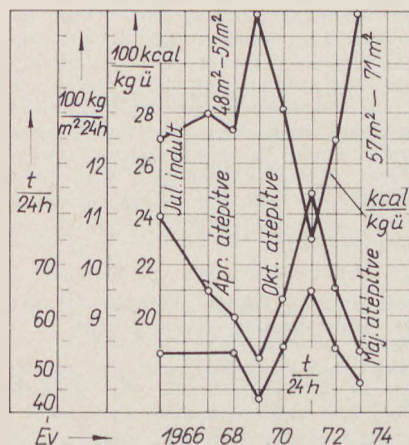
5. ábra. A II. sz. kemence paramétereinek időszakonkénti mérések alapján



6. ábra. A IV. sz. kemence paramétereinek évenkénti átlaga



7. ábra. A IV. sz. kemence paramétereinek időszakonkénti mérések alapján



8. ábra. A III. sz. kemence paramétereinek évenkénti átlaga

Legutóbbi kemenceátépítésiünk alkalmával alakítottuk ki az oldaltüzeléses égőrendszer egy módosított változatát a III. sz. kemencén. A kemencét 100—110 to/24^h terhelésre 1700 kcal/kg olvasztott üveg hőfelhasználásra terveztük.

Fűtési rendszer szempontjából a II. sz. kemencéhez hasonlít. Paramétereit a 8. ábrán láthatók.

Ezt a kemencét teljesen átépítettük, a lényegesen megnövekedett igénybevételre való tekintettel. A teljesítmény az előzőhöz viszonyítva 40—50%-os növekedésnek felel meg. Itt már a regenerátorkamrák a három égőszáznál külön rendszert képeznek, ami üzemeltetési szempontból jól kézben tartható, illetve szabályozható.

Szigetelés tekintetében tovább léptünk egy új szigetelőanyag alkalmazásával.

A rendszer kiértékelése természetesen csak az üzemeltetés folyamán történhet meg.

Az eddigi tapasztalatok alapján azonban minden bizonnyal beváltja a hozzá fűzött reményeket.

3. Összefoglalás

A Sajószentpéteri Üveggyárban jelenleg ötféle tüzelési rendszer üzemel. Így lehetségessé vált ezek

üzemközbeni összehasonlítása és értékelése. Építőanyag vonatkozásában szintén különbözőek a kemencék, így az anyag minőségekről is megfelelő véleményt tudunk alkotni, a lehető legrövidebb időn belül. Ugyanis egy kemencekonstrukció értékelése mind technológiai, mind tüzállóanyag szempontjából nagyon hosszadalmas.

A kemencéket összességében vizsgálva megállapítható, hogy az „U”-lángú konstrukciónál alkalmazott alsógázbevezetés valamivel jobb technológiai jellemzőket ad, viszont megvizsgálandó az a körülmény, hogy azt milyen területig, illetve milyen teljesítményig célszerű alkalmazni. Üzemeltetési szempontból megemlítenéd még az is, hogy ezen jellemzők úgy adódnak, hogy a kemence és a boltozat hőmérséklete nagyon megközelíti a szilika Ta pontját, tehát az üzemelést nagyon körültekintő és szakképzett személyzet — megfelelő műszaki megoldások mellett — vezetheti csak kockázat nélkül.

A kereszttüzelésnél alkalmazott oldal gázbevezetés elfogadható hőfajlagosokat ad, ha a kemence terhelése is megfelelő. A fajlagos olvasztási teljesítmény is optimalizálható, ha az olvadt üveg igény szerint határozzuk meg az olvasztófelületet, természetesen a m²-enként maximálisan leolvasztható üvegmenyiség figyelembevételével.

Üzemeltetési szempontból az oldaltüzelés elvitathatatlan előnye az, hogy a boltozati hőmérséklet messze alul marad a veszélyes értéktől.

Ez a gáztér áramlástechnikailag helyes kialakításával érhető el.

A boltozat alatti recirkulációs zóna kialakulása a túlmelegedést — különösen a helyi túlmelegedést — megakadályozza. Ezeknél a rendszereknél a boltozaton mért hőmérséklet mintegy 100—200 °C-kal magasabb csak, mint a szigetelt fenéken mért üveg hőmérséklete. Ebből az is látható, hogy a szigetelt kád üveg hőmérséklete teljes keresztmetszetében egyenletesnek mondható, ami üvegtechnológiai szempontból mindenképpen előnyös.

A fent mondottakból látható, hogy a rendelkezésünkre álló kemencék célszerű átalakításával nagyobb költségek és beruházások nélkül megfelelő eredmények érhetők el.

I R O D A L O M

- [1] Az üzemi kutatócsoport által felvett hőmérés a II. sz. kemencéről (1964. V. 15-én).
- [2] Bocsi Imre: SZIKKTI kutatási jelentés 4—16 sz. téma.
- [3] Bocsi Imréné: SZIKKTI kutatási jelentés 2—25/70. sz. téma
2—28/72. sz. téma
2—28/73. sz. téma

- [4] *Bocsi Imréné*: SZIKKTI kutatási jelentés 2—19/72. sz. téma
- [5] *Bocsi Imréné—Gémesi József—Kabdebón Imre*: Tapasztalatok a Sajószentpéteri Üvegyár kísérleti kemencéjén végzett mérések és átalakítások alapján. Építőanyag: 1972. 1. pp. 32—37.
- [6] *ÉM. ÜOV. Energia Kutatócsoportja által a II. sz. kemencéről felvett hőmérlege*: 1965. X. 27—28. 1965. XII. 8—9.
- [7] *Lőcsey Béla*: SZIKKTI kutatási jelentés 4—13/70. sz. téma 4—16/72. sz. téma

Kabdebón Imre: Az utóbbi öt év kemencefejlesztésének eredményei a Sajószentpéteri Üvegyárban

Az üzem 1965-ben energiahordozót váltott, átváltt generátorgáz fűtésről földgázra. A kemencék üzemelési paraméterei nem tükrözték ezt a minőségi változást. A cikk éves átlagjellemzők és esetenként mintavételes eljárással számított jellemzők párhuzamba állításával, a szigetelt és szigetetlen kemencék jellemzőinek összevetésével, tüzeléstechnikai megoldásokon keresztül mutatja be a fejlődést.

A jelenleg üzemelő kemencék már megfelelő színvonalat képviselnek az iparágon belül, némely egység egyes jellemzői pedig nemzetközi összehasonlításban is megállják a helyüket.

Ezen fejlesztés eredményeképpen az üzem 1973-ban lényeges energiaköltség megtakarítást ért el, a termelési volumen bővítésével párhuzamosan.

Кабдебон И.: Результаты развития печного парка за последние 5 лет на Шайосентпетерском Стекольном заводе

В 1965 году данное предприятие было переведено с генераторного газа на природный газ. Однако эксплуатационные показатели не отражали этого качественного изменения. Данная статья путем сравнения средних годовых показателей с показателями, рассчитанными методом случайного отбора проб, а также характеристик изолированных и неизолированных печей, через различные теплотехнические решения показывает процесс развития печей.

Печи, действующие в настоящее время, в рамках данной отрасли соответствуют передовому уровню, а отдельные характеристики некоторых единиц могут выдержать сравнение также и на мировом уровне. В результате такого развития печного парка в 1973 году на заводе была достигнута значительная экономия энергии, параллельно с расширением производственного объема.

Kabdebón, Imre: Ergebnisse der Schmelzofenentwicklungen des vergangenen Jahres in der Glasfabrik von Sajószentpéter (Ungarn)

Der Betrieb der Glasfabrik wurde im Jahre 1965, bzgl. des Energieträgers, von Generatorgas auf Erdgas umgestellt. Die Betriebsparameter der Schmelzöfen spiegeln jedoch diese Änderung nicht. In dieser Arbeit wird der erzielte Erfolg durch die Gegenüberstellung von Jahresdurchschnittswerten und aus fallweisen Probenahmen errechneten Charakteristiken, dem Vergleich der Charakteristiken von Öfen mit, bzw. ohne Wärmedämmung, sowie aufgrund der feuerungstechnischen Lösungen erörtert. Die gegenwärtig gefahrenen Schmelzöfen stellen auf dem Gebiet des Industriezweiges eine entsprechende Entwicklungsstufe dar, ja einige Charakteristiken gewisser Einheiten erweisen sich sogar bei einem internationalen Vergleich als ebenbürtig. Dank dieser Umstellung konnte im Betrieb im Jahre 1973, neben der Erweiterung des Produktionsvolumens, eine wesentliche Senkung der Energiekosten erzielt werden.

Kabdebón, Imre: Last 5 Years' Results of Kiln Development in the Sajószentpéter Glass Works

In 1965 the fuelling was changed from producer gas to natural gas, but no improvement in kiln operation was achieved in the first period. Later, as shown by annual averages or data obtained by the sampling method, kiln performance improved: new methods of heat insulation and new firing methods have brought a good fuel economy. The present kilns are high-ranking among other Hungarian glass kilns, some are superior even on an international comparison. In 1973 not only considerable savings in energy costs were reached but at the same time production increased too.

Lapszemle

SZTROITEL'NÜE MATERIALÜ
Moszkva, 1974 2. szám

ETO: 666.73

Terehina, Sz. G.—Selüganova, R. N.: A perforált kerámiai alagsövek gazdasági előnye. 15—16. old.

Perforált kerámiai alagsövek üzemeltetésével és gyártásával kapcsolatos kérdéseket vizsgálva kimutatták, hogy a perforált alagsövek „víz-befogadó” képessége 90 l/perc egy méterre vetítve (alkalmazása előnyösebb a műanyag- és a szokásos kerámiai csöveknél). gyártásánál a tüzelőanyagfelhasználás 20%-kal, a selejt 25%-kal és az önköltség is jelentősen csökkent.

ETO: 691.16:699.82

Popcsenko, Sz. N.—Kocsin, K. P.: Hideg aszfalt-masztix mint nedvességszigetelőanyag. 18—19. old.

A VNIIG-ben hideg aszfalt-masztixokat dolgoztak ki nedvességszigetelésre. Ezen masztixok 72—76% mész-bitumen pasztából, 15% mészkőporból, 5% gyorsan kötő cementből, 1—3% „Galosa” benzín-plasztifikátorból, 3—5% antifriz-izoamil-alkoholból vagy ZAF repülési antifrizből állanak. Különböző masztixok összetétele, fizikai-mechanikai jellemzői; gyártástechnológiai vázlatok.

ZSURNAL PRIKLADNOJ HIMII
Leningrád, 1974. 12. sz.

ETO: 666.943.4

Kondaresevszkov, A. A.—Zsigun, I. G.: Fázisátalakulások a tűzálló aluminátcementek cementkő szerkezetében. 2633—39. old.

Bebizonyították, hogy a Ca és Ca₂ keverék hidratációs termékeinek hevítés hatására lejátszódó fázisátalakulásai másképpen mennek végbe, mint a tiszta ásványokból képződött hidrátoké. Így a hidrargillit vöhmitté való átalakulásának folyamata elmarad. A dehidratáció után képződő röntgenamorf oxidos vegyületek reakcióképessége igen nagy, így a kiinduló vegyületek (Ca, Ca₂) képződése is alacsonyabb hőmérsékleten megy végbe.

Szilikátok viselkedése vizes fázisban*

WIEKER, WOLFGANG

NDK Tudományos Akadémiája

Központi Szervetlen Kémiai Kutató Intézet, Berlin

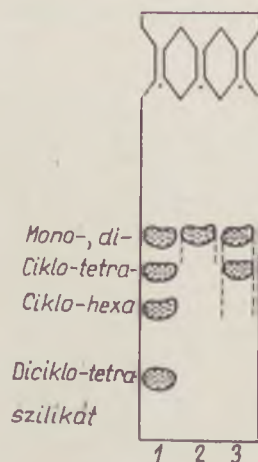
Thilo és munkatársai kb. 15 évvel ezelőtt fagyáspontcsökkenési mérésekkel kimutatták azt, hogy nátriumszilikát oldatokban a szilikátanionok a jelenlevő alkáli : kovasav egyensúlytól függően különböző kondenzációs és polimerizációs jelenségeket mutatnak. Az oldatokban jelenlevő szilikátanionok típusára azonban az akkor rendelkezésre álló módszerek nem voltak még kielégítőek. Az eredményeket azonban néhány évvel később Ingri potenciometrikus mérések segítségével megerősítette, de ezek sem alkalmasak arra, hogy az oldatban jelenlevő szilikátanion-típusok egyensúlyi állapotúra határozott felvilágosítást adjanak.

A X. Szilikátipari Konferencián már beszámoltunk a „molibdát-módszer”-ről és a „papírkromatográfia”-ról, mint a különböző szilikátanionok kémiai jellemzési módszereiről. Most ezeket az eljárásokat használtuk fel arra, hogy az egymással egyensúlyban levő szilikátanionok típusával foglalkozunk. A kísérletek során nátrium-szilikát oldatokat vizsgáltunk. Az alkáli : kovasav arány mindig 1 : 1 volt és változtattuk az oldat koncentrációját; az eredmények az 1. ábrán látható papírkromatográfiai csíkok alapján értékelhetők.

Megállapítható, hogy 0,1 mólos oldatban mono- és diszilikát anionok találhatók. Ennél töményebb, 0,58 mólos oldatban a mono- és a diszilikát mellett már gyűrűs ciklo-tetraszilikát ionok is jelen vannak. Ez arra utal, hogy szilikát-oldatokban a koncentráció növelésének hatására kondenzációs reakciók játszódnak le, mégpedig olyan módon, hogy az igen híg (10^{-3} mólos) oldatban csak monomer szilikátanionok vannak jelen, de ezek később diszilikáttá, majd gyűrűs szilikátanionokká kondenzálódnak. 0,58 mólnál töményebb oldatokat sajnos nem lehetett megvizsgálni, mert ilyen

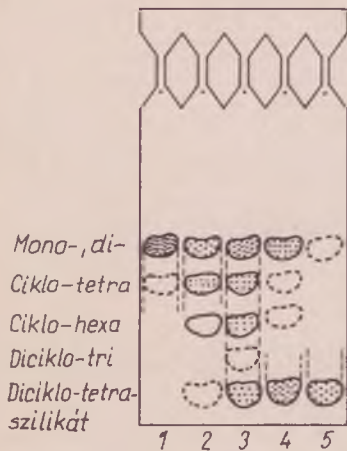
tömény oldatokban a már említett 1 : 1 arányú nátrium-szilikátok már kikristályosodnak.

Töményebb oldatok állíthatók elő tetrametilammónium-szilikátokból olyan módon, hogy az $N(CH_3)_4 : SiO_2$ arány felel meg itt 1 : 1-nek. A tetrametilammónium-szilikát oldatok egészen 1,8 mólos töménységig nem kristályosodnak. A 2. ábrán láthatók a 0,1; 0,37; 0,61 és 1,8 mólos oldatok papírkromatogramjai. Megfigyelhető, hogy ezeknél a szilikátoknál már a 0,1 mólos oldatban is kimutatható a ciklo-tetraszilikát anion (a mono- és diszilikátok mellett). Ha koncentrációt 0,6 mólosra, vagy azon túl növeljük, akkor két további kondenzációs termék a ciklo-hexaszilikát és a bisz-ciklotetraszilikát anionok is kimutathatók. Az oldatkoncentráció további növelése során ez utóbbi szilikát anion által okozott foltok nagymértékben erősödnek és kimondható az, hogy a vizsgált legtöményebb, kb. 1,8 mólos oldatban már gyakorlatilag csak ez a szilikát anion típus van jelen. E szilikát anion felépítése vizsgálataink



1. ábra. $Na_2O : SiO_2 = 1$ arányú nátrium-szilikát oldatok papírkromatográfiai elválasztása különböző koncentráció esetén

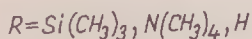
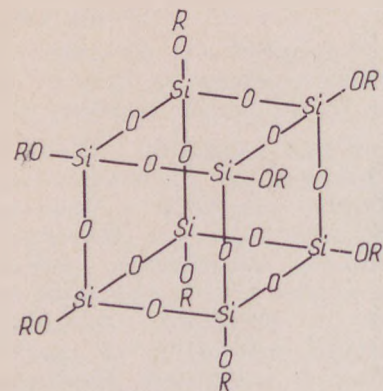
* A XI. Szilikátipari Konferencián elhangzott előadás.



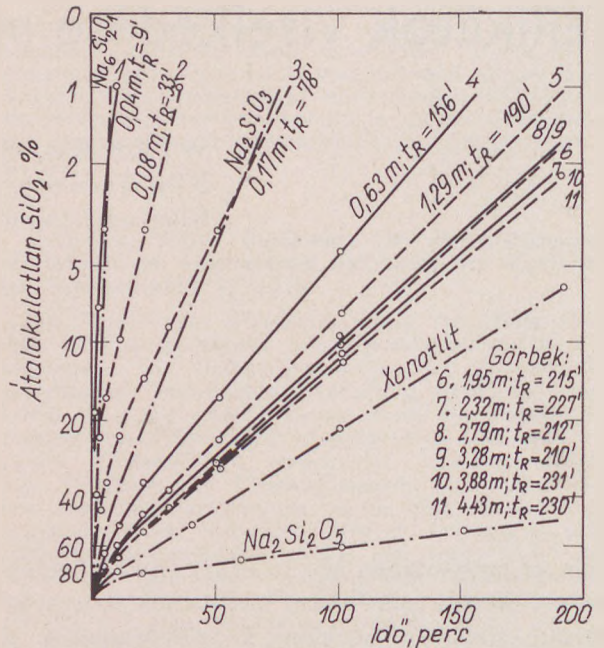
2. ábra. Különböző koncentrációjú tetrametil-ammónium-szilikát oldatok papírkromatográfiás elválasztása

szerint a 3. ábrán látható. Az anion két ciklo-tetra-szilikát ionból áll, melyek egymással négy Si-O-Si hídon keresztül kapcsolódnak. Ez az eredmény világossá teszi, hogy a cikloszilikátok a szilikát oldatok koncentrációjától függő kondenzációs egyensúlyaikban igen fontos szerepet játszanak. A tetrametilammónium-szilikát oldatok előnyösek abból a szempontból, hogy ezek koncentrált oldataiban gyakorlatilag csak egyetlen szilikát-anion típus van jelen, míg a többi szilikát esetében általában polimer egyensúlyokról van szó. Ennek oka feltehetően abban rejlik, hogy a tetraalkil-ammónium-kation a víz szerkezetét nagy mértékben befolyásolja.

A kation: kovasav viszony behatását kálixvízüveg oldatok segítségével vizsgáltuk. Itt nemcsak az oldat koncentrációját, hanem a $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O}$ viszonyt is változtattuk. A vizsgálatokat elsősorban a molibdát módszerrel végeztük, melynek során a szilikátokból savazás hatására szabaddá váló kovasav és a molibdénsav közötti reakció sebessége alapján lehet a kondenzációs fokra következtetéseket levonni. A 4. ábra mutatja a 4 mólos



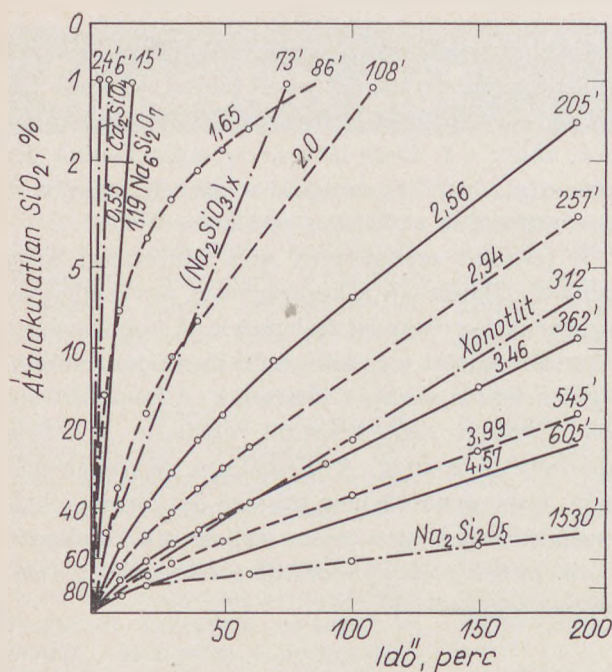
3. ábra. A bisz-ciklotetrasilikát felépítésének vázlata



4. ábra. Különböző $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O}$ arányú kálixvízüveg oldatok molibdatreakciós görbéi

kálixvízüveg oldatok molibdatos görbéit; az egyes görbék a különböző $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O}$ arányoknak felelnek meg. A kondenzációs fok meghatározása céljából a 4. ábrán berajzoltuk a di-, poli-, bisz-lánc-szilikát és filloszilikát anionok jellegzetes reakció-görbéit. Látható, hogy a növekvő $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O}$ arány hatására a görbék egyre laposabbá válnak, ami azt is jelenti, hogy a szilikát anionok egyre inkább kondenzálva vannak. Az is látható azonban a görbékből, hogy még a legtöményebb, 4,57 arányú vízüvegoldatokban sincsen filloszilikát anion. A molibdatos görbék alapján azonban nem lehet megállapítani, hogy az oldatban milyen ionok vannak jelen; ez a módszer ugyanis csak az átlagra ad felvilágosítást, de az átlagot kialakító egyes anionfajtákra nem. A papírkromatográfiás módszer azonban ezekben az esetekben nem ad megbízható eredményt; az ugyan jól látható, hogy ezekben mono-, di- és polyszilikát van jelen, de a ciklikus szilikátoknak megfelelő folt helyett hosszan elnyúló elmosódott nyomot találunk és jelen pillanatban nem ismerünk olyan szilikátanion típust, mely ilyen jellegű foltot adna. Fel kell tételeznünk azt, hogy ezek a foltok viszonylag kis molekulás, két, vagy három irányban elágazó szilikát anionoktól erednek. Ezeknek az anionoknak a szerkezet vizsgálata további kutatás tárgyát képezi.

A 4 mólos vízüveg oldatok hígítása során a kondenzációs fok csökken. Példaképpen az 5. ábrán látható molibdatos görbéket mutatjuk be. Itt mindig ugyanolyan alkáli arányú káli-vízüveg oldatot használtuk ($\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O} = 3,05$) és ezt külön-

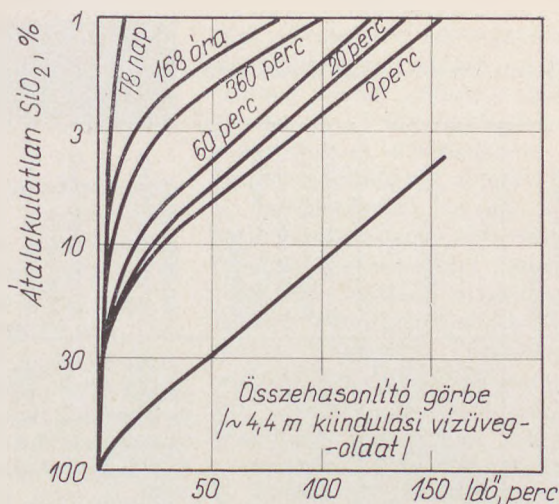


5. ábra. $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O} = 3,05$ arányú kálvízűveg oldatok molibdátreakciós görbéi különböző koncentrációk esetében

bőzőképpen hígítottuk. Az ábrán jól látható, hogy 1,9 mólos hígításig a molibdátos görbék csak egész kis mértékben változnak meg; csak az 1,29 mólos oldat reakciógörbéje különböztethető meg a kiindulási oldattól. További hígítás hatására azonban már sokkal meredekebb görbéket kapunk, azaz a kondenzációs fok állandóan csökken. 0,04 mólos oldatban pedig gyakorlatilag csak diszilikát anionok vannak jelen; ezt egyébként papírkromatográfiás úton is bebizonyítottuk.

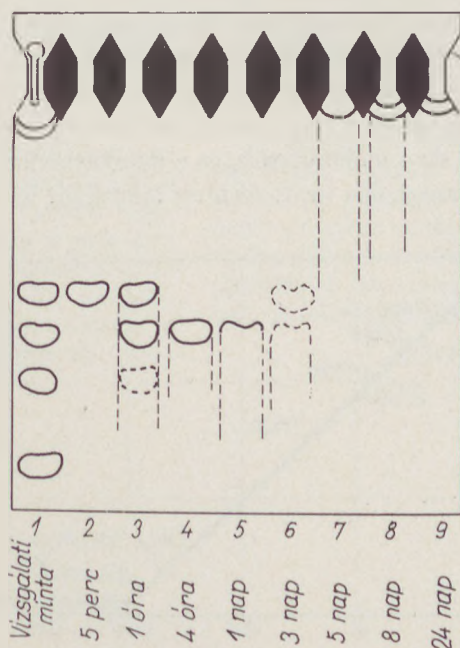
Érdekes és műszaki szempontból is fontos kérdés, hogy a kondenzációs egyensúly a vízűveg oldatok hígításának hatására milyen gyorsan áll be. Ennek vizsgálatára a fenti alkáli arányú ($\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O} = 3,05$) vízűvegből 4,4 mólos oldatot állítottunk elő, majd ezt 0,035 mólosra hígítottuk. A hígítás után különböző idővel mértük molibdát reakciós görbéket (6. ábra). Ezekből jól látható, hogy a kondenzációs fok már két perccel a hígítás után erősen megváltozik, de az egyensúlyi állapot csak 7–8 nap múlva érhető el. Ez a lassú egyensúly is arra vezethető vissza, hogy a nagymértékben polimerizált szilikát anionok csak kis sebességgel bomlanak le ilyen körülmények között. Fontos azonban, hogy itt valódi egyensúlyról van szó: ugyanazt a molibdát görbét kapjuk, ha ugyanazt a koncentrációt hígítás útján, vagy nagyon híg oldat töményítése útján érjük el.

Sajnos ezek a kísérletek sem adnak egyértelmű felvilágosítást arra, hogy mind a molibdátos módszerrel, mind pedig a papírkromatográfiás eljárással kimutatott és az előbbieken már említett kis



6. ábra. Kálvízűveg oldatok molibdátreakciós görbéi a 0,03 mólosra történő hígítás után különböző időken

molekulás elágazó láncú anionok hogyan jönnek létre. Néhány kiindulási kísérlet arra mutat, hogy ez az anion-típus elsősorban a mono-kovasav kondenzációja során keletkezik. Ennek vizsgálatára a mono-kovasav kondenzációs reakcióit is megvizsgáltuk. A tiszta mono-kovasavat tetrametoxi-szilán hidrolízise útján állítottuk elő. A kiindulási oldat töménysége 0,41 mólos volt. A papírkromatográfiás eredmények a 7. ábrán láthatók. Kb. 5 perc után még csak mono- és diszilikát anionok voltak jelen, de kb. 1 óra múlva már ciklo-tetra és ciklo-hexaszilikát anionok is képződtek. Még további kondenzáció hatására azonban ezek a ciklikus szilikát ionok lassan átalakulnak a kis molekulás, 2–3 dimenziós szilikát anionokká. 8



7. ábra. Monokovasav kondenzációja során keletkező szilikát anionok papírkromatográfiás elválasztása különböző reakcióidők után

1. táblázat

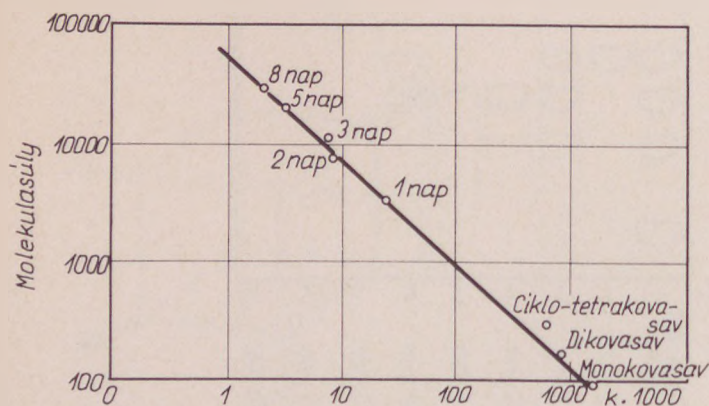
Monokovasav kondenzációs termékeinek szililezési vizsgálata

A 0,4 mósos kovasav oldat kora (nap)	$k_{HM}(\text{min}^{-1})$	A vázban kötött szilícium aránya a szilil csoportban kötött szilíciumhoz	A szilil észter molekula súlya	A kovasav molekula súlya (számított érték)
1	$25,0 \cdot 10^{-3}$	1,53 : 1	5 903	3 440
2	$8,5 \cdot 10^{-3}$	1,68 : 1	13 092	7 940
3	$7,6 \cdot 10^{-3}$	1,71 : 1	18 474	11 400
5	$3,2 \cdot 10^{-3}$	2,0 : 1	32 651	20 960
8	$2,1 \cdot 10^{-3}$	2,12 : 1	45 000	29 430
24	$0,76 \cdot 10^{-3}$	2,61 : 1	nem mérhető	—

nap után már gyakorlatilag más nem látható a kromatogramon, mint gallér alakú folt egész közel a startponthoz.

A kapott kovasavak vizsgálatára szililezési módszer próbáltunk ki. Ez a módszer abból áll, hogy a kovasavakat a megfelelő trimetil-szilil-kovasav észterre alakítjuk át. Az így kapott észterek molekulasúlya és kémiai összetétele a szokásos eljárásokkal meghatározható. Természetesen a kis molekulás alkatrészeket először le kell választani.

Az 1. táblázat mutatja, hogy a kapott trimetil-szilil észter molekulasúlya 1 nap után 5900 és ez az érték a kondenzációs idővel egyre jobban nő; a 8. nap után 45 000 értéket ad, sőt a kondenzáció tovább is folytatódik, csak éppen a mérés nem hajtható végre. Ez alatt nő a kiindulási kovasav-vázban lekötött szilíciumtartalom is, a kiindulási 1,5 : 1 arányról 2,12 : 1 arányra. Mindez arra utal, hogy a kondenzációs idővel a kapott kovasavak elágazódása nő. A szililezési módszer ugyan nem ad pontos felvilágosítást a nagy molekulás kovasavak szerkezetéről, de a molekulasúly és a kondenzációs fok is sokat mond. Ha az 1. táblázat adataiból ki-



8. ábra. A molibdátreakciós görbék végső szakaszának iránytangense és a kovasavak molekulásúlya kettős logaritmikus koordinátarendszerben ábrázolva

számított molekulasúlyt a molibdátos görbék végső szakaszának iránytangensének függvényében ábrázoljuk kettős logaritmikus koordináta rendszerben, akkor a 8. ábrán látható egyenest kapjuk. Ez arra utal, hogy a molibdátos görbék alapján is kiszámíthatjuk az átlagos molekulasúlyt.

A felsorolt eredmények arra mutatnak, hogy szilikát oldatokban a koncentráció növekedésével kondenzációs reakciók zajlanak le. A kondenzációs termékek között a gyűrűs szilikát anionok különlegesen fontos szerepet játszanak. A kondenzációs fok a kation : SiO_2 aránytól, valamint a kation minőségétől is függ. A vizsgálatok fényében érthető, hogy gyakorlatilag minden gél formájú hidrogén-szilikát is igen erősen hajlamos a kondenzációra, hiszen ezek gyakorlatilag koncentrált oldatoknak foghatók fel.

Wieker, Wolfgang: Szilikátok viselkedése vizes fázisban

Megvizsgálták az alkáli- és tetraalkil-ammonium-szilikátok vizes, oldatainak kondenzációs reakcióit. Megállapították hogy tömény oldatban valamennyi vizsgált szilikát kondenzálódik, mely folyamat során a gyűrűs szerkezetű szilikátok is fontos szerepet játszanak. A folyamatokat a koncentráción kívül a szilikátok savaránya is jelentősen befolyásolja. Hígítás hatására depolimerizáció következik be; ez kezdetben gyors, de a teljes egyensúly csak napok múlva áll be.

Викер, В.: Поведение силикатов в водной фазе

Были исследованы реакции конденсации водных растворов щелочных и тетраалкил-аммониевых-силикатов. Было установлено, что в концентрированных растворах все исследованные силикаты конденсируются, причем в ходе этого процесса важную роль играют также и силикаты с кольцевой структурой. На эти процессы, помимо концентрации, оказывает существенное влияние также и кислотное соотношение силикатов. Под влиянием разбавления происходит деполимеризация, которая вначале протекает быстро. Однако равновесие устанавливается только через несколько дней.

Wieker, Wolfgang: Zum Verhalten von Silikaten in wäßrigen Phasen

Es wurden die Kondensationsreaktionen der wäßrigen Lösungen von Alkali- und Tetraalkylammoniumsilikaten untersucht. Es zeigte sich, daß in konzentrierten Lösungen alle untersuchten Silikate kondensieren, wobei auch die Tektosilikate eine wichtige Rolle spielen. Der Ablauf der Reaktionsprozesse wird außer der Konzentration auch durch den Säureanteil der Silikate bedeutend beeinflusst. Verdünnung bewirkt eine Depolymerisation, die anfangs rasch vor sich geht, der vollkommene Gleichgewichtszustand sich jedoch erst nach Tagen einstellt.

Wieker, Wolfgang: Behaviour of Silicates in Aqueous Phases

The condensation reactions of alkali- and tetraalkyl ammonium silicates were studied. It was determined that in concentrated solutions all examined silicates are condensed; in this process the formation of cyclic silicate anions plays an important role. Reactions are affected by the acid ratio of the silicate too. Upon dilution a depolymerisation takes place, which is rather rapid at the beginning, but the final equilibrium is settled after several days only.

Egyesületi élet

Üvegosztályunk *Salgótarjáni Síküveggyári csoportja* megtartotta első negyedéves klubnapját. A klubnap keretében *Wilwenger Ferenc*, a csoport elnöke beszámolt a legutóbbi NDK és NSZK tanulmányútjának szakmai tapasztalatairól. Megállapította, hogy az NDK-beli torguai-gyár üvegminősége lényegében nem jobb a salgótarjáninál, de a műszerezésük üzembiztonsága tökéletesebb. Figyelemre méltó az üvegletörés teljes gépesítettsége és az üvegalapanyag keverékekkel folytatott kísérletek, valamint az edzett biztonsági üveggyártás technikai eszközei. A gyárral műszaki együttműködésben is megállapodott. Az NSZK korszerű edzett üveggyártás technológiájával kapcsolatban pedig az előadó a hazai lehetőségeket mérlegelte.

Az előadást követő élénk eszmecsere után a csoport ez évi feladatairól esett szó. Ezek közül kiemelkedik a „Nógrád megyei Ifjúsági Év” programjához kapcsolódó Ifjúsági Műszaki Napok április 18-i ankétja, melyen a síküveggyári fiatalok több előadást tartanak. Június végén a gyár fiatal iparművészei: *Buczkó György* és *Farkas Éva* önálló kiállításra készülnek a József Attila megyei Művelődési Központban. A fiatal iparművészek a kiállítás-hoz kapcsolódóan előadást is tartanak a belső építészettel és az iparművészettel összefüggő kérdésekről. A csoport ez évben a legjelentősebb feladatának tartja az V. Nógrádi Műszaki Napok rendezvénysorozatában kétnapos programmal megrendezésre kerülő V. Országos Üvegipari Napok megtartását.

A műszaki és közgazdász szakemberek részére — a többi gyáraknak, üzemeknek is követésre ajánlható — pályázati felhívás is készült. A pályázat célja, hogy a gyakorlatban felhasználható műszaki és gazdasági megoldásokat adjon a síküveggyártás területén, és egyben elősegítse a szakemberek fejlődését, alkotó érvényesülését. A pályaműveket négyezer forintig díjazták. A Síküveggyár gazdasági és társadalmi vezetősége fenntartja a rendkívül jelentős, hasznos megoldások jutalmazását, illetve pótdíjazását.

Vendel Lajos

Az Egyesület *Finomkerámiai Szakosztálya* 1975. január 23-án ankétot rendezett „Intenzív fejlesztési lehetőségek a FIM gyáraiban” címmel. Az ankét tájékoztatta az iparban dolgozó szakembereket azokról a fejlesztési lehetőségekről, amelyek az egyes gyárakban részint már a megvalósítás fázisában vannak, részint a közel jövőben kerülnek megvalósításra. Az ankét szervezésében részt vevő Finomkerámiai Ipari Művek külön hangsúlyozni kívánta a címben szereplő „intenzív” szót, kifejezve azt az óhaját, hogy rövid úton az egyes gyárak adottságainak megfelelően tervezzék és szervezzék a gyártmányfejlesztést és technológia fejlesztését.

A megnyitó előadást *Sárközy Dezső*, a FIM vezérigazgató-helyettese tartotta. Ismertette a FIM fejlesztési feladatait és azok megvalósítása során az egyes gyárakra háruló munkákat. Felhívta a figyelmet az anyag- és energia-takarékosságra. *Molnár Gyula*, a FIM termelési osztályának veze-

tője „A meglevő berendezések kihasználásának néhány kérdése” címmel tartott előadást. Hangsúlyozta, hogy az iparágon belül számos olyan lehetőség van a fejlesztésre, amelynél nincsen igény új beruházásokra, hanem a meglevő berendezések jobb kihasználásával, szervezettebb munkával lehet a fejlesztést megoldani. Az Alföldi Porcelángyárból *Galambos Attila* ismertette részletesen a szaniter gyáregység fejlesztési tervét, amelynek végrehajtásával a termelés a jelenleginek másfélszeresére növekszik. *Kemény István* és *Karacs Gábor* (FIM) a háztartási edénygyártás fejlesztésével kapcsolatban a dekorálási művelet gépesítési lehetőségeit ismertették. Külföldi cégek új dekoráló automata gépeit mutatták be színes ábrákon. Részletesen ismertették a bemutatott gépek közül azokat, amelyeket az egyes gyárak fejlesztésük során már beterveztek. Végül *Lenkei György* (FIM) ismertette a Pécsi Porcelángyár kamráskemencéinél az égetési idő csökkentésére irányuló fejlesztési munka konkrét eredményeit, amelyek a technológia folyamatában nagy jelentőségűek, mivel a hosszúrúd szigetelők égetési idejét kb. felére csökkenti.

Az előadás során a hallgatóság meggyőződhetett arról, hogy a fejlesztési munka nem feltétlenül új berendezésekkel és beruházásokkal valósulhat meg, hanem — mint a pécsi kamráskemencék esetében is — olyan szervezéssel, amelynek megvalósításával jobb eredmények születnek.

Az elhangzott előadásokat *Molnár Gyula* foglalta össze és zárszavában reményét fejezte ki, hogy az ankét megrendezésével a Szakosztály és a FIM elérte célját, sikerült az ipar műszaki dolgozóinak érdeklődését felkelteni.

Molnár Barnabásné

Könyvismertetés

A Budapesti Műszaki Egyetem központi könyvtárának Műszaki Tudománytörténeti Kiadványok sorozatában megjelent Dr. Móra László: *A Budapesti Műszaki Egyetem kémiai technológia Tanszék százéves története* című tanulmánya. A több mint háromszáz oldal terjedelmű, bőven illusztrált kötet hét fejezetre tagolva tárgyalja a kémiai technológia hazai oktatásának történetét.

Az első fejezet — a Tanszék előtörténeteként — az 1763-ban alapított selmeci *Bányászati Akadémia*, az 1782-től a Tudományegyetem mellett működő *Mérnöki Intézet*, az 1846-ban létesült *József-Ipartanoda*, majd a két utóbinak 1850-ben történt egyesítése után 1856-tól technikai főiskola-ként funkcionáló *József-Politechnikum* keretében oktatott, technikai kémiának tekinthető diszciplínák oktatásának történetét ismerteti. A második fejezet a ki-egyezés után 1870-ben egyetemi rangra emelt, önkormányzattal felruházott *Kir. József-Műegyetembe* vezeti az olvasót. Itt a „vegyipar-műtant” már Wartha Vince tanítja, miután a tárgykör önálló katedrát kap: a Tanszék száz éves története tehát ekkor indul. A könyvnek ezt a fejezetét főleg Wartha professzor hallatlanul gazdag tudományos és pedagógiai működésének, valamint a Tanszék fejlődésének részletes, de mindig érdekesen, változatosan leírt története tölti ki. A fejezet a professzor 1912-ben történt nyugalomba vonulásával ér véget. Az 1912—1922. időközt tárgyaló harmadik fejezet Pfeiffer Ignác tanári működésének világháborús, forradalmi és ellenforradalmi eseményektől zajló történetét tárja az olvasó elé. A viharos idők ellenére a magyar gyártás és evvel a Tanszék gazdasági je-

lentősége is fejlődik. De az oktatást mindig nehezebb gazdasági viszonyok között, a „diáknyomor” és a mérnök társadalom túlnyomó részének elszegényesedése ellen is küzdve kell elvégezni. A Professzor ilyen viszonyok között jut a kapitalista gazdasági rend elégtelenségének meggyőződésére amivel magára vonja az ellenforradalom hajszáját, és végül is lemondásra kényszerül.

A könyv negyedik fejezete az ugyancsak küzdelmes 1923—1944. éveket, míg az ötödik fejezet már az újjáépítés 1945—1956. éveit tárgyalja, Varga József professzorságának sokoldalú, tevékeny és eredményes időszakát. A tanulmánynak talán ez a két fejezete domborítja ki legjobban a szerző érdemét a rendkívül szövevényes anyag összegyűjtése, rendszerezése, áttekinthető csoportosítása és a részletek gondos megvilágítása tekintetében. A kémiai technológia népgazdasági jelentőségének robbanásszerű felfejlődése, a kutatásnak és oktatásnak evvel járó teljes átszervezése Varga professzor 1957-ben bekövetkezett halála után is folytatódott, és a szerző gondos elemzéssel követi azt Korach Mór széles skálájú tanári tevékenységének 1957—1963. évi időszakában is.

A tanulmány hatodik fejezete betekintést nyújt az 1963—1966. években megvalósított oktatási reform részleteibe, amelynek végrehajtását a tanszék keretében Vajta László professzor intézi, majd 1967-től Szabényi Imre veszi át. A fejezet az 1960—1970. évi szakmai tudományos kutatások, valamint az ezek szakosítására felállított új kutatóintézetek ismertetésével ér véget. A könyv hetedik fejezete a Tanszék professzorainak és munkatársainak szakirodalmi munkásságát ismerteti az 1866—1972. idő-

közben, majd közli a Tanszék történetének főbb eseményeiről készített időrendi összeállítást. A kötetet a könyvben előforduló személyek névmutatója és a tartalom három idegennyelvű összefoglalása zárja le.

A könyv minden elismerést kiérdemlő gondos adatgyűjtés és rendszerezés eredménye. Mélyreható elemzéssel áthidalja azokat a buktatókat, amelyek egyrészt a kémiai technológiának a kémia keretébe tartozásából, valamint más mérnöki ágazatok részére történő ismertetéséből származnak. Pompás dokumentum annak igazolására, hogy egy kis nemzet nem kerülheti el, legalább kezdetben nem, a kutatás és oktatás összeolvadását, ami gátolja mind a kutatót, mind az oktatót speciális elhivatottságának teljes kifejtésében vagy mértéktelenül megnöveli leterhelésüket. A könyv ebből a szempontból is mély tiszteletet ébresztő emléket állít a Tanszék professzorainak és munkatársainak, amikor részletesen ismerteti pedagógiai, tudományos és gyakorlati működésüket.

Ha a könyv tartalmában valamit hiányolni lehet, az csak egy szemléleti árnyalat: egy oktatási intézmény tekintélyét és súlyát kétségtelenül vezetőinek egyéni kvalitásai és tudományos vagy gyakorlati teljesítményei fémjelzik, de eredményességét csak tanítványainak a népgazdaságban felmutatott helytállása igazolhatja. A Tanszék hatékonyságának erről az oldaláról, a könyv igen keveset közöl: a sok ezer tanítvány közül alig emlékezik meg többől, mint azokról, akik maguk is a Tanszékre kerültek. A tanítványok túlnyomó többségéről, akik — hogy csak lapunk ipari keretében maradjunk — a tanszéken szerzett tudásukat és életművüket a hazai szilikátipar megteremtésére, üzemtartására, fejlesztésére fordították, a könyvben alig esik szó.

Erdély Imre

PÁLYÁZATI FELHÍVÁS

Felhívjuk szíves figyelmét a Szilikátipari Tudományos Egyesület
által meghirdetett

PETRIK LAJOS
pályázatra

A pályázat beküldési határideje:

1975. augusztus 15.

A pályázati kiírást és feltételeit
a *Építőanyag* 1974. 12. és az 1975. 5. száma közli.

A szerkesztésért felel:
Dr. Székely Ádám

Szerkesztőség:

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

Felelős kiadó:

Siklósi Norbert

Kiadja:

Lapkiadó Vállalat. 1073 Budapest VII., Lenin krt. 9—11.
Telefon: 221-285. Levélcím: 1906. Postafiók 223.

75. 6., 4499 Révai Nyomda. Budapest V., Vadász utca 16.
F. v.: Povárny Jenő.

Megjelenik havonként

Terjeszti a Magyar Posta. Előfizethető bármely postahivatalnál, a kézbesítőknél, a Posta hírlapüzleteiben és a Posta Központi Hírlap Irodánál (KHI. 1900 Budapest V., József nádor tér 1.) közvetlenül vagy postautalványon, valamint áttalálással a KHI 215—96 162 pénzforgalmi jelzőszámára. — A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra” P. O. B. 140. Budapest 62. Előfizetési díj: negyedévre 22,50 Ft; félévre 45,— Ft; egyes szám ára: 7,50 Ft.

Index: 25 250

HÉTFŐTŐL- HÉTFŐIG

Sokoldalúan
tájékoztat a
bel- és külpolitika
eseményeiről a

MAGYAR HÍRLAP

Minden nap
új, részletes
információk a

MAGYAR HÍRLAP

hasábjain

HÉTFŐ

Ennek a számnak két kiadása van a legfrissebb sportriportokkal, tudósításokkal és totóeredménnyel már vasárnap este az utcára kerül. A hétfő reggeli kiadás a hajnalig beérkezett híreket is tartalmazza.

Más rovatai:

a Centrum-hétfő titkai;
Várható heti időjárás; Paradox

KEDD

Jogi tanácsadás;
a Magyar Hírlap postája;
tévékrónika; rádiófigyelő.

SZERDA

Képzőművészeti rovat;
a budapesti mozik heti műsora.
filatélia; sakk.

CSÜTÖRTÖK

Tanácsadó kirándulóknak;
lőversenyeredmények.

PÉNTEK

Nyugdíjasok rovata;
a televízió és rádió heti műsora;
a horgászok rovata.

SZOMBAT

Tudomány: „Hét-vége” melléklet,
a bérlakások cseréje;
piaci árjelentés; a hét rendeletei
mit fizet a lottó?

VASÁRNAP

Vasárnapi levél; irodalom-művészet.
család-oldal; keresztretjtvény.
ingatlanforgalom.