

A SZILIKÁTIPARI TUDOMÁNYOS EGYESÜLET LAPJA

KORUNDKERÁMIAI TERMÉKEK

• biokerámiák • gépalkatrészek • mintatartók • fúvókák



1300 Budapest, Bécsi út 126-128.

Telefon: 168-3695

Telefax: 180-3282

Plitech

TŰZÁLLÓANYAG-GYÁRTÓ Kft.

Székhely és gyártelep:

9023 Győr, Richter János u. 5.

Telefon: 96-15-822, 96-19-420

Telex: 24607 Telefax: 96-10-024

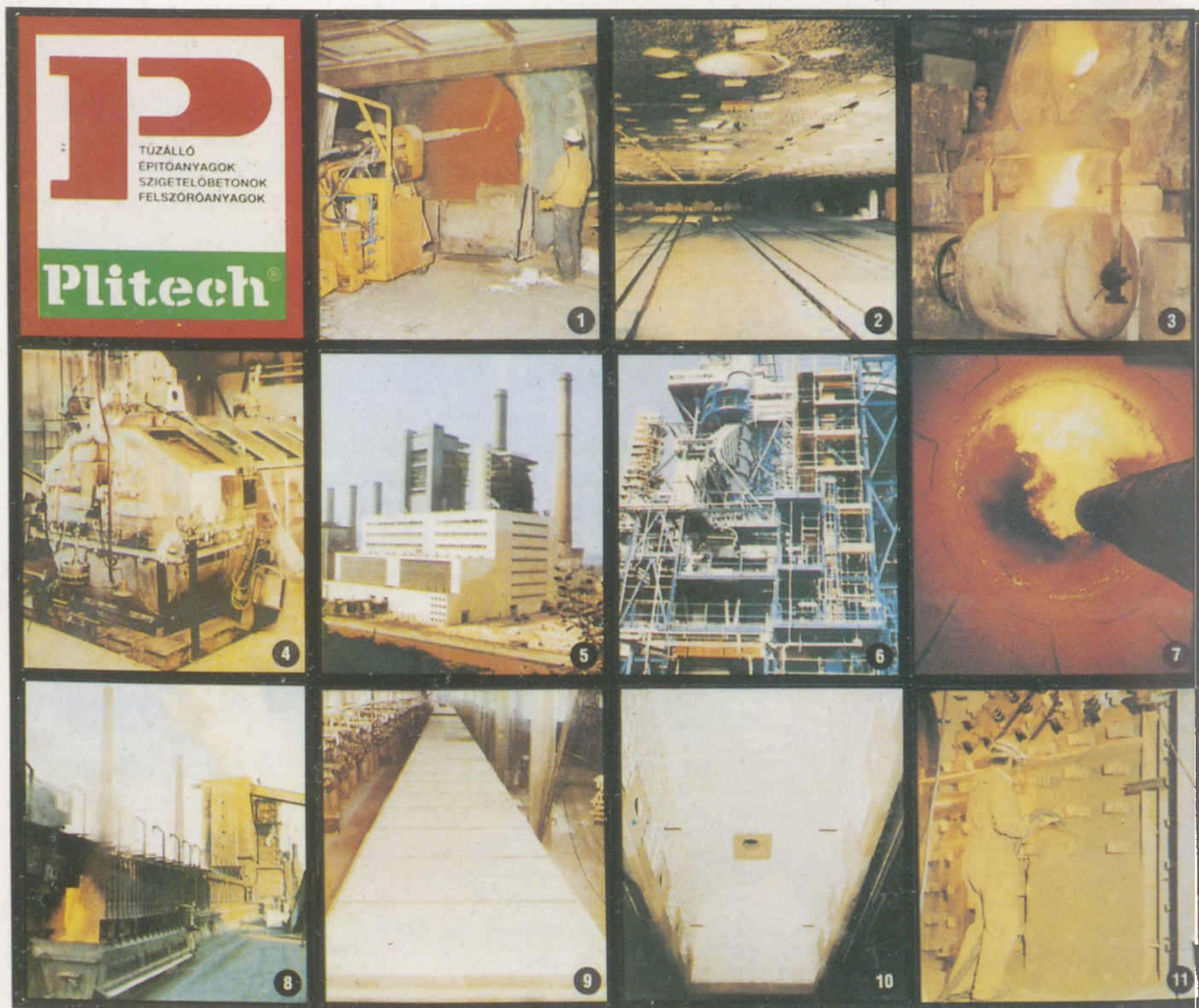
Tervező és információs iroda:

1075 Budapest, Wesselényi utca 2.

Telefon: 122-7673, 122-6473, 122-7985

Telefax: 122-7489

Közvetlenül elérhető még: minden HŐTECHNIKA kirendeltségen, az AUSTRIA-PLIBRICO-n, vagy a MINERALIMPEX-en keresztül.



1 – nyersvas- és acélgyártás, 2 – hevítő és hőkezelő kemencék, 3 – öntödék, 4 – alumíniumipar, 5 – hő-, gőz- és gázelőállítás, 6 – olajfinomító és petrokémiai ipar, 7 – cement-, mész- és gipszgyártás, 8 – koksziók, 9 – kerámiaipar, 10 – magas hőmérséklet – hőszigetelés, 11 – szerelés

Szerkesztőbizottság:

Elnök:
Prof. dr. TALABÉR JÓZSEF
Felelős szerkesztő:
WOJNÁROVITSNÉ DR. HRAPKA ILONA

Rovatvezetők:

Szilikáttudomány
Prof. dr. JUHÁSZ A. ZOLTÁN
Szilikástechnika
GARAI GYÖRGY
Újdonságok
DR. HILGER MIKLÓS
Egyesületi és szakhírek
DR. SZÉKELY ISTVÁN

Tagok:

Dr. ÁBRAHÁM Ferenc
Prof. dr. BALÁZS György
Dr. FARKAS Ödön
FODORNÉ dr. SZÓRÉNYI Mária
GALLÉ Gábor
Dr. KOLOSTORI János
Dr. LIPTAY András
PÉTER Gyula
SEY Pongrác
Dr. SZABÓ A. Szilárdné
Prof. dr. TAMÁS Ferenc
Dr. TERÉNYI Gyula
Dr. WÁGNER Endre

Szerkesztőség: 1027 Budapest II., F6 u. 68.
Telefon: 201 9360
Kiadja az Építésügyi Tájékoztatói Központ.
Felelős kiadó: dr. Hlamvay Péter igazgató.
Készült a TYPOPRESS Kft.
Nyomdaüzemében (910106). Budapest, 1991.
Felelős vezető: Ernst Becvar.
Kiadói szerkesztő: Bukovits Klára.
Műszaki szerkesztő: Bernhardt Pál.
Azonossági szám: 37/91.
Megjelent: A/4 alakban,
5 A/5 ív terjedelemben.
Egy szám ára: 50,- Ft.
Külföldön terjeszti a Kultúra,
1389 Budapest, Pf. 149 és a Magyar Média,
1392 Budapest, Pf. 86-253

INDEX: 2 52 50

TARTALOM

<i>Bertóti, I. – Mohai, M. – Szépvölgyi, J. – Tóth, A. – Varsányi, Gy.:</i> A szilícium-nitrid porok felületkémiail minősítése XPS (ESCA) módszerrel	42
<i>Szépvölgyi, J. – Tóth, I. – Bertóti, I. – Székely, T.:</i> A szilícium-nitrid porok plazmatermikus előállításának vizsgálata	48
<i>Dimítrova, Lukács, M. – Sajó, I. – Mink, Gy. – Feketéné:</i> A karbotermikus redukálási módszer lehetőségei a szilícium-nitrid, szilícium-karbid, alumínium-nitrid és szialon finom porok előállításában	51
<i>Dimítrova, Lukács, M. – Farkas, Zs. – György, J. – Sajó, I. – Kővágó, Z. – Zavada, V. P.:</i> Hazai alapanyagból szinterelt CeO ₂ -dal stabilizált TZP kerámiák tulajdonságai	56
<i>Wagner, Zs. – Imre, A. – Feketéné:</i> Nagytisztaságú alumínium-oxid porok porozitása és fajlagos felületének vizsgálata	62
<i>Kovács, J.:</i> A PLITECH gyártmányú tűzállóbeton-termékek tervezési és felhasználói szempontjai A világ szilikátiparából	78
Konferencia hírek	79
Nemzetközi rendezvények	80

CONTENS

<i>Bertóti, I. – Mohai, M. – Szépvölgyi, J. – Tóth, A. – Varsányi, Gy.:</i> Quality assurance of silicon nitride powders by their surface chemical properties using XPS (ESCA) method	42
<i>Szépvölgyi, J. – Tóth, J. – Bertóti, I. – Székely, T.:</i> Plasmathermical preparation of silicon nitride powders	48
<i>Dimítrova, Lukács, M. – Sajó, I. – Mink, Gy. – Mrs. Fekete:</i> Application of carbothermic reduction for the preparation of fine powders of silicon nitride, silicon carbide, aluminium nitride and of Sialons	51
<i>Dimítrova, Lukács, M. – Farkas, Zs. – György, J. – Sajó, I. – Kővágó, Z. – Zavada, V. P.:</i> Properties of CeO ₂ -stabilised TZP ceramics made of Hungarian raw materials	56
<i>Wagner, Zs. – Imre, A. – Mrs. Fekete:</i> Porosity and surface area of high-purity Al ₂ O ₃	62
<i>Kovács, J.:</i> Design and operation experiences with refractory concrete manufactured by the PLITECH technology	69

INHALT

<i>Bertóti, I. – Mohai, M. – Szépvölgyi, J. – Tóth, A. – Varsányi, Gy.:</i> Oberflächenchemische Charakterisierung von Silizium-nitrid Pulver mit XPS (ESCA)	42
<i>Szépvölgyi, J. – Tóth, J. – Bertóti, I. – Székely, T.:</i> Untersuchung der plasmathermischen Erzeugung von Silizium-nitrid Pulver	48
<i>Frau Dimítrova, Lukács, M. – Sajó, I. – Mink, Gy. – Frau Fekete:</i> Möglichkeiten der karbothermischen Reduktionsmethode bei der Erzeugung von Feinstäuben aus Silizium-nitrid, Silizium-karbid, Aluminium-nitrid und Sialon	51
<i>Frau Dimítrova, Lukács, M. – Farkas, Zs. – György, J. – Sajó, I. – Kővágó, Z. – Zavada, V. P.:</i> Eigenschaften der aus heimischen Rohstoffen gesinterten, mit CeO ₂ stabilisierten TZP Keramikwerkstoffe	56
<i>Wagner, Zs. – Imre, A. – Frau Fekete:</i> Untersuchung der Porosität und spezifischen Oberfläche hochreiner Aluminium-oxid Pulver	62
<i>Kovács, J.:</i> Projektierungs- und Anwendungserfahrungen bei PLITECH Feuerfestbeton	69

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Бертоти, И. – Мохай, М. – Севольди, Й. – Тот, А. – Варшани, Дь.:</i> Топохимическая оценка качества порошков нитрида кремния методом XPS (ESCA)	42
<i>Севольди, Й. – Тот, И. – Бертоти, И. – Секель, Т.:</i> Исследование плазмотермического синтеза порошков нитрида кремния	48
<i>Димитрова – Лукач, М. – Шайо, И. – Минк, Дь. – Фекете, И.:</i> Возможность карбо-термического метода восстановления при получении тонких порошков нитрида и карбида кремния, нитрида алюминия и сialона	51
<i>Димитрова – Лукач, М. – Фаркаш, Ж. – Дьердь, Й. – Шайо, И. – Кезаго, З. – Завада, В. П.:</i> Свойства ТЗП керамики, спеченной из отечественного сырья и стабилизированного оксидом цезия	56
<i>Вагнер, Ж. – Имре, А. – Фекете, И.:</i> Исследование пористости и удельной поверхности порошков оксида алюминия высокой чистоты	62
<i>Ковач, Й.:</i> Аспекты проектирования и применения изделий из жароупорного бетона производства Фирмы ПЛИТЕХ	69

A szilícium-nitrid porok felületkémiai minősítése XPS (ESCA) módszerrel

Bertóti Imre* – Mohai Miklós*
– Szépvölgyi János* – Tóth András*
– Varsányi György**
*MTA Szervetlen Kémiai
Kutatólaboratóriuma, Budapest
**BME Fizikai–Kémiai Tanszék

Bevezetés

A szilícium-nitrid alapú kerámiák az utóbbi években kitüntetett jelentőségre tettek szert a modern szerkezeti anyagok között [1]. Különleges mechanikai, termikus, kémiai és egyéb tulajdonságaik — mint ismeretes — nagymértékben függenek a szinterelés során végbemenő folyamatoktól, a kialakuló szerkezettől. Ez utóbbiakat ugyanakkor döntően meghatározza a kiindulási anyagok fázisösszetétele, szemcsemérete, kémiai tisztasága. Nem közömbös a szennyezők egyes szemcséken belüli elhelyezkedése sem: a szinterelés szempontjából különösen kitüntetett jelentősége van a felületen elhelyezkedő oxigén- és széntartalmú szennyezőknek [2]. A szén mint szennyező általában gátolja a szinterelést, míg a felületen SiO_2 formában jelenlévő oxigén könnyíti a folyadékfázis kialakulását, és ezáltal elősegíti azt. Ugyanakkor a SiO_2 megnöveli a szinteradalékokkal bevitt másodlagos fázis mennyiségét, amely egy bizonyos határon túl káros. Az utóbbi időben egyre több közlemény foglalkozik a szilícium-nitrid felületi oxigéntartalmának meghatározásával és a kívánt oxigéntartalom beállításával [3]; [4]; [5]; [6].

Ipari minták esetében gyakran folyamodnak a felületi fém- illetve oxidszennyezők eltávolítása céljából savas kezeléshez. Sajnálatos módon a kezelésből visszamaradó fluor és/vagy klór szennyezők jelentékenyen lerontják a nitridkerámiák magashőmérsékletű tulajdonságait [7].

A leírtak fényében érthető, hogy egyre nagyobb jelentőségre tesz szert a kerámia alapanyagok felületkémiai jellemzése, amelyen belül kitüntetett szerepet kapott a röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS vagy ESCA). E módszer egyidejűleg szolgáltat minőségi, mennyiségi és kémiai szerkezeti információkat [9] a felület néhány atom-

nyi vastag rétegekről. Különösen előnyös, hogy a közeli rendezettségű szerkezeti információ nyerhető, tehát vizsgálhatók röntgen-amorf fázisok is. A módszer elvét és alkalmazását üvegfelületek vizsgálatára e folyóirat előző számában részletesen ismertettük [8].

Jelen közleményben azokról az összehasonlító vizsgálatokról számolunk be, melyeket néhány, kereskedelmi forgalomban lévő, továbbá egy plazmatermikus és egy karbotermikus úton előállított kísérleti poron végeztünk.

Kísérleti rész

A vizsgált minták

A vizsgált szilícium-nitrid porok kémiai jellemzőit az 1. táblázatban mutatjuk be az előállító cégek közlése, összefoglaló munkák adatai [10], továbbá saját méréseink alapján. A táblázatban feltüntetettük a porok előállítási módjára utaló kiindulási adatokat is [11]; [12]. Az 1. táblázatban feltüntetett porokon kívül vizsgáltunk még egy általunk karbotermikus módszerrel előállított port is, melyről azonban teljes körű analízis nem áll rendelkezésünkre.

A minták szemcseméretére jellemző fajlagos felület értékeket és tömbi összes oxigéntartalmát a 3. táblázatban mutatjuk be.

Az XPS vizsgálatok körülményei

Az XPS méréseket Kratos XSAM 800 típusú készülékkel végeztük, $\text{MgK}\alpha$ -sugárzást használva gerjesztő forrással (1253,6 eV). A készülék rögzített fékezési arány (FRR) üzemmódban működött. A készülékben, mérés közben, a vákuum néhányszor 10^{-9} mbar. Az ionmaratásokat Kratos MacroBeam ionágyúval, pásztázó üzemmódban 2,5 keV energiájú Ar^+ ionokkal végeztük.

Minden mintáról áttekintő spektrumot vettünk fel az 50–1300 eV kinetikus energia tartományban; ez alapján azonosítottuk a felületen 3–6 nm mélységben jelenlévő alkotóelemeket és az esetleges szennyezőket. Az adott mérési tartományban és az alkalmazott mérési energia mellett (a H és He kivételével) valamennyi elem legalább egy vonala megjelenik a spektrumban. Az áttekintő spektrumok lépésköze 0,5 eV.

A SZILIKÁTTUDOMÁNY rovatban közölt cikkek a Balatonzamárdiban, 1990. május 3–4-én megrendezett XXI. SZILIKÁTKÉMIAI és II. KÜLÖNLEGES ALUMÍNÍUM-OXID Anként tartott előadások anyagai.

Különböző szilícium-nitrid minták összetétele

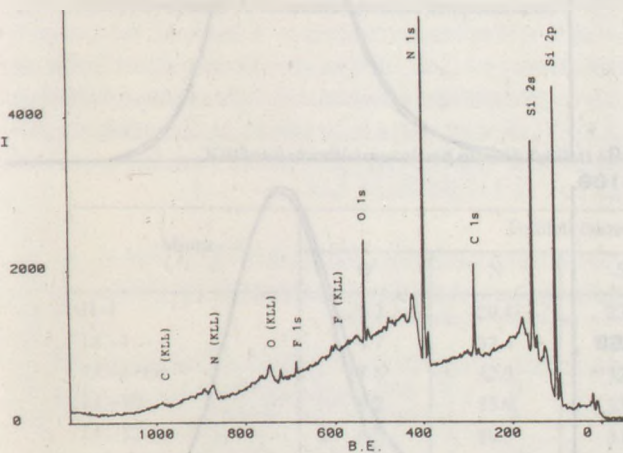
Minta	Kiindulási anyag	O	Si elemi	Fe	C	F (Cl)	Al	Ca (K)
H-1	Si	0.86	<0.1	0.04	0.4	0.08	<0.1	<0.06
LC-1	Si	1.00	<0.1	0.04	0.1	0.07	<0.2	<0.06
LC-10	Si	1.34	<0.1	0.04	0.1	0.12	<0.15	<0.06
LC-12	Si	1.47	<0.1	0.01	0.13	0.05	0.06	0.01
Siconide	Si	1.28	0.3	0.08	0.2	—	0.03	0.01
UBE	SiCl ₄	1.90	—	<0.01	—	0.01 ^{Cl}	<0.005	<0.005
SERVA	SiO ₂	2.65	—	0.01	0.9	—	0.2	<0.01
R	Si	3.10	1.5	0.003	—	—	—	0.006 ^K

A kémiai állapot analíziséhez és a kvantitatív értékeléshez a megfelelő elemek fő vonalainak régióit 0,1 eV-os lépésekben vettük fel.

A mintákat tablettává préselve, vagy speciális ragasztószalaggal rögzítve helyeztük a spektrométerbe.

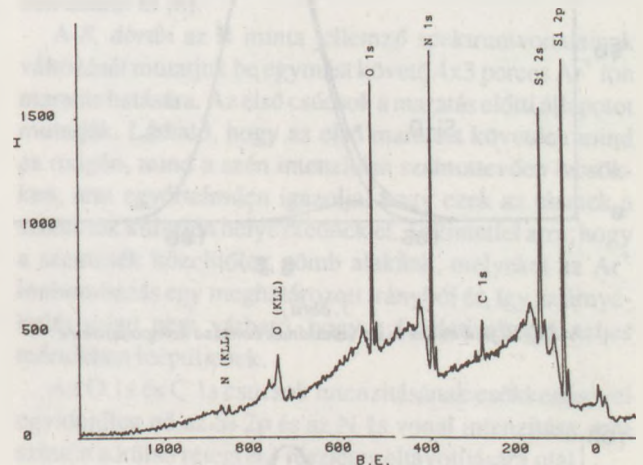
Eredmények és értékelésük

A vizsgálatra kerülő mintákat áttekintő spektrumaik alapján minőségileg értékeltük. Az 1–2. ábra az LC-10 és az R jelű minták áttekintő spektrumait mutatják be. A fő alkotók elektronvonalain (N 1s, Si 2s, Si 2p) kívül jól észlelhetők a szennyezők elektronvonalai (C 1s, O 1s, F 1s) és néhány elem esetében az Auger-vonalak [N (KLL), O (KLL) és F (KLL)] is. Szembeötlő különbség van a két spektrum között: elsősorban nem a főalkotók, hanem szennyezők minőségi és mennyiségi viszonyait illetően.



1. ábra
Az LC-10 jelű minta áttekintő spektruma

A laboratóriumi körülmények között plazmatermikus nitrídálással előállított R jelű mintán igen intenzív az O 1s csúcs; ez nagy mennyiségű felületi oxigénre utal. Ugyan-

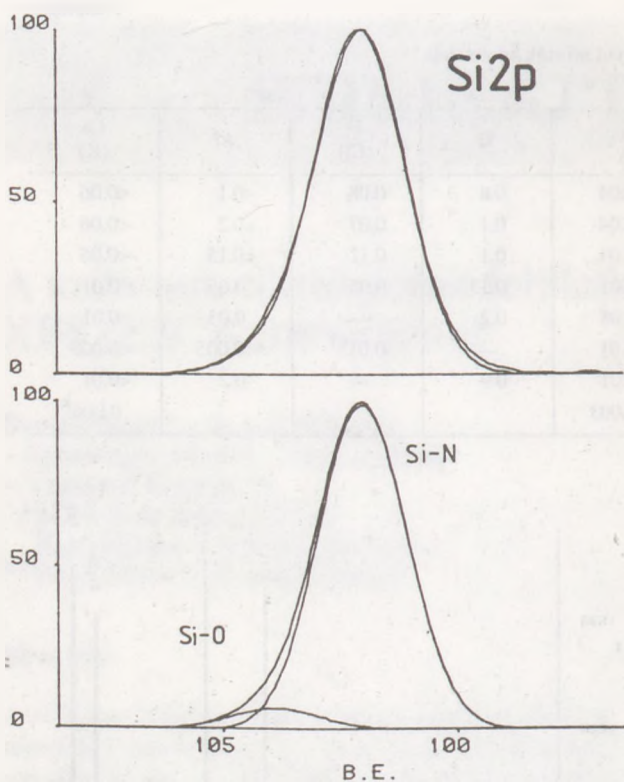


2. ábra
Az R jelű minta áttekintő spektruma

akkor a szén mennyisége viszonylag kicsi. Az ipari, Starck gyártmányú, LC-10 jelű mintán viszonylag kevés oxigén található. Egyértelműen kimutatható viszont a fluor jelenléte, ami feltehetően az anyag hidrogénfluoridos utókezelésének következménye.

A minták részletes, kvantitatív felület-összetételei és elektronszerkezeti értékeléséhez a jellemző csúcsok nagyfelbontású spektrumait használtuk. A Si 2p csúcsokat mutatja be a 3–4. ábra. A csúcsok összetettek, általában két Gauss-görbe alakú komponens összegével jól illeszthetők. A kisebb kötési energiánál (B. E. 101,8 eV) lévő komponens felel meg az Si–N kötési állapotoknak, míg a nagyobbánál (103,5) jelentkező váll az Si–O állapotra jellemző. A komponensek területaránya homogén elemeloszlású minták esetén egyenlő, heterogén, pl. réteges elemeloszlásnál pedig, mint látni fogjuk, arányos a megfelelő kémiai állapot arányával.

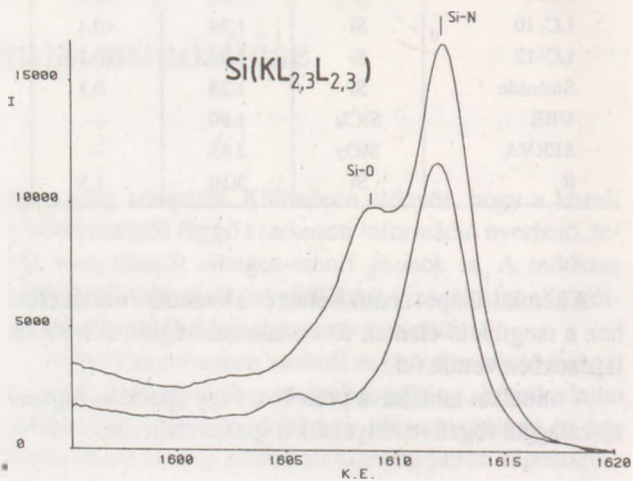
A Si-atomok kémiai állapotának leírására a Si 2p (és Si 2s) elektronállapotok energia-eltolódásán kívül igen előnyösen használhatjuk a nagyenergiájú háttér-röntgensugarakkal gerjesztett Si (KLL) Auger-vonalakat is, melyeken a leírtakkal azonos kémiai környezet még nagyobb energia-eltolódásokat eredményez [14].



3. ábra

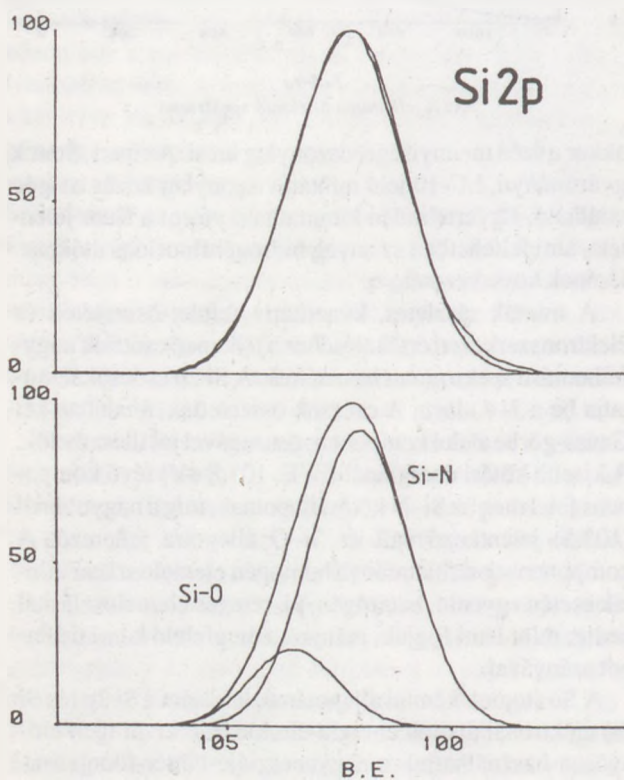
Az LC-10 jelű minta Si 2p vonalának bontása komponenseire

Az 5. ábrán az R és az LC-10 jelű minta Si (KLL) vonalai láthatók. Az R jelű mintán jól elkülönülnek (3,2 eV) a Si-N (K. E. 1612,0 eV), illetve a Si-O (K. E. 1608,8 eV) kötéseknek megfelelő csúcsok. A csak kis mennyiségű oxigént tartalmazó LC-10 minta spektrumában a Si-O komponens alig észlelhető vállként jelentkezik.



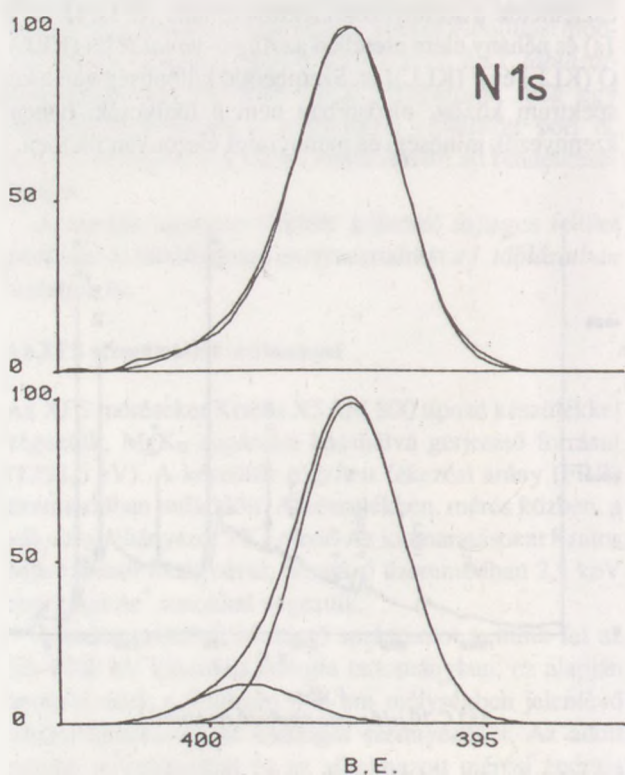
5. ábra

Az R és LC-10 jelű minták Si (KLL) Auger-vonalainak összehasonlítása



4. ábra

Az R jelű minta Si 2p vonalának bontása komponenseire

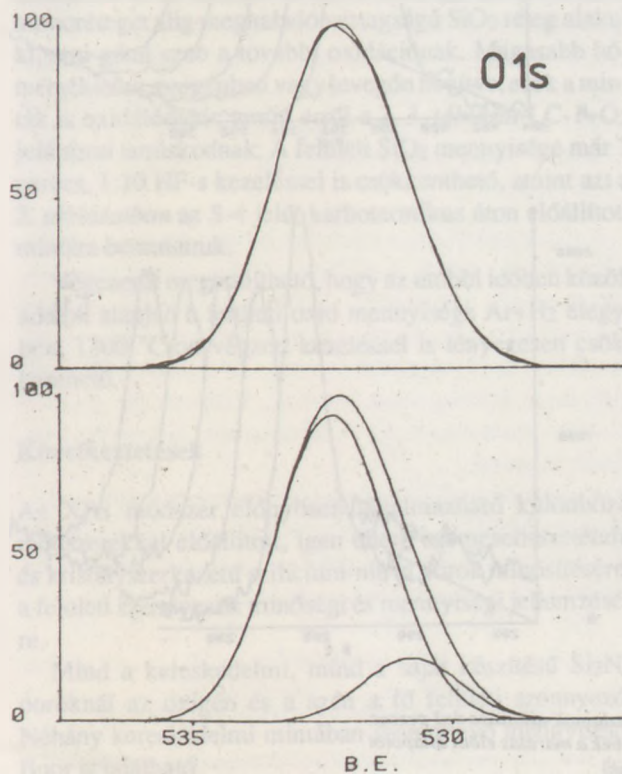


6. ábra

Az R jelű minta N 1s vonalának bontása komponenseire

jának [13]. A 399,3 eV kötési energiánál jelentkező váll pedig a hidrolízis során a felületen kialakuló $-NH_2$ ($-NH_x$) csoportokhoz rendelhető [13].

Az R minta oxigén O 1s vonala ugyancsak két állapotra utal (7. ábra). Az intenzívebb komponens (B. E. 532,3 eV) az Si–O–Si környezetnek felel meg. A kisebb kötési energiájú váll (B. E. 530,8 eV) a felületi fém, vagy $-NH_x$ -szennyezőkhöz kapcsolódó oxid vagy karbonát formával hozható kapcsolatba [13].



7. ábra

Az R jelű minta O 1s vonalának bontása komponenseire

A minták felületi összetételét az előzőekben bemutatott O 1s, N 1s, Si 2p csúcsok, továbbá a C 1s vonal nagyfelbontású spektrumainak intenzitás-viszonyaiból határoztuk meg [8].

A csúcs alatti terület — a megfelelő határkeresztmetszetekkel és készülékjellemzőkkel [17]; [18] súlyozva — fejezi ki az illető elem részarányát a felületi összetételben.

A kapott adatok a 2. táblázatban láthatók. Az alkalmazott számítások [17] alapfeltételezése az, hogy a minta felületi elemeloszlása (összetétele) legalább 100 Å mélységig homogén. Ugyanakkor, amint ezt a következőkben bizonyítjuk, jó okunk van feltételezni, hogy a szén felületi szennyező, továbbá, hogy az oxigén döntő többsége szintén a felületen, főleg Si–O–Si környezetben helyezkedik el, ez a minták utóoxidációja vagy hidrolízise következtében alakul ki [6].

A 8. ábrán az R minta jellemző spektrumvonalainak változását mutatjuk be egymást követő 4x3 perces Ar^+ ionmaratás hatására. Az első csúcsok a maratás előtti állapotot mutatják. Látható, hogy az első maratást követően mind az oxigén, mind a szén intenzitása számottevően lecsökken, ami egyértelműen igazolja, hogy ezek az elemek a szemcsék külsején helyezkednek el. Tekintettel arra, hogy a szemcsék közelítőleg gömb alakúak, melyeket az Ar^+ ionbombázás egy meghatározott irányból ér, így az árnyékolás miatt nem várható, hogy a felületi rétegek teljes mértékben leépüljenek.

Az O 1s és C 1s csúcsok intenzitásának csökkenésével egyidejűleg nő az Si 2p és az N 1s vonal intenzitása, ami szintén a külső réteg(ek) részletes eltávolítására utal.

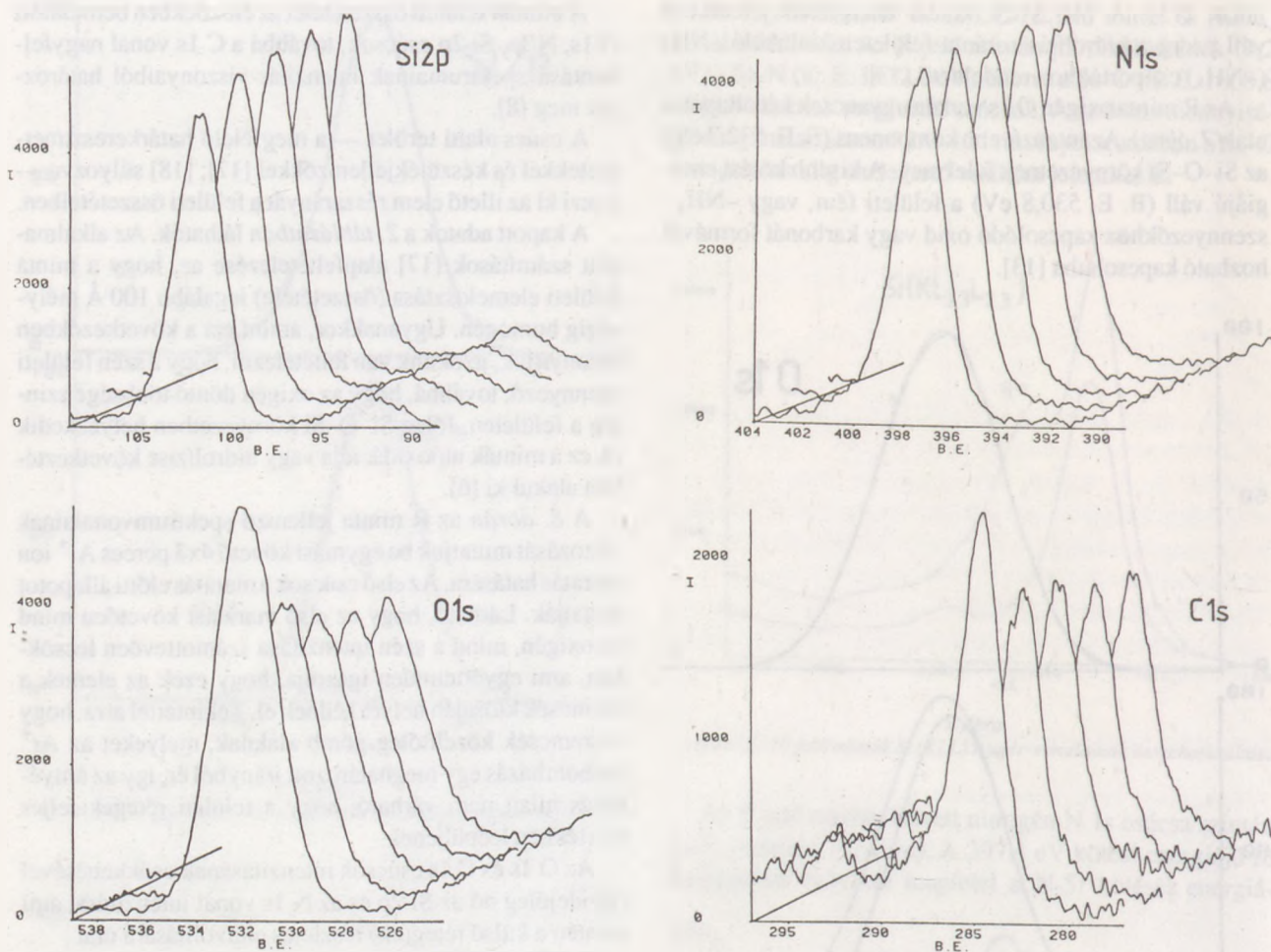
A leírt kísérleti tények, továbbá szögfüggő mérések [15] és elvi megfontolások alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a szilícium-nitrid porok szemcséi egy döntően Si_3N_4 összetételű magból, ezt körülvevő oxidált (SiO_2 típusú) rétegből és ez utóbbit beborító, főleg CH_x típusú szennyezőrétegből állnak.

2. táblázat

Különböző szilícium-nitrid minták felületi összetétele és a felületi szennyező rétegek vastagsága

Minta	Felületi összetétel (atom%)					Rétegek (Å)	
	O	N	Si	C	F	C	SiO_2
H-1	4.2	29.1	27.4	39.3		7.5	3.0
LC-1	4.7	33.4	29.0	32.9	+	6.0	3.0
LC-1+O ₂	17.8	32.3	32.0	17.8		2.5	8.0
LC-10	9.2	35.9	33.1	21.8	+	3.3	3.8
LC-12	5.5	39.5	31.1	22.1	1.8	2.3	2.3
UBE SNE-10	20.6	37.2	34.2	8.0		9.0	2.7
SERVA	7.4	37.6	29.9	23.3	1.8	3.7	3.2
R	29.3	23.3	28.4	19.1		1.6	15.0
S-4	25.3	27.5	31.4	15.7		2.0	8.7
S-4+HF	9.4	38.2	31.9	17.4	3.0	2.6	3.7

+ nyomokban



8. ábra
Az R jelű minta jellemző spektrumvonalainak változása 4x3 perces Ar⁺ ion maratás hatására (az első görbék a maratás előtti állapottól szemléltetik)

Számítógépes programot dolgoztunk ki a gömbhéj alakú külső rétegek vastagságának meghatározására az alkotók mért intenzitásából [16]. Ezt felhasználva határoztuk meg a 2. táblázatban bemutatott rétegvastagság értékeket.

A minták fajlagos felületéből számolt átlagos szemcse-átmérő és az oxidréteg vastagsága ismeretében a mért felületi oxigéntartalom a szemcse (minta) egész tömegére

vetíthető (O_{calc} tömeg%). A 3. táblázatból látható, hogy — az R jelű minta kivételével — a felületen mért oxigén csak mintegy 1/3-a, 1/4-e az összes oxigénnek. Tehát az oxigén tetemes része a szemcsék belsejében, feltehetően az Si₃N₄ rácsban oldva helyezkedik el. Ez utóbbi megállapodásunk összhangban áll korábbi irodalmi adatokkal [4].

3. táblázat

Különböző szilícium-nitrid minták felületi oxidréteg-vastagsága és az abból számított tömbi oxigéntartalom, összevetve a gyártó által megadott (illetve mért) értékkel

Si ₃ N ₄ minta	d _{SiO₂} Å	S _o m ² /g	D Å	[O] _{calc} tömeg%	[O] _{bulk} tömeg%
LC-1	3.0	7.0	2500	0.26	0.9–1.3
LC-1+O ₂	8.0	7.0	2500	0.68	
H-1	3.0	7.1	2460	0.26	1.0–1.5
LC-10	3.8	9.6	1816	0.45	1.1–1.5
Siconide	2.5	6.5	2690	0.3	1.2
UBE SNE-10	2.2	14.8	1180	0.5	1.9
R	15.0	32.0	546	5.9	3.1

Az ultradiszperz, kristályszerkezetét tekintve amorf. Az R jelű minta felületi mérésekből számolt oxigéntartalma lényegesen meghaladja a néhány hónappal korábban, neutronaktivációs elemzéssel meghatározott tömbi értéket. Az eltérés abból adódott, hogy ez a nagy fajlagos felületű és nem-egyensúlyi szerkezetű minta a két mérés közötti időszakban tovább oxidálódott. Ugyanakkor, a döntően α -fázisból álló, viszonylag durva szemcsés kereskedelmi, pl. a Starck LC-1, LC-12 porok felületén (feltehetően HF-os kezelés után), csak egy igen vékony, a monoréteget alig meghaladó vastagságú SiO_2 réteg alakul ki, ami gátat szab a további oxidációnak. Magasabb hőmérsékleten, oxigénben vagy levegőn hevítve, ezek a minták is oxidálódnak, amint erről a 2-3. táblázat LC-1+ O_2 jelű sorai tanúskodnak. A felületi SiO_2 mennyisége már 1 perces, 1:10 HF-s kezeléssel is csökkenthető, amint azt a 2. táblázatban az S-4 jelű, karbotermikus úton előállított mintára bemutattuk.

Végezetül megemlíthető, hogy az utóbbi időben közölt adatok alapján a felületi oxid mennyisége $\text{Ar}+\text{H}_2$ elegyben, 1300 °C-on végzett kezeléssel is lényegesen csökkenthető.

Következtetések

Az XPS módszer előnyösen alkalmazható különböző módszerekkel előállított, igen eltérő szemcseösszetételű és kristályszerkezetű szilícium-nitrid porok minősítésére, a felületi szennyezők minőségi és mennyiségi jellemzésére.

Mind a kereskedelmi, mind a saját készítésű Si_3N_4 poroknál az oxigén és a szén a fő felületi szennyező. Néhány kereskedelmi mintában számottevő mennyiségű fluor is található.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki Gulyás Lászlónak a kísérleti munkában nyújtott hathatós segítségéért.

Irodalom

- [1] Bertóti I. — Szépvölgyi J. — Székely T.: MKL XLIV. (1989), 482–490.
- [2] G. Wötting — G. Ziegler: Powder Metallurgy Int. 18 (1986) 25–32.
- [3] M. N. Rahaman — Y. Boiteux — L. C. de Jonghe: Am. Ceram. Soc. Bull., 65 (1986), 1171–1176.
- [4] M. Peuckert — P. Greil: J. Mater. Sci., 22 (1987)
- [5] N. Hirosaki — A. Okada: J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989), 2359–2360.
- [6] H. Jenett — H. Bubert — E. Grallath: Fresenius Y. Z. Anal. Chem. 333 (1989), 502–506.
- [7] L. Hermanson, J. Adle (born: M. Burström): ASEA CERAMA Technical Report (közlés alatt)
- [8] Bertóti I. — Mohai M. — Révész M.: Építőanyag, 43 (1991) 1, 3–8.
- [9] Varsányi Gy. — Veszprémi T. — Bertóti I.: Mérnöki Továbbképző Intézet, Budapest, 1985
- [10] V. Vandeneede — A. Leriche — F. Cambier — H. Pickup — R. J. Brook: Non-oxide Technical and Engineering Ceramics. Ed. S. Hampshire Elsevier Appl. Sci., London, N. Y. (1986), 53–68.
- [11] Szépvölgyi J. — Bertóti I. — Tóth I.: Építőanyag (közlés alatt)
- [12] Szépvölgyi J. — Tóth I. — Bertóti I. — Székely T.: Építőanyag, 43 (1991) 2, 8–10.
- [13] C. D. Wagner — D. E. Passoja — H. F. Hillery — T. G. Kinisky — H. A. Six — W. T. Jansen — J. A. Taylor: J. Vac. Sci. Technol., 21, 933 (1982)
- [14] C. D. Wagner — W. M. Riggs — L. E. Davis — J. F. Moulder — G. T. Muilenberg: Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN 1970
- [15] I. Bertóti — G. Varsányi — G. Mink — T. Székely — J. Vaivads — T. Millers — J. Grabis: Surf. Interface Anal. 12 (1988), 527–530.
- [16] G. Varsányi — G. Mink — K. Réé — M. Mohai: Period. Polytech., Chem. Eng., 31, 3 (1987)
- [17] S. Evans — R. G. Pritchard — J. M. Thomas: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 14 (1978), 341,
- [18] R. F. Reilman — A. Msezane — S. T. Mansor: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 8 (1976), 389.

ÚJ TERMÉKEK A BETONTECHNOLÓGIÁBAN

- VAPOLUX párazáró (feleslegessé teszi a locsolást),
- BETOLUX felületképző (dekoratív beton előállításához)

Hazánkban új, eddig nem forgalmazott, hatóságilag bevizsgált, nemzetközi csúcsmínőségű, környezetbarát termékek.

Információ:

OMNILUX Bt. 8220 Balatonalmádi, Pf. 49.

Fax: 06-80-26016 • Telex: 32397

Menedzselésre, forgalmazásra vállalkozót keresünk!

A szilícium-nitrid porok plazmatikus előállításának vizsgálata

Szépvölgyi János – Tóth Ilona – Bertóti Imre – Székely Tamás
MTA Szervetlen Kémiai Kutató Laboratóriuma, Budapest

Induktív kicsatolású, rádiófrekvenciás (RF) plazmában tanulmányoztuk a szilícium-nitrid szintézisét. Vizsgáltuk a műveleti paraméterek (plazma- és hűtőgáz, valamint a reagensek beadagolási sebessége) hatását a termék tulajdonságaira és a kihozatalra. A reakciókörülmények megfelelő beállításával 20–100 nm átlagos szemcseméretű, 38,9% nitrogéntartalmú szilícium-nitrid por állítható elő.

Bevezetés

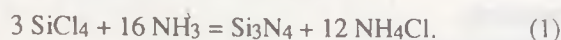
A szilícium-nitrid alapú kerámiák számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek. Igen jó a hőállóságuk (oxidatív körülmények között 1600 °C-ig tartósan használhatók), kémiaileg még a fémolvadékokkal szemben is ellenálló, nagyon kicsi a hőágulásuk és jó a hősokkállóságuk [1].

Megfelelő minőségű szilícium-nitrid kerámiákat csak kellően tiszta, adott fázisösszetételű (magas α -tartalmú) és szemcseméretű porokból lehet előállítani. Ilyen porok szintézisére igen alkalmasak az induktív kicsatolású termikus plazmák, mivel bennük, intenzív hő- és anyagátadás mellett, nagyon tiszta reakciókörülmények biztosíthatók. A korábbiakban nagyrészt amorf, legfeljebb 37,5% nitrogéntartalmú szilícium-nitrid port szintetizáltak laboratóriumi RF plazmareaktorban [2]–[5].

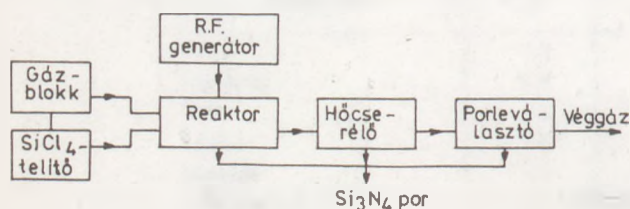
Jelen közlemény az ultradiszperz szilícium-nitrid porok plazmatermikus szintézisével kapcsolatos vizsgálatunk néhány részeredményéről számol be.

Kísérleti rész

A következő modellreakciót vizsgáltuk:



A kísérleti berendezés főbb egységei a gázszolgáltató blokk, az RF generátor, a kicsatoló egység, a reaktor, a gázhűtő és a porleválasztó voltak (1. ábra).



1. ábra
A kísérleti elrendezés vázlata

Az RF generátor a Linn Elektronik GmbH gyártmánya, 27,17 MHz frekvencián sugároz. Teljesítménye fokozatmentesen szabályozható. A kicsatoló egység egy LC kör, amely a vákuumkondenzátorból és egy vízűtésű réztekercsből áll. A tekercs belsejében található a kvarcüvegéből készített, 2,7 cm átmérőjű, 53 cm hosszú reaktor. A reaktorhoz vízűtéses porleválasztó, ehhez zsákos porszűrő kapcsolódik. A szilícium-nitrid por nagyobb hányadát a reaktor alsó részéről gyűjtöttük össze, míg a termék 10–15%-át a hűtött porleválasztóban, 5–10%-át a porszűrőben fogtuk fel.

A plazmagázt (Ar), a hűtőgázt (Ar vagy N₂) és az NH₃-t palackokból nyertük. A SiCl₄-et (Fluka, puriss) megfelelően temperált gázmosóból, nitrogén vívőgázzal juttattuk be a reaktorba, közvetlenül a kicsatolótekercs alatti részben. Az NH₃-t, az (1) egyenlet szerinti stöchiometriához képest, nagy feleslegben adagoltuk. Kísérleteink során a műveleti paraméterek az 1. táblázatban látható határok között változtak.

A reakcióterméket komplex módon minősítettük: meghatároztuk kémiai- és fázisösszetételét, termikus sajátságait, fajlagos felületét, tanulmányoztuk morfológiáját és felületi kémiai viszonyait (2. táblázat).

1. táblázat

A műveleti paraméterek vizsgált tartományai

Gázok térfogatáramai	
plazma gáz (Ar)	350–750 l/h (STP)
hűtőgáz (Ar vagy N ₂)	300–1500 l/h (STP)
ammónia	9,4–290 l/h (STP)
SiCl ₄ adagolási sebesség	9,5–50 g/h
NH ₃ /SiCl ₄ molarány	33–112
Kicsatolt teljesítmény	2,9–3,8 kW

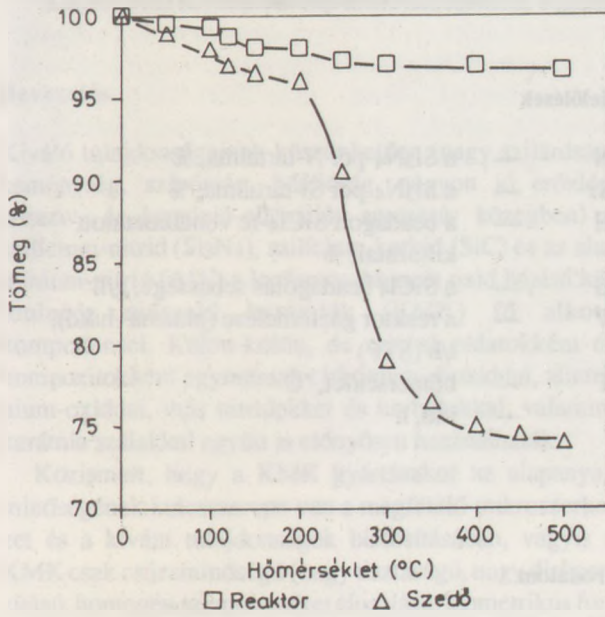
2. táblázat

A szilícium-nitrid porok jellemzése

Jellemző	Mérési módszer
Termikus viselkedés	TG, DTA
A tömbfázis összetétele	térfogat analízis
	AAS, ICP–AES
Fajlagos felület	BET
Morfológia	SEM
Felületi összetétel	ESCA
Fázisállapot	XRD, IR

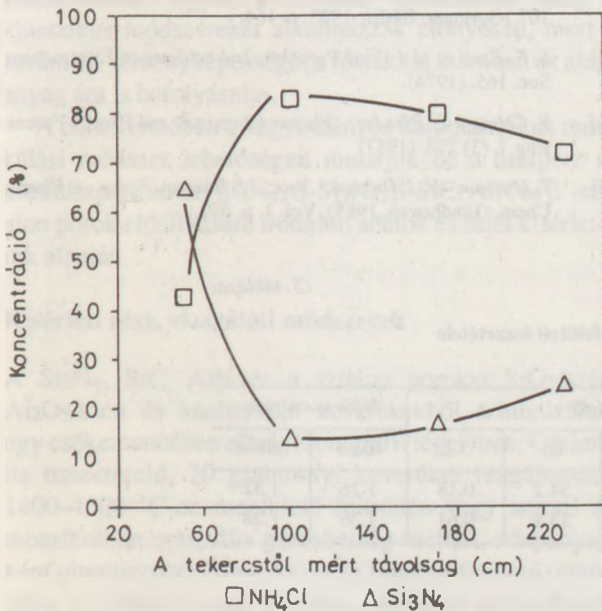
Eredmények és következtetések

Az (1) reakció szerint melléktermékként képződő NH_4Cl a Si_3N_4 -del együtt kondenzálódik. Termogravimetriás mérések szerint 400°C -ig az NH_4Cl elbomlik (2. ábra), ezért a mintákat, a további vizsgálatok előtt minden esetben hőkezeltük, 400°C -on N_2 áramban 1 órán keresztül. A reakciótermék összetétele, a reagensek bevezetési helyétől mért távolság függvényében, a 3. ábrán látható módon változott. Az adott ponttól távolodva, azaz az alacsonyabb hőmérsékletű zónák felé haladva, a porkeverék egyre nagyobb hányadban tartalmazott NH_4Cl -ot.



2. ábra

A reaktorból és a porszedőből vett minták anizoterm TG-görbéi



3. ábra

A minták összetételének változása a reagensek beadagolási helyétől mért távolság függvényében

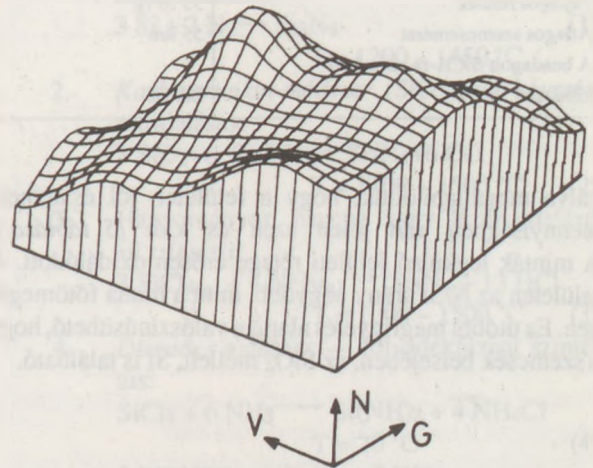
A termék N_2 -tartalma és a Si_3N_4 kihozatal függ a hűtőgáz minőségétől (3. táblázat). N_2 hűtőgázt használva kisebb N- és nagyobb O-tartalmú terméket kapunk. Ennek valószínűleg az az oka, hogy a felhasznált nagyüzemű nitrogén még tartalmaz nyomokban oxigént, amely az adott körülmények között részben a SiCl_4 -dal, részben a Si_3N_4 -del reakcióba léphet. Ar-Ar plazmában sem az $\text{NH}_3/\text{SiCl}_4$ mólarány, sem a kimenő teljesítmény változtatása sem befolyásolja jelentősen a termék nitrogéntartalmát, illetve a kihozatalát. Ugyanakkor a gázok térfogatáramának (beleértve a plazma- és hűtőgázt), valamint a SiCl_4 -adagolás sebességének függvényében mind a termék összetétele, mind kihozatala változik (4-5. ábra).

3. táblázat

A szilícium-nitrid porok tömbi összetétele

A plazma típusa	G (g/h)	Összetétel, % (m/m)			
		N	Si	O*	$\Sigma\text{Ca, Fe, Al}$
Ar-Ar	15.9	36.5	62.1	<1.4	0.08
	16.0	38.1	60.6	<1.3	
	28.2	37.9	60.2	<1.9	
	30.5	34.7	62.8	<2.5	
Ar- N_2	9.5	34.9	63.1	<2.0	0.12
	15.0	32.3	61.8	<5.9	

*Számított értékek

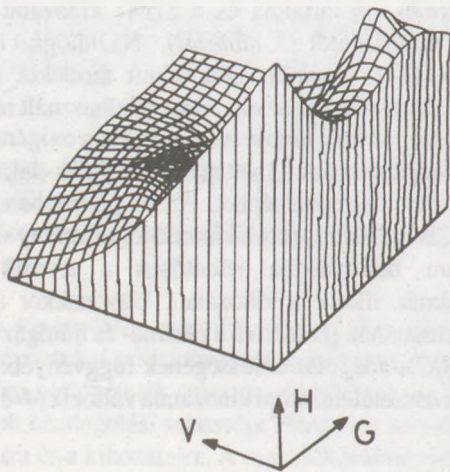


4. ábra

A N-tartalom alakulása a gázsebesség és a SiCl_4 -adagolás függvényében

E két ábra alapján, az általunk alkalmazott reaktorgeometria mellett, a műveleti paraméterek célszerű értékei a 4. táblázatban láthatók. Ugyanitt foglaltuk össze az adott feltételek mellett előállított szilícium-nitrid por jellemzőit is.

A minták felületi összetételét ESCA technikával vizs-



5. ábra

A kihozatal változása a gázsebesség és a SiCl_4 -adagolás függvényében

4. táblázat

A szilícium-nitrid szintézis ajánlott paraméterei

A plazmagáz (Ar) térfogatárama	400 l/h (STP)
A hűtőgáz (Ar) térfogatárama	790 l/h (STP)
A SiCl_4 adagolási sebessége	23 g/h
A $\text{NH}_3/\text{SiCl}_4$ mólaránya	30
A generátor kimenő teljesítménye	3 kW
A keletkezett Si_3N_4 -por jellemzői	
N-tartalom	38.1% (m/m)
Fajlagos felület	33 m^2/g
Átlagos szemcseméret	55 nm
A beadagolt SiCl_4 -ra számított kihozatal	66.0%

gálva megállapítottuk, hogy a felületen jól észlelhető mennyiségben van jelen szén és klór (5. táblázat). A minták legkülső felületi rétege erősen oxidálódott. A felületen az N/Si arány nagyobb, mint a minta főtömegében. Ez utóbbi megfigyelés alapján valószínűsíthető, hogy a szemcsék belsejében, az SiO_2 mellett, Si is található.

5. táblázat

A szilícium-nitrid porok felületi összetétele

G (g/h)	Összetétel, % (at)					N/Si atomarány	
	O	C	N	Si	Cl	tömb	felület
16.0	16.2	4.2	45.2	34.2	0.18	1.26	1.32
23.0	19.6	4.5	42.2	33.1	0.61	1.26	1.28

Röntgendiffrakciós vizsgálatok szerint az általunk előállított porok döntően amorf szerkezetűek, 5%-nál kevesebb $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -et tartalmaznak.

Részletesen tanulmányoztuk annak lehetőségét, hogy a kapott plazmatermikus porokban az $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -tartalmat hogyan lehetne a további szinterelés szempontjából kedvező értékre növelni. Az eredmények részletes ismertetése meghaladja e közlemény kereteit. Ezért itt csak utalunk arra, hogy a nagyrészt amorf jellegű plazmatermikus Si_3N_4 por 80% α - és 5% $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -et tartalmazó terméké alakítható át 1400 °C-on 6–10 óráig tartó hőkezeléssel. A kristályosodás kísérőjelenségeként a por N-tartalma és átlagos szemcsemérete is növekedett.

Jelölések

N	—	a Si_3N_4 -por N-tartalma, %
Si	—	a Si_3N_4 -por Si-tartalma, %
H	—	a beadagolt SiCl_4 -re vonatkoztatott kihozatal, %
G	—	a SiCl_4 beadagolás sebessége, g/h
V	—	a reaktor gázterhelése (plazma+hűtő), l/h (STP)
T	—	hőmérséklet, °C
t	—	idő, h

Irodalom

- [1] F. L. Riley: *Sprechsaal* 118. (3) 225., (1985)
- [2] P. Fauchais et al.: *High Pressure Plasmas and their Application to Ceramic Technology* (in: *Topics in Current Chemistry*, Vol. 107.) Springer, Berlin, 1983. p. 164.
- [3] S. F. Exell et al.: *Fine Particles*, 2nd conference Electrochem. Soc. 165. (1974)
- [4] Y. Chang – E. Pfender: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 7, (3) 299. (1987)
- [5] T. Hussain – V. J. Iberson: *Proc. 7th Internat. Symp. on Plasma Chem.* (Eindhoven, 1985), Vol. 1. p. 692.

A karbotermikus redukálási módszer lehetőségei a szilícium-nitrid, szilícium-karbid, alumínium-nitrid és szialon finom porok előállításában

Dimitrova, Lukács Margarita* – Sajó István**
– Mink György*** – Fekete Istvánné**

*Szilikátipari Központi Kutató és Tervező
Intézet

**Alumíniumipari Tervező és Kutató Intézet

***MTA Szeretlen Kémiai Kutató
Laboratóriuma, Budapest

Bevezetés

Kiváló tulajdonságainak köszönhetően (nagy szilárdság, keménység, szívósság, hőállóság, nagyon jó erózió-, abrazív- és korrózió-ellenállás agresszív közegben) a szilícium-nitrid (Si_3N_4), szilícium-karbid (SiC) és az alumínium-nitrid (AlN) a legfontosabb nem oxid bázisú különleges műszaki kerámiák (KMK) fő alkotó komponensei. Külön-külön, de szilárd oldatokként és kompozitokként egymással, cirkónium-dioxiddal, alumínium-oxiddal, más nitridekkel és karbidokkal, valamint kerámia szálakkal együtt is előnyösen használhatók.

Közismert, hogy a KMK gyártásakor az alapanyag minőségének kulcsszerepe van a megfelelő mikroszerkezet és a kívánt tulajdonságok biztosításában, vagyis a KMK csak csúcsmínőségű (nagy tisztaságú, nagy diszperzitású, homogén szemcseméret eloszlású, izometrikus formájú) porokból készíthető. Korszerű, de drága technológiák léteznek ilyen porok előállítására, pl. plazma- vagy lézerszintézis. Egyelőre azonban gyártásukra főleg a klasszikus módszereket alkalmazzák előnyösen, mert a kerámiák versenyképességét a fémekkel szemben az alapanyag ára is befolyásolja.

A cikk keretében a hagyományos karbotermikus redukálási módszer lehetőségeit mutatjuk be a diszperz és ultradiszperz amorf Si_3N_4 , α - Si_3N_4 , β - SiC , AlN és β '-szialon porok előállítására irodalmi adatok és saját kísérleteink alapján.

Kísérleti rész, vizsgálati módszerek

A Si_3N_4 , SiC , AlN és a szialon porokat SiO_2 /szén, Al_2O_3 /szén és kaolin/szén keverékekből szintetizáltuk egy csökcsemencében elhelyezett grafit tégelyben. Optimális összetételű, 20 grammnyi keveréket reagáltattunk 1400–1500 °C-on megfelelő (nitrogén vagy argon) atmoszférában optimális gázsebesség mellett. Alapanyagként ultradiszperz (100–200 m^2/g fajlagos felületű) amorf SiO_2 és fekete korom porokat, valamint szénhidrogén prekuzort, 10 m^2/g fajlagos felületű Al_2O_3 port és Zettlitz-i kaolint használtunk.

A szénmentesített termékek nitrogén tartalmát *Kjeldahl-módszerrel*, a kötött szén tartalmát Ströhlein Coulo-mat 700 típusú berendezéssel határoztuk meg. A minták fázisösszetételét röntgen-diffrakcióval, mikroszerkezetét pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével tanulmányoztuk.

Eredmények és értékelésük

A diszperz Si_3N_4 -por előállítása

Az általános követelményeken túlmenően a Si_3N_4 -por iránt különleges — a Si_3N_4 alapú kerámiák folyékony fázisú $\alpha \rightarrow \beta$ transzformációs szintereléssel kapcsolatos — igények is vannak: magas α -fázis tartalom (>95%) és megfelelően kicsiny oxigén-tartalom (1,3–2,0%).

A karbotermikus módszer előnyei

Az α - Si_3N_4 gyártási módszereket négy csoportba oszthatjuk:

1. Hagományos, plazma vagy önterjesztő *szintézis elemekből*:
$$3 \text{Si} + 2 \text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 \quad (1)$$
$$T = 1200 - 1450 \text{ }^\circ\text{C}$$
2. *Karbotermikus módszer* (SiO_2 -szén keverék nitridálása):
$$3 \text{SiO}_2 + 6 \text{C} + 2 \text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6 \text{CO} \quad (2)$$
$$T = 1400 - 1500 \text{ }^\circ\text{C}$$
3. Hagományos, plazma vagy lézer *gázfázisú szintézis*:
$$3 \text{SiCl}_4(\text{g}) + 4 \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12 \text{HCl} \quad (3)$$
$$T = 1000 - 1500 \text{ }^\circ\text{C}$$
4. *Diimidés módszer* — folyadékfázisú szintézis:
$$\text{SiCl}_4 + 6 \text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}(\text{NH})_2 + 4 \text{NH}_4\text{Cl} \quad (4)$$
$$T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$3 \text{Si}(\text{NH})_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 2 \text{NH}_3 \quad (5)$$
$$T = 1200 - 1400 \text{ }^\circ\text{C}$$

Ezen módszerek közül a karbotermikust választottuk sok előnye miatt:

- A karbotermikus porok α -fázis tartalma a legnagyobb, diszperzitása hasonló a más módszerekkel gyártott porokéhoz (1. táblázat) [1]. Ezen kívül nagyon jól szinterelhetők — belőlük készült Toshiba-szialonok szilárdsága 20 °C-on 1500 MPa, 1200 °C-on 1250 MPa, vagyis 1,5–2-szeres a Lukas-szialonokkal összehason-

lítva [2]. A porok nagyobb szén- és oxigéntartalma megfelelő technológia mellett nem okozhat komoly problémát;

- olcsó és hozzáférhető alapanyagok alkalmazhatók;
- a folyamat rövid, egylépcsős; az előállított porok nem igényelnek őrlést, folyósítást (mint az 1. módszer esetében), vagy oxigénmentes tárolást (mint a 3, 4 és plazma eljárású porok);
- ez a hagyományos porkohászati módszer könnyen változtatható csúcstechnológiává megfelelő alapanyag alkalmazásával;
- a módszer beruházási költségei a legalacsonyabbak;
- a berendezés egyszerű, változtatás nélkül alkalmas más nitrid-, oxinitrid-, karbid- és oxikarbid porok előállítására is.

gű α - Si_3N_4 -port előállítani. Néhány általunk készített Si_3N_4 porminta jellemzőit a 2. táblázat tartalmazza a japán Toshiba cég kísérleti mintáinak jellemzőivel együtt (a [3] irodalmi adatok szerint).

Az AC1 minta kivételével a 2. táblázatban felsorolt Si_3N_4 porminták nitrogéntartalma HF savas mosás nélkül is magas volt. (A Si_3N_4 elméleti nitrogéntartalma $[\text{N}]_e = 39,9\%$). A minták α -fázis tartalma szintén nagy — röntgen-diffrakcióval a β - Si_3N_4 csak nyomnyi mennyiségben (1/a ábra) mutatható ki. A „Stark” Si_3N_4 -porokban (amelyeket Si-por nitridálásával gyártanak) ~3% β - Si_3N_4 van jelen (1/b ábra). Az általunk előállított poroknak másik fontos jellemzője nagy diszperzitásuk — a fajlagos felület 11–17 m^2/g , a szemcseméret 1 μm alatti és a szemcseméret-eloszlás egyenletes. Ezt a 7A36 minta SEM felvételei (2. ábra), és a Kr29 500 g-os minta kumulatív görbéje (3. ábra) szemlélteti. Különösen hangsúlyozni kell az AC13 minta fajlagos felületének

1. táblázat

Különböző módszerekkel gyártott Si_3N_4 -porok jellemzői [1]

Módszer	Fázisösszetétel, %		Szennyezők, %		Fajlagos felület $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
	kristályfázis	$\frac{\alpha}{\alpha + \beta}$	O	C	
1. Szintézis elemekből	100	92–95	1–1.5	~0.2	11–23
2. Karbotermikus módszer	100	98	2–2.5	~0.9	~10
3. Gázfázisú szintézis	0–60	0–95	1–3.0	—	4–10
4. Diimidés módszer	98	85–95	~1.5	0.1	11–13

A SiO_2 -szén keverékek nitridálásának eredményei

2. táblázat

Jó minőségű α - Si_3N_4 -por előállítása magas konverzió mellett nem könnyű feladat, elsősorban azért, mert a SiO_2 -C- N_2 rendszerben 1300–1600 °C hőmérsékleti tartományban két nem kívánt fázis, szilícium-karbid (SiC) és szilícium-oxinitrid ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) keletkezhet; másrészt pedig, a folyamat nagyon fontos köztiterméke, gázfázisú SiO távozik a reakciónából tekintélyes mennyiségben, ha a technológiai paraméterek nem optimálisak.

Az α - Si_3N_4 eredményes szintézisét SiO_2 -szén keverékek nitridálása során a következő fontos tényezők biztosítják:

- a reagensek magas fokú diszperzitása,
- a SiO_2 -szén keverék megfelelő összetétele (C– SiO_2 arány, adalék) és homogenitása,
- a redukálási-nitridálási folyamat optimális paraméterei: hőmérséklete, időtartama, a gázkomponensek (SiO és CO) parciális nyomása, a nitrogén áramlási sebessége.

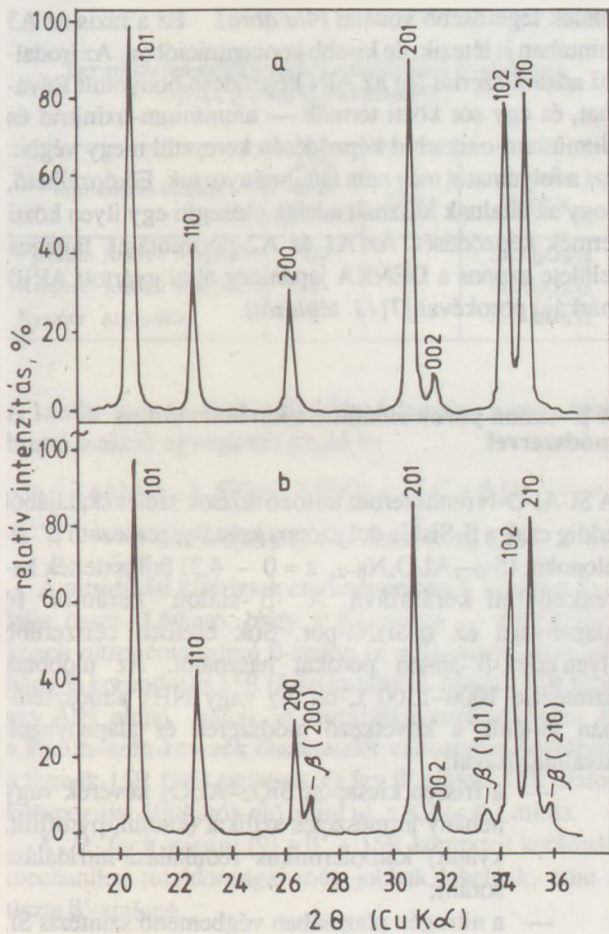
A leírt tényezőket figyelembe véve és a szintézis paramétereinek optimalizálásával sikerült igen jó minőségű

Néhány kísérleti Si_3N_4 porminta jellemzői

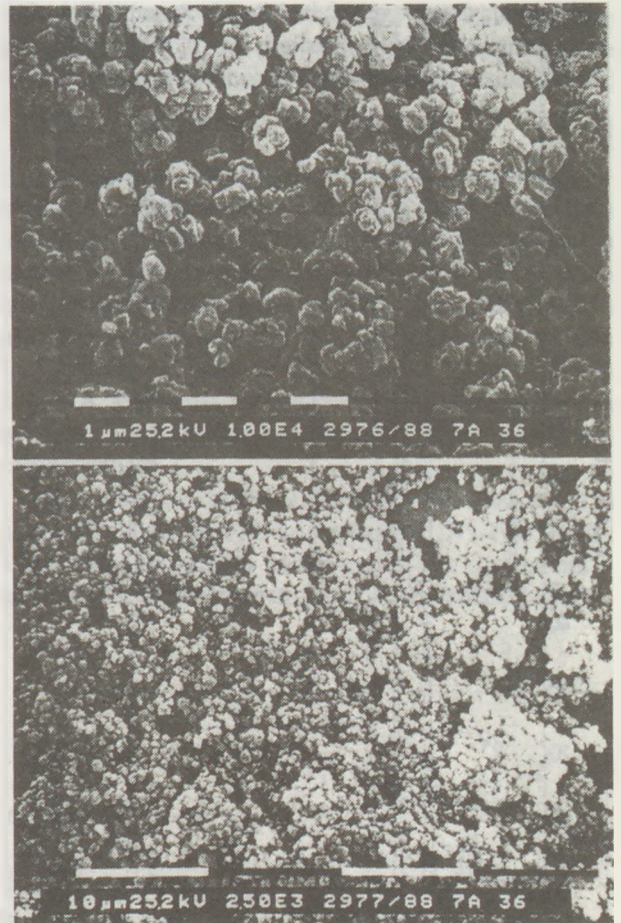
A minta jele	Nitrogéntartalom $[\text{N}]_k$, %	Fázisösszetétel, %			Fajlagos felület $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
		α	β	amorf	
7A36	38.3	>95	>1	—	16.7
AC1	33.7	~15	—	~85	90.0
AC13	38.7	>95	>1	—	22.5
Kr29*	38.0	>95	>1	—	11.0
Toshiba [3]	37.0	93–99	—	—	5–10

*A Kr29 500 grammos minta oxigéntartalma: 1,5%, széntartalma: 1%.

nagy értékű (22,5 m^2/g). Ez a minta kétfajta szén prekursor alkalmazásával készült olyan keverékből, amely minden szempontból alkalmas tömeges gyártásra. Figyelemre méltó az AC1 minta is, amely zömében amorf és nagy fajlagos felületű (90 m^2/g). Ilyenek a plazmaporok jellem-



1. ábra
Az AC 13 (a) és az LC12 „Stark” (b) α - Si_3N_4 porminták
röntgen-diffraktogramjai



2. ábra
A 7A36 α - Si_3N_4 porminta SEM felvételei

zói. Vagyis megfelelő prekursorok alkalmazásával a hagyományos karbotermikus módszer tényleg csúcstechnológiává vált a kísérleteink során.

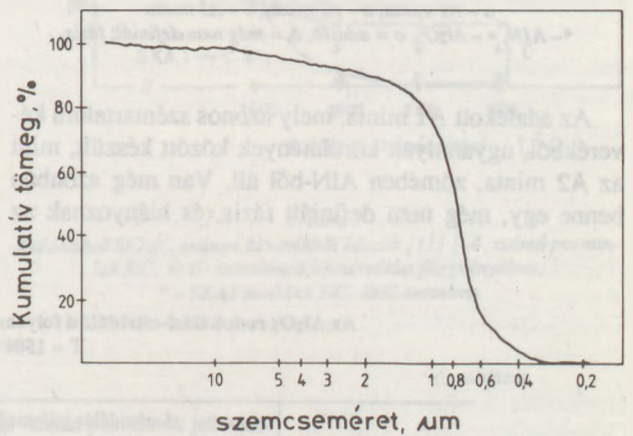
Az alumínium-nitrid porok előállítás kísérleteiről

Ez a folyamat a következő bruttó egyenlettel írható le:



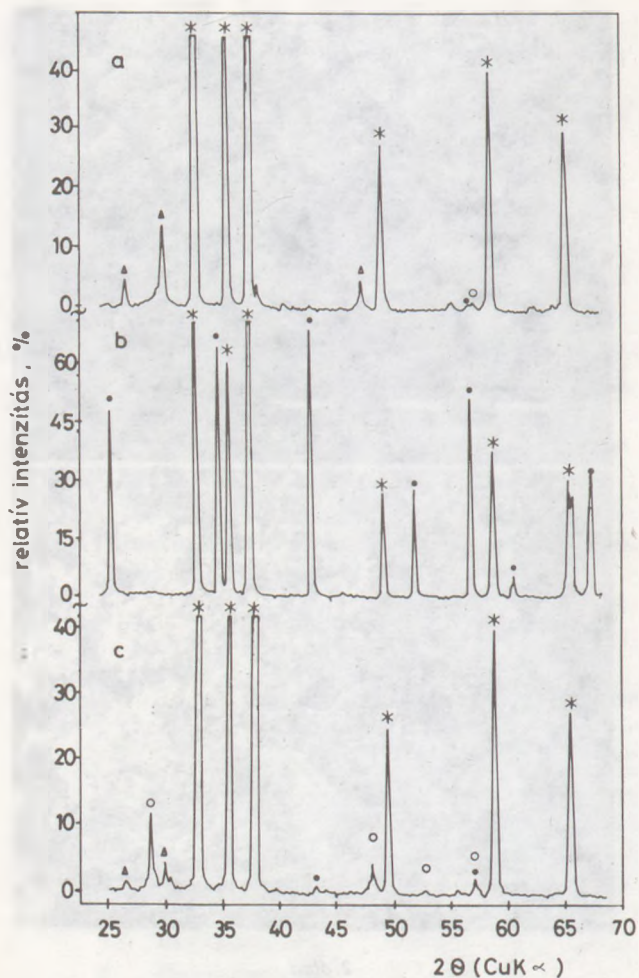
Tiszta termékek magas hőmérsékletű (1600–1800 °C), hosszú, kétlépcsős nitridálással állíthatók elő, ráadásul a porok közbelső őrlése is feltétlenül szükséges. A reakció hőmérséklete csökkenthető, az őrlés elkerülhető diszperz alapanyagok [4] és kis mennyiségű oxidadalékok [5] alkalmazásával.

Ilyen módon sikerült 1500 °C-on, mindössze 6 óra alatt egy olyan terméket (A3) előállítani, amelynek a nitrogéntartalma 31% volt (az elméleti 32%-hoz képest), és amely gyakorlatilag nem tartalmazott alumínium-oxidot



3. ábra
Az A-29 Krl α - Si_3N_4 500 g-os pormintánk kumulatív
szemcseméret-eloszlása

(4/c ábra). Az adalék nélküli termékben (A2) viszont Al_2O_3 nagy mennyiségben van jelen (4/b ábra), és a nitrogén-tartalom több mint kétszer alacsonyabb az elméletinél (3. táblázat).



4. ábra
Az AlN pormintáink röntgen-diffraktogramjai:
a - A1 minta, b - A2 minta, c - A3 minta
* - AlN, • - Al₂O₃, o = adalék, Δ = még nem definiált fázis

Az adalékolt A1 minta, mely azonos széntartalmú keverékből, ugyanolyan körülmények között készült, mint az A2 minta, zömében AlN-ből áll. Van még azonban benne egy, még nem definiált fázis, és hiányoznak az

adalék legerősebb vonalai (4/a ábra). Ez a fázis az A3 mintában is létezik, de kisebb koncentrációban. Az irodalmi adatok szerint [6] az AlN képződése bonyolult folyamat, és egy sor közti termék — alumínium-oxinitrid és alumínium-oxikarbid képződésén keresztül megy végbe. Ezt a folyamatot még nem tanulmányoztuk. Elképzelhető, hogy az általunk használt adalék elősegíti egy ilyen közti termék képződését. Az A1 és A2 pormintáink fajlagos felülete azonos a DENKA japán cég által gyártott AP10 márkájú porokéval [7] (3. táblázat).

A β'-sialon porok előállítása karbotermikus módszerrel

A Si-Al-O-N rendszerhez tartozó fázisok széles skálájából eddig csak a β-Si₃N₄-del azonos kristályszerkezetű β'-sialonokat (Si_{6-z}Al₂O_zN_{8-z}, z = 0 - 4,2) fejlesztették kereskedelmi kerámiává. A β'-sialon kerámia fő alapanyaga az α-Si₃N₄-por. Sok esetben célszerűbb ilyen célra β'-sialon porokat használni. Az utóbbiak szintézise 1000–1500 °C-on N₂ vagy NH₃ atmoszférában történik a következő módszerek és alapanyagok alkalmazásával:

- a frissen kicsapott SiO₂-Al₂O₃ keverék vagy néhány természetes szilikát (kaolin, pyrofillit, kyanit) karbotermikus redukálása-nitridálása során);
- a nitrogén plazmában végbemenő szintézis Si, SiO₂ és Al porkeverékből;
- szintézis a SiCl₄, AlCl₃ és NH₃ vegyületek egyidejűleg történő gázfázisú reakciói folyamán.

A természetes szilikátok használata alapanyagként előnyös, mert olcsók, és belőlük könnyen lehet szénmentes, jól szinterelhető β'-sialonokat gyártani. Az említett szilikátok karbotermikus redukálása-nitridálása során különböző összetételű β'-sialon porok (z = 2 - 4) állíthatók elő [8] (4. táblázat).

Ezen szilikátok közül csak a kaolinnal kísérleteztünk.

3. táblázat

Az Al₂O₃ redukálási-nitridálási folyamat és az AlN kísérleti porminták jellemzői
T = 1500 °C, t = 4-6h

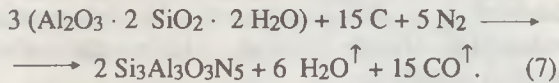
A minta jele	A nitridálás jellemzői			A minták jellemzői		
	súlycsökkenés, %		Al ₂ O ₃ konverzió, %	nitrogéntartalom, %		fajlagos felület m ² ·g ⁻¹
	Δm _e	Δm _k		[N] _e	[N] _k	
A1	29.0	27.2	92.9	32.0	29.5	3.8
A2*	29.8	17.1	49.6	34.2	15.5	—
A3	37.8	37.6	93.5	32.0	31.0	4.0
DENKA (AP10)* [7]	—	—	—	34.2	33.2	4.0

*Adalék nélküli minta

Természetes szilikátokból előállítható β' -sialonok
 $Si_6-z Al_2O_3N_{8-z}$ képletel [8]

Természetes szilikát	Al/Si mól-aránya	Z értéke	β' -sialon képlete
Pyrofillit $Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2 \cdot H_2O$	1/2	2	$Si_4Al_2O_2N_6$
Kaolinit $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$	1	3	$Si_3Al_3O_3N_5$
Kyanite $Al_2O_3 \cdot SiO_2$	2	4	$Si_2Al_4O_4N_4$

A kaolin–szén keverék nitridálási folyamata a következő bruttó reakció egyenlettel írható le:



A nitridálási kísérletek eredményeit az 5. táblázat foglalja össze. Látható, hogy a K1 minta — elméletihez közeli nitrogéntartalmú β' -sialon ($z = 3$), amely csak néhány % korundot és 15R fázist tartalmaz. Maga a 15R fázis egy AlN alapú sialon. A nitridálási paramétereket és a kaolin–szén keverék összetételét változtatva növelhető a termék 15R fázis tartalma, és így β' -sialon–15R-sialon kompozitjai állíthatók elő, mint pl. a K2 és K3 minta.

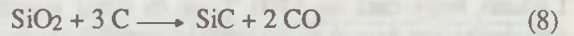
K. H. Jack szerint [9] a β' + 15R kompozit kerámiák mechanikai tulajdonságai még jobbakké lehetnek, mint a tiszta β' -sialoné.

A szilícium-karbid előállításáról

Szilícium-karbid két kristályos módosulatban létezik: hexagonális (α) és köbös (β). A KMK gyártására mind a kettőt használják. Procszaka-módszerrel [10] β -SiC porból közel elméleti sűrűségű kerámiák szinterelhetők.

A Si_3N_4 -porok legkorszerűbb előállítási technológiái alkalmasak a finom SiC-por előállítására is. Iparilag viszont még mindig a régi *Alseszon-eljárással* több száz ezer tonna α -SiC-ot (még nagyon finomat is) gyártanak kvarchomok karbotermikus redukálása során, erős elektromos mezőben 2100–2500 °C-on. Finom β -SiC porokat amorf

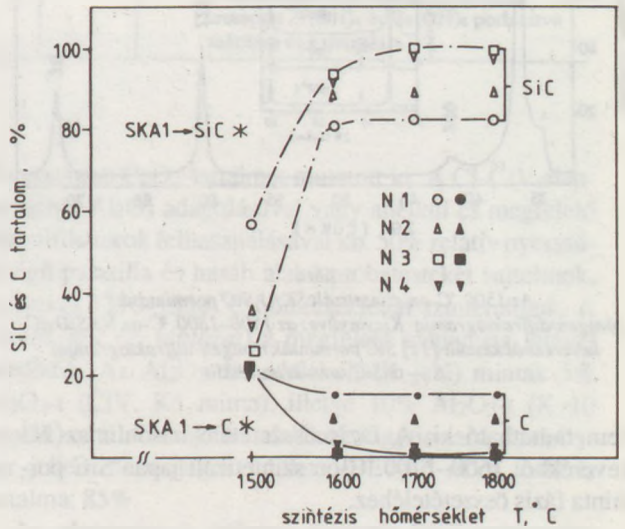
SiO₂-ből állítanak elő vákumban vagy argon atmoszfériában 1600–1800 °C-on, grafitkemencében történő karbotermikus redukálással, a következő bruttó reakció szerint:



Számos közlemény foglalkozik a reakció mechanizmusával, több vélemény létezik róla. A SiO₂-C rendszerben lehetséges és valóban lejátszódó reakciók két csoportba oszthatók: a SiO₂ redukciója folyamán SiO és Si keletkezik (redukálószerként a szén, CO és maga a SiC szolgál); a szilícium-karbid pedig SiO-ból és/vagy Si-ból képződik.

Több tényező befolyásolja a SiO₂ → β -SiC konverzióját. A legfontosabbak: a SiO₂-C keverék aránya, a reagensek diszperzitása és homogenitása és a gázok parciális nyomása.

Az 5. ábra szemlélteti H. Tanaka és Y. Kurachi [11] által különböző SiO₂-C keverékekből (N1–N4) 1500–1800 °C-on szintetizált porminták SiC- és C-tartalmát a hőmérséklet függvényében. Az 1–4. keverékek folyadék



5. ábra
 Különböző SiO₂/C arányú keverékekből készült [11] 1–4. számú porminták SiC- és C-tartalma a hőmérséklet függvényében,
 * – SKA1 mintának SiC- és C-tartalma

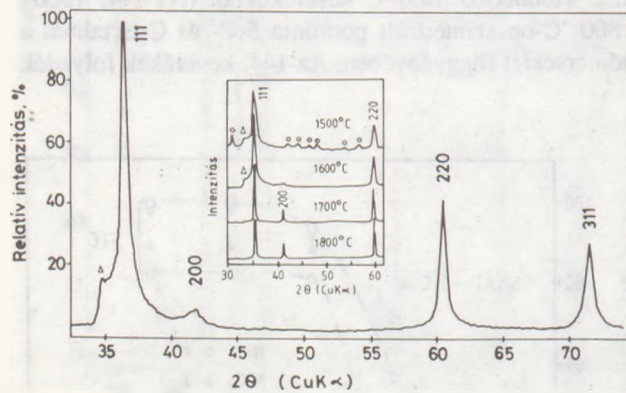
5. táblázat

A Zellitz-i kaolinból előállított β' -sialon porminták jellemzői

A minta jele	Nitrogéntartalom, %		Széntartalom*, %		Fázisösszetétel, %		
	[N] _e	[N] _k	[C] _e	[C] _k	β' -sialon (Z = 3)	15R fázis	korund
K1	24.3	24.0	1.5	0.0	>90	~3	~3
K2	24.3	25.8	5.0	0.7	>80	~10	~2
K3	24.3	27.8	5.0	0.0	>70	~20	—

*Szénkiegítés előtt.

prekursorokból (eülszilikátból és fenolgyantából) készültek. Az 5. ábrán csillaggal meg van jelölve az általunk 1500 °C-on szintetizált SKA1 minta SiC- és C-tartalma is. Látható, hogy csak az 1700 °C-on és ennél magasabb hőmérsékleten, és csak az N3 és N4 keverékből szintetizált minták szénmentesek. Viszont ezekből a keverékekből 1500 °C-on készült minták szilícium-karbid tartalma sokkal kisebb a SKA1 mintáénál, széntartalma viszont nagyobb. Ez azt jelenti, hogy nagyon jól választottuk meg a kiinduló SiO₂-C keverék komponens arányát. Ráadásul a mintánk sokkal olcsóbb alapanyagokból (aerosil és fekete korom mechanikus keverésével) készült. Feltételezhető, hogy 50–100 °C-kal magasabb hőmérsékleten szén és SiO₂-mentes SiC állítható elő. A röntgen-diffraktogram szerint (6. ábra) a SKA1 porminta zömében β-SiC-ot és kis mennyiségben α-SiC-ot tartalmaz, kristobalit benne



6. ábra
Az 1500 °C-on szintetizált SKA1 SiC pormintánk röntgen-diffraktogramja. Kicsinyítve: az 1500–1800 °C-on N3 SiO₂/C keverékből készült [11] SiC porminták röntgen-diffraktogramjai
Δ — α-SiC, o — kristobalit

nem mutatható ki. A fázis összetétele hasonlít az N3 keverékből 1600–1700 °C-on szintetizált japán SiC porminta fázis összetételéhez.

Összefoglalás: Az ismertetett irodalmi adatokból és kísérleti eredményeinkből következik, hogy a hagyományos karbotermikus módszer megfelelően diszperz és ultradiszperz alapanyagokból alkalmas különleges műszaki kerámiákra szánt, kiváló minőségű α-Si₃N₄, amorf Si₃N₄, AlN, β'-sialon, és β-SiC porok előállítására; továbbá versenyezhet még a csúcstechnológiákkal is.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki Józsné Perlaky Sárának és dr. Ady Endrénének a kísérleti munkában, valamint G. Molnár Zsoltnak, a kézirat elkészítésében nyújtott segítségével.

Irodalom

- [1] G. Wötting – G. Ziegler: *InterCeram*, N2 (1986), 32.
- [2] K. H. Jack: *Chem. Ind* (1982), 271–291.
- [3] M. Mori – H. Inove – T. Ochiai: *Progress in Nitrogen Ceramics* ed. F. L. Riley, (1983), The Netherlands, 149.
- [4] T. I. Koszopolova et al.: *Poroskovaja metallurgija* N11 (1984), 14
- [5] H. Inove et al.: US. Patent N 4615 863 (1985)
- [6] D. Sz. Jakovleva et al.: *Nitridi: metodi polucsenija, szvoisztva, oblaszti primeneija* Riga (1984), 4.
- [7] DENKA japán cég katalógusa (Circle No 56 on Reader Service Grad)
- [8] J. B. Baldo et al.: *Ceramic Powders* ed. P. Vicenzini, Amsterdam (1983) 437.
- [9] K. H. Jack: *Journal of Materials Science* 11. (1976), 1135.
- [10] S. Prochaska: *DT-OSZ 449662 VOM* 30. 4. 1975
- [11] H. Tanaka – Y. Kurachi: *Ceramics International* 14 (1988), 109.

Hazai alapanyagból szinterelt, CeO₂-dal stabilizált TZP kerámiák tulajdonságai

Dimitrova, Lukács Margarita*
– Farkas Zsuzsa* – György József*
– Sajó István** – Kővágó Zoltán**
– Zavada, V. P.***

*Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet, Budapest

**Alumíniumipari Tervező és Kutató Intézet, Budapest

***IPM AN, USSR

Bevezetés

Nagy szilárdságuk és törési szívósságuk miatt a polikristályos tetragonális ZrO₂-kerámiákat (TZP) *kerámiai acélnak* nevezik, és az egyik legígéretesebb szerkezeti anyagnak tekintik. A TZP különleges kerámiák jelentőségét növeli a közelmúltban felfedezett szuperképlékenysége és ennek gyakorlati alkalmazhatósága [1].

**A használt alapanyagok fajlagos felülete (BET)
és előállítási módszere**

ALAPANYAG		
Jele	Fajlagos felülete $m^2 \cdot g^{-1}$	Előállítási módszere
CI	16	I. $Zr(SO_4)_2$ -ből, illetve CeO_2 -ből készített Zr- és Ce-nitrátok vizes oldatainak keverése, szárítása, hóbontása, őrlése
CII	13	II. $Zr(SO_4)_2$ -ből NH_4OH -dal lecsapott $Zr(OH)_4$ porlasztva szárítása és kalcinálása során kapott ZrO_2 -por nedves mechanikus összekeverése CeO_2 -porral, a keverék szárítása, megfelelő hőkezelése, őrlése
CIII	14	III. $Zr(SO_4)_2$ -ből NH_4OH -dal lecsapott $Zr(OH)_4$ porlasztva szárítása és kalcinálása során kapott ZrO_2 impregnálása $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ vizes oldatával, a keverék szárítása, megfelelő hőkezelése, őrlése
CIV	23	IV. Zr- és Ce-szulfátok vizes oldatainak a keverékéből NH_4OH -dal egyidejűleg lecsapott $Zr(OH)_4$ és $Ce(OH)_4$ porlasztva szárítása és kalcinálása

A TZP kerámiák egyfázisú (vagy közel egyfázisú) nagyon finom mikroszerkezetű anyagok. Szemcseméretük nem lehet nagyobb egy bizonyos kritikus értéknél (r_0), amely a stabilizáló adalék típusától és mennyiségétől függ. Általában $r_0 = 0,1-1 \mu m$, de Ce-TZP esetében r_0 elérheti a $3 \mu m$ -t is [2].

Finomszemcsés TZP kerámiákat eddig az $Y_2O_3-ZrO_2$, CeO_2-ZrO_2 és a $CaO-ZrO_2$ rendszerekben sikerült előállítani. Ehhez az anyagcsaládkhoz tartoznak a TZP- Al_2O_3 kompozitok is, amelyek néhány %-tól néhányszor 10% Al_2O_3 -t tartalmaznak.

Az Y-TZP, Ca-TZP és Ce-TZP anyagok közül az utóbbit választottuk kutatásaink tárgyául, mivel:

- Jelenleg a CeO_2 -dal stabilizált TZP a legszívósabb kerámia: törési szívósságának a tényezője K_{IC} elérheti a $20-30 MPa \cdot m^{1/2}$ értéket [2].
- Alacsony hőmérsékleten ($200-300^\circ C$ -on) a finomszemcsés Ce-TZP kerámiák tulajdonságai nem romlanak, mint az Y-TZP tulajdonságai. Ezenkívül magas hőmérsékleten ($1000^\circ C$ -on és felette) a Ce-TZP anyagok szilárdsága csak csekély mértékben csökken [3], amíg az Y-TZP-nél ez a csökkenés jelentős.
- A Ce-TZP sokkal kevésbé tanulmányozott anyag, mint az Y-TZP.

A kutatásunk célja:

- Tömör Ce-TZP és kis keménységű Al_2O_3 -dal adalékolt Ce-TZP kerámiai próbatetek előállítása különböző módszerekkel CeO_2 -dal ötvözött magyar (ALUTERV-FKI) gyártmányú ZrO_2 alapanyagból.
- A próbatetek minősítése alapján a leghatékonyabb módszer kiválasztása a Ce-TZP kerámiákra szánt CeO_2 -dal ötvözött ZrO_2 alapanyag gyártására.

Kísérleti rész

A finom mikroszerkezet biztosítása érdekében a TZP kerámiák csak diszperz és ultradiszperz porokból gyárthatók. Ezért a kísérleti Ce-TZP próbatetek készítéséhez nagyfinomságú alapanyagokat állítottunk elő az 1. táblázatban leírt négy különböző (a használt vegyületeknek megfelelő) módszer szerint.

A CI illetve CIV alapanyagok előállításához használt Ce-nitrát és Ce-szulfát vizes oldatait technikai tisztaságú CeO_2 -ből készülték; a CII és CIII alapanyagok készítésénél analitikai tisztaságú CeO_2 -t illetve a $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ -t használtunk. A lecsapott $Zr(OH)_4$ és egyidejűleg lecsapott $Zr(OH)_4 + Ce(OH)_4$ közti termékek előállítási technológiáját a [4] munkánkban közöljük.

Mind a négy alapanyag nominális összetétele ($12 mol\% CeO_2$, $88 mol\% ZrO_2$) azonos az irodalomban közölt Ce-TZP kerámiák optimális összetételével. A CIV alapanyag kémiai analízise az említett összetételnél valamivel

alacsonyabb CeO_2 -tartalmat mutatott ki. A CI-CIV alapanyagból Al_2O_3 adagolásával vagy anélkül és megfelelő plasztifikátorok felhasználásával kb. 50% relatív nyersűrűségű pasztilla és hasáb alakú próbateteket sajtoltunk, melyeket $1390-1550^\circ C$ hőmérsékleten szintereltünk. A minták jele (2. táblázat) a megfelelő alapanyag jelével kezdődik. Az Al_2O_3 -dal adalékolt (K jelű) minták 5% Al_2O_3 -t (CIV. K5 minta), illetve 10% Al_2O_3 -t (K 10 minták) tartalmaznak. Az adalékolt nagy tisztaságú Al_2O_3 -por jellemzői: fajlagos felülete (BET) $6 m^2/g$, α -fázis tartalma: 85%.

Az alapanyagok fajlagos felületét BET módszerrel mértük. A szinterelt minták testsűrűségét (ρ) hidrosztatikus módszerrel határoztuk meg. Az alapanyagok, illetve a szinterelt minták fázisösszetételének meghatározására röntgendiffrakciós módszert alkalmaztunk.

Néhány minta mikroszerkezetét scanning elektronmikroszkóp (SEM) segítségével vizsgáltuk. A dilatometriai vizsgálatokat $20-1200^\circ C$ tartományban végeztük, $20 \times 10 \times 4$ mm-es mintákon.

A minták hajlítószilárdságát (σ_H) az MSZ 15747 szabvány szerinti 3 pontos hajlításos módszerrel határoztuk meg, három ($4,5 \times 4,5 \times 28$ mm-es) minta törése után. A mérések szórása 5-10% volt.

A szívóssági tényező (K_{IC}) értékét a bemetszett próbatesten hajlítással történő szívóssági vizsgálattal határoztuk meg az Ukrán Tudományos Akadémia Anyagtudomány Kutató Intézetben (UTA IPM). A bemetszés mérete: $0,2 \times 1,2-2$ mm. A módszer relatív hibája: 5-10%.

Különböző hőmérsékleten szinterelt Ce-TZP és az Al₂O₃-dal adalékolt Ce-TZP minták minősítő adatai

A minta jele	Szinterelési hőmérséklet T, °C	Sűrűség ²		Fázisösszetétel (m, t, k)	Hajlítószilárdság σ _h , MPa
		ρ g · cm ⁻³	ρ/ρ _e		
CI.1	1450	6.10	0.97	—	—
CI.2	1500	6.15	0.98	t	670
CI.3	1550	6.20	0.99	t	—
CII.1	1450	5.85	0.93	t	380
CIII.1	1390	6.10	0.97	t	400
CIII.2	1450	6.15	0.98	t	520
CIII.3	1500	6.20	0.99	t, m (ny)	440
CIV.1	1390	6.15	0.98	—	620
CII. K10	1550	5.60	0.93	—	350
CIII. K10	1550	5.90	0.98	t	530
CIV. K5	1450	6.00	0.98	t, m (ny)	570

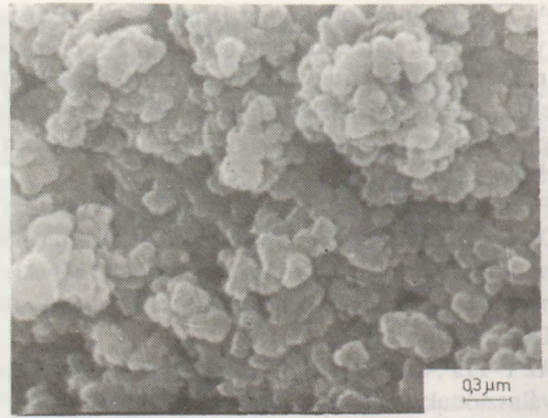
1. A CIV. K5 jelű minta Al₂O₃-tartalma: 5%.
A CII. K10 és a CIII. K10 minták Al₂O₃-tartalma: 10%
2. ρ — a testsűrűség,
ρ_e — az elméleti sűrűség:
CeO₂-TZP minták esetén ρ_e = 6.270 g/cm³ [6]
CIV. K5 minta esetén ρ_e = 6.150 g/cm³
K10 minták esetén ρ_e = 6.040 g/cm³

Eredmények és értékelésük

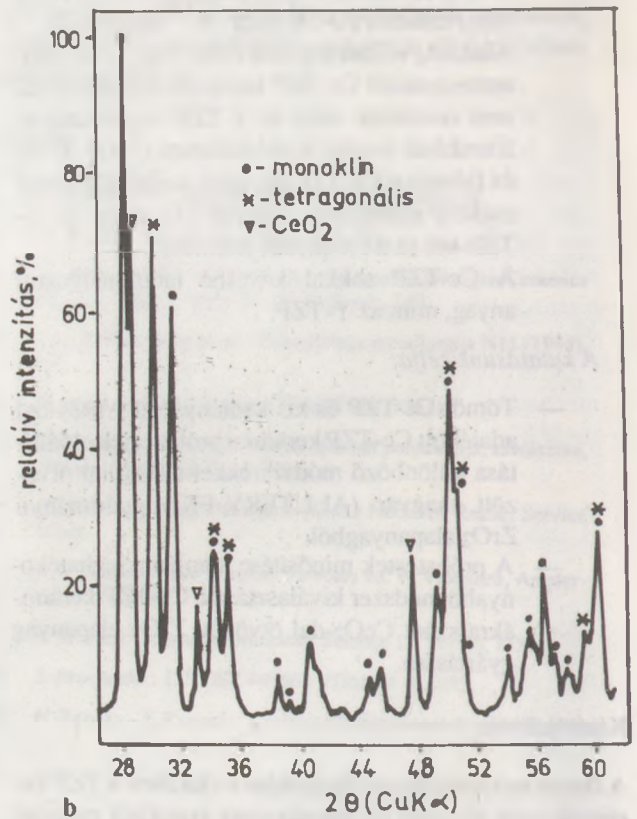
A CI alapanyag SEM felvétele egyenletes szemcseméret eloszlású, kissé agglomerált porszerkezetet mutat, amely nagyon finom (0,1–0,3 μm átmérőjű) izometrikus formájú szemcsékből áll (1/a ábra). Hasonló a CIV alapanyag morfológiája [4].

A CI, CII és CIII alapanyagok fajlagos felülete nem különbözik lényegesen egymástól. Ahogy várható volt a CIV alapanyag fajlagos felülete (23 m² · g⁻¹) a legnagyobb (1. táblázat). A röntgendiffrakciós vizsgálat szerint a CI alapanyagban kb. 60% monoklin (m) ZrO₂, 20% tetragonális (t) ZrO₂ és 10% CeO₂ van jelen (1/b ábra). Ehhez hasonló a CII és CIII alapanyag fázisösszetétele. A [4] munka adatai szerint a CIV alapanyag viszont kb. 85% tetragonális és csak 15% monoklin fázist tartalmaz.

A különböző hőmérsékleten szinterelt Ce-TZP és az Al₂O₃-dal adalékolt Ce-TZP (K jelű) minták minősítő adatait (testsűrűség ρ, relatív sűrűség ρ/ρ_e, fázisösszetétel, hajlító szilárdság σ_h és a szívóssági tényező K_{IC}) a 2–3. táblázat tartalmazza. A Ce-TZP minták testsűrűsége, a CII.1 minta kivételével, 6,10–6,20 g · cm⁻³ között, az Al₂O₃-dal adalékolt Ce-TZP mintáké (a CII. K10 minta kivételével) 5,90–6,0 g · cm⁻³ között változik. Az ismert közleményekben publikált adatok — a viszonylag kevésbé tanulmányozott Ce-TZP anyagok elméleti sűrűségéről — nem megbízhatóak. Pl.: az [5] munkában ρ_e = 6,14 g · cm⁻³ értéket közölnek a 0,12 CeO₂ · 0,88 ZrO₂ összetételű anyag esetében. Próbatesteink testsűrűsége pedig ennél nagyobb.



a



1. ábra
A CI jelű CeO₂-dal ötvözött ZrO₂ alapanyag SEM felvétele (a) és röntgen-diffraktogramja (b)

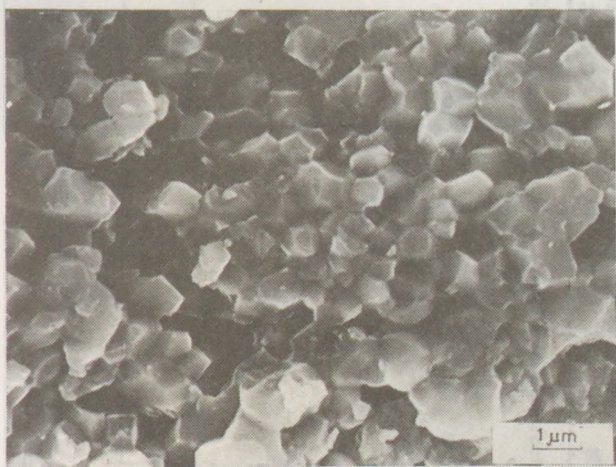
Ezen anyag általunk meghatározott röntgensűrűsége ρ = 6,270 g · cm⁻³ [6], amelyet a következőkben elméleti sűrűségnek fogadunk el.

Az 5%, illetve 10% Al₂O₃-dal adalékolt Ce-TZP anyagok ennek az adatnak az alapján kiszámított elméleti sűrűsége: ρ_e = 6,15 g · cm⁻³, illetve ρ_e = 6,04 g · cm⁻³. Így a CII.1 és CII. K10 minták kivételével a vizsgált minták relatív sűrűsége 97–98% volt. Ahogy várható volt, a reagens mechanikus keveredésével készült, és emiatt kevésbé homogén CII alapanyagból szinterelt CII.1 és

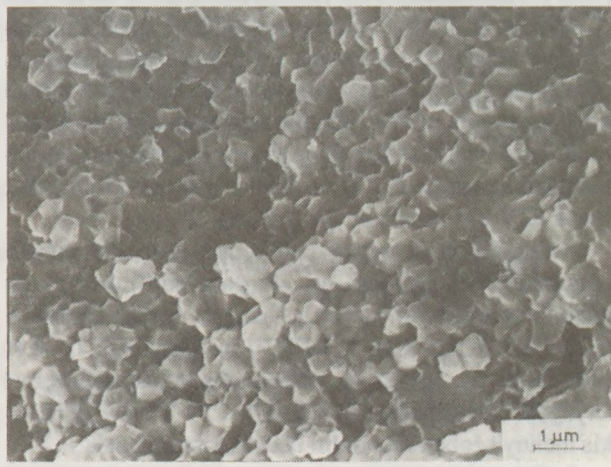
CII.K10 minták testsűrűsége lényegesen kisebb az összes többi mintáénál (2. táblázat). Látható, hogy megfelelően nagy testsűrűségű próbatesteket a legfinomabb, leghomogénebb és legaktívabb CIV alapanyagból alacsonyabb hőmérsékleten lehet szinterelni.

A tömör Al_2O_3 -dal adalékolt Ce-TZP próbatestek, az összetételtől függően, 50–100 °C-kal magasabb hőmérsékleten szinterelhetők a tiszta Ce-TZP próbatestekhez képest.

A 2. ábrán néhány vizsgált minta töretének SEM fel-



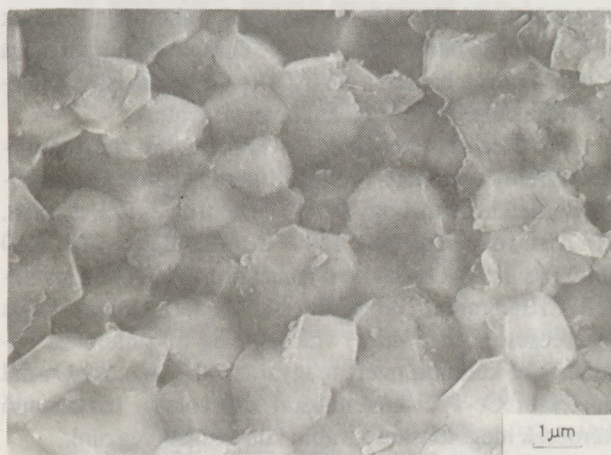
a



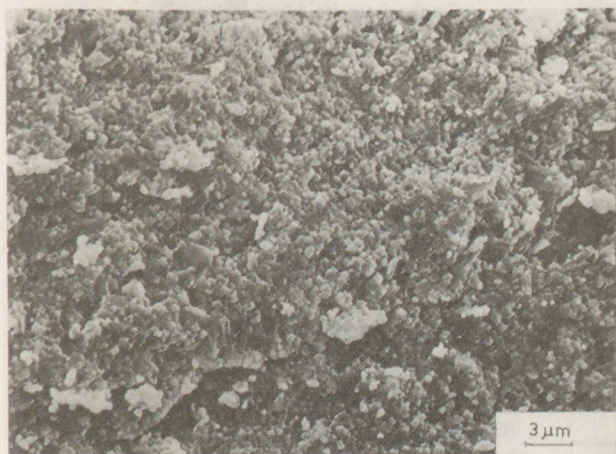
b



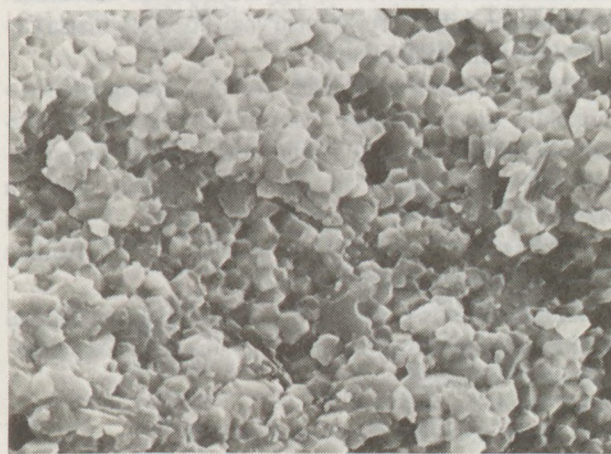
c



d



e



f = 1 μm

2. ábra

Néhány vizsgált Ce-TZP minta töretének a SEM felvételei
(zárójelben a minták szinterelési hőmérséklete)
a – CIII.1 (1390 °C), b – CIV.1 (1390 °C), c – CIII.3 (1500 °C),
d – CI.3 (1550 °C), e-f – CIV KA (1450 °C)

vételei láthatók. Megfigyelhető a finom (0,3–2,5 µm-es) szemcséjű, egyenletes szemcseméret-eloszlású, pórusmentes mikroszerkezet. Természetesen minél alacsonyabb a minták szinterelési hőmérséklete, annál kisebb a szemcsemérete: vesd össze az 1390 °C-on szinterelt CIII.1 és CIV.1 minták SEM felvételeit (2/a–b ábra) és az 1500 °C-on, illetve 1550 °C-on szinterelt CIII.3 és CI.3 minták SEM-felvételeivel (2/c–d ábra). Viszont az azonos hőmérsékleten (1390 °C-on) szinterelt CIII.1 és CN.1 minták közül az utóbbi minta mikroszerkezete finomabb. Alumínium-oxid adagolásával ilyen finom mikroszerkezet biztosítható a magasabb hőmérsékleten szinterelt mintákban is (pl. CIV K5 mintában: 2/e–f ábra).

Az előállított 11 minta közül 8 minta fázisösszetételét határoztuk meg (2. táblázat). A röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményei szerint a vizsgált minták többsége: CI.2, CI.3, CII.1, CIII.1, CIII.2 (3/a ábra) és CIII. K10 (3/b ábra) — egyfázisú, tetragonális kristályszerkezetű anyagok. Két mintában — CIII.3 és CIV K5 (3/c ábra) — kis mennyiségben monoklin fázis is kimutatható.

A [7] munka eredményei szerint a CeO₂–ZrO₂ anyagok fázisösszetételét több tényező befolyásolhatja: a kémiai összetétel, a hőkezelés paraméterei, valamint a bennük levő szennyeződések mennyisége és minősége. Ezeknek a tényezőknek a hatását a Ce-TZP kerámiák fázisösszetételére részletesen a [6] munkánkban tárgyaljuk.

Az Al₂O₃-dal adalékolt Ce-TZP minták röntgendiffraktogramján az Al₂O₃ reflexiói nem láthatók (3 b–c ábra). Feltételezhető, hogy az Al³⁺ beépül a Ce-TZP rácsába. Az Al₂O₃-nál adalékolt, 1550 °C-on szinterelt CIII. K10 minta és az Al₂O₃-dal nem adalékolt, 1450 °C-on szinterelt CIII.2 minta röntgendiffrakciós reflexióinak teljes egybeesése (3/a–b ábra) valószínűleg a szinterelési hőmérséklet-különbséggel magyarázható. Az Al₂O₃-dal adalékolt Ce-TZP kerámiákkal kapcsolatos tisztázandó kérdések megoldására további kutatásokat végzünk.

Nem tapasztaltunk összefüggést az alapanyag és a termék fázisösszetétele között, vagyis különböző fázisösszetételű alapanyagokból egyfázisú vagy közel egyfázisú Ce-TZP-t sikerült előállítanunk.

A CIII.1 minta hőtágulási görbéi a tetragonális ↔ monoklin transzformáció hiányáról tanúskodnak (4. ábra). A CIII.2 és CIII. K10 minták hőtágulási együtthatójának (α) hőmérsékleti függvényéből látható, hogy a vizsgált hőmérsékleti tartományban (20 °C–T °C, ahol T = 200–1200 °C) az Al₂O₃-dal adalékolt CIII. K10 minta α-értékei alacsonyabbak (5. ábra).

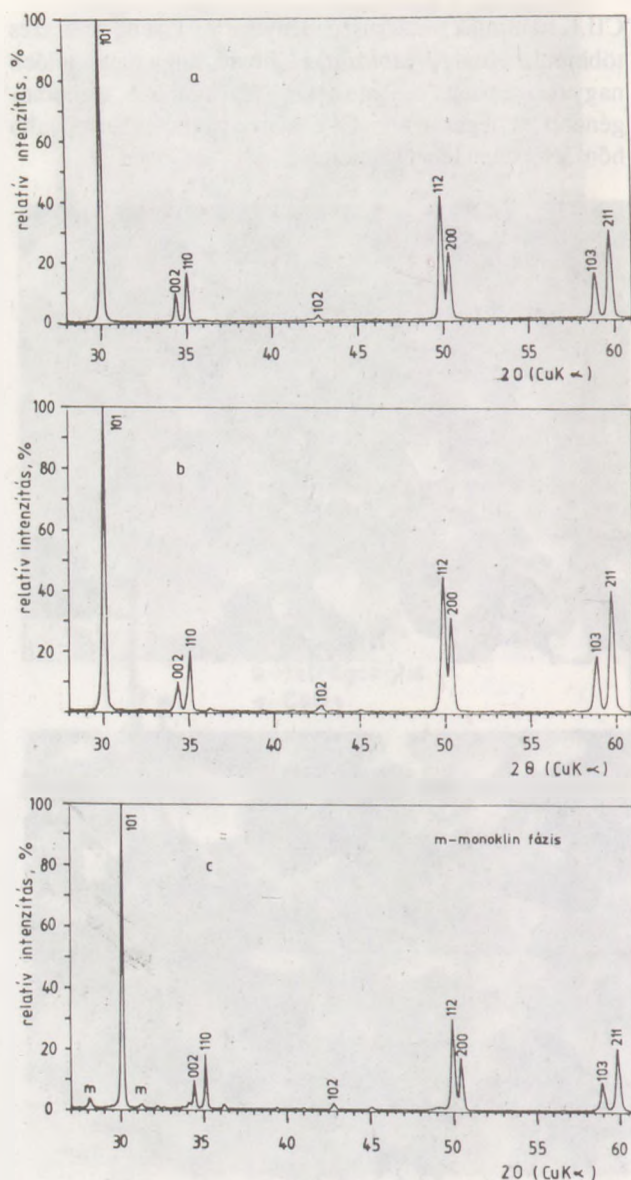
Az optimális összetételű Ce-TZP kerámiák mechanikai tulajdonságaira vonatkozó irodalmi adatok széles határon belül változnak:

$$\sigma_h = 500 \text{ MPa}, K_{IC} = 20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2} \quad [8]$$

$$\sigma_h = 200\text{--}400 \text{ MPa}, K_{IC} = 20\text{--}30 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}. \quad [2]$$

Az Al₂O₃-dal adalékolt Ce-TZP esetében:

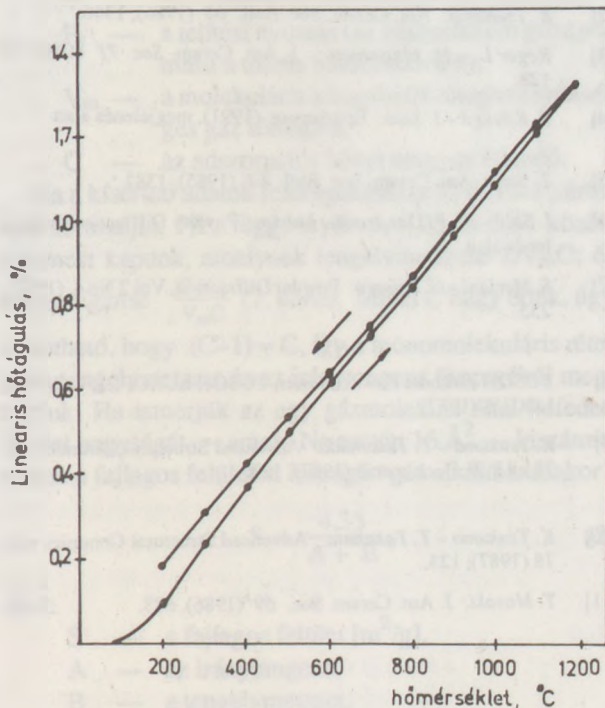
$$\sigma_h = 500\text{--}800 \text{ MPa}, K_{IC} = 8\text{--}25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}. \quad [9]$$



3. ábra
Néhány vizsgált Ce-TZP minta röntgen-diffraktogramja (zárójelben a minták szinterelési hőmérséklete)
a – CIII.2 (1450 °C), b – CIII. K10 (1550 °C), c – CIV K5 (1450 °C)

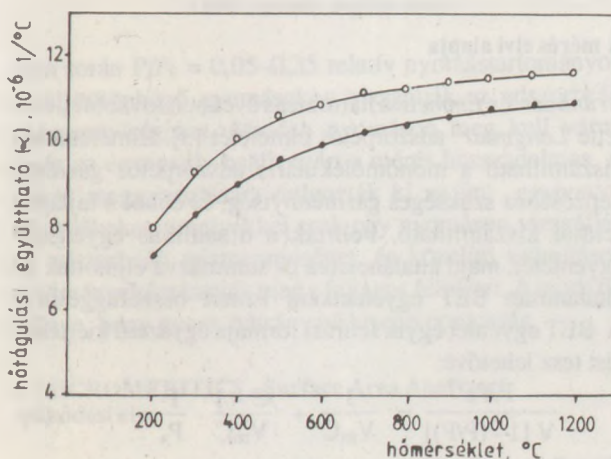
A vizsgált minták hajlítószilárdságát illetően a következőket mondhatjuk:

- Az összes próbatest hajlítószilárdsága $\sigma_h = 380\text{--}670$ MPa között változik (2. táblázat). Ezek az értékek megfelelnek az irodalmi adatoknak.
- A CII alapanyagból készült legkevésbé tömör minták hajlítószilárdsága a legkisebb.
- A többi három alapanyagból szinterelt 98%-os testsűrűségű minták hajlítószilárdsága 500 MPa-nál nagyobb. A testsűrűség további növelése magasabb hőmérsékletű szintereléssel nem eredményezett nagyobb σ_h értéket (CIII.2 és CIII.3 minta, 2. táblázat), mert egyidejűleg a minták szemcsemérete is növekedett.



4. ábra
A CIII.1 jelű Ce-TZP minta hőtágulási görbéje

- A legnagyobb hajlítószilárdságú Ce-TZP mintákat legalacsonyabb hőmérsékleten CIV alpanyagból sikerült szinterelni.
- Kísérleteink nem igazolták egyértelműen azt az irodalomban közölt jelenséget [10], hogy a Ce-TZP kerámiák szilárdsága Al_2O_3 adagolással növelhető. A CIII K10 minta hajlítószilárdsága valamivel nagyobb a CIII.1 és CIII.3 mintáénál, de a CII.1–CII K10, CIII.2–CIII K10 és CIV.1–CIV K5 páros minták esetében a két minta σ_h -értéke közötti különbség a szórás határain belül van.



5. ábra
A CIII.2 (o) és a CIII K10 (•) jelű minták hőtágulási együtthatója 20 °C-tól T °C-ig

A 3. táblázat adatai szerint a három, Al_2O_3 -dal adalékolt, Ce-TZP próbatest közül a legnagyobb szívóssági tényezővel (K_{IC}) a CIV K5 minta rendelkezik. Ez elsősorban az eltérő összetétel (kevesebb CeO_2 - és Al_2O_3 -tartalom) kapcsolható össze.

A CIV K5 mintánk szívóssági tényezője sem érte el a TOSOH Ce-TZP kerámiák $K_{IC} = 20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ értéket, de megközelíti pl. a HIP-t, Y-TZP kerámiák legmagasabb K_{IC} -értékét [1]. Érdeemes hangsúlyozni, hogy a K_{IC} méréseket a szabványban előírtnál (0,1 mm) szélesebben (0,2 mm) bemetszett mintákon végeztük.

3. táblázat

Az Al_2O_3 -dal adalékolt Ce-TZP minták szívóssági tényezője

A minta jele	CII. K10	CIII. K10	CIV. K5
Szívóssági tényező K_{IC} , $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$	7.1 ± 0.3	8.6 ± 0.3	12.1 ± 1

Az előzőekben tárgyalt eredmények alapján a CeO_2 -dal ötvözött ZrO_2 -por gyártására kipróbált négy módszer következőképpen hasonlítható össze:

- Mind a négy módszerrel előállított nagy diszperzitású ($13\text{--}23 \text{ m}^2/\text{g}$ fajlagos felületű), azonos kémiai összetételű ($0,12 \text{ CeO}_2 \cdot 0,88 \text{ ZrO}_2$), de különböző fázisösszetételű alpanyagok alkalmasak TZP kerámiák készítésére.
- A négy alpanyag és a belőlük szinterelt kerámiák minősége különbözik. A legkevésbé homogén CII alpanyagból készült próbatestek nem eléggé tömörök és szilárdak. A CI, CIII és CIV alpanyagból megfelelő hőmérsékleten szinterelt minták sűrűsége nagy — $\rho/\rho_e = 0,98\text{--}0,99$; mikroszerkezete finom (szemcseméret $0,3\text{--}1,5 \mu\text{m}$); hajlítószilárdsága meghaladja az 500 MPa-t. Összehasonlítással a TOSOH 12 Ce márkájú ZrO_2 -porból szinterelt kereskedelmi Ce-TZP kerámia hajlítószilárdságú $\sigma_h = 500 \text{ MPa}$ [8].
- A IV módszerrel — egyidejűleg lecsapott $\text{Zr}(\text{OH})_4$ és $\text{Ce}(\text{OH})_4$ porlasztva szárítása és kalcinálása során — előállított CIV alpanyag rendelkezik a legnagyobb diszperzitással, homogenitással és kémiai aktivitással. Ebből az alpanyagból szinterelt minták mechanikai tulajdonságai a legjobbak. A IV módszernek két további előnye van a CI és CIII módszerekkel szemben: változtatás nélkül alkalmas tömeggyártásra és a legkevésbé környezetszennyező.

Következtetések

Négy módszert próbáltunk ki a CeO_2 -dal ötvözött nagy diszperzitású ZrO_2 alpanyag előállítására. Az előállított

alapanyagok és a belőlük szinterelt Ce-TZP próbatestek minősítése alapján megállapítható, hogy a vizsgált módszerek közül a Zr- és Ce-szulfátok vizes oldataiból egyidejűleg lecsapott $Zr(OH)_4 + Ce(OH)_4$ porlasztva szárítása és kalcinálása a leghatékonyabb, ezért tömeggyártásra is alkalmas módszer.

Az Al_2O_3 adalék hatása a Ce-TZP kerámiák fázisösszetételére, mikroszerkezetére és mechanikai tulajdonságaira további kutatást igényel.

Köszönetnyilvánítás

A munkában részt vevő *Bedő Istvánné, Horváth Anna, Sarlós Jánosné, Tóth Judit* technikusoknak a szerzők köszönetüket fejezik ki.

Irodalom

[1] *S. Sakaguchi – Y. Matsuno: Advanced Ceramic Materials, 1, (1986) 529.*

- [2] *K. Tsukuma: Am. Ceram. Soc. Bull. 65 (1986), 1386.*
 [3] *Roger L. – M. Matsumoto: J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988), C 128.*
 [4] *Z. Kővágó – I. Sajó: Építőanyag (1991), megjelenés alatt*
 [5] *T. Sato: Am. Ceram. Soc. Bull. 64 (1985), 1382*
 [6] *I. Sajó – M. P. Dimitrova – Lukács: Powder Diffraction, megjelenés alatt*
 [7] *S. Meriani – G. Spinolo: Powder Diffraction, Vol 2 No 4. (1987), 255*
 [8] *TOSOH Zirkonia Powder Series, TOSOH EUROPE BV CATALOGUS (1987)*
 [9] *K. Tsukuma – T. Takamada: Advanced Structural Ceramics vol 78 ed P. F. Becker et al (1987), 123.*
 [10] *K. Tsukuma – T. Takahata: Advanced Structural Ceramics vol. 78 (1987), 123.*
 [11] *T. Masaki: J. Am. Ceram. Soc. 69 (1986), 683.*

Nagy tisztaságú alumínium-oxid porok porozitásának és fajlagos felületének vizsgálata

Wagner Zsófia* – Imre Aladár – Fekete Istvánné****

***Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet**

****Alumíniumipari Tervező és Kutató Intézet, Budapest**

Bevezetés

Hazánkban különféle alumínium-oxid tartalmú termékeket gyártanak, amelyeket alumínium-oxid porokból kiindulva állítanak elő. A nyersanyagporok tulajdonságai megszabják feldolgozásuk optimális technológiai paramétereit és a késztermék várható minőségét. A nyersanyagok minősítése komplex feladat és a kémiai összetétel mellett fontos szerepe van a fizikai-kémiai jellemzőknek is.

A fizikai-kémiai tulajdonságok mérési adatai esetenként csak valamilyen előre rögzített feltétel segítségével számíthatók ki (pl. a szemcsemérésnél ilyen feltétel a szemcsealak). Ezek az eljárások akkor a legpontosabbak, ha a feltétel megválasztásakor a valós állapotot legjobban közelítő feltételeket választunk. A különböző módszerekkel nyert eredmények összehasonlítása esetén egyező eredmény természetesen csak azonos feltételeket használva várható.

Érdekes összehasonlításra nyílik lehetőség, ha az azonos mérési elven működő, de eltérő cégek által forgalma-

zott készülékeken nyert eredményeket összevetjük. Mőnyílik e vizsgálat kapcsán az egyes mérőhelyek tevékenységének összehasonlítására is.

A fizikai-kémiai jellemzők közül — többek között — a fajlagos felületet és a pórusméret-eloszlást mértük.

Fajlagos felület mérése

A fajlagos felület mérésére nemzetközileg szabványosított módszerként fogadták el a BET eljárást [1]; [2].

A mérés elvi alapja

Brunauer és Emmett a harmincas években továbbfejlesztette *Langmuir* adszorpciós elméletét [3]. Elméletükkel kiszámítható a monomolekuláris adszorpciós gázréteg képzéséhez szükséges gázmenyiség, és ebből a fajlagos felület kiszámítható. Felírták a dinamikus egyensúly egyenletét, majd általánosítva és summázva eljutottak az általános BET egyenletként ismert összefüggéshez. A BET egyenlet egyik felírási formája egyszerű kiértékelést tesz lehetővé:

$$\frac{P/P_s}{V [1 - (P/P)]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_s} \quad (1)$$

ahol:

P — az adszorbátum egyensúlyi nyomása,

- V — a P nyomáson adszorbeált gáz térfogata,
- P_s — a telítési nyomás (az adszorbatum gőznyomása a mérés hőmérsékletén),
- V_m — a molekuláris adszorbeált réteghez szükséges gáz térfogata,
- C — az adszorpciós hővel arányos állandó.

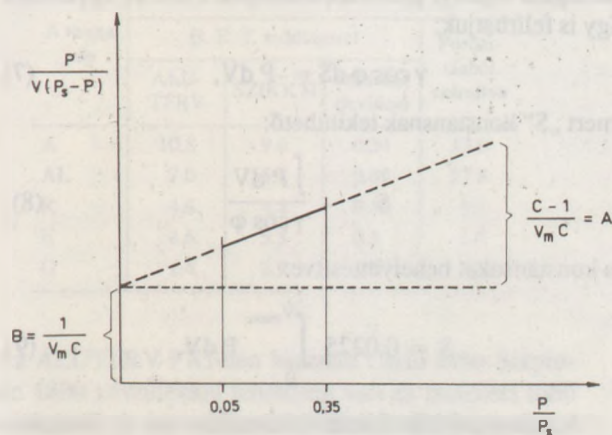
Ha a kísérleti adatok feldolgozásakor P/V (P_s-P) értékeit ábrázoljuk P/P_s függvényében, 0,05 és 0,35 között egyenest kapunk, amelynek tengelymetszete 1/V_mC; és iránytangense $\frac{C-1}{V_m C}$ (1. ábra). Mivel C nagy érték, úgy tekinthető, hogy (C-1) ≈ C, így a monomolekuláris réteget a tengelymetszet és az iránytangens összegéből megkapjuk. Ha ismerjük az egy gázmolekula által befedett felület nagyságát — amely N₂ esetén 16 Å² — kiszámíthatjuk a fajlagos felületet. Nitrogén gáz alkalmazásakor

$$S = \frac{4,35}{A + B} \quad (2)$$

ahol:

- S — a fajlagos felület [m²/g],
- A — az iránytangens,
- B — a tengelymetszet.

A BET módszeren alapuló fajlagos felület meghatározása



1. ábra
A BET-egyenlet grafikus alakja

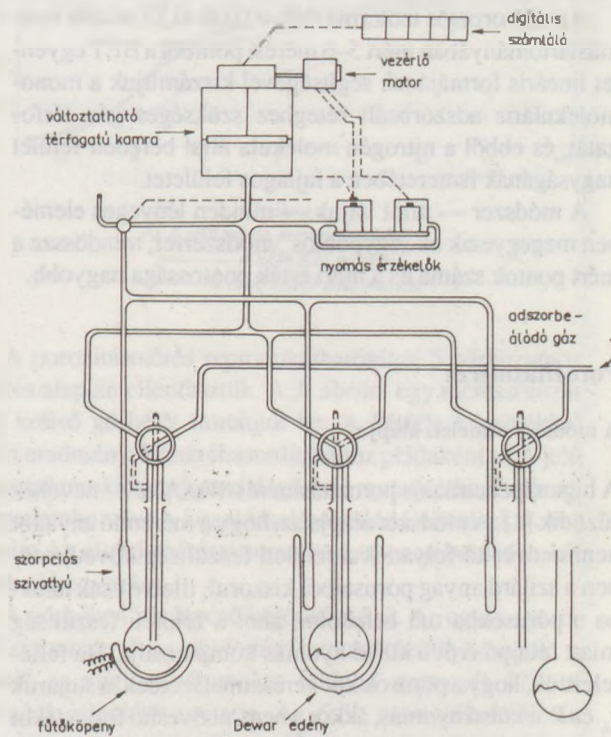
zása során P/P_s = 0,05–0,35 relatív nyomástartományon belül különböző nyomásokon vizsgálják az adszorbeált gázmennyiségeket. Minden nyomáson meg kell várni, amíg az egyensúly beáll, ezért a mérés hosszadalmas. A mérés meggyorsítására dolgozták ki az ún. egyponthoz készülékeket, amelyekkel csak egy nyomáson vizsgálják az adszorbeált gázmennyiséget, és közelítő számítások eredményeként kapják meg a fajlagos felületet. A módszer előnye, hogy gyors, hátránya a kisebb pontosság.

A MICROMERTICS „Surface Area Analyzer” működési elve

A készülék az egyponthoz gázadszorpciós elven működik, adszorbatumként nitrogént alkalmazunk a cseppfolyós

nitrogén hőmérsékletén. A készülék elvi felépítése a 2. ábrán látható. A három mintatartó párhuzamos mintaelőkészítést tesz lehetővé, ezáltal jelentősen csökken az egy mérés elvégzéséhez szükséges idő.

A mérés előtt a mintát ki kell szárítani. Ha szükséges, először szárítószekrényben, majd már a készülékben az anyag felületére adszorbeálódott gázokat és gőzöket kell eltávolítani. Ez utóbbit nagy tisztaságú nitrogén-áramban való hevítéssel végezzük. A vizsgálandó anyagot egy fűtőköpeny segítségével max. 400 °C-ig hevíthetjük, tetszőleges ideig.



2. ábra
A MICROMERTICS 2200 fajlagos felületmérő készülék elvi felépítése

A hevítés után a mintatartót jeges vizes fürdőbe merítjük, és a 0 °C hőmérséklet beállítása után egy szelep megnyitásával meghatározott nyomású nitrogén gázzal töltjük meg a mintatartó rendszert. A mintatartó ezután cseppfolyós nitrogénnel töltött fürdőbe merítjük. Az adszorpció következtében lecsökken a mintatartóban a gáz nyomása. A 0 °C-os beállításkor annyi gázt engedünk a mintatartóba, hogy nyomása azonos legyen egy referencia hengerben levő gáz nyomásával. A két rendszer közötti nyomáskülönbséget egy dugattyú elmozdításával a készülék automatikusan kiegyenlíti. A készülékbe épített mikroprocesszor ezután a dugattyú elmozdulása alapján a henger térfogatának ismeretében kiszámítja az adszorbeált gáz mennyiségét, majd ebből a (2) egyenlet alapján a minta összes felületét. A tengely metszeteként egy általános, több anyag típusra bevált értéket veszünk figyelembe.

Az egy „egyponthoz” módszer alkalmazásakor a ten-

gelyemzetet gyakran nullának tekintik. Ez az elhanyagolás kevéssé hibát okoz. Egyrészt mert értéke nem szerepel a (2) egyenletben, másrészt azért is, mivel az iránytangens növekedését is eredményezi.

A Carlo Erba Sorptomatic 1800 működési elve

Az ALUTERV-FKI berendezésének mérési elve szintén a BET elméleten alapul, az adszorbatum nitrogén gáz, és az adszorbeált gáz mennyiségét a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén mérjük. Mérés előtt a szárított mintákat 5 Pa vácuumban gáztalanítjuk $100\text{ }^\circ\text{C}$-on.

Az adszorpciós izoterma $P/P_s = 0,05-0,35$ relatív nyomástartományában mért 5–6 mérési pontból a BET egyenlet lineáris formájának segítségével kiszámítjuk a monomolekuláris adszorbeált réteghez szükséges gáz térfogatát, és ebből a nitrogén molekula által befedett felület nagyságának ismeretében a fajlagos felületet.

A módszer — mint látjuk — minden lényeges elemében megegyezik az „egy pontos” módszerrel, mindössze a mért pontok száma és a mért érték pontossága nagyobb.

Porozitásmérés

A módszer elméleti alapja

A higanypenetrációs porozitásmérés *Washburn* nevéhez fűződik [4]. A módszer alapja az, hogy a mérendő anyagot nem-nedvesítő folyadék a felületi feszültség következtében a szilárd anyag pórusaiból kiszorul, illetve csak azokba a pórusokba tud behatolni, ahol a felületi feszültség miatt fellépő erőt a külső nyomás kompenzálja. Ha feltételezzük, hogy a pórusok kör keresztmetszetűek, a sugaruk r_s és P a külső nyomás, akkor a nem-nedvesítő folyadékot $r^2\pi P$ nyomóerő préseli a pórusokba. A nyomóerővel szemben ható erő a higany nedvesítési szögétől és felületi feszültségétől függ:

$$r^2\pi P = -2\pi r \gamma \cos \varphi, \quad (3)$$

ebből:

$$r = \frac{-2\gamma \cos \varphi}{P} \quad (4)$$

Ez az ún. *Washburn-egyenlet*, amely szerint a nem-nedvesítő folyadék nedvesítési szögének, felületi feszültségének és a külső nyomás ismeretében meghatározhatjuk a pórus sugarát, feltételezve, hogy a pórus alakja hengeres.

Nem-nedvesítő folyadéknak leggyakrabban higanyt alkalmaznak, mivel a legtöbb anyagot nem nedvesíti, és a nedvesítési szöge is a legnagyobb. A Hg nedvesítési szöge irodalmi adatok szerint 112° és 142° között változik. Ez az érték nehezen meghatározható, ezért általában közelítéseket alkalmaznak. A MICROMERITICS cég készülékéhez 130° -ot, a Carlo Erba cég $141,3^\circ$ -ot javasol. A határfelületi

feszültség értékét is közelítő adattal helyettesítjük. A MICROMERITICS cég $0,474\text{ N/m}$ -t; a Carlo Erba cég $0,480\text{ N/m}$ értéket tart megfelelőnek. Ezek a nyomáskülönbségek a Washburn-egyenlet konstansában $\sim 20\%$ eltérést okoznak.

A fajlagos felület meghatározása a porozitásgörbe alapján

A porozitásgörbe alapján a BET módszertől független eljárással határozható meg az anyag fajlagos felülete.

Rootare és *Prenzlou* szerint a nyomás-penetráció görbe felhasználható porok fajlagos felületének meghatározására, ha elég nagy nyomástartományban végezzük a porozitásmérést, vagyis, ha nem maradnak a rendszerben olyan pórusok, amelyek nem teltek meg higanyval [5].

Egy nem nedvesedő por dS felületének higanyba mártásakor dW munkát kell végezni, hogy legyőzzük a felületi feszültséggel arányos erőt:

$$dW = \gamma \cos \varphi ds \quad (6)$$

ahol:

- γ — a felületi feszültség,
- φ — nedvesítési szög.

Ezt az erőt akkor végezzük, amikor a P nyomás dV térfogatú higanyt présel a pórusokba, ezért az egyenlet így is felírhatjuk:

$$\gamma \cos \varphi dS = -P dV, \quad (7)$$

mert „S” konstansnak tekinthető:

$$S = - \frac{\int P dV}{\gamma \cos \varphi} \quad (8)$$

a konstansokat behelyettesítve:

$$S = 0,0225 \int_0^{V_{\max}} P dV. \quad (9)$$

A fajlagos felület kiszámítására *Rootare* és *Prenzlou* módszerét a következő formában alkalmazzuk:

$$S = 0,0225/2 \sum (V_{n+1} - V_n) (P_{n+1} + P_n) \quad (10)$$

ahol:

- S — a fajlagos felület m^2/g egységben,
- V — a kumulált térfogat cm^3/g egységben,
- P — a nyomás psi egységben (a készülék psi-ben mér).

A higany összenyomhatóságából adódó látszólagos pórustérfogat megfelelő korrigálása a fajlagos felület kiszámításakor különösen fontos, mivel a hiba a nyomás növekedésével, azaz a pórusátmérő csökkenésével rohamosan nő, és a fajlagos felület számításakor a kis pórusok mennyiségének domináns szerepe van. A korrekciót korábban ismertetett módszerünk alapján végeztük el [6]; [7].

A méréseket a SZIKKTI MICROMERITICS 915-ös és

az ALUTERV-FKI Carlo Erba 70-es típusú poroziméterrel végeztük. A mérés elve mindkét műszer esetében megegyezik az előzőekben leírtakkal. A számításokhoz használt nedvesítési határszög és felületi feszültség értékek azonban kismértékben eltérnek egymástól. Az eltérések a Washburn-egyenlet konstansában ~20% eltérést okoznak, ami — tekintetbe véve a mérésnek a közelítések-ből adódó hibáját — nem zavarja az eredmények egybevetését.

Mérési eredmények

Fajlagos felületi mérési eredmények

A fajlagos felületi eredményeket a SZIKKTI-ben MICROMERITICS gyártmányú, egyponos készülékkel öt párhuzamos mérés átlagaként nyertük. A mérés reprodukálhatóságát tükrözi a standard deviáció (1. táblázat).

1. táblázat

Az alumínium-oxid minták fajlagos felülete

A minta jele	Fajlagos felület (m ² /g)			Porozitátsból számítva
	B. E. T. módszerrel			
	ALUTERV	SZIKKTI	Standard deviáció	
A	10.8	9.6	0.34	13.6
AL	7.0	5.7	0.89	27.8
R	4.6	4.8	0.59	9.6
E	4.6	5.3	0.3	6.5
G	1.4	2.3	1.0	2.5

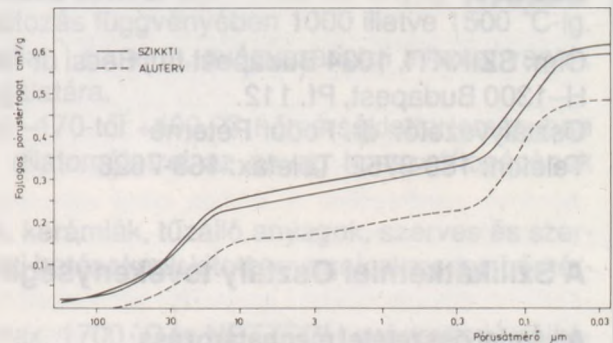
Az ALUTERV FKI-ben használt Carlo Erba Sorptomatic 1800 készülékkel lehetőség van az izoterma több pontjának meghatározására. A táblázatba foglalt eredményeket 5–6 pont mérése alapján nyerték.

Összevetve a kétféle módszerrel kapott eredményeket, igen jó egyezést tapasztalunk (1. táblázat).

A független módszerrel a porozitás görbéből számított eredmények jobban eltérnek a BET módszerrel nyert értékektől, mint a különböző, de BET elven alapuló mérések eredményei. A fajlagos felület eredmények nagyságrendje, és egymáshoz viszonyított nagysága általában azonos a BET módszerrel mért értékekkel. Kivétel az AL jelű minta. Ennek az anyagnak az elektronmikroszkópi képe azonban megmutatta, hogy az anyag apró szemcsékből álló aggregátum-agglomerátum halmazból épül fel. A fajlagos felület anomális értékét a szerkezeti tulajdonságok indokolják.

Porozitásmérési eredmények

A porok mérésekor egy „porágy” porozitását vizsgáljuk. Ez azt jelenti, hogy a szemcsék által közbezárt hézagokat és a szemcsék felületén levő valódi pórusokat egyaránt mérjük.



3. ábra

Az A jelű minta porozitásgörbéi:
 — a SZIKKTI mérései
 - - - az ALUTERV FKI mérése

A porozitásmérés reprodukálhatóságát 5 párhuzamos mérés alapján ellenőriztük. A 3. ábrán egy mérésorozat két szélső görbéjét mutatjuk be. A kétféle készülékkel mért eredmények összehasonlításához példaként az A jelű alumíniumoxid por porozitásgörbéit mutatjuk be (3. ábra). Figyelembe véve a közelítések-ből adódó eltéréseket, valamint az eltérő mérésstartományokat, szembevetve a két görbe jó egyezése.

A görbéken két lépcső különíthető el. Az egyik „porozitástartomány” az agglomerátumok közötti hézagok, a másik az agglomerátumokat felépítő szemcsék közötti hézagok jelenlétét mutatja. Az örölt szemcsék felületén azonban valódi pórusokra utaló pórusterfogatot nem mérünk.

Irodalom

- [1] BS 4359 Part 1. szabvány
- [2] ISO 8008: 1986 szabvány
- [3] Brunauer, S. – Emmett, P. H. J. Am. Chem. Soc. (1937) 59, 2682.
- [4] Washburn, E. W.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, (1921) 7, 115–116.
- [5] Rootare, H. M. – Prenzlow, C. F.: J. Phys. Chem. (1967) 71.2733–2736.
- [6] Wagner Zs.: Építőanyag (1981) 33, 377–381.
- [7] Wagner Zs.: Powder Technology (1983) 35, 83–87.



A SZIKKTI SZILIKÁTKÉMIAI OSZTÁLYA
a Magyar Szabványügyi Hivatal által hivatalosan akkreditált
Minőségtanúsító Laboratórium
Okirat száma: 501/0069

Cím: SZIKKTI, 1034 Budapest III., Bécsi út 126.
H-1300 Budapest, Pf. 112.
Osztályvezető: dr. Fodor Péterné
Telefon: 188-8752 Telefax: 168-7626

A Szilikátkémiai Osztály tevékenysége

A kémiai összetétel meghatározása:

Nedvesanalitikai (klasszikus) módszerek:

- tömeg szerinti,
- titrimetriás eljárások.

Műszeres analitikai vizsgálatok:

- fotometria (SPEKTROMOM 410),
- spektrofotometria (Zeiss SPEKOL 11),
- lángfotometria (FLAMOM B),
- atomabszorpciós spektrofotometria (IL 751 AA/AE),
- elektrokémia (RADELKIS),
- röntgenfluoreszcens analízis (Philips PW 1410),
- színeképelemzés (Zeiss Q 24).

Építőipari nyersanyagok, félkész- és késztermékek (cement, üveg, kerámia, gázbeton), a gyártás során keletkező (veszélyes) hulladékok, (szenny)vizek, iszap, környezetvédelmi, munkavédelmi por- és levegőminták, adalékanyagok, szálanyagok, ásványok, kőzetek, biokerámiai anyagok, festékpórb. vizsgálata.

Fizikai vizsgálatok:

Porozitás és pórusméret-eloszlás mérése: 0,004—177 μm pórusátmérő tartományban MICROMERITICS gyártmányú higanypenetrációs poroziméterrel.

Alkalmazható szilárd vagy por alakú anyagok, kőzetek, kerámiák, szűrők, öntőformák, papír, tűzálló anyagok stb. porozitásának vizsgálatára.

Fajlagos felület mérése: „egyponos” nitrogéngáz-adszorpciós módszerrel MICROMERITICS gyártmányú készülékkel.

Alkalmas: 1 m^2/g -nál nagyobb felületű anyagok, finom őrlemények, gyógyszer-nyersanyagok, katalizátorhordozók stb. felületének mérésére.

Sűrűségmérés héliumpiknométeres módszerrel MICROMERITICS gyártmányú készülékkel. Alkalmas: szilárd anyagok, porok, ásványok, kőzetek, fémek, üvegek, kerámiák stb. vizsgálatára. Folyadék-piknométerrel nem vizsgálható (a folyadékban oldódó vagy reagáló) anyagok mérésére is használható.

Szemcseméret és szemcseméret-eloszlás mérése: 1—192 μm tartományban CILAS gyártmányú lézer-granulométerrel. A méréshez 0,5—1 g mintamennyiség elegendő.

Alkalmas szilikátipari nyersanyagok, cement, alumíniumoxid-porok, gyógyszerminták, festékpórb. csiszolóporok, őrlési folyamatok stb. vizsgálatára.

Termoanalitikai vizsgálatok:

Differenciál termoanalitikai vizsgálatok: MOM DERIVATOGRAPH-fal az anyag tömeg- és entalpiaváltozásának mérése a hőmérsékletváltozás függvényében 1000 illetve 1500 °C-ig. Alkalmazható ásványok, kőzetek, üveg-, kerámia-, cement-, gyógyszeripari nyersanyagok, félkész- és késztermékek, hulladékok stb. vizsgálatára.

Dilatációs vizsgálatok: 20–1000, 20–1500 és –170-től +400 °C hőmérséklettartományban LEITZ-WETZLAR, LINSEIS vagy NETZSCH dilatométerrel az anyag hosszváltozásának mérése a hőmérsékletváltozás függvényében.

Alkalmazható: szilárd anyagok, fémek, üvegek, kerámiák, tűzálló anyagok, szerves és szervetlen építőanyagok stb. vizsgálatára; környezeti hatásoknak kitett anyagok alacsony hőmérsékletű hőtágulásának mérésére.

Terhelés alatti lágyulás- és kúszásvizsgálat: max. 1700 °C-ig NETZSCH gyártmányú célkészülékkel; tűzálló anyagok vizsgálata a DIN 51053, illetve az MSZ-KGST 2894-81 és 2226-80 szerint.

Kristályszerkezeti vizsgálatok:

Röntgen-pordiffrakciós mérés: JEOL és RIGAKU DENKI röntgen-diffraktométerrel bármilyen szilárd, kristályos anyag vizsgálatára.

- *Minőségi fáziselemzés:* építőanyagipari nyersanyagok, félkész- és késztermékek, bio-kerámiák stb. anyagok kristályos fázisainak azonosítására.
- *Mennyiségi fáziselemzés:* agyagásvány-tartalmú nyersanyagok montmorillonit-, illit-, kaolinit-, klorit-, plagioklász-, kvarc-, földpát-, kalcit- és dolomittartalmának meghatározása kvarc belső-standard használatával. Teljes fázisösszetétel-számítás portland- és aluminátcement-klinkerre. Különböző minták korund-, cirkonkrisztobalit- és mullittartalmának meghatározása.
- *Magas hőmérsékletű vizsgálatok:* Pt-mintatartóval, levegőn 1550 °C-ig, Ta-mintatartóval vákuumban 2200 °C-ig magashőmérsékletű fázisátalakulások kimutatására.

Infravörös (IR) színeképelemzés: ZEISS UR 10 spektrofotométerrel. Szerves, szervetlen folyadékok és szilárd anyagok molekulaszervezetének vizsgálata, felületi és szerkezeti víztartalmak kimutatása, kristályosodási fok meghatározása, környezetvédelmi mérések stb.

Morfológiai vizsgálatok és mikroszondás vizsgálatok:

Morfológiai vizsgálatok: JEOL JSM-35 típusú pásztázó elektronmikroszkóppal 20–60.000-szeres nagyítástartományban. Szilikátipari nyersanyagok, félkész- és késztermékek, szálasanyagok, kőzetek stb. textúravizsgálata.

Elektronsugaras mikroanalízis: LINK EDX 290 típusú készülékkel. Morfológiailag is elkülönülő fázisok, anyaginhomogenitások, hibahelyek (pl. üveghibák) kémiai összetételének meghatározása. Szálkorróziós folyamatok tanulmányozása morfológiai és mikroszondás módszerrel.

Optikai mikroszkópia: OLYMPUS mikroszkóppal és képanalizátorral. Szilárd anyagok (szálasanyagok, kőzetek, alumíniumoxid termékek, biokerámiák) optikai tulajdonságainak, optikai paramétereinek meghatározása. A mérési adatok számítógépes feldolgozása képanalizátorral.

A felsorolt és egyéb kiegészítő vizsgálatok alapján minősítés és szakvélemény készítése.

Az Építésügyi Tájékoztatói Központ ajánlja az

Új Magyar Építőipari Katalógust

Az építési szakma legkülönbözőbb területein munkát végző szakemberek, tervezők, döntéshozók, az építéssel hivatásszerűen foglalkozók számára időtrábló, szinte mindennapos feladat az építőanyagipari gyártmányok, termékek piacán nap mint nap felbukkanó, hazai és import újdonságok figyelemmel kísérése. Napjaink építészete egyre változatosabbá, színesebbé válik, korábban elképzelhetetlen ötletek kerülnek ki a tervezőműhelyekből és valósulnak meg mind nagyobb beruházásokként, mind a magánépítésben. Ehhez egyre szélesedő, egyre szakosodó, új és új alapanyagokat és műszaki ötleteket magában hordozó, minőségében és árában mind változatosabb építőanyag, termék, szerelvény, szerkezet stb. választékából lehet meríteni.

Az alkalmazható anyagok, termékek megválasztását számos tényező befolyásolhatja, ezért a szakember számára minden műszaki paraméter ismerete és az alkalmazás folyamatában ezek mérlegelése az egyik kiemelt feladat. Az erősödő piaci versenyben a gyártók alapvető érdeke, hogy termékeikről, újdonságaikról, azok előnyös jellemzőiről a felhasználók széles körben, minél gyorsabban tudomást szerezzenek. A forgalomban pedig — ahol a gyártási és alkalmazási-felhasználási folyamat legfontosabb gazdasági eleme, az adásvétel történik — ahol a gyártó és felhasználó érdekeit a kereskedő közvetíti; feltétlenül ismernie kell a választék lényegi jellemzőit, és a keresleti igényeket.

Az *építőipari terméktájékoztató* rendszere a gyártás, a forgalmazás és a felhasználás összes résztvevőinek érdekeit szolgálja és különös jelentőségű a vállalkozások számának gyors bővülése és a piaci verseny fokozódásának időszakában.

Az *Új Magyar Építőipari Katalógus*, mint teljes körű terméktájékoztató rendszer vállalja ezt az érdeképviseletet, a piac szereplőinek a legfrissebb ismeretek nyújtását és beszerzését biztosítja, céljával, felépítésével és sokoldalúságával idő és költség ráfordítást takarít meg.

Célja, hogy a Magyarországon gyártott és forgalmazott építőipari termékekről a katalógus használói minden időben teljes körű információ birtokában legyenek.

Az Építésügyi Tájékoztatói Központ gondozásában közreadott katalógus lényege, hogy egymásra épülő többlepcsős rendszerben működik. Az alapinformációtól kezdve a részletes műszaki jellemzőkön át a személyes jellegű tájékoztatásig egy forrásból, de sokrétű különböző igényeket elégít ki. Az *Építőipari Termékek Tájékoztatója* megnevezésű termékösszesítő minden év első negyedében jelenik meg, a teljes hazai építőipari termékválaszték, továbbá azok gyártói, forgalmazói ismertetésére törekszik. A kiadvány felépítése lehetővé teszi a több szempont — termék neve, fantázianeve, márkaneve, gyártója, felhasználási területe — szerinti keresést. Az évente egyeztetett, megújított, illetve új adatok csupán a legfontosabb jellemzőket tartalmazzák: a termék megnevezése, fantázianév, márkanev, típusjel, a felhasználási területre utaló kulcsszó, a gyártó és forgalmazó(k) neve és címe, a főbb műszaki paraméterek, valamint az azonosító kód, amelynek segítségével az adott termék — amennyiben ott szerepel — megkereshető a sokkal bővebb műszaki információkat nyújtó *Új Magyar Építőipari Katalógus*-ban.

A katalógus — a rendszer másik fő eleme — 5 főrészből és ezen belül 41 kötet szerint csoportosítható, cserélhető lapos formában *folyamatosan megjelenő* katalóguslapokból áll. A szakterületek szerinti főrész- és kötetfelosztás által a katalógus kezelhetősége egyszerű, felhasználása gazdaságos, a lapokon a nemzetközileg használatos Sfb jelzet feltüntetése pedig a külföldiek számára is megkönnyíti a használatát. A katalóguslapok igényes nyomdai kivitelezésben, egységes tartalmi felépítéssel látnak napvilágot, a termék-csoportonként azonos műszaki jellemzők szerepeltetése megkönnyíti a termékek összehasonlítását, a gyors, gazdaságos döntést. Az *Új Magyar Építőipari Katalógus*-ban az egyes termékekről átfogó, részletes információk nyerhetők: a termék neve, fantázianév, márkajel, típusjel, ITJ-szám és Sfb jelzet, alkalmazási terület, műszaki jellemzők, irányár, ábrák, alaprajzok, metszetek, méretezés, rétegrendek stb.

A terméktájékoztató rendszer teljeskörűsége, megbízhatósága, gyors- és kényelmes használata érdekében számos kiegészítő szolgáltatás áll a felhasználók rendelkezésére.

A szolgáltatást nyújtók legfontosabb célja az, hogy a katalógus vagy annak az adott igényeket kielégítő egysége minden hazai szakember, gyártó, forgalmazó, döntéshozó asztalán megtalálható legyen, hogy folyamatosan és magas színvonalon járuljon hozzá a hazai építési, építőanyagipari piac működéséhez, fejlődéséhez.

SZILIKÁTTECHNIKA

A PLITECH gyártású tűzállóbeton-termékek tervezési és felhasználási szempontjai

Kovács József
HŐTECHNIKA Építő- és Szigetelő Vállalat,
Budapest

Jelen cikk keretében a PLITECH Kft. által gyártott és forgalmazott tűzálló hőszigetelő betonok és építőmasszák legfontosabb tulajdonságairól adok rövid tájékoztatást, érintve a tervezéssel, anyagkiválasztással és a beépítéssel kapcsolatos tudnivalókat.

A PLITECH Kft. az itt ismertetésre kerülő tűzálló beton, illetve hőszigetelő beton anyagokat az Ausztria PLIBRICO cégtől átvett licencek alapján — a PLIBRICO cég által szállított kötőanyagkeverék (PREMIX) és hazai vagy import adalékok felhasználásával, a PLIBRICO által meghatározott gyártástechnológiai és minőségellenőrzési előírások figyelembevételével — az eredetivel minden tekintetben megegyező minőségben — gyártja, csomagolja, szállítja.

Azok a speciális anyagok, amelyek különleges összetételük vagy kis gyártási mennyiségük alapján csak az ausztriai gyárban készülnek, ugyancsak megrendelhetők a PLITECH Kft.-nél és azokat igen rövid idő alatt szállítják.

A PLIBRICO cég — illetve az ismertetendő termékek nagy részénél a PLITECH Kft. — a különböző technológiai igények gazdaságos kielégítésére mintegy 140 féle tűzálló, illetve tűzálló-hőszigetelő betonterméket és építőmasszát állít elő.

Ez a gyártmányválaszték — a különböző iparágakban létrejövő fejlődés, az újabb és újabb műszaki igényeket figyelembe vevő igen jelentős és folyamatos műszaki fejlesztés hatására állandóan bővül és változik. Példaként megemlítem az utóbbi évek fejlesztési eredményei alapján kibocsájtott új termékcsaládot a PLIBRICO HYRATE plasztikus, szórható masszákat, amelyek a munkahelyre granulátum formájában, feldolgozásra kész állapotban érkeznek, és azokat nagy teljesítményű különleges szórógéppel, igen termelékeny (5 tonna/óra) módon lehet feldolgozni.

A PLITECH cég is szállítja az ismertetésre kerülő alaptermékek mellett a tűzálló-falazati munkák komplett

elkészítéséhez, kivitelezéséhez szükséges bekötő, függesztő és falrögzítő elemeket (ankerek, klippek, kampók, kerámia kikötőelemek), valamint a tűzálló és hőszigetelő konstrukciókhoz alkalmazandó korszerű — azbesztmentes — kerámiaszál alapú ipari hőszigetelő termékeket (PLISULATE lemezek, tekercesek, zsinórok).

A tűzállóbeton-anyaggyártás és forgalmazás mellett a PLIBRICO, illetve PLITECH cég tűzállóanyagával kapcsolatos általános mérnöki-tanácsadó szolgálati feladatokat is ellát. Ennek keretében számítási, anyagválasztási, konstrukcióértékelési munkákra vállalkoznak, a kivitelezéshez szakértő szerelésvezetőt biztosítanak, valamint szállítják a szükséges gépi berendezéseket és géptartozékokat is.

A tűzállófalazati-burkolati konstrukciók tervezése során is egy kiválasztó és értékelő feladatot kell elvégeznünk. Egyfelől adottak a tűzállóanyagok tulajdonságai, másfelől a tüzelőberendezés működése során fellépő különböző igénybevételek és hatások, így a tervezési munka folyamatában a rendelkezésre álló falazóanyagokból és szerkezetekből azokat kell kiválasztani, amelyek a berendezés üzemeltetésénél fellépő hatásoknak tartósan ellenállnak, kivitelezési és karbantartási költségük kedvező és a berendezés leállási idejének csökkentésével gazdaságosan kivitelezhetők.

Tekintettel arra, hogy a tűzállóanyagok viszonylag drágák, és a termelő jellegű berendezések leállítása igen jelentős termelékiesést jelent, a gazdaságossági és műszaki kérdéseket együtt kell — komplex módon — megvizsgálni és az optimális döntést kialakítani.

Annak a kérdésnek eldöntése, hogy a tűzállófalazat hagyományos durvakerámiai tűzállótermékekből (tégla, idomkövek), vagy helyszínen kivitelezett, tűzállóbeton alapanyagú termékekből készüljön, a tervező és technológus részéről a következő főbb szempontok figyelembevételét teszi szükségessé:

- az üzemeltetés során fellépő hőtechnikai, mechanikai, vegyi és egyéb speciális hatások, azok esetleges időbeli változása, szélső értékei, az üzemvitel során fellépő hibák hatásai,

— a tűzállófalazati munka kivitelezésének idő- és térbeli lehetőségei, a berendezés mérete, a védendő felületek hozzáférhetősége, a leállás várható időtartama, a szárítás és felfűtés megvalósítása.

Az első kérdéscsoport elsősorban az anyagválasztást, a második az alkalmazott építési-kivitelezési technológiát fogja meghatározni.

A tervezési-anyagválasztási szempontok mérlegeléséhez és a bedolgozási-kivitelezési lehetőségek közötti választáshoz meg kell ismerkednünk a PLITECH tűzálló-beton termékek legfontosabb anyagcsoportjaival és gyártmányválasztékával.

Az egyes gyártmánycsoportok bemutatásánál külön is kiemeltem azokat a legfontosabb bedolgozási, felhordási, tömörítési, utókezelési és kiegészítő előírásokat, melyeket az anyagválasztás és tervezés során feltétlenül figyelembe kell vennünk, mert ezek a kész tűzállófalazat minőségére és üzemeltetés közbeni viselkedésére vonatkozóan is meghatározó jelentőségűek.

Plasztikus döngölő (építő) masszák PLITECH (PLIBRICO) márkánévvel (1. táblázat)

Légkalapáccsal vagy elektromos döngölőkalapáccsal — az építési-bedolgozási helyen tömöríthető, előnedvesített,

1. táblázat

Felhasználásra kész PLIBRICO márkajelű plasztikus döngölőmasszák

Az anyag megnevezése PLITECH- PLIBRICO	Anyagcsoport és bedolgozási lehetőségek	Alkalmazási hőmérséklet-határok, °C	Hajlítószilárdság (kp/cm ²)		Test-sűrűség (g/cm ³)	Alkalmazási terület
			110 °C-on szárítva	1100 °C-on kiegészítve		
STANDARD	plasztikus tűzálló építőmassza keramikus kötéssel, légkalapáccsal tömöríthető	900–1450	8	27	2,20	gőzkazánok tűzfalazatai, égőszekrények, izzítókemencék, szemét- és hulladékégető berendezések, kerámiaipari égetőkemencék (tégla-cserép) tűzállófalazatai és boltozatai
STANDARD AB	mint a STANDARD, de hideg előkötéssel olyan helyen, ahol a keramikus kötés hőmérséklete nem érhető el	400–1450	22	39	2,20	a zsugorítatlan tartományban nagyobb hidegkötő-képességű, mint a STANDARD, ezért szárítás után felfűtetlen maradhat: kemencekocsikhoz, nagyolvasztói gázvezetékekhez, só-fürdőszedőkemencékhez
STANDARD S AB	plasztikus tűzálló építőmassza, levegőn előkeményedik, légkalapáccsal tömöríthető	400–1450	35	35	2,20	a kiváló hideg előkötés miatt olyan helyeken, ahol a kiegészítő hőmérséklet nem érhető el — pl. alagút-kemencék, forrógázvezetékek
STANDARD Zg AB	korán szinterződő plasztikus építőmassza és granulátum hideg előkötéssel	20–1315		53	2,15	kiváló előkötő képessége miatt cserépipari kemencék kocsjaihoz granulátumként
SUPER S AB	plasztikus építőmassza hideg előkötéssel, légkalapáccsal tömörítéssel	400–1540		60	2,30	kovácskemencék előmelegítő részei, erőművi kazánok égőszekrényei, granulátumként — porcelán égetőkemencék kocsjaihoz
SUPERAL	magas Al ₂ O ₃ -tartalmú plasztikus építőmassza, keramikus kötéssel	1000–1650	8		2,20	magas hőmérsékletnek kitett, erősen igénybe vett szerkezetek, pl. gyújtófedlapok és boltozatok, égőfogalatok bármely tüzelőanyagnál, alumínium olvasztókemencék
SUPER F AB	levegőn előkötő, nagy Al ₂ O ₃ -tartalmú plasztikus massza	800–1600	27	31	2,30	nagy előszilárdsággal rendelkező, magas hőmérsékletre alkalmas — acélipari izzító-, olvasztó- és kovácskemencék boltozatai és lefedése, lépegetőkemencék, tolókemencék csővezetékei, kazántűzterek oldalfalai
SUPERAL X AB	hideg előkötésű, timszéntartalmú tűzálló építőanyag, jelentős előszilárdsággal 2–3 napon belül igénybe vehető	400–1700		35	2,20	mélykemence-falazatok, alumínium-olvasztó és hőntartó kemencék falazatai: igen erős hőigénybevételnek kitett falazatoknál, néhány napos felfűtés nélkül is alkalmazható
CHROM X	krómérc tartalmú plasztikus massza, keramikus kötéssel, igen nagy ellenállással	1000–1450	9	28	2,80	égőfalak, erősen igénybe vett kemencék falazatai, toló- és lépegetőkemencék, égőkonuszok: hengerművi és kovácskemencék padozatának különleges anyaga, tolókemencék tűztere, sálak- és revetasztó hatású: felhasználása csak 1000 °C felett!

préselt, zsugorított, kézsrekevert tűzálló építő-döngölő anyagok, amelyeket három gyártási formában szállítanak

- kb. 5 cm vtg. szeletekre vágott, egymásra helyezett lemezekben,
- összepréselt tömbökben,
- granulátum formájában.

A vágott lemezek és préselt tömbök igen kevés — csupán a kiszáradást gátló nedvességet tartalmaznak, és a kivitelezés során — a méretre szeletelt lapokból, illetve tömbökből, amelyeket falelemszerűen, rétegenként és kötésben helyeznek el, kézi vagy gépi döngöléssel (stampolás) kell megfelelően tömör, homogén falazatot kialakítani.

A lemezek és tömbök zsaluzatokba és szabadon (egyéb tűzállófal vagy vörösfal mellé), illetve vízszintes helyzetű szerkezetként (fenéklemezek, mennyezetek) is készíthetők. A szabadon készülődő oldalfalak terv szerinti vastagságát a falfelület utólagos méretre vágásával, lefaragásával kell biztosítani.

A granulátum masszák minden esetben csak megfelelő erősségű és formatarító zsaluzatba döngölhetők be.

A zsákokban szállított granulátummassza is feldolgozásra kész. A döngölést ez esetben speciális döngölőlábazatra helyezett légkalapáccsal, padlózatok vagy kocsiplatók készítése esetén döngölőlappal ellátott döngölőgéppel lehet elvégezni.

A plasztikus masszákban vagy granulátum masszákban igen szilárd, a keramikus kötéshez szükséges hőmérséklet eléréséig is állékony, nagy vegyi és mechanikai ellenállású, magas hőmérsékleten üzemelő, gyakori hőmérsékletváltozásnak is kitett tűzállófalazatok készíthetők.

Tervezési szempontból felhívnom a figyelmet arra, hogy a plasztikus tűzállómasszák és granulátumok keramikus kötésűek. A keramikus kötés az egyes anyagfajtáknál eltérő hőmérsékleten, de általában 700–800 °C-nál magasabb hőmérséklet elérése esetén jön létre. Ez azt jelenti, hogy a plasztikus masszákban készült tűzállófalazatokat a megfelelő nedvesen tartás és utókezelés után célszerű haladéktalanul kiszáritani és kiegészíteni. Nem ajánlatos tehát plasztikus masszából készíteni olyan berendezés tűzálló szerkezetét, melyet az elkészülés után csak hosszabb idővel vesznek igénybe vagy üzemelnek be.

A felfűtés és kiegészítés hőmérsékletének el kell érnie a tervezett anyaghoz előírt minimális kiegészítési és üzemhőmérsékletet.

Az anyagcsoport egyes anyagai — a leírt okokból — 750, 900, 1000 °C-ra felfűthető, vagy ezen üzemelő berendezésben alkalmazhatók. Ha ez a feltétel nem teljesül, akkor ún. hideg előkötésű — a zsugorítatlan tartományban is jelentős szilárdságú — illetve korán szintereződő (pl. STANDARD Zg AB) anyagot kell alkalmazni.

Jó tájékoztatást nyújt az anyag-megnevezésben szereplő AB-jel — amely arra utal, hogy az anyagféleség jelentős hideg előkötőképességgel rendelkezik, és viszonylag alacsony (400 °C) hőmérsékleten már igénybe vehető. Az AB-hozzáadás nélküli anyagokból készült falazatokat (pl. STANDARD, SUPER, SUPERAL, CHROM X stb.), tehát az elkészülés után mielőbb ki kell szárítani és fel kell fűteni.

Félplasztikus döngölőmasszák PLIRAM márkanévvel (2. táblázat)

Döngölőeszközzel zsaluzatba vagy sablonba bedolgozható félplasztikus — az építéshelyen tömöríthető, előnedvesített, kézsrekevert tűzálló építő-döngölő anyagok —, általában igen nagy alumínium-oxid tartalommal, jelentős hideg előkötő képességgel, magas hőmérsékleten üzemelő, nagy mechanikai igénybevételnek és kopásnak kitett, esetleg olvadékkal érintkező tűzállószerkezetek, falazatok céljára, valamint tűzterek, izzó felületek melegjavításához, önthető formában.

Felhasználási területe hasonló a plasztikus masszákénál ismertekkel, azonban felhasználása csak ott szükséges és gazdaságos, ahol a magas hő, mechanikai, salak és reveállósági, valamint kopásállósági követelmények együtt jelentkeznek, illetve üzem közbeni (meleg) javítás válhat szükségessé.

Száritásánál és felfűtésénél a plasztikus masszákénál leírt szempontok érvényesek. Hosszabb ideig csak a légelekötésű AB jelzésű masszák maradhatnak kiegészítés nélkül, a légelekötés nélküli masszákban készült falazatot, burkolatot a gyors kiszáradás ellen védeni kell (fóliatakarás, folyékony műanyag bevonat). Gyorsítja a kiszáradást a berendezésben levő erős huzat is, gyenge huzat azonban a páraakumuláció érdekében célszerű.

A vegykötésű (S) plasztikus és félplasztikus masszákban készült falazatot nem szabad kiegészítés nélkül hagyni; ezen anyagok beépítését úgy kell ütemezni, hogy a falszerkezet a beépítés után azonnal felfűthető legyen.

Tűzálló és hőszigetelő bevonatok hidraulikus kötéssel PLICAST márkanévvel (3–4. táblázat)

A zsákoltszárakkeverékekből a munkahelyen — a termékre vonatkozó előírás szerinti vízadagolással, kézi vagy gépi keveréssel előállítható, döngöléssel, vibrálással, öntéssel bedolgozható, zsaluzatban vagy sablonban készíthető tűzálló és tűzálló-hőszigetelő betonok 1820 °C hőmérsékletig.

Felhasználásra kész PLIRAM márkajelű félplasztikus döngölőmasszák

Az anyag megnevezése PLITECH- PLIRAM	Anyagcsoport és bedolgozási lehetőség	Alkalmazási hőmérséklet-határok °C	Hajlítószilárdság kp/cm ²		Test-sűrűség (g/cm ³)	Alkalmazási területek
			110 °C-on szárítva	1100 °C-on kiegészítve		
PLIRAM 80	félplasztikus tűzálló építőmassza	900-1750	19.7	85	2.80	hideg előkötésű, nagy alumínium-oxid tartalmú, kissé zsugorodó, igen magas hőmérsékletnek ellenálló anyag; különösen ajánlott alumínium olvasztókemence, olvasztókád bélelésére
PLIRAM 83-S	vegyi kötésű félplasztikus tűzálló építőmassza	450-1750	—	148	2.90	nagy alumínium-oxid tartalmú, vegyi előkötésű, igen magas hőmérsékletnek ellenálló anyag: tolokemencék, kovácskemencék, mélykemencék peremeinek; cementégető-kemencék kilépőrszének tűzállóanyaga
PLIRAM 100-S	vegyi kötésű félplasztikus, kb. 98% alumínium-oxidot tartalmazó tűzálló építőmassza, 500 °C-on is igen nagy szilárdságú	450-1850	—	280 felett	3.25	a legnagyobb mechanikai igénybevételre és magas hő-igénybevételre együttesen alkalmas anyag, pl. tolokemence vezetősíneinél
PLIRAM 90 AB	keramikus kötésű, levegőn szilárduló, félplasztikus építőmassza – csak zsaluzaiban tömöríthető	800-1750	—	140	2.90	magas hő- és mechanikai igénybevételre alkalmas tűzállófalazatként; tűzterek-égetőfelületek anyagaként
PLIRAM CHROMAL	vegyi kötésű, magas alumínium-oxid tartalmú, kromitadalékos, plasztikus döngölőmassza	1300	—	176	3.12	speciális hideg- és melegjavításra alkalmas tűzálló plasztikus massa általános használatra; melegjavításnál öntve használható fel; salak- és revetasztó, kopásálló
PLIRAM CHROMAL H	vegyi-kötésű 90% Al ₂ O ₃ tartalommal rendelkező, kromitadalékos, plasztikus, tűzálló építőmassza	1400	—	211	3.18	melegjavítási munkák speciális anyaga mindenféle berendezés tűzterében, égetőfelületén; igen jó salakállóképeséssel és kopásellenállással

PLICAST márkanévvel mintegy 60 különböző összetételű termék készül, így a tűzálló-hőszigetelő betonokkal a tűzálló-falazatoknál felmerülő igények igen nagy része kielégíthető, gazdaságos anyagválasztás és kedvező kivitelezési lehetőségek mellett. A főbb felhasználási területeket a táblázatok mutatják.

A PLICAST márkanév után található szám vagy betűjel, kiegészítő név a szóban forgó anyag minőségére, esetleg különleges műszaki tulajdonságára utal, vagy a bedolgozási, tömörítési lehetőséget jeleníti. Például: PLICAST 40 G esetén a G betű azt mutatja, hogy az anyag sűrített levegővel való szórásra alkalmas; a PLICAST 40 TR anyagjelölésben a TR arra utal, hogy az anyag alkalmas vakolókanállal való felhordásra, rétegenkénti felkenésre, míg a V-jelű betonok (pl. PLICAST 1600 V) vibrálással dolgozhatók be.

Szárítás és felfűtési szempontok

A hidraulikus kötés ezeknél a betonoknál viszonylag nagy kezdő szilárdságot eredményez, így a tűzálló betonszerkezetek azonnali felfűtése nem szükséges, és ez műszaki

szempontból igen sokszor előnyt jelent. A ki nem szárított, illetve kiegészítés nélkül maradt betont sem szabad azonban +10 °C-nál hidegebb hőmérsékleten hagyni.

A már elkezdett felfűtési ciklusokat nem szabad megszakítani, ha a felfűtésre használt berendezés vagy égő(k) meghibásodik és kényszerű leállás következik be, az újraindításnál a felfűtési folyamatot újra kell kezdeni.

A hidraulikus tűzállóbetonok kiegészítésénél igen fontos figyelembe venni azt, hogy ezek az anyagok a hőmérséklet növelése során — kötésmechanizmusukból következően — átmeneti szilárdságvesztést szenvednek, majd a keramikus kötéshez szükséges hőmérséklet eléréskor nyerik vissza szilárdságukat.

Példaként bemutatom a PLICAST 28 márkajelű tömör tűzállóbeton hajlítószilárdságának alakulását:

- 110 °C-os szárítás után
a hasábszilárdság ~458 N/cm²,
- 600 °C-os égetés után
a hasábszilárdság ~316 N/cm²,
- 1100 °C-os égetés után
a hasábszilárdság ~351 N/cm²,
- 1300 °C-os égetés után
a hasábszilárdság ~597 N/cm².

Hidraulikus kötésű tömör tűzállóbetonok

Az anyag megnevezése PLICAST	Anyagcsoport és bedolgozási lehetőség	Alkalmazási hőmérséklet-határok, °C	Hajlítószilárdság kp/cm ²		Test-sűrűség (g/cm ³)	Alkalmazási területek
			110°C-on szárita	1300°C-on kiégetve		
PLICAST 15	hidraulikus kötésű tömör tűzállóbeton	20–1150	77	30.2	1.9	600 °C-ig tűzálló, de csak nedves gázok és direkt láng hatás nélkül; füstgázcsatornák, fordítókamrák anyaga: előégetéskor 1100°-ra hevíthető óvatos felfűtéssel
PLICAST 27	hidraulikus kötésű tömör tűzállóbetonok, 31 G-jellel szórható kivételben is	20–1250	62	77	1.9	nagy mechanikai szilárdságú, jó tűzállóbeton; kazánmennyezetek, terelőfalak, izzítókemencék, téglaiipari kemencék falazataihoz és lefedéséhez; redukáló légkörre érzékeny
PLICAST 40	hidraulikus kötésű extra kemény tűzállóbeton	20–1820	98	63	2.7	magas hőmérsékletre alkalmas különleges beton 97% Al ₂ O ₃ -tartalommal gyakorlatilag vas- és szulfátmentes; a redukáló atmoszférára nem érzékeny, kémiai és petrokémiai berendezések, reaktorok, ciklonok bélclésére, idomtestek előregyártására
PLICAST Hidro-Mix	hidraulikus kötésű tömör tűzállóbeton, szórható változatban is	20–1320	65	56	1.9	hőmérsékletváltozást, gyors lehűtést kiválóan bíró speciális beton, salaktöltések, ejtőaknák, kokszkemenceajtók falazására
PLICAST Steel-Mix	tömör tűzállóbeton változó hőmérsékletű berendezésekhez, G-jellel szórásra is alkalmas	20–1440	63	66	1.95	vasszegény tűzállóbeton; redukáló légkörre nem érzékeny, vas- és acélipar speciális anyaga: kokillasapkák, tolókemencék csővezetékei és egyéb acélipari berendezések anyaga
Strong Mix	tömör, nagy szilárdságú hidraulikus kötésű tűzállóbeton, G-jellel kiváló szóróanyag is	20–1320	88	69	2.1	igen kopásálló speciális beton: különlegesen szilárd kemencepadozatok és boltozatok, töltőtölcsér, kemencekocsik, adagolórészek, ajtó felletti ívboltozatok részérek
PLICAST Erozist	tömör tűzállóbeton hidraulikus kötésű, magas mechanikai igénybevételre	20–1450	141	105	2.30	magas kopásállóságú, hőmérsékletváltozásoknak jól ellenálló, a közbeszű hőmérsékletű zónában is kiváló, vasszegény, szulfátmentes, redukáló atmoszférában is ellenálló anyag: előregyártott tűzálló idomokhoz
PLICAST Petro Mix-II	hidraulikus kötésű tömör tűzállóbeton	20–1500	62	77	2.5	szulfátzegény nehézbeton magas hőmérsékletű igénybevételre, saválló tulajdonságokkal; a petrokémiai berendezések elsőrendű anyaga
PLICAST 31	hidraulikus kötésű tömör tűzállóbeton	20–1500	46	49	2.0	nagyértékű tűzállóbeton, nagy mechanikai szilárdsággal, magas tűzállósággal; olvasztókemencék, kemencemennyezetek, normál terhelésű hengerművi kemencék, lángterelő boltozatok, kemenceajtók kifalazásához, vas- és szulfátzegény, redukáló atmoszférára nem érzékeny; a PLIBLOC előregyártott betonidom alapanyaga

A példából is kitűnik, hogy a ~600–1100 °C-ok közötti hőmérséklet-intervallumot megfelelő kiégetéssel át kell hidalni, másfelől ez azt jelenti, hogy azon berendezésekben, tűzterekben, amelyek üzemi hőmérséklete a keramikus kötés eléréséhez nem elegendő, az anyag szilárdsági tulajdonságait nem tudjuk kihasználni, és ez a tervezett időnél előbb tönkremegy.

Ezért a tervezés, anyagkiválasztás során vegyük tekintetbe, hogy a betervezett anyag a berendezés minden részében megfelelően kiégethető-e, vagy a falazat egyes részei a hidraulikus és keramikus kötés közötti — relative instabil — hőmérsékleti zónában maradnak.

Ha az előbbi feltételt kielégíteni nem tudjuk, a falazatot korán szinterező anyagfajtából vagy előregyártott és megfelelő hőmérsékletre kiégetett idomtestekből célszerű megtervezni (például téglacégető alagútkemencék kemencekocsi-platónak kifalazása).

Az ugyancsak PLICAST márkanevvel és a minőségre utaló kiegészítő jellel ellátott — a tűzállóbetonokhoz hasonló feldolgozási lehetőségekkel bíró különleges *tűzálló-hőszigetelő betonfélések* is ezen gyártmánycsoportban említendőek.

A hidraulikus kötésű — könnyű, hőszigetelő jellegű adalékot és tűzálló kötőanyagot tartalmazó — hőszigetelő

Hidraulikus kötésű hőszigetelő tűzálló betonok

Márkanév PLICAST	Anyagcsoport és jellemzői	Alkalmazási hőmérséklet- határok, °C	Test- sűrűség (kg/dm ³)	Hajlítószilárdság kp/cm ²		Alkalmazási terület
				110 °C-on szárítva	800 °C-on kiegyetve	
PLICAST VERILITE	hidraulikus kötésű, hőszigetelő tűzállóbeton	20–950	0.7	21.0	9.0	hátfali hőszigetelésre igen széles körben alkalmazható anyag; füstgázvezetékek, csökemencék kétrétegű burkolatának hőszigetelő rétege; jó szilárdsági tulajdonságai alapján önálló falazatként is készíthető
PLICAST VERILITE R-6	hidraulikus kötésű, hőszigetelő tűzállóbeton	20–1150	0.75	17.6	11.3	nagy mechanikai szilárdságú, hőmérsékletváltozást jól tűrő hőszigetelőbeton; reaktorokhoz és forrógázvezetékekhez közvetlen falazatként is gőzökkel, füstgázsavakkal érintkező felületen, szórható kivitelben is
PLICAST LW-MIX 124	hidraulikus kötésű, hőszigetelő tűzállóbeton	20–1100	0.94	17.0	9.9	könnyű hőszigetelőbeton; olajipari berendezések, füstgáz-visszaszívó aknák hőszigetelő falazata; szórható kivitelben is készül
PLICAST	hidraulikus kötésű, hőszigetelő tűzállóbeton	20–1250	1.26	40	23	tűzterek hőszigetelő betonrétege, amely széles hőmérsékleti tartományban alkalmazható; közvetlen, erős mechanikai igénybevételnek nem szabad kiténni
PLICAST STRONG-Lite	hidraulikus kötésű, hőszigetelő tűzállóbeton	20–1300	1.35	47	27	nagy mechanikai ellenállású, értékes hőszigetelő beton; kemence- és kazánmennyezetek, boltozatok és oldalfalak melegítő-, szárító- és olvasztókemencékben, olajfinomító berendezések speciális anyaga; lánghatásnak közvetlenül is kitett felületeken is alkalmazható
PLICAST PETROLITE 30	hidraulikus kötésű, hőszigetelő tűzállóbeton	20–1480	1.45	55	53	szélsőséges hőmérsékleti hatások mellett is alkalmazható, nagy kémiai ellenállású, különösen a petrokémiában alkalmazott kiváló hőszigetelő tűzállóbeton

betonok kis térfogatsúlyú, kiváló hőszigetelési tulajdonságokkal rendelkező anyagok, amelyek a tűzállófalazati konstrukciók szigetelőrétegeként ún. — hátsó (mögöttes) falazatként vagy burkolatként alkalmazhatók.

Példaként bemutatom egy-egy tűzálló, illetve hőszigetelő beton λ_M (gyártási minőségellenőrző mérésekből származó) értékeit:

PLICAST 34 tűzállóbeton		PLICAST LW-MW 124 hőszigetelőbeton	
testsűrűség:	2,15 kg/dm ³		0,94 kg/dm ³
hővezetési tényező, λ_M (kcal/mh °C)			
540 °C-nál	0,61	220 °C	0,22
815 °C-nál	0,68	540 °C	0,25
1090 °C-nál	0,75	815 °C	0,28
olvadáspont °C	1805		1230

Ezek a termékek is alkalmasak vibrálással, öntéssel egyes esetekben szórással történő bedolgozásra.

A feldolgozás tekintetében a hőszigetelő betonok lényegesen nem különböznek a tűzállóbetonoktól, a keveréshez szükséges vízadagolás azonban azokénál jóval nagyobb, így a szigetelőbeton készítésekor is figyelemmel kell lennünk arra, hogy a betonozandó felület ne legyen nedvszívó, a zsaluzat vízzáró kivitelben, formaleválasztó anyaggal bevonva készüljön, és a betonozási munka során az előírt anyag- és munkatér-hőmérsékletet biztosítsák.

A 4. táblázatban néhány jellegzetes tűzálló-hőszigetelő beton legfontosabb tulajdonságait és alkalmazási területeit is bemutatom.

A megfelelően elkészített és utókezelt PLICAST tűzálló és hőszigetelő betonok nagy része a bedolgozás után 24 órával szilárd, kiszaluzható és felfűthető állapotban van, így a tűzelőberendezések javítása, átépítése viszonylag gyorsan, a leállási idő nagymértékű csökkentésével valósítható meg.

**Hidraulikus vagy vegyi kötésű szóróanyagok
1820 °C hőmérsékletáig PLIGUN márkánévvvel
(5. táblázat)**

A munkahelyre zsákokban érkező, víz és sűrítettlevegő-keverékkel működő szórógéppel a betonozandó felületre több rétegben felvihető, felszórható és azon gyorsan kötők és szilárdulók a tűzállóbeton anyagok.

Hőtechnikai és szilárdsági tulajdonságaikban a szórás-sal készített betonok nem különböznek lényegesen a csö-möszölt vagy öntött tűzállóbetonoktól, a különbség a fel-hordási technológiából adódik. A szóráshoz kifejlesztett — PLIGUN márkajelű, illetve G betűjelű anyagokra jel-lemző, hogy a szórandó felületre felhordott vékony réteg igen gyorsan köt és jól tapad.

A szórással készített tűzállóbetonok nagyrésze igen kedvező — sok esetben az öntött vagy vibrált betonénál nagyobb — szilárdsággal rendelkezik.

Természetesen szórás munkát csak ott végezhető gaz-daságosan, ahol a feltételek ezt lehetővé teszik. (Szóráshoz szükséges távolság, megfelelően nagy felületek, utókeze-lés és a visszahullott anyag eltávolítása.)

A legmondosabb szórás esetén is a visszaverődésből és az anyag besűrűsödéséből származó szórás veszteségek-vel kell számolni, ezt az anyagvesztést a rendelésnél figyelembe kell venni.

A szórással felhordott tűzálló vagy hőszigetelő betonok szárításának és felfűtésének előírásai is általában meg-

egyeznek az egyéb tűzállóbetonokéval. Figyelembe véve azonban az anyagra jellemző gyors kötést — amely hidra-tációs hő keletkezésével, ezáltal a felületről nedvesség-el-vonással jár — igen fontos a kész felület nedvesen és hidegen tartása, a kötés alatt álló beton megfelelő hőmér-sékletének biztosítása. Ugyanakkor ügyelni kell arra is, hogy a szilárdulás ideje alatt (24–48 óra) a hidraulikus kötésű tűzállóbeton nem fagyhat meg, ezért téli munka-végzéshez az előírt anyag- és térhőmérsékletet feltétlenül biztosítani kell.

Csak a megfelelő szóróanyagok és szórótechnika kifej-lesztésével készíthetők ún. *melegszerési munkák*. Ezek lényege, hogy a kemence erősen kikopott, esetleg részben leomlott falazati felületeit üzem közben, a tűztérbe alkal-masan bevezetett és kívülről irányított szórócső segítségével bevitt betonanyaggal szórják meg és javítják ki.

Ebben az anyagcsoportban említtem meg a PLISTIX márkánévvvel forgalomba kerülő különleges, hideg- és me-legjavításra alkalmas, vakolással-szórással is felhordható, hidraulikus kötésű, jelentős előkötéssel és tapadószilár-d-sággal rendelkező javítóanyagokat is, melyek a tűzállófa-lazatok felületének gyors javításához, karbantartásához használhatók fel.

Végül említést kell tennünk a tűzálló-hőszigetelő konstrukciók kialakításához szükséges — a PLITECH cég által forgalmazott és szállított — egyéb kiegészítő anya-gokról és szerelvényekről is.

5. táblázat

Hidraulikus vagy vegyi kötésű szórható tűzállóanyagok és tűzálló javítóanyagok

Márkanév PLIGUN	Anyagcsoport	Alkalmazási hőmérséklet- határok, °C	Kész térfogat- súly	Hajlítószilárdság, kp/cm ²		Alkalmazási területek
				700 °C-on kiegítve	1400 °C- onkiegítve	
PLIGUN 48	meleg és hideg szóróanyag szárazszórási eljáráshoz	1100–1480	2.16	21	98	értékes, különleges szóróanyag magas hőmér-sékleten üzemelő berendezésekhez; acélipari mélykemencék, toló- és lépegetőkemencék ol-dalfalai és tetőzete; kovácskemencék teljes fa-lazatszórásához
PLIGUN 70	meleg és hideg szóróanyag szárazszórási eljáráshoz	1000–1580	2.86	28	105	magas alumíniumtartalmú javító és építő-szóróanyag, hidegszórásra, nagy kopásállósággal
PLIGUN AR	saválló szilikátkötésű fél-savanyú szóró- és döngölőanyag	50–820	1.40	110 °C	700 °C	kémények és füstgázvezetékek tűzálló anyaga; különösen alkalmas olyan berendezésekben, amelyeknél az alacsony füstgáz hőmérséklet miatt savállósági követelmény is van
				21	27	
PLISTIX SERVICE MIX	szilikát előkötésű gyorsja-vító anyag	300–1600	1.50	22	24	tűzállófalazatok javításához vakoló és nedves felszóró massa
PLISTIX 14	általános karbantartó anyag	100–1470	1.85	110 °C	1400 °C	általános javítóanyag tűzálló falazatokhoz vakoló és szórás technikával; kanálhátal felkenve is alkalmazható, hideg- és melegszerással
				49	52	
DEMON AS	samottfalazati védőbevo-nat, szilikátkötéssel	200–1600	6–8 kg/m ²	—	—	gyorsan keményedő, felületi vékony bevonó-anyag, gázátmeresztő falazatok vakolására, javítására; 1–1.5 mm vastagságú rétegben ké-szül

Ezek első nagy csoportja a PLISULATE márkajellel forgalomba kerülő, kötőanyag nélküli kerámiaszálás hőszigetelő anyagoké.

A PLISULATE termékek lemezek, matracok, tekercsek, zsinórok és zsákolt gyapot formájában kerülnek alkalmazásra. Ezek a viszonylag kis térfogatsúlyú ($100\text{--}200\text{ kg/m}^3$) kiváló hőszigetelőképeségű, és $1200\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten is alkalmazható anyagok tűzállófalazatok hőszigetelő rétegeként — lemezek, lapok formájában —, míg zsinór és szálanyagként tágulási hézagok rugalmas jellegű kitöltésére — azbesztaanyagú termékek helyettesítésére — használhatók. A matracok és tekercsek segítségével igen gyorsan és hatásosan készíthetjük el tüzelőberendezések extra-könnyű kerámiaszálás tűzálló védőburkolatait. A gyapotanyag a tágulási hézag kitöltésére, nehezen hozzáférhető helyek kitöltésére, tágulási szempontból elválasztást igénylő szerkezeti elemek elválasztására, körülburkolására is alkalmas.

Különleges alkalmazási terület a tartószerkezettel (anker) egybeépített $305 \times 305\text{ mm}$ alapformájú, max. 300 mm vastag idomokból összeépíthető PYRO-BLOC idomok készítése, amelyek szintén kerámiaszálás anyagok, és a blokkokba előre beépített speciális tartóváz ponthegeztéses rögzítésével erősíthetők a tüzelőberendezés lemezköpenyéhez.

Végül néhány szóban a tartóelemeknek nevezett különböző bekötő-, rögzítő- és távtartószerkezetekről tennék említést.

A tűzállófalazat vastagsági méretétől, anyagától, az üzemi hőmérséklettől és a mechanikai hatásoktól függően acél, hőállóacél (ausztenites vagy ferrites), illetve kerámia (általában magas tűzállóságú samott) anyagú, különböző hosszúságú elemek, amelyek a falazat bekötését, a mennyezet felfüggesztését a hőmozgások és tágulások létrejötte mellett is biztosítják.

A bekötési-rögzítési funkciók mellett, mint betételek, a falazatban létrejövő hajszálrepedések kialakulását is gátolják. Méretük és kiosztásuk meghatározása a falazat tervezésével szorosan együttjáró feladat és a tervezési munka fontos része.

Hosszúságukat mindig úgy kell meghatározni, hogy a bekötőelem és a tűzállóbeton falazat tűz felőli része között, mintegy 30 mm „betonfedés” feltétlenül legyen.

A rendelhető legfontosabb elemek:

- A-jelű ausztenites hőállóacél bekötő és felfüggesztő ankerok,
- AT-jelű szilimanit anyagú kerámia bekötő és felfüggesztő idomkövek, K-jelű függesztőkapocs,
- AS-jelű szilimanit anyagú, kötőfüggesztővel felszerelt kerámia függesztőidomok,
- ausztenites és ferrites acélból készülő függesztőpálcák, sima és hullámosított bekötőkarmok és $200\text{--}500\text{ mm}$ -es I szelvényű bekötőkonzolok.

Verdes & Wright

Consulting Engineers Particle Technology & Bulk Materials Handling

VW KKT

1539 Budapest Pf. 699.

Fax: 1-803-282



Mérnöki tanácsadás:

- Aprítás, őrlés, osztályozás stb. (részecske-technológia)
- Silók, bunkerek, adagolás, tárolás (ömlesztett anyagok tárolása, kezelése)

Kapcsolataink: SPIROFLOW • SPIROFIL • PORTASILO • AJAX • CROMWELD

spirál adagoló • BIG BAG (nagy-zsákos technológia) • ömlesztett anyagkezelő rendszerek • csigák • acélok

Flexibilis csőben forgó spirál porok,
granulátumok kezelésére

ISMERTETÉS! SZEMINÁRIUMOK!

A következő május második hetében!
Kérésre ismertetőt küldünk!



EGYESÜLETI ÉS SZAKHÍREK

DR. BÉNYEI KÁROLY

Ismét gyászol a magyar cementipar nagy családja. **Dr. Béneyi Károly**, a Beremendi Cement- és Mészmű Rt. nyugalmazott termelési osztályvezetője hosszú betegség után örökre eltávozott közülünk. A hivatása teljesítése közben bekövetkezett megbetegedés és az életét éveken át kísérő állapot az utolsó pillanatig sem tudta megtörni. A fájdalmakat, szenvedéseket mérhetetlen türelemmel és emberfeletti akaraterővel igyekezett legyőzni mindaddig, amíg váratlan halála át nem húzta terveit, szándékait.

Munkáját minden nehézség ellenére töretlen hittel és akarattal végezte. Nyugállományba vonulása után is tovább dolgozott, és amikor már nem tudott rendszeresen bejárni munkahelyére, akkor is igyekezett tanulmányok, szakvélemények, javaslatok kidolgozásával segíteni a gyár munkáját.

Dr. Béneyi Károly kollégánk és barátunk nagyon gazdag életet mondhatott magáénak. A Veszprémi Vegyipari Egyetemen szerzett vegyész mérnöki diplomával a régi Beremendi Cement- és Mészműnél kezdte pályafutását, majd az Építésügyi Minisztérium (később ÉVM) Műszaki Fejlesztési Főosztályán tevékenykedett. Az új Beremendi Gyár felépülése után visszatért hajdani környezetéhez, és hosszú éveken át irányította annak termelését.

Mind az iparban, mind a minisztériumban eltöltött évei alatt tevékenységét a fejlesztés, a fejlődés iránti elkötelezettsége jellemezte. Az ÉVM Műszaki Fejlesztési Főosztályán — egyebek mellett — irányította és szervezte a cementipari kutató-fejlesztő munkákat, számos kutatási feladatot tűzött ki, melyek kidolgozásában tanácsaival, véleményalkotásával maga is részt vett. Korán felismerte a cementipari nyersanyagok kutatásának fontosságát, és elévülhetetlen érdemei közé tartoznak az e téren elért eredmények is.

A minisztérium megbízottjaként aktív résztvevője volt a nemzetközi szabványosításnak. Szakértői csoportok vezetőjeként több ISO és KGST szabványosítási bizottságban működött közre, amikor is elsődleges feladatának tekintette a KGST szabványok minél nagyobb mértékű közelítését a fejlett ipari országokban bevezetett ISO szabványokhoz.

A cementipar rohamos fejlődése megkövetelte új, nagyobb felkészültségű szakmunkás-gárda kiképzését. Ennek elősegítésére több művezető- és szakmunkásképző tanfolyam részére írt szerzőtársaival olyan tankönyveket és jegyzeteket, melyek ma is időszerűek. Ezekon kívül számos cement-, mész- és azbesztcement-ipari szakkönyv megírását kezdeményezte vagy maga is vállalkozott könyvek megírására.

Egyik legkiemelkedőbb munkája a *Körfolyamatok a korszerű klinkergyártásban* című monográfiája. A könyv megírására a Beremendi Gyárba történt visszatérése után, az ott szerzett tapasztalatai inspirálták. Különböző jelenségek megfigyelése, az ezekhez kapcsolódó kutatások, és az eredmények aprólékos feldolgozása révén megszerzett felismeréseket összegezte rendkívül értékes könyvében, amely az üzemeltető szakemberek számára szinte nélkülözhetetlen munka lett.

Meghatározó egyénisége volt **Dr. Béneyi Károly** Egyesületünknek is. A Cementszakosztály vezetőségének, majd a BCM Üzemi Csoportjának tagjaként hazai és nemzetközi konferenciákon, tudományos rendezvényeken vett részt és tartott magas színvonalú előadásokat. Széles körű, gazdag tapasztalatait és ismereteit mindig örömmel osztotta meg másokkal.

Dr. Béneyi Károly 1926-ban született, és örökre eltávozott 1991. március 21-én. 64 évet élt összesen.

Családjának és hozzátartozóinak gyászában őszinte együttérzéssel osztoznak a cementipar dolgozói, Egyesületünk vezetősége és tagsága, munkatársai és barátai.

A VILÁG SZILIKÁTIPARÁBÓL

Új korrózióálló üveg

A Sandra National Labs olyan korrózióálló üveget fejlesztett ki, amely a hadiipari és űrhajózási berendezések 10 évi áramellátásához használandó lítium-kén elemek gyártásánál kulcsfontosságú. A korrózióálló üveget az üveg-fém tömítésnél használják, a legutóbbi időkhöz ugyanis a lítium-kén cellák meghibásodásának fő oka a tömítő bevonatoknál használt üveg korróziója volt.

Glass Industry, 1990. dec. 4. p.

Új európai Üveg Társaság alakult

1990. október 23-án Düsseldorfban ünnepélyesen megalapították az Európai Üvegtudományi és Technológiai Társaságot (European Society of Glass Science and Technology, rövidítve: ESG). Az alapítók a Deutsche Glastechnische Gesellschaft, a Society of Glass Technology és az Union Scientifique Continentale du Verre.

Az EGS az európai tagszervezeteket fogja össze, és azok önállóságát nem kívánja korlátozni.

A társaság célja:

Az EGS független európai fórumként működik, elősegíti az üvegkerámia, művészi üveg és a rokonipari anyagok technológiájának fejlődését.

Az Üveg Társaság igyekszik bővíteni kapcsolatait az Európa Tanáccsal.

Kétévenként Európai Konferenciát rendez, s ezáltal minden szinten elősegíti az ismeretek és a tapasztalatok cseréjét.

Hosszú távon koordinálja a tagszervezetek által szervezett konferenciák témáit és helyszíneit.

Elősegíti a kapcsolattartást „idegen” szervezetekkel.

A Társaság első szemináriumát, amely az üveggyártás alapvető problémáival kíván foglalkozni, az angliai Sheffieldben tartják 1991. szeptember 9–12. között.

Glass Industry, 1990. dec. 5. p.

A szuperkemény anyagok piaci forgalma 2000-re akár a 3,1 milliárd \$-t is elérheti

A szuperkemény és kemény anyagok 1989. évi piaci forgalma 1,7 milliárd \$-t tett ki az USA-ban. 1982–1987. között a forgalomnövekedés évi rátája csupán 1,8% volt, de 1987-et követően a kereslet növekedése elérte a 14%/év értéket.

1982–1989. között a kőbős bórnitrid felhasználás közel évi 40%-kal, az ipari gyémánt forgalma csak évi 1,9%-kal nőtt, míg a cementált karbidok forgalma 129 millió \$-ról 91 millió \$-ra esett vissza. A kerámiai anyagok felhasználása 1982–1989. között 186 millió \$-ról 242 millió \$-ra nőtt (ez 3,9%-os évi növekedés).

1989–2000. között a kemény és szuperkemény anyagok forgalma évi 5,5% növekedési rátával 3,1 milliárd \$-ra fog nőni.

A kemény és szuperkemény anyagok piaca

	Év					Összes évi növekedés (%)	
	1982	1987	1989	1995	2000	1982–1989	1989–2000
U. S. Keményanyag felhasználás (1000 tonna)	364.4	428.7	450.8	534.0	603.3	3,1	27
— szerszámacél	100.5	97.7	142.4	180.0	210.0	5.1	36
— kerámiák	259.6	326.2	304.0	349.4	388.5	2.3	23
— cementált karbidok	4.3	4.8	4.4	4.6	4.8	0.3	08
U. S. Szuperkemény-anyag felhasználás (mil. karát)	41.9	79.6	97.8	160.0	230.0	12.9	81
— ipari gyémánt	41.2	75.9	89.2	140.0	195.0	11.7	74
— kőbős bórnitrid	0.7	3.7	8.6	20.0	35.0	43.1	136

Ceramic Bulletin (69), No. 12. 1990

Vékonyréteg katalizátor

A Georgiai Technológiai Intézet (Georgia Institute of Technology) kutatói egyszerű eljárást dolgoztak ki olyan vékonyréteg katalizátor előállítására, amely finom-diszperzitású fématomokat tartalmaz és ezáltal a katalitikus hatékonyság csökkenése nem következik be. Speciális számítógépi program és racionális tervezési alapelvek felhasználásával standard kémiai eljárás révén monoréteges rézatom borítású, nem porózus szilika-katalizátort állítottak elő. Az analízis azt mutatta, hogy a rézatomok elkülönülve egymástól 0,5 nm távolságban helyezkednek el, és szorosan kapcsolódnak a váz atomjaival.

A jövőt illetően az Intézet kutatói remélik, hogy a szilika-fém katalizátorok tulajdonságainak mélyebb ismerete elősegíti a savas esőt okozó füstgázok tisztítására alkalmas ipari katalizátorok kifejlesztését.

További információkat adnak az Intézetben:
G Pinholster vagy J. Toon. Telefon: 404/984-3444.

Ceramic Bulletin (69) No. 12. 1990. 1907 p.

KONFERENCIA HÍREK

FELHÍVÁS

a Minőség Nemzetközi Akadémia
első hazai szimpóziumán való részvételre

A Minőség Nemzetközi Akadémiája (International Academy for Quality), a világ 60 legnevesebb minőségügyi szakemberét tömörítő nemzetközi szervezet hazánkat segítő projectje keretében a QualiSystem Co. Ltd., valamint a GTE Ipari Minőségügyi Klub közreműködésével 1991. június 21-én, Budapesten szimpóziumot rendez. Az egésznapos rendezvényen a minőségügy 3 kiemelkedő személyisége A. V. Feigenbaum, H. J. Harrington és W. Masing úr szerepel, akik tapasztalataikat kívánják a legfelsőbb hazai iparvezetés, bármilyen üzleti tevékenységet folytató manager, valamint a minőségügyi szakemberek számára átadni. Dr. Feigenbaum úr, a Teljeskörű Minőség-szabályozás elméleti kidolgozója, többek között az Akadémia, az Amerikai Minőségügyi Szervezet (ASQC), a Nemzetközi Management Tanács (CIOS) volt elnöke, az amerikai General Systems Co. elnöke, mely utóbbi szervezet kis, és a magyar költségvetésnél nagyobbval működő vállalatoknál egyaránt profitorientált minőségügyi rendszereket vezet be. Dr. Harrington úr, az Akadémia jelenlegi elnöke, az ASQC volt elnöke hosszabb ideig az IBM

minőségügyi igazgatója volt, jelenleg a korszerű minőségügyi ismeretek oktatására, valamint rendszerek bevezetésére specializálódott Harrington, Hurd & Rieker egyik vezetője. Prof. Dr. Masing úr, az Európai Minőségügyi Szervezet (European Organization for Quality) egyik alapítója és első elnöke, az Akadémia volt elnöke, a Német Minőségügyi Társaság tiszteletbeli elnöke hosszú időn keresztül nagyiparos volt, aki saját vállalatát vezette.

Az előadók tehát nemcsak a világ legelismertebb szak tudásával rendelkeznek, hanem olyan gyakorlati tapasztalattal is, mely lehetővé teszi, hogy a mai hazai helyzet ismeretében a legszakavatottabb tanácsokat tudják adni.

A szimpózium célja az, hogy részben előadások, részben kerekasztal-beszélgetés formájában olyan elméleti és gyakorlati ismeretanyagot nyújtson az érdeklődőknek, amely felhasználásával a hazai vállalatok termékeinek minősége nemcsak kielégíti a nemzetközi elvárásokat, hanem azzal egyidőben nagyobb nyereséget is biztosít. Ennek megfelelően az előadások témája az 1990-es évek minőségügyi követelményeinek való megfelelés, az erre való tudatos felkészülés, valamint mindennemű üzleti folyamat hatékonyabbá tétele és a nagyobb nyereség biztosítása.

A részvétel elsősorban felső- és középvezetők, termelésirányítók, tervezők, fejlesztők, szervezők, szolgáltatók és minőségügyi szakemberek számára ajánlható, akik a következők valamelyikét kívánják biztosítani:

- termékeiket fejlett országok piacain kívánják értékesíteni,
- minőségügyi rendszert a lehető leghatékonyabban kívánják bevezetni,
- nagyobb nyereséget kívánnak realizálni.

A szimpóziumon előre, írásban beadott speciális vállalati problémák megoldásával kapcsolatban a három előadó tanácsot ad.

Az előadásokat szinkrontolmácsolással fordítjuk.

A szimpóziumon csak jelentkezés alapján, a részvételi díj előzetes befizetése után lehet részt venni.

Részvételi díj:

5600,- Ft/fő.

A szimpóziummal kapcsolatban felvilágosítást nyújt:

- QualiSystem, dr. Aschner Gábor (telefon: 114-0057, 186-0705; fax: 133-1753; levélcím: QualiSystem, 1446 Bp., Pf. 388), vagy
- GTE Ipari Minőségügyi Klub, Pákh Miklós és Kondor István (telefon: 201-7580).

Jelentkezni lehet a vállalat, intézmény vagy egyéb jogi személy nevének, pontos címének (irányítószámmal), az ügyintéző nevének és telefonszámának, valamint a résztvevő személy(ek) nevének és beosztásának a QualiSystem, 1446 Bp. Pf. 388 címén.

NEMZETKÖZI RENDEZVÉNYEK

11. IBAUSIL május 6–10. Weimar, Németország

VIII. Üvegipari Konferencia, május 22–23., Most. Cseh- és Szlovák Köztársaság

2. Kanadai Ásvány- és Energiatechnikai Fórum, Nemzetközi ACI Konferencia a beton szilárdságáról, augusztus 4–9., Montreal, Kanada

Az Anyagok és Szerkezetek Kutató és Vizsgáló Laboratóriumai Nemzetközi Szövetsége és a Nemzetközi Mérésügyi Szövetség szimpoziumja a betonszerkezetek diagnosztikájáról, szeptember 3–6. Pozsony, Cseh- és Szlovák Köztársaság

4. Hőszigetelő-Tűzállóanyag Konferencia, október 1–3., Karlovy-Vary, Cseh- és Szlovák Köztársaság

Nemzetközi Szimpozium — laboratóriumi vizsgálatok üvegtérmekek ellenőrzése témában, október 15–17., Hradec Králové, Cseh- és Szlovák Köztársaság

Előzetes — 1992-re

XVI. Nemzetközi Üvegipari Kongresszus, ICG ülés, október 4–9., Madrid, Spanyolország

Tudományos és Technológiai új Üvegek Nemzetközi Konferenciája (ICG), október 16–17., Tokio, Japán

Nemzetközi porcelán és kerámia kongresszus, október 24–27., Mobart, Ausztrália

Cementtechnikai Konferencia, Moszkva (időpont nincs)

Részletesebb információ:

SZTE Titkársága (Palócz Mária titkárságvezető)

Telefon: 201-9360

Kiállítások, vásárok, bemutatók

DACH+WAND — Tető-, fal- és szigetelőtechnikai nemzetközi szakkiállítás a Német Szövetségi Központ ülésével együtt, május 9–12., Nürnberg, Németország

Stone+tec. Nürnberg, Kőfaragóipari Napok, május 30–június 2., Nürnberg, Németország

INTERMAT — Építőipari gépek, építőanyaggyártó gépek és építészeti technika — nemzetközi szakkiállítás májusban, Párizs, Franciaország

CERAMICS CHINA — Nemzetközi Kerámiaipari Kiállítás júniusban, Peking, Kína

Nemzetközi Frankfurti Őszi Vásár, augusztus 24–28., Frankfurt, Németország

Bécsi Őszi Vásár, szeptember 11–15., Bécs, Ausztria

CERAMITEC — Gépek, készülékek, létesítmények és nyersanyagok a teljes kerámiaipar és a porkohászat számára — nemzetközi szakvásár, szeptember 17–21., München, Németország

Nemzetközi Őszi Műszaki Vásár, szeptember 23–29., Plovdiv, Bulgária

BYGG-REIS DEG — Északi Építőanyag Vásár, szeptember 24–október 3., Oslo, Norvégia

interGLASSmetal — Nemzetközi üveg- és fémipari kiállítás, október 10–13., Houston, USA

PHIL-BUILD — Építészeti felszerelések és építőanyagok nemzetközi kiállítása, október 21–24., Manila, Fülöp-szigetek

WORLD TECH WIENNA — Nemzetközi Tudományos Vásár, október 24–26., Bécs, Ausztria

ISSA — Szaniter cikkek nemzetközi kiállítása, október 30–november 2., Las Vegas, USA

BATIMAT — Építőanyag, épületelemek és belsőépítészet — nemzetközi szakkiállítás novemberben, Párizs, Franciaország

SZAKHÍREK

A kijavítási munkálatok befejezése után ismét termel a lábaltani ARAGONIT Mészművek Kft. kétaknás kementéje. Az üzemi paraméterek sikeres beállítása után április közepén tervezik a 72 órás teljesítményigazolást. A szállító osztrák VDEST cég szakembereinek a háromnapos próba során folyamatosan napi 450 tonnás teljesítményt kell biztosítaniuk.

A Társaság a piaci viszonyoktól függően ebben az évben kb. százezer tonna darabos mészteljesítményt tervez.

ARAGONIT Mészművek Kft.

Kalkwerke GmbH Pf. 17

H-2541 Lábatlan
Pf. 17
Rákóczi út 60.
Telefon: 06 (33) 61-788
Telex: 27-539
Fax: 33-61-953



Termel az ARAGONIT Mészművek Kft. osztrák-magyar vegyesvállalkozásban létesült kétaknás, 450 t/napi teljesítményű kemencéje



0/7935 E

Hüls anyagok – a minőség építőköckái

A VEBA konszernhez tartozó Hüls cég a jelentős vegyi alapanyaggyártók egyike. A Hüls termékei hozzásegítenek mindennapjaink – legyen az a háztartás vagy a munkahely – illetve a holnap gondjai megoldásának megkönnyítéséhez.

A Hüls termelőüzemei bel- és külföldön egyaránt, eladási

szervezetei pedig szerte a világon megtalálhatók.

A Hüls csoport kereken 38.000 munkatársat foglalkoztat. A vevőkkel és az üzleti partnerekkel való sikeres együttműködés alapját képezi a jól képzett Hüls-munkatársak szaktudása, a termelés, a kutatás és fejlesztés magas színvonala,

valamint a környezetvédelmi, munkavédelmi és biztonságtechnikai szempontok meszszenenő szem előtt tartása.

Építsen a Hüls minőség építőköckáival!

Részletes információval készséggel állunk rendelkezésükre.

HÜLS HUNGARIA

International Trade Center
Building 3, 1051 Budapest V, Bajcsy-Zsilinszky út 12
Tel.: 117-3939/117-3977, Telefax: 118-7684
Telex: 227072 huels n

hüls