

302 935

ÉPÍTŐANYAG ○ 91/5

A SZILIKÁTIPARI TUDOMÁNYOS EGYESÜLET LAPJA

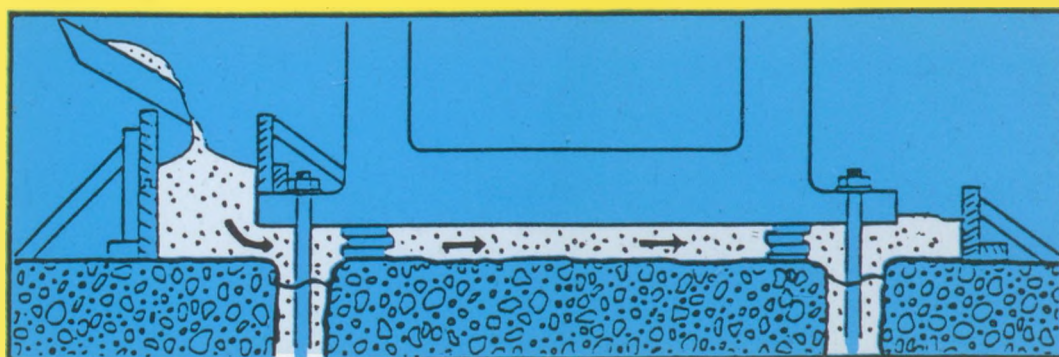
h^o



TRELLERBORG
TAURUS Gumi Kft



PAGEL – TERMÉK



V1 – ÖNTŐHABARCS

*GÉPALAPOZÁSOKHOZ
KIHORGONYZÓ ELEMÉKHEZ
HÍDSARUKHOZ*

Gyártja és forgalmazza: SZIKKTI
Cement Osztály
1034 Budapest, Bécsi út 122-124.
Telefon: 188-3793
Telex: 22-68-27
Fax: 168-7626

Licencgazda:
PSB Arnfried PAGEL
Therbeckenring 9
D 4300 ESSEN-11
Németország

A mész-, cement-, üveg-, finomkerámiai-, téglá-, cserép-, kő-kavics-, beton-, tűzálló- és szigetelőanyag iparágak lapja

Szerkesztőbizottság:

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

Rovatvezetők:

Szilikátudomány
Prof. dr. JUHÁSZ A. ZOLTÁN
Szilikátechnika
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. SZŐRÉNYI Márta
GALLÉ Gábor
Dr. GÁLOS Miklós
Dr. KOLOSTORI János
Dr. KOVÁCS Károly
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., Fő u. 68.
Telefon: 201-9360
Kiadja az Építésügyi Tájékoztatói Központ.
Felelős kiadó: dr. Hamvay Péter igazgató
Készült a TYPOPRESS Kft.
Nyomdai üzemeiben (910350). Budapest, 1991.
Felelős vezető: Emst Becvar.
Kiadói szerkesztő: Bukovits Klára.
Műszaki szerkesztő: Bernhard Pál.
Azonosítási szám: 94/91.
Megjelent: A/4 alakban, 5 A/5 ív terjedelemben.
Egy szám ára: 50,- Ft.
Külföldön terjeszti a Kultúra, 1399 Budapest, Pf. 149 és a Magyar Média, 1392 Budapest, Pf. 86-253
Belföldön terjeszti az ÉTK 1400 Budapest, Pf. 83

INDEX: 2 52 50

TARTALOM

| | |
|--|-----|
| <i>Balázs, Gy.-Kovács, K.:</i> A vasbeton szerkezetek kloridion-tartalmának meghatározása | 162 |
| <i>Redler, L.:</i> Alumínacemterek röntgen-pordiffrakciós mennyiségi fázisvizsgálata | 173 |
| <i>Kristóf, É.-Juhász, A. Z.:</i> A dolomit kristályszerkezetének mechanokémiai átalakulása | 181 |
| <i>Horváth, J.:</i> A gipszformagyártás fejlesztése a Zsolnay Porcelángyárban | 186 |
| <i>Horváth, I.:</i> Lángtűzelésű üveglvasztó kemencék felépítménye és boltozata olvasztva öntött tűzálló idomokból | 188 |
| <i>Kohányi, I.-Pintér, I.:</i> A víztakarékos fritte-technológia megvalósítása a TUNGSRAM Rt. Zalaegerszegi gyárában | 195 |
| <i>Isep, G.-Horváth, Z.:</i> VILLAS Hungária — bitumenes vízszigetelő anyagokat gyártó és forgalmazó Kft. | 196 |
| A világ szilikátiparából | 198 |

CONTENS

| | |
|---|-----|
| <i>Balázs, Gy.-Kovács, K.:</i> Determination of Chloride Ion Content in Reinforced Concrete Structures | 162 |
| <i>Redler, L.:</i> Quantitative X-ray Powder Diffraction Analysis of High alumina Cements | 173 |
| <i>Kristóf, É.-Juhász, A. Z.:</i> Mechanochemical Crystal-Structure Changes in Dolomite | 181 |
| <i>Horváth, J.:</i> Development of Plaster Mould Preparation in the Zsolnay Porcelain Works | 186 |
| <i>Horváth, I.:</i> Superstructure and Arch of Flame-fuelled Glassmelting Kilns made of Electrocast Refractories | 188 |
| <i>Kohányi, I.-Pintér, I.:</i> Fitto-technology for Improved Water Economy in the TUNGSRAM Co, Zalaegerszeg plant | 195 |
| <i>Isep, G.-Horváth, Z.:</i> VILLAS Hungária Co. Ltd. for Producing and Selling Bituminous Water-Insulating Materials | 196 |

INHALT

| | |
|--|-----|
| <i>Balázs, Gy.-Kovács, K.:</i> Die Bestimmung des Chloridgehaltes von Stahlbetonkonstruktionen | 162 |
| <i>Redler, L.:</i> Quantitative Phasenanalyse von Aluminatezementen mittels Röntgenstrahlenstaubdiffraktion | 173 |
| <i>A. Z.:</i> Die mechanochemische Änderung der Kristallstruktur des Dolomits | 181 |
| <i>Horváth, J.:</i> Die Entwicklung der Gipsformenherstellung in der Zsolnay Porzellanfabrik | 186 |
| <i>Horváth, I.:</i> Oberbau und Gewölbe von flammenbeheizten Glasschmelzöfen aus schmelzflüssig gegossenen Feuerfeststeinen | 188 |
| <i>Kohányi, I.-Pintér, I.:</i> Die Verwirklichung einer wassersparenden Fritte-technologie im Werk Zalaegerszeg der TUNGSRAM AG. | 195 |
| <i>Isep, G.-Horváth, Z.:</i> VILLAS Hungária GmbH für die Herstellung und Verkauf von bitumenösen Wasserisoli-erstoffe | 196 |

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|-----|
| <i>Балаж, Дь.-Ковач, К.:</i> Определение содержания ионов хлора в ж. б. конструкциях | 162 |
| <i>Редлер, Л.:</i> Количественный рентгеновский фазовый анализ порошков глинозёмистого цемента | 173 |
| <i>Криштоф, Э.-Юхас, А. З.:</i> Механохимическое превращение кристаллической структуры доломита | 181 |
| <i>Хорват, Й.:</i> Развитие производства гипсовых форм на фарфоровом заводе Жольная | 186 |
| <i>Хорват, И.:</i> Стены и свода плавильных стекловаренных печей, выполненные из плавильных, литых огнеупорных деталей | 188 |
| <i>Кохани, И.-Пинтер, И.:</i> Внедрение маловодоемкой фritte-технологии на залаegersзегском заводе а/о Тунгсрам | 195 |
| <i>Ишеп, Г.-Хорват, З.:</i> ВИЛЛАС Хунгария-Общество ограниченной ответственности (КФТ) по производству и пролаже битумных гидроизоляционных материалов | 196 |

A vasbeton szerkezetek kloridion-tartalmának meghatározása

Balázs Gy.—Kovács Károly,
Budapesti Műszaki Egyetem

A beton leggyakrabban előforduló szennyező anyagai a közlekedésépítésben a kloridok.

A kloridok meghatározását a betonban a mintavétel nehezíti, amely magminta, vagy furatliszi alakjában állítható elő, majd a helyszínen, vagy laboratóriumban feltárják, illetve kinyerik belőle a kloridokat.

Az iontartalom meghatározását ezüst-nitrátos vagy higany-rodanidos lecsapással végzik. A különböző eljárások a végpontkijelzésben térnek el egymástól. A különböző kémiai indikátorok mellett a potenciometrikus közvetett és közvetlen módszert alkalmazzák. Emellett egyéb anyagszerkezet vizsgáló módszer is alkalmas a kimutatásra (spektrális, elektronmikroszkópos és röntgen-diffraktométeres módszerek). Helyszíni meghatározáshoz alkalmas az oszlopkromatográfiás Quantab nevű gyorseszti.

Minőségi kimutatásra is bemutatnak alkalmas módszereket.

A vizsgálat szükségessége és módszerei

A beton porózus építőanyag, így abba a kloridionok bejuthatnak. A kloridtartalom vizsgálatának célja annak a meghatározása, hogy milyen mélyre mennyi kloridion hatolt be, és ez okoz-e acélbetét-korróziót.

Chlorides often occur in concrete, due to attack by de-icing agents.

Sampling of contaminated concrete can be done by drilling; powder or core can be subsequently analysed in situ, or in the laboratory.

Several chemical methods (e. g. silver nitrate or mercury thiocyanate precipitation) and end-point indication (e. g. Mohr, Fajans, or potentiometric) can be used, but more up-to-date methods (AAS, XRF, neutron activation etc.) also exist. In some cases a direct determination of Cl⁻ by a chloride-selective electrode is possible too. Among in-situ tests the Quantab (semi-quantitative) method is frequently used, while the silver nitrate spray + potassium chromate method is suitable for qualitative tests only.

Accuracy of the method is outlined.

A portlandit [Ca(OH)₂] és az aluminátok a betonban a kloridionok egy részét komplex sók (pl. Friedel-só) formájában megkötik, ez azonban nem okoz korróziót. Ha portlandit nincs jelen a betonban (karbonátosodott vagy kioldódott stb.), akkor a teljes kloridtartalom a pórusvízben disszociált állapotban található és acélkorróziót okoz.

Összefoglaló táblázat

1. táblázat

| A módszer megnevezése | Feltérési igény | | Kvalitatív „in situ” módszer | Kvantitatív módszer | | Félkvantitatív „in situ” módszer | Megjegyzés |
|--|-----------------|--------------|------------------------------|---------------------|-----------|----------------------------------|------------------------|
| | nincs (száraz) | van (nedves) | | labor | „in situ” | | |
| Mohr szerint K ₂ CrO ₄ indikátoros | - | + | + | + | — | — | |
| Volhard szerinti Fe(SCN) ₃ indikátoros | - | + | + | + | — | — | |
| Fajans (Collepari) szerinti fluoereszein indikátoros | - | + | + | + | — | — | |
| Merck-féle difenil-karbazon indikátoros | - | + | — | — | + | + | töménységtől függően |
| Schöppel-szerinti UV eljárás | + | + | + | — | — | — | |
| Potenciometrikus | - | - | — | + | + | + | töménységtől függően |
| Direkt potenciometrikus | - | + | — | + | + | — | |
| Quantab teszt módszer | - | + | + | — | + | + | töménységtől függően |
| Fotometrikus | - | + | — | + | + | + | körülményektől függően |
| Atomabszorpciós spektroszkópia | - | + | — | + | — | — | |
| Röntgenfluoreszcencia | + | - | — | + | — | — | |
| Röntgendiffraktometria | + | - | — | + | — | — | |
| Raszter elektronmikroszkóp | + | - | + | + | — | — | |
| Neutron aktivizációs analízis | + | - | — | + | — | — | |

Megjegyzés: A feltérás attól függően szükséges, hogy kvalitatív vagy kvantitatív vizsgálatot végzünk. A megjegyzés rovatban jelzett töménységfüggőség azt jelenti, hogy kis koncentrációban előforduló kloridionok meghatározásánál a jelentkező hiba oly mértékű, hogy ilyenkor csak félkvantitatív módszerként fogadható el.

A vizsgálati eljárások különböző módon közelítik meg egy anyag jelenlétének bizonyítását az adott rendszerben.

Először azt kell kimutatni, hogy a vizsgált anyag (jelen esetben a kloridsó) jelen van-e (*kvalitatív módszer*)? Ha nincs jelen, ez a tény a felújításra vonatkozó döntést alapvetően egyszerűsíti. Ha jelen van, akkor meg kell határozni annak mennyiségét is (*kvantitatív módszer*).

A pontos vizsgálatokat kémiai laboratóriumban lehet elvégezteni. A legtöbb esetben azonban gyors tájékozódásra van szükség, ami nem tesz lehetővé laboratóriumi vizsgálatokat. Ezért fejlesztették ki az ún. „in situ” mérés-technikát. E módszerek általában csak közelítő pontosságúak és ezért kényesebb esetekben a laboratóriumi mérésekre is szükség van.

A kvalitatív vizsgálatok jól elvégezhetőek a munkahe-lyeken is, ezért ezek „in situ” módszerek; a kvantitatív eljárások csak az előbbieken megfogalmazott közelítés-sel. Ezeket az eljárásokat éppen ezért *félkvantitatív* mód-szereknek nevezzük.

A vizsgálatokkal általában az összes kloridiontartalmat tudjuk meghatározni.

Megkülönböztetünk *nedves* és *száraz* eljárást. A nedves eljárás során a betonmintát el kell porítani. Minél fino-mabbra porítják, annál nagyobb lesz a mérés pontossága. A porított anyagot vagy feloldják, vagy extrahálják belőle a kloridiontartalmat és azután a szűrletből meghatározzák mennyiségét.

A vizsgálatra közvetlenül felhasználható a kipréselt porúsolat is [7]. A nedves eljárás tehát inkább laboratóri-umi vizsgálati módszer, de „in situ” méréseknél is használ-ják. A száraz eljárás során a letört betonfelületen vagy kifúrt furatliszton közvetlenül végzik a vizsgálatot, tehát az „in situ” vizsgálatnak tekinthető.

A jelenleg számításba vehető módszereket az *1. táblá-zat* szemlélteti.

A mérés helyének a kiválasztása

A mérési helyeket nagy körültekintéssel kell kiválasztani. A kloridion közvetlen érintkezés, fröcskölő víz és perme-tező köd formájában jut a betonba. A közvetlen érintkezés a hídpályalemezen, a dilatációknál, és hibás dilatációk vagy rossz vízzárás esetén a fejgerendákon, oszlopokon következik be. Az utóbbi helyeken eső utáni vizesedés jelzi a veszélyt. Sok esetben már repedések, mállás, ütöge-tésre kongó hang is az aktív korrózió jele. *A közvetlen érintkezés esetén a legnagyobb a mélységbeli behatolás.* A fröcskölő víz formájában jelentkező kloridion szennyezést a járművek okozzák. A ködpermet rendszerint a gyorsan haladó járművek mögött keletkezik. A betonra való hatása a hólatyakhoz, vízhez képest kisebb. A vizsgálati helyek kijelölésekor azt is el kell döntenie, hogy milyen kiegészítő vizsgálatokat (pl. karbonátosodási mélység, cementtarta-lom) kell elvégezni.

Próbavétel

A próbavétel formái:

- magminta,

- furatliszt,
- letört darab.

A *magmintát* általában nedves fúrással veszik. Kis át-mérőjű, különleges fúrókkal azonban szárazon is lehet fúrni.

Megvizsgálták a nedves fúrás kloridkioldó hatását, vál-toztatva az öblítővíz mennyiségét [8]. A kimosások hatását azonban ma még nem lehet számszerűsíteni, mivel az függ a magminta átmérőjétől, porozitásától, nedvességtartalmá-tól. Rögzíthető, hogy 50 mm-nél nagyobb átmérőjű furat-magok közepén tömör betonnál, már gyakorlatilag változatlan marad a kloridtartalom a betonban a minta felszínre alatti 10 mm mélységben.

Magmintavétel során a következő szabályok betartását javasoljuk [3].

A magmintavétel *nedves fúrással* csak tömör betonnál megfelelő, mert különben a kloridot a víz kimossa. A kivett magmintát közvetlenül a próbavétel után vízzel le kell öblíteni és úgy kell tárolni, hogy a víz ne hatolhasson bele. Fúrás előtt célszerű a felületre viaszt olvasztani. A mag-minták átmérője lehetőleg 100 mm legyen, de ha $d_{max} > 50$ mm-nél, akkor 150 mm.

Ha a *magmintát száraz fúrással* vesszük, akkor a mag-minta átmérője

| | |
|-----------------------------|-----------------|
| d_{max} 12 mm-ig | legalább 20 mm, |
| d_{max} 16 mm-ig | legalább 30 mm, |
| $d_{max} = 16-32$ mm esetén | legalább 50 mm |

legyen.

Ha a magminták átmérője ennél kisebb, akkor egymás mellett annyi magmintát kell kifúrni, hogy a felsorolt ármérőknél megfelelő keresztmetszeti terület kiadódjék. Az így kivett próbákat együtt egy próbának tekintjük. 50 mm-nél hosszabb magmintát részdarabokban is ki szabad fúrni, de a részeket gondosan jelölni kell. A kifúrt magmin-tát sűrített levegővel meg kell tisztítani és szárazon kell tárolni.

Útvefúróval vagy *kemény vésővel* a próbát, 10 mm-en-ként haladva (0–10, 10–20 mm stb.) kell venni és próba-vételi egységenként jól záró üvegebe légmentesen el kell zárni. Minden részmintavétel után a furat mélységet mély-ségmérővel mm-pontossággal meg kell mérni. A fúrólyu-kak legkisebb számát a d_{max} és a fúrólyuk átmérője függvényében a *2. táblázatban* adjuk meg, a mélységbeli részmintatávolságot 10 mm-nek tételezve fel.

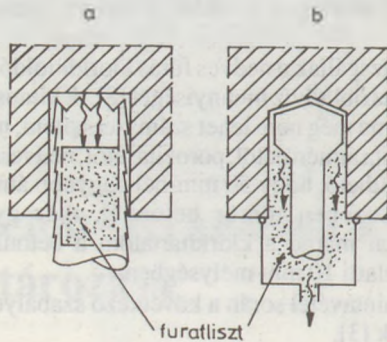
2. táblázat

A fúrólyukak minimális száma d_{max} és a fúróátmérő függvényében [3]

| d_{max} , mm | A fúrólyukak száma a mm-ben mért fúróát-mérőhöz | | | |
|----------------|---|----|----|----|
| | 20 | 26 | 32 | 40 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 16 | 2 | 1 | 1 | 1 |
| 32 | 5 | 3 | 1 | 1 |

A furatlisztet többféleképpen lehet kinyerni (*1. ábra*). Az *1. a) ábra* szerinti esetben a fúrószerszám egy koroná-val van ellátva, saját magának fúr lyukat, a furatlisztet a korona tartályában fogják fel. A tervbe vett fúrási mélység elérése után a koronát leveszik, tartályát gumidugóval légmentesen lezárják. A furatlisztet a levegővel elhanyagol-

ható mértékben érintkeznek. Használható a módszer felfelé (függőleges) irányuló fúrásiránytól a vízszintes irányig (lefelé nem).



1. ábra

A próbavétel lehetőségei ütvefúró használata esetén [8]

Szívófúró esetében: vagy a fúrócsatormán keresztül (1. b) ábra) vagy a fúró külső széléről kerül a furatliszt egy tartályba. Vízszintes és függőlegesen lefelé irányuló fúrások esetén szűrővel ellátott szívóberendezésre is szükség van. A kiszívás felfelé ferde furatok esetében is célszerű. A vett mintát a levegőtől olyan gyorsan el kell zárni, ahogy az csak lehetséges.

A fúróberendezést minden részpróba után meg kell tisztítani, hogy a próbavételt meg ne hamisítsák.

A tört-vésett darabok általában helyszíni vizsgálatra, illetve elporítva laboratóriumi vizsgálatra is alkalmasak.

A gyakorlati tapasztalat azt mutatja, hogy a magmintákon meghatározott kloridtartalmak szórása kisebb, mint a furatlisztből meghatározottaké. Ennek oka egyrészt a furatliszt lényegesen kisebb mennyisége, másrészt a furatliszt kiszívásakor nagy lehet a finom rész vesztesége (amit el kell kerülni). A megbízhatóságot növelni lehet azáltal, ha ugyanabban a környezetben több fúrást végzünk és az azonos mélységből vett furatlisztet összekeverve egy mintának tekintjük.

Akármilyen módon vesszük is a próbát, azt a lehető leggyorsabban légmentesen el kell zárni. A légmentes elzárás célja a karbonátosodás és a kiszáradás meggátolása.

Megjegyzendő, hogy az ütvefúróval és a magfúrással vett mintákban a nedvességtartalom megváltozik, ezért csak a vésett minták esetében szabad azt figyelembe venni.

Laboratóriumi kloridmeghatározások

Előkészítés a vizsgálatra

Az előkészítő műveletek közül a porítást és a klorid-tartalom oldatbavitelét — az „in situ” módszereknél is — a módszernek megfelelő mértékig elvégzik. Ez alól azok a módszerek kivételek, amelyek kvalitatíve a betonszöveten bizonyítják a kloridion jelenlétét.

A magmintákat az eredeti felülettel párhuzamosan szárazon vagy 1,3 butándiol-oldatos hűtéssel lapokra fűrészelik, vagy vésővel levésik. A kifűrészelt lapok vastagságát, helyüket a beton felszínétől mért távolságukat mm-pontosan meg kell mérni.

A mintákat mozsárban meg kell törni vagy kis malomban megőrölni úgy, hogy az anyaga a 900-as szitán (lyukbőség: 0,200 mm) átessen. Ha csak az adalékanyag vizsgálatára szolgáló szitasor áll rendelkezésre, akkor az őrlemény essék át a 0,25 mm-es szitán és legalább 50%-a a 0,125 mm-es szitán. A nedves mintákat a szitálás előtt, a száraz mintákat a szitálás után 105 ± 5 °C hőmérsékletű szárító szekrényben tömegállandóságig ki kell szárítani. A porító berendezést minden részpróba porítása után meg kell tisztítani.

A kiszáritott részpróbákat a levegőtől gondosan el kell zárni.

Kloridmeghatározás előtt a próbát homogenizálni kell keveréssel vagy ötszöri egymás utáni szitálással, 1 mm lyukbőségű szitán.

A homogenizált anyagból kloridtartalom meghatározásánál legalább 2, klorideloszlás vizsgálatánál legalább 1 db, kb. 2 g-os próbát kell kimérni.

A furatliszt finomsága szintén feleljen meg a magmintáknál leírtaknak, ha szükséges finomítani kell. A pormintákat ezután szárítani és homogenizálni kell, az előzőekben leírtak szerint.

A kloridion kinyerése, feltárások

Az analitikában feltárásnak egyfajta lúgos ömlesztéses módszerrel való oldatbavitelt nevezünk, itt azonban általában a kloridion kinyerését jelenti a betonporból, függetlenül a kinyerés módjától.

Feltárni csak a nedves eljárások esetén szükséges, mert a száraz eljárások esetén közvetlenül a porított minta vizsgálható.

A feltárást, illetve a kloridion kinyerést többféleképpen végezhetjük el. A legegyszerűbb kinyerési mód a forró vizes extrahálás. Alkoholokkal is lehet a kloridokat extrahálni, bár figyelembe kell venni oldhatóságukat a különböző alkoholokban (3. táblázat).

3. táblázat
Az egyes sók oldhatósága 20 °C-os vízben és alkoholban [8]

| Oldószer | NaCl-ből | CaCl ₂ -ből | MgCl ₂ -ből |
|-------------|--------------------|------------------------|------------------------|
| | kioldott anyag, m% | | |
| Víz | 26,4 | 46,1* | 35,3 |
| Metanol | 1,401 | 22,6 | 13,8 |
| Etanol | 0,065 | 20,5 | 5,3 |
| Izopropanol | 0,003 | 13,6 | — |

*25 °C-on

A beton cementkő-tartalma savakban feloldható, és erős lúgokban feltárható adalékanyag-tartalma is; a benne levő kloridionokkal együtt oldatba vihető.

Célszerűen salétromsavas, illetve szódás feltárást alkalmaznak. Leggyakrabban a salétromsavas oldást használják.

Bármely feltárási módszert alkalmazva, a nyert oldat feldolgozásánál követni kell az analitikai kémiában kidolgozott eljárási szabályokat. Ezért az oldatba vitt anyagot szűréssel elválasztjuk a szilárd részekről, desztillált vízzel kimossuk a visszamaradó szilárd részekben levő oldott anyagot, majd a szűrletrészeket mérőlombikban egyesít-

jük. Az oldatrészeket desztillált vízzel adott térfogatra egészítjük ki. Ebből az ún. törzsoldatból pipettával pontos térfogategységeket szívunk ki és legalább 3 párhuzamos méréssel — a későbbiekben részletezett eljárások valamelyikével — meghatározzuk a benne levő kloridionok mennyiségét.

Az eljárástól függően a törzsoldat előállítását folyamán elvégezzük a szükséges pH-beállításokat is, hogy a feleslegesben adagolt feltárányag erős savas, vagy lúgos hatása a későbbiekben ne zavarja a meghatározást. Ezt célszerű a szűrés előtt végezni, mert legtöbbször csapadék képződik a folyamatban, amittől az oldott anyagot el kell választani. Mivel egyes eljárások nagyon érzékenyek a pH-értékre, és a részpróbák desztillált vizes hígításakor a pH-érték változik, ezekenél a pH-beállításokat közvetlenül a meghatározást megelőzően a részpróbákon végezzük el.

Példaként a leggyakrabban használt *salétromsavas eljárást* a következőkben részletesen ismertetjük.

A feltárás azon alapszik, hogy a hígított erős savak oldatai gyakorlatilag teljesen feloldják a cementkövet, de nem oldják a kvarc anyagú adalékanyagokat. Amennyiben a kvarcadalék mellett más adalékanyag is jelen van, úgy ez az eljárás csak akkor használható, ha meggyőződünk arról, hogy az adalékanyagoknak nincs saját kloridtartalma.

A kiszáritott, homogenizált mintát főzőpohárba mérjük és összekeverjük a hígított salétromsavval. Ezután forró desztillált vizet adunk hozzá, az oldatot óráüveggel lefedjük. Az oldatot először tömény ammónium-hidroxid oldattal közelítően 4 pH-júra állítjuk be, azután pedig cseppenként adagolva a hígított ammónium-hidroxid oldatot, 5 pH-júra. Az első beállítást univerzál indikátorpapírral, a másodikat pH-méterrel ellenőrizzük.

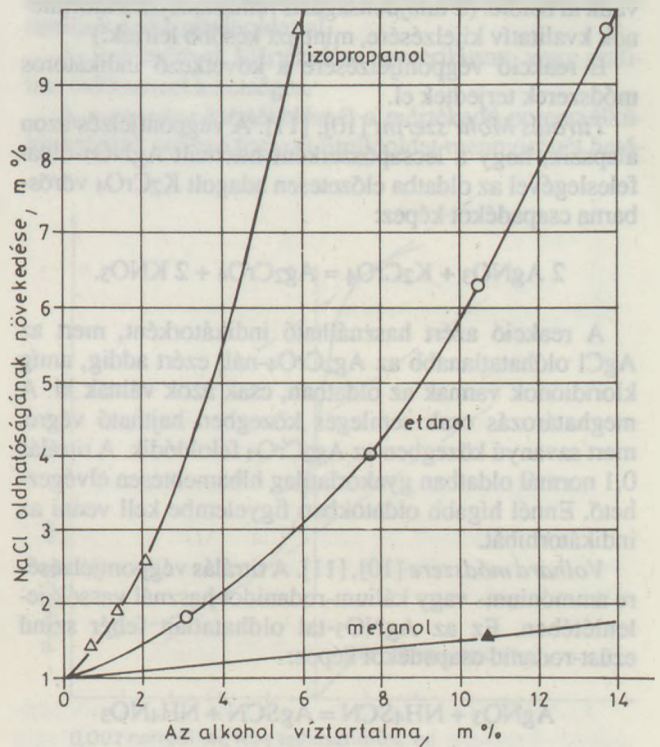
Pelyhes csapadék képződik. A csapadékot és az egyéb szilárd részeket szűréssel választjuk le, a forró oldatot mérőlombikba szűrjük. Ezt követően a szűrőn visszamaradt anyagot forró desztillált vízzel kimossuk és a szűrleteket egyesítjük a mérőlombikban. Szobahőmérsékletre hűtve, a mérőlombikot desztillált vízzel feltöltjük a hitelesítési jelig.

A többi eljárásnak csak az elvét ismertetjük.

Vizes feltárás. A vizes feltárás eredménye a víz hőmérsékletétől, a feltárás időtartamától és a víz—szilárd rész arányától függ. 10 perces forró vizes feltárással 85–90%-os extrakció érhető el. Egyes kutatások szerint megfelelő időtartamú forró vizes feltárással elérhető a salétromsavas feltárás hatékonysága. Ez ellenmondani látszik annak a ténynek, hogy a kloridion egy része vízben oldhatatlan Friedel-só alakjában van lekötve a cementben. Mivel ez savanyú, vagy semleges közegben bomlik el, ezt a feltételt oldáskor meg kell teremteni. Hideg vizes feltárással lényegesen kisebb a feltáráható kloridion-tartalom, tehát e módszert nem ajánljuk. Hibálegéség az, hogy a feltárás mértéke függ a próba kloridtartalmától, a víz és a vizsgált próba tömegarányától.

Szódás feltárás. 10%-os szóda (Na_2CO_3 -oldat) is alkalmas a feltárássra. A feltárás mértékét azonban egyes kutatók bizonytalanoknak tartják.

Alkoholos feltárás. Egyes kutatók a kémiailag kötetlen kloridion-tartalom meghatározására használják. Alkoholal kevesebb kloridot lehet feltárni, mint forró vizes extrakcióval.



2. ábra

Az alkohol víztartalmának hatása NaCl oldhatóságra

Ezenkívül a só oldhatósága függ

- az alkohol fajtájától,
- a só fajtájától,
- az alkohol víztartalmától (2. ábra).

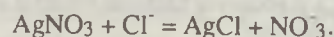
A 3. táblázatból kivehető, hogy éppen a NaCl oldhatósága igen kicsi az alkoholokban, ezért ez a módszer nálunk, ahol főleg ez a szórósó anyaga, nem használható.

Pirolízises feltárás. Katalizátor jelenlétében az előszáritott mintát égetőcsónakban 700 °C-os kemencébe teszik, majd a kemencét 1000–1100 °C-ra fűtik. Közben vízgőzt vezetnek át a kemencésőben, ami a kipárolgó kloridokat szállítja. A kondenzálódó vizes kloridoldatot vizsgálják [9].

A kloridion kimutatására alkalmas kémiai reakciók (nedves kémiai módszerek)

A mennyiségi meghatározáshoz alkalmazható módszerek azon az elven alapulnak, hogy az oldatban levő kloridiont valamilyen módszerrel kicsapatjuk, s a kloridion eltűnését az oldatból valamilyen módon kijelegzük. A kijelzés általában vizuális, amit megfelelő színreakciót adó indikátor segítségével érhetünk el; vagy elektromos, ami az ionkoncentráció változásához tartozó feszültségváltozással észlelhető.

A kloridionok kicsapatására csak néhány reakció ismeretes. A legelterjedtebben a következőt alkalmazzák:

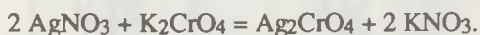


Az AgCl fehér színű, nehezen oldható csapadékot ad, amely fény hatására fokozatosan szürkül, mert fém ezüst

válí ki belőle. (E tulajdonságát is felhasználják a kloridionok kvalitatív kijelzésére, mint azt később leírjuk.)

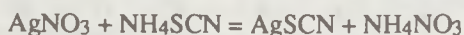
E reakció végpontjelzésére a következő indikátoros módszerek terjedtek el.

Titrálás Mohr szerint [10], [11]. A végpontjelzés azon alapszik, hogy a lecsapószerként használt AgNO_3 -oldat feleslegével az oldatba előzetesen adagolt K_2CrO_4 vörösbarna csapadékot képez:

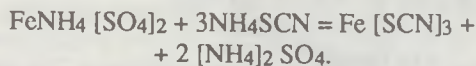


A reakció azért használható indikátorként, mert az AgCl oldhatatlanabb az Ag_2CrO_4 -nál, ezért addig, amíg kloridionok vannak az oldatban, csak azok válnak ki. A meghatározás csak semleges közegben hajtható végre, mert savanyú közegben az Ag_2CrO_4 feloldódik. A titrálás 0,1 normál oldatban gyakorlatilag hibamentesen elvégezhető. Ennél higabb oldatokban figyelembe kell venni az indikátorhibát.

Volhard módszere [10], [11]. A titrálás végpontjelzésére ammónium- vagy kálium-rodanidot használ vassók jelenlétében. Ez az AgNO_3 -tal oldhatatlan fehér színű ezüst-rodanid csapadékot képez:



Ennek az oldhatósága olyan kicsi, hogy az oldatban csak akkor keletkezik vörös színű vas-rodanid, ha az AgNO_3 már elfogyott:

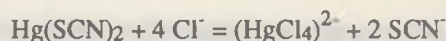


A kloridionokat tehát fölös mennyiségű AgNO_3 -tal lecsapják, és a megmaradó mennyiségű AgNO_3 -ot visszatitrálják a rodanid-oldattal. Az oldatba előzetesen $\text{FeNH}_4 [\text{SO}_4]_2$ -ot adagolnak és megsavanyítják salétromsavval.

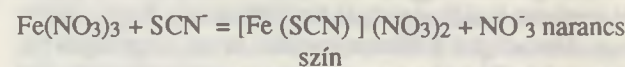
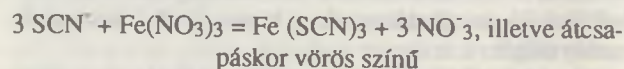
Fajans módszere [10], [11]. Azon az elven alapszik, hogy az ún. *adszorpciós indikátorok* a kolloidálisan kiváló csapadékok felületén színváltozás közben megkötődnek. A titrálás ekvivalenciapontja közelében a csapadék felülete elektromosan áttöltődik, az adszorpciós viszonyok megváltoznak, amit az indikátor színváltozása jelez. Az ezüst-klorid csapadék esetében az ekvivalenciapont előtt a felületen kloridionok kötődnek meg és így az negatív töltésű lesz, a feleslegben adagolt ezüstnitrát oldat hatására ezüstionok adszorbeálódnak és pozitív töltésűvé válik (*Paneth-szabály*). Ha az oldatban fluoreszcein van jelen, akkor annak anionja a pozitív töltésű felületen képes megkötődni és az eredetileg sárga színe rózsaszínűre változik.

A másik kloridion lecsapási reakció *higany (II)-rodaniddal* végezhető el. Ez azért lehetséges, mert a keletkező higany-klorid oldhatósága kisebb, mint a higany-rodanidé, így a rodanidionok oldatba mennek és az oldatba adagolt vas(III)-ionok jelenlétében vörösre színeződnek. Ennél is többfajta kijelzést használhatnak. Az egyik módszer szerint a feleslegben adagolt higany-rodanidot $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ jelenlétében 0,1 n sósavval titrálják vissza a vörös, illetve narancsszín eltűnéséig.

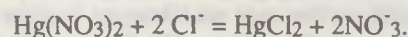
A reakció a következő:



indikátor reakció



Ma már elsősorban a fotometriás végpontjelzést használják, amikor a felszabaduló rodanidionok vas (III)-ionokkal képzett vörös színű oldatának fényelnyelését fotométerrel határozzák meg. A meghatározáshoz a vörös komplementer színének számító 470 nm-es hullámhosszúságú zöld fényt színszűrővel állítják elő, így a fénykioltás elvével lehet az oldat koncentrációját megadó programkártyákat illeszteni, így a meghatározás gyors és sorozatokban végezhető [6], [7], [8]. A kloridionok lecsapása elvégezhető közvetlenül és $\text{Hg} (\text{NO}_3)_2$ -oldattal [11]:



A végpont-kijelzés olyan indikátorokkal lehetséges, amelyek a feleslegben adagolt $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -tal színreakcióba lépnek. Ilyen alkalmas indikátor a Na-(pentaciano-nitrozilferrát), vagy újabban a difenil-karbazon.

Potenciometrius végpontjelzés (3. ábra)

Ezt a módszert és a következő pontban ismertetett továbbfejlesztett változatát részletesebben tárgyaljuk, mert ez a leggyakrabban használt eljárás.

Amint az előzőekben láttuk, a meghatározásoknál az oldatba vitt kloridionokat valamilyen módon lecsaptuk, azaz kivontuk az oldatból. A kloridionok eltűnését valamilyen kémiai indikátorral jeleztük színreakció segítségével. Az oldatban ilyenkor potenciálváltozás is bekövetkezik, hiszen a megoldástól függően negatív, vagy pozitív töltésű ionok tűnnek el vagy keletkeznek.

Ha egy fémet saját ionjait tartalmazó oldatába merítjük, az érintkezési felületen potenciálkülönbség alakul ki, mert a kémiai potenciáljától függően ionos oldatba igyekszik jutni, vagy az ionok fémes állapotba akarnak kiválni. A kialakult feszültséget *elektrodpotenciálnak* nevezzük, amely függ az anyagi minőségtől, a koncentrációtól és a hőmérséklettől. Az összefüggést a *Nernst-egyenlet* fejezi ki:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \alpha,$$

ahol:

E — az aktuális elektródpotenciál,

E_0 — a normál-elektrodpotenciál, anyagi állandó,

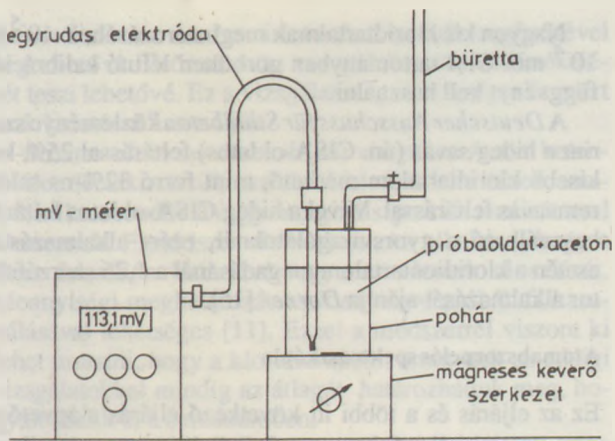
R — az egyetemes gázállandó,

T — a hőmérséklet, K

F — a Faraday-féle szám,

n — az elektronszám változás az ion kialakulásakor,

α — az ionaktivitás.



3. ábra
Potenciometrius kloridmeghatározás [3]

A gyakorlatban az összefüggést 25 °C-ra, tízes alapú logaritmusra és α helyett az ionkoncentrációra transzformálják, így a következő egyszerűsített formában használható:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg c;$$

ennek alapján az oldat koncentrációja feszültségméréssel meghatározható.

A mérés kivitelezésekor, mivel abszolút potenciálértéket nem lehet mérni, csak potenciálkülönbséget (elektromotoros erőt), szükség van egy vonatkoztatási elektródra. Ilyen elektródként a standard-hidrogénelektrodát használják (760 Hgmm nyomású, 1-es aktivitású-koncentrációjú gázelektroda, elektródpotenciálja nulla értékű). Mivel a gyakorlatban ezzel lehetetlen dolgozni, másfajta vonatkoztatási elektródákat használnak, és ezeknek a standard potenciálértékét adják meg a hidrogénéhez viszonyítva. A méréskor tehát az alkalmazott vonatkoztatási és a mérőelektroda közötti elektromotoros erőt figyelhetjük meg.

A méréskor az ionok eltűnése az oldatból nagymértékű potenciálváltozást eredményez. A kloridok kicsapásakor fellépő potenciálváltozást az adagolt ezüst-nitrát oldat hatására a 4. ábra mutatja be. Látható, hogy az ekvivalenciapont jól érzékelhető, és kijelvezhető az inflexiós pontból. Ennél a módszernél tehát a legnagyobb feszültségváltozás helyével határozzuk meg a végpontot. A méréshez egy 0,1 mV érzékenységű nagy bemeneti impedanciájú feszültségmérő szükséges.

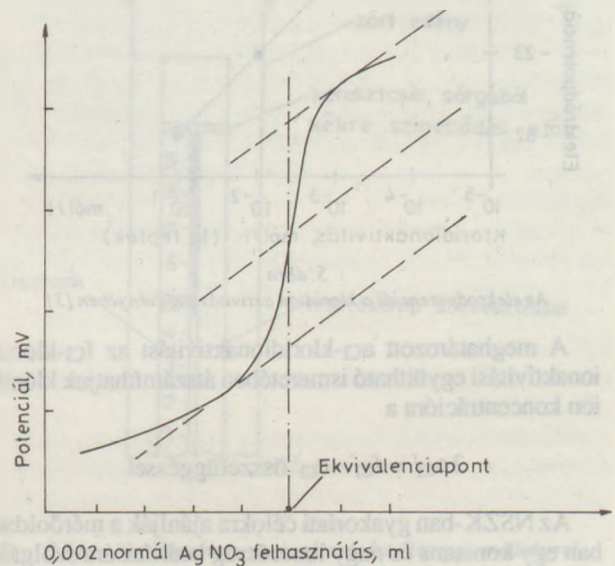
A vizsgálat leírása. A törzsoldatból részpróbát veszünk. Az oldat pH-ját hígított ammónium-hidroxid oldattal 2,5-re állítjuk be, majd acetont adunk hozzá és a 3. ábra szerinti mérőberendezésen, állandó keverés közben, ezüst-nitrát oldattal titráljuk. Az ekvivalencia pontot (4. ábra) arról lehet felismerni, hogy a potenciálesés a választott konstans résztérfogatra vonatkoztatva a legnagyobb. Nagy kloridtartalmak meghatározásakor a titrálás kezdetén és végén 1 ml ezüst-nitrát oldat adagolható. 0,01%-nál kisebb kloridtartalmak esetén a titrálás előtt az oldatot nátrium-klorid oldattal dúsítjuk, amit a kloridtartalom kiszámításakor figyelembe veszünk. Ilyen esetben a bémért anyag és a hígított salétromsav mennyisége is megduplázódik.

A felhasznált reagensek, szűrők stb. rendszerint nagyon kicsi kloridtartalmát vakpróbával figyelembe kell venni. Ehhez előállítjuk a feltárásnál ismertetettek szerint a be-

tonliszt nélküli, adott nátrium-klorid tartalmú oldatot és titráljuk ezüst-nitrát oldattal.

Az eredmények kiértékelése numerikusan, vagy grafikus módszerrel lehetséges.

A numerikus kiértékelésnél a mértékadó potenciálkülönbséghez tartozó fogyott titrálóoldat mennyiségét hatá-



4. ábra
A titrálás potenciálgörbéje [3]

rozzuk meg. Ebből sztöchiometrikus számítással kapjuk a kloridion koncentrációt.

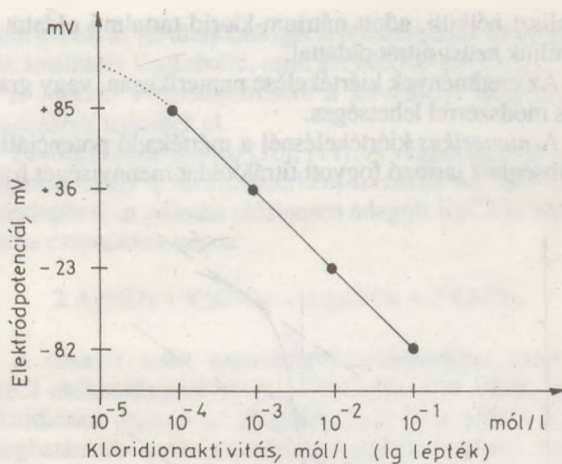
A grafikus értékelésnél a titrálási görbét mm-papírra felrajzolva, az inflexiós ponton át húzott függőleges vonal metszéspontja adja meg a fogyott titrálóoldat mennyiségét, amelyből sztöchiometrikus számítással kapható meg a kloridion-tartalom.

Közvetlen potenciometrius végpontjelzés

Az előző módszer bármely ion meghatározására alkalmas, ahol titráláshoz szükséges peremfeltételek összehozhatók. Az analitikai módszerek fejlődése során sok gyakran meghatározandó ionra találtak speciális elektródarendszereket, amelyek csak az illető ion aktivitásváltozását érzékelik. Ezek az ún. *ionszelektív elektródák*. Létezik a kloridionra szelektív elektróda is, és így egy adott oldatból azok közvetlenül, több más ion jelenlétében is a potenciálváltozástól meghatározhatók.

A vizsgálat sokkal nagyobb pontosságot igényel, mint az előző eljárás, a koncentráció-feszültség kalibrációt gyakran el kell végezni, az elektródák kezelése fegyelmezettséget igényel. Sorozatvizsgálatoknál gyorsasága mégis nagy előny. A már bemutatott *Nernst-egyenletből* következik, hogy a kloridionaktivitás tízszeres változása állandó hőmérsékleten 59 mV potenciálváltozást okoz, ha a 10-es alapú logaritmussal dolgozunk, így lineáris összefüggés nyerhető közöttük (5. ábra).

Nagyon kicsi aktivitásoknál ($< 10^{-4}$ mól/l) a függvény görbült.



5. ábra

Az elektrodpotenciál a kloridion aktivitás függvényében [3]

A meghatározott a_{Cl^-} -kloridionaktivitást az f_{Cl^-} -kloridionaktivitási együttható ismeretében átszámíthatjuk kloridion koncentrációra a

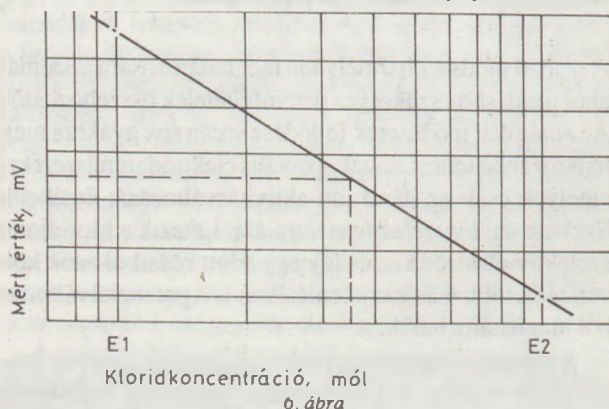
$$3 a_{Cl^-} = f_{Cl^-} \cdot c_{Cl^-} \text{ összefüggéssel.}$$

Az NSZK-ban gyakorlati célokra ajánlják a mérőoldatban egy konstans és nagy ionerősség beállítására szolgáló ún. ISA (Ion Strength Adjustor)-oldat használatát mert akkor $f_{Cl^-} = 1$ és a kloridionkoncentráció az oldat kloridionaktivitásával egyezik meg. Az ISA-oldatot az elektródát gyártó cég az elektróda-töltőoldattal és az elektróddal együtt szállítja.

A kalibrációs görbe elkészítéséhez közömbös kémhatású kloridiontartalmú (pl. NaCl kalibrációs oldat) és definiált sáverősségű salétromsavas nátrium-klorid oldatot kell ISA-oldat hozzáadásával elkészíteni.

A kalibrációs görbét minden új mérési sorozat előtt meg kell határozni.

Mérés és értékelés. Az elektróda desztillált vízzel leöblített és szívóképes, kloridmentes szűrőpapírral letörölt



6. ábra

A vizsgálandó oldat kloridkoncentrációjának a meghatározása a kalibrációs függvényből [3]

membránját belemerítjük a vizsgálandó oldatba és kb. 60 s eltelte után mV-ban leolvassuk a potenciálértéket. Ennek ismeretében a 6. ábrán megadott kalibrációs görbéről leolvassuk a hozzá tartozó kloridion-koncentrációt. A mennyiségi viszonyokat az eredeti betonmintára vonatkozóan átszámítjuk.

Nagyon kis kloridtartalmak meghatározásához 10^{-5} és 10^{-4} mól Cl/l tartományban görbületen lefutó kalibrációs függvényt kell használni.

A *Deutscher Ausschuss für Stahlbeton* közleménye szerint a hideg savas (ún. CISA-oldatos) feltárással 25%-kal kisebb kloridtartalom mérhető, mint forró 32%-os salétromsavas feltárással. Mivel a hideg CISA-oldatos feltárással használható a gyorsvizsgálatoknál, ezért alkalmazásuk esetén a kloridiontartalom megadásánál a 1,25 szorzófaktor alkalmazását ajánlja *Dorner* [15].

Atomabszorpciós spektroszkópia

Ez az eljárás és a többi itt következő eljárás alapvetően nem kémiai jellegű, hanem a fizikából ismert valamilyen kölcsönhatást használja ki a kloridionok meghatározására. Néhány esetben nem közvetlenül a kloridionok jelenlétét méri, hanem a vizsgálatnál a kloridokat kémiaiilag reagáltatják, s a feleslegben maradt reagens jelenlétét határozzák meg az adott fizikai módszerrel. A különböző módszerek alapelvei szerteágazó ismereteket igényelnek, ezért ezek ismertetése itt nem lehetséges, pusztán a vizsgálat elvi felépítését adjuk meg. Ebből következően nem ismertetjük a kiértékelés módját sem.

Ezek az eljárások pontos meghatározási módszerek, hátrányuk, hogy költséges berendezéseket és magasan képzett személyzetet, igen pontos munkát igényelnek.

A vizsgálandó oldathoz feleslegben ismert mennyiségű ezüst-nitrátot adagolnak. Az ezüst-nitrát oldatnak abból a részből számítható a kloridtartalom, amit a kloridok nem csapnak ki. A csapadéktól szűrővel elválasztott oldat tört részéről atomabszorpciós spektrumot vesznek fel, amelyben az ezüstre vonatkozó jellemzők intenzitása alapján megállapítható a kloridok által le nem kötött ezüst-nitrát mennyiség. Ezt az eredetileg adagolt mennyiségből levonva megkapható az elhasznált rész, amelyből sztöchiometrikus számítással a kloridmennyiség is megadható.

Száraz eljárások [8]

Eddig a nedves eljárásokat mutattuk be. A száraz eljárás során a betonmintán közvetlenül el lehet a mérést végezni, a mintát nem kell előzetesen feltárni.

Röntgenfluoreszcenciás eljárás. A vizsgálatot, amelyhez nagyon kevés (kb. 250 mg) anyag szükséges, porrá tört betonmintán kell elvégezni. A vizsgálat lényege az, hogy a mintát erre alkalmas berendezésben kemény röntgensugarakkal besugározzák és elkészítik az anyagban levő elemekre jellemző röntgenfluoreszcens spektrumot. Ebből a jelenlevő elemekre lehet következtetni. A kloridion mennyiségét úgy állapítják meg, hogy ismert, lehetőleg közel azonos összetételű mintákat (standard próba) is hasonlóan vizsgálnak meg és a kapott vizsgálati eredményt összehasonlítják e standard próbákkal.

Ez a módszer pontosabb, mint a potenciometrius titrálás.

Röntgen-diffraktométeres felvétel. Mivel röntgen-diffraktométerrel csak kristályos anyagot lehet vizsgálni, ezért ezzel a módszerrel a cementkő hidrátjait, beleértve a kloridot tartalmazó Friedel-sót is, ki lehet mutatni. Ez a módszer tehát a kötött kloridtartalom kimutatására is szolgál.

Az értékelés ez esetben is standard próbák segítségével végezhető el. Elsősorban az anyagok kvalitatív kiértékelését teszi lehetővé. Ez a vizsgálat is igen költséges és ezért csak kutatásra használják.

Raszter-elektronmikroszkópos vizsgálat. A tört betonfelületről elektronmikroszkópos felvételt készítenek, amelyet mikroszondával vagy energiadisziperziós analízátorral elemeznek. E módszer elsősorban arra alkalmas, hogy a töret felszínén láthatóvá tegye az elemek eloszlását. Mennyiségi meghatározás csak standard próbák felhasználásával lehetséges [11]. Ezzel a módszerrel viszont ki lehet mutatni, hogy a kloridtartalom, amelynek az eddigi vizsgálatokkal mindig az átlagát határozhattuk meg, hogyan oszlik el a cementkőben.

Neutronaktivizációs eljárás. E vizsgálatához kis (300 mg) elporított betonmennyiség elég. A vizsgálat során a próbát neutronokkal bombázzák, aminek a hatására az atomok egy része mesterséges radioaktív izotóppá alakul át. Ismerve a keletkező radioaktív elemek sugárzásának felezési idejét, azokat egyértelműen azonosítani lehet. A kloridion mennyiségének meghatározása standard próbákkal való összehasonlítással lehetséges.

Félkvantitatív eljárások

Mint láttuk, már a fizikai módszerek egy része is sok esetben mennyiségileg csak közelítő meghatározást jelent, s így félkvantitatív eljárás. A következőkben speciálisan az építőiparban használatos és elsősorban kémiai módszerekre épülő eljárásokat mutatjuk be.

A Quantab-eljárás

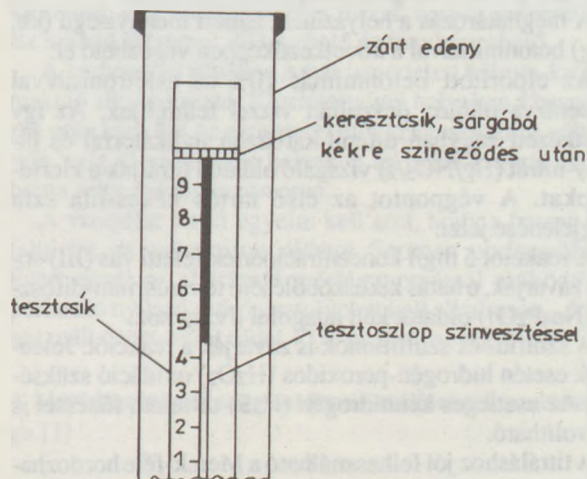
A vizsgálat során a semlegesített (kb. pH = 7), kloridionokat tartalmazó oldatba a gyártó által szállított barna színű tesztcsikot mártunk. A csík a kloridtartalomtól függően fehéredik ki. A skálaegységekben mért elszíneződési magasságot egy kalibrációs görbe segítségével közvetlenül kloridtartalomra számíthatjuk át [4], [11].

Ha a semlegesítést nem tartjuk be, akkor helytelen jelzés és mérési hiba keletkezhet. A jelenség kémiai magyarázatát a korábban ismertetett Mohr-szerű titrálásnál találhatjuk meg.

A vizsgálat. Mindig legalább 2 mérés szükséges. A 0,25 mm-nél finomabbra megporított és homogenizált furatliszt 5 g-ját feltáró edénybe mérjük, és üvegbottal, kevergetés közben 50 ml hígított salétromsavval összekeverjük, majd óraüveggel lefedjük és 10 percig állni hagyjuk. Ezután a szuszpenziót annyi porított nátrium-hidrogén-karbonáttal keverjük, hogy pH-ja 7 legyen. A pH-t univerzális indikátorpapírral állítjuk be. Végül a szilárd anyagrészt redős szűrőn leszűrve az oldat 1–2 ml-ét a lefedhető főzőpohárba öntjük.

Ebbe az oldatba mártjuk a Quantab-kloridtitrátort a 7. ábra szerint. Kivárjuk, amíg a zárt üvegben a tesztszlop teljesen átnedvesedik. Az átnedvesedés arról ismerhető fel, hogy a sárga, a skálára keresztben elhelyezett tesztrudacska teljes egészében kékre színeződik (kb. 15 perc). További 5 perc múlva a rányomtatott skálán leolvassuk a kiféredett csík magasságát.

Minden Quantab-csomaghoz tartozik egy kalibrációs táblázat, amellyel a leolvasott skálaosztáshoz a salétromsavas oldat mg/l-ben mért kloridtartalma kiszámítható.



7. ábra

Példa a kloridtartalom meghatározására Quantab-módszerrel

Acheni kísérletek szerint a betonliszt finomságának is van hatása a kloridmeghatározás pontosságára. Ez a hiba kiesik, ha a betonliszt áthullik a 0,25 mm-es szitán. Quantab-eljárással meghatározható kloridtartalom max. 20%-kal lehet kisebb a potenciometrius titrálással meghatározottnál. Hiba-lehetőséget jelent, ha ingadozik a tesztcsik, illetve az oldatkoncentráció. Ezzel a módszerrel a kloridion-kimutathatóság alsó határa 0,4% a cement tömegére vonatkoztatva.

A *Deutscher Ausschuss für Stahlbeton* közleménye szerint, ha a méréstartomány 60–480 ppm, azaz 0,006 és 0,048% közötti kloridtartalom (betonra vonatkoztatva), annak 70–90%-a mutatható ki ezzel a módszerrel. Az így végzett vizsgálatoknál kapott kloridtartalmat biztonsági okok miatt 0,4% alatti kloridtartalom esetén 1,4-es faktoral javasolják beszorozni. Ha a kloridtartalom 0,4%-nál nagyobb, úgy nem szükséges e faktor alkalmazása.

Klorid-teszt eljárás

Ennél az eljárásnál az oldatba kell vinni a kloridokat, a már ismert módszerekkel. A kloridtartalmat színreakcióval jellemzik.

Több készítmény közül nálunk legismertebb a Merck cég által forgalomba hozott „Aquamerck”. Az „Aquamerck” nevű termék használatakor a 0,25 mm-nél finomabb betonlisztet kiszárítják, majd adott mennyiségét 15 percig desztillált vízben forralják. A leszűrt oldathoz a reagensket a használati utasítás szerint hozzáadagolják. Kloridok piros elszíneződést hoznak létre. Színskálával való összehasonlítás útján állapítható meg a kloridiontartalom.

Kloridion helyszíni meghatározása (félkvantitatív módszer) [5]

A vizsgálati eljárás alapja a kloridionok és a merkurionok közötti reakció, melynek során gyakorlatilag disszociálatlan higany-klorid (HgCl_2) csapadék keletkezik.

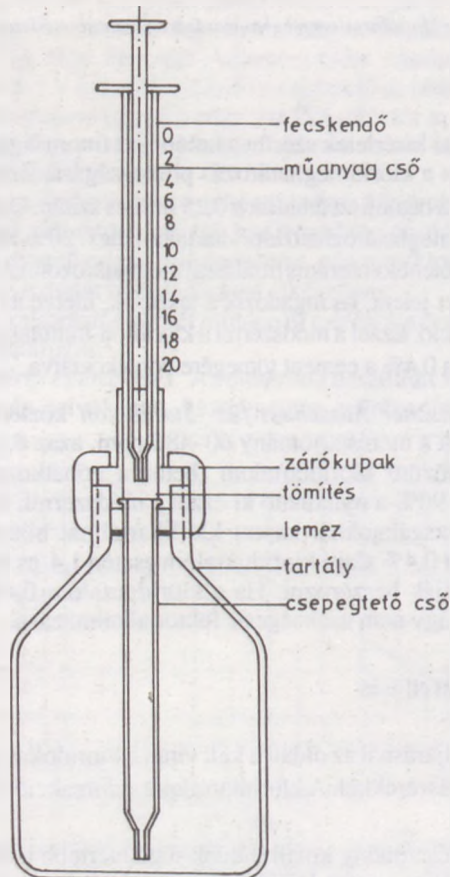
A meghatározás a helyszínen, ismert mennyiségű (kb. 10 g) betonmintával a következőképpen végezhető el:

Az elporított betonmintát 10%-os salétromsavval őrösszerázva oldjuk, desztillált vízzel felhígítjuk. Az így keletkezett zagyban difenil-karbazon indikátorral és higany-nitrát ($\text{Hg}/\text{NO}_3/2$) vizsgáló oldattal titráljuk a kloridionokat. A végpontot az első tartós kékes-lila szín megjelenése jelzi.

A reakciót 5 mg/l koncentrációérték feletti vas (III)-ionok zavarják, e hatás kiküszöbölésére tetranátrium-difoszfát ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) oldatot kell adagolni a zagyhoz.

A szulfid- és szulfitionok is zavarják a reakciót. Jelenlétük esetén hidrogén-peroxidos (H_2O_2) oxidáció szükséges. Az esetleges kénhidrogén (H_2S)-tartalom főzéssel is eltávolítható.

A titráláshoz jól felhasználható a Merck-féle hordozható buretta, amelynek rajzát mellékeljük (8. ábra).



8. ábra
Horozható buretta

A titrálás elvégezhető injekcióstűvel is, ebben az esetben a beadagolt cseppeket kell megszámlálni.

A szűrési művelet elhagyása, továbbá a pontatlan titrálási megoldás miatt a vizsgálat csak tájékoztató jellegű.

Jelenleg laboratóriumi viszonyaink között próbáljuk ki e módszert.

Helyszíni vizsgálat fotometriás módszerrel

Fotometriás módszerrel [4] a kloridmeghatározás a következő:

A 2 g bemért furatlisztet 17%-os salétromsavoldat kb. 25 ml-ével zárható palackban, kézzel 5 percig rázzuk. Ezután membránszűrővel 10 ml szűrletet szívunk le és 1 percig rázva homogenizáljuk. Ebből pipetta segítségével 1 ml oldatot veszünk ki, a $\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{-Fe}(\text{Fe}(\text{NO}_3)_2)$ reagenskeverékkel elegyítjük és hordozható fotométeren fotometráljuk.

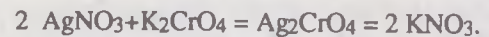
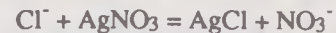
A kloridion kvalitatív kimutatása

Sokszor elég — első lépésként — annak az eldöntése, hogy a beton tartalmaz-e kloridiont, illetve a cél a kloridbehatolási mélység vagy felületi eloszlás meghatározása. A kimutatási módszer hasonlít a karbonátosodási mélység fenolftalein-indikátoros meghatározásához.

Az eddig ismertetett kémiai reakciók közül a Mohr-szerinti módszer, Fajans módszere a fluoreszcenciával használható fel, illetve Schöppel fejlesztett ki egy ún. UV-eljárást (ibolyán túli fény felhasználásával) [12].

Mindegyik eljárásnál a betonfelületen a betonban levő kloridokkal ezüst-klorid keletkezik. Az ezüst-klorid közvetlen, vagy közvetett területi kimutatásában különböznek a módszerek egymástól a következők szerint.

E vizsgálat során a Mohr-szerinti argentometriás kloridion meghatározása elvét használjuk fel. Eszerint



Az ezüst-klorid fehér színű, fényre szürkülő és elbomló csapadék, míg az ezüst-kromát vörös színű csapadék. A vizsgálat kálium-bikromáttal is elvégezhető, amikor szintén vörös színű csapadékot kapunk.

A koncentrációk helyes megválasztásával elérhető, hogy a sötétvörös csapadék — a betonfelületen rozsdabarnás elszíneződés — csak ott jöjjön létre, ahol kloridionok nincsenek, illetve olyan kis koncentrációban vannak, amely a kimutatási határ alatt van.

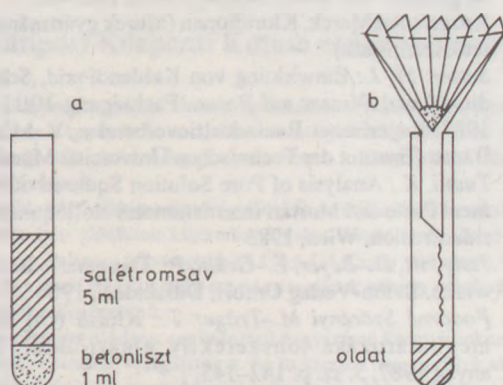
Megfigyelték, hogy a karbonátosodási zóna határa helyenként kirajzolódik, ugyanis a karbonátosodott zóna csökkenő pH-értékének hatására az ezüst-kromát elveszti a stabilitását, s így barna színét is megváltoztatja.

A vizsgálat

A módszert Locher és Sprung dolgozta ki [13]. Ha kalapáccsal leütött betonfelületet vizsgálunk, akkor a friss betonfelületre salétromsavval pH = 3 értékre savanyított, 1%-os ezüst-nitrát oldatot fújunk fel porlasztó szerkezettel (pl. szórópalackkal vagy illatszóró készülékkel).

Az oldatot a felületen néhány perc alatt beszáradni hagyjuk, majd 5%-os kálium-kromát, vagy kálium-bikromát oldatot porlasztunk rá. Azokon a helyeken, ahol a

beton felületén nem voltak szabad kloridionok, barna-vörösbarna elszíneződés jön létre. Az ennél világosabbra (világos barna) elszíneződött, vagy el nem színeződött felületeken vízdoldható szabad kloridion található. Az így kimutatható kloridiontartalom alsó határa 0,3–0,4 m% a cementre vonatkoztatva, azaz a *Richartz*-szerinti kötött kloridiontartalom alsó határa.



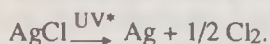
9. ábra
Feltárás (a) és szűrés (b) [3]

Ha furatlisztet vizsgálunk, akkor más módszert alkalmazunk. A kémcsövet gondosan megtisztítjuk és desztillált vízzel többször kiöblítjük (a csapvízben van kloridion és az meghamisítja az eredményt). A kb. 1 ml furatlisztet a kémcsőbe töltjük és 5 ml hígított salétromsavval felöntjük. 5 perc múlva üvegbottal megkeverjük. Az így létrejött szuszpenziót egy redős szűrőn át egy másik kémcsőbe szűrjük (9. ábra). A leszűrt anyaghoz ml-enként 3 csepp ezüst-nitrát oldatot adunk. Ha a keletkezett csapadék sajt-féhér, az nagyobb kloridion tartalomra utal.

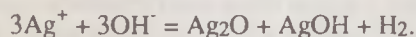
Fajans módszerével — kihasználva az AgCl keletkezésakor előálló töltésváltozást a felületen — fluoreszcen indikátorral színváltozás hozható létre. Betonfelület jelzésére *Collepari és munkatársai* [14] alkalmazták a módszert. A frissen tört felületre 100 ml 70%-os alkohol és 0,1 g fluoreszcen indikátorból készült oldatot porlasztanak és rászárítják. Ezt követően 0,1 mólos ezüst-nitrát oldatot porlasztanak rá, amittől a felület rózsaszínűre színeződik el. Állás közben a kloridmentes helyek besötétednek, a kloridtartalmú helyek rózsaszínűek maradnak. A mérést 1 nap múlva lehet kiértékelni.

A módszer nehézkes, nagy gyakorlatot és hosszú időt igényel, ezért csak laboratóriumokban terjedt el.

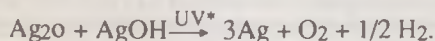
Schöppel módszere arra az elvre épül, hogy a kialakuló AgCl a felületen erős UV fény hatására fémezüstre és klórgázzra bomlik, a klór a környezet mátrixában leköti, vagy elillan (fotokémiai reakció) [12.]:



A kloridmentes helyeken a felületre vitt AgNO₃-oldatból a nem karbonátos, tehát kb. 12 pH-értékű részekben barna színű ezüst-oxid és ezüst-hidroxid keletkezik:



UV besugárzásra ezek is elbomlanak:



Míg az AgCl a fényhatásra gyorsan, az utóbbi lassan bomlik el, ezért a két területet egymástól meg lehet különböztetni.

Az ezüst-klorid bomlása után a felület ezüstsziürke és kékessziürke közötti árnyalatot kap, mivel egyidejűleg van jelen az elbomlott ezüst a még jelenlevő fehér színű ezüst-kloriddal, míg a kloridmentes részek barnás színezetűek. Ez szabad szemmel jól kivehető és fényképezhető.

A karbonátos zónában a már ismertetett kálium-kromát reakció alkalmazható. Kloridtartalmú helyeken a besugárzás után kialakul az ezüstsziürkétől kékessziürkéig változó szín, míg kloridmentes helyeken az ezüst-kromát vörösbarna színe sokáig megmarad.

A vizsgálat során ügyelni kell arra, hogy a frissen tört felületre az ezüst-nitrát oldatot finoman porlasztják rá. Ezért ennél az eljárásnál présleágyomással működő kis porlasztó nyílású szórópisztolyokat kell alkalmazni. A felhasznált ezüst-nitrát oldat 17%-os töménységű.

A kloridtartalmat meghatározó módszerek pontossága [1]

Az építőanyagoknál — a félkvantitatív vizsgálat során — rendszerint furatport vesznek mintának. Ezt a port hideg, hígított salétromsavval tárják fel. Ezzel a módszerrel a laboratóriumi forró hígított salétromsavval kioldható kloridnak a 80–90%-a kerül oldatba. A cél az, hogy meghatározzuk az átlagos összes kloridtartalmat. Olyan módszer, amellyel a vasaláshoz közeli pórusvízben oldott kloridtartalmat meg lehetne határozni, jelenleg még nincs.

A kvantitatív módszerek pontosságát körvizsgálattal ellenőrizték. Potenciometrius titrálással (ugyanabban a laboratóriumban) pontosság kb. 0,0025% volt, ugyanakkor 17 laboratóriumban összesen 170 mérési eredmény szórása 0,01–0,013% volt. Ezzel szemben a félig kvantitatív Quantab-eljárással 10 laboratóriumban összehasonlító vizsgálati eredményeinek pontossága nagyobb kloridtartalom esetén kisebb. A többi eljárás (direktpotenciometria, fotometria) pontosságáról nincsenek összehasonlító vizsgálati eredmények. Saját méréseik [1] szerint e módszerek pontossága nem marad el a potenciometrius titrálási eljárás pontosságától.

Mindegyik eljárásnak — pontossága mellett — hibája az, hogy egy-egy réteg átlagos kloridtartalmát adja meg. Ezt jelentősen befolyásolja a rétegben véletlenszerűen talált adalékanyagok nagysága, eloszlása stb. A helyi kloridkoncentráció kimutatására keresni kell a módszert. Ilyen lehet a *permetezési eljárás*.

A mennyiségi kloridmeghatározási módszerek a kloridtartalmat a beton tömegére vonatkoztatva adják meg. A korrózióveszély megítéléséhez azonban a cement tömegére vonatkoztatott kloridtartalomra van szükségünk. Általában a terv szerinti cementtartalmat szokás alapul venni. A cementkő laboratóriumi vizsgálatával meg lehet ugyan becsülni a cementtartalmat, de ez leginkább csak úszta (hidraulikus pótléktól mentes) cementekre fogadható el. Ezért javasoljuk minden esetben a mért, betonra vonatkoztatott kloridtartalom megadását is.

Nem szabad figyelmen kívül hagyni, hogy egy furatból vett próba felhasználásával átlagos kloridtartalmat lehet csak meghatározni. Továbbá a kloridbehatalás mélysége

egy hídnál nem egy állandó érték, hanem a felületeket ért kloridhatástól és a beton porozitásától függően igen változó. Az is megfigyelhető, hogy nyári időben, amikor a hidakat általában vizsgáljuk, a víz a felszínről kimossa a kloridok egy részét. Ezért fontos az, hogy a mélységi eloszlás vizsgálatánál lehetőleg kis fúrási lépcsők pormintáit vizsgáljuk.

Összefoglalás

A KHVM kötelezővé tette a hidvizsgálatok során a kloridtartalom meghatározását. A laboratóriumi vizsgálat lehet nedves és száraz eljárású. Leggyakoribb a *Mohr*-szerinti és a potenciometrikus titrálás (nedves eljárás), amelyeket részletesen leírtunk. Utóbbi időben terjednek a helyszíni vizsgálatok. Ezek közül nélkülözhetetlenek lesznek azok a *kvalitatív* módszerek, amelyekkel egy megengedett határ feletti kloridiontartalom mutatható ki. Ezekkel meghatározható a bontás határa a szerkezet felújítása során. A munkahelyeken általában csak az ún. *félkvantitatív* módszerek használhatók. Pontosabb mérések igénye esetén a laboratóriumi módszerekhez kell folyamodni. Ezek sokféle indikációval mutatják ki pontosan és viszonylag gyorsan az oldatba vitt kloridionok mennyiségét.

Emellett azonban használatosak a klasszikus argentometriás titrálási módszerek is, amelyek előnye az egyszerű felszereltségi, és a viszonylag csekély előkészületi igény. A különböző módszerek közötti eligazodást segítik az összefoglaló táblázatban közölt adatok.

Irodalom

- [1] *Dorner, H. W.*: Chemischer Angriff auf Stahlbeton-Bestimmung der Schädstoffe. Baustoffinstitut der Technischen Universität München. Fachtagung 10/11 März, 1987, 5–9.

- [2] *Hensel, W.*: Chemische Reaktionen von Atmosphärien mit zementgebundenen Baustoffen, Betonwerk Fertigteil-Technik. 11/1985, 714–721.
- [3] Anleitung zur Bestimmung des Chloridgehaltes von Beton, DAFSt kiadvány (1989), Heft 401. Munkabizottság vezetője: Prof. Sringschmid, R., München
- [4] *Dorner, H. W.–Kleiner, G.*: Schnellbestimmung des Chloridgehaltes von Beton. DAFSt (1989), Heft 401.
- [5] Reagenzien Merck. Kloridionen (Merck gyártmányismertető, Darmstadt)
- [6] *Setzer, M. J.*: Einwirkung von Kohlendioxid, Schwefeldioxid und Wasser auf Beton. Fachtagung 10/11 März, 1987. Bayerischer Bauindustrieverband e. V. München-Baustoffinstitut der Technischen Universität München
- [7] *Tuutti, K.*: Analysis of Pore Solution Squeezed out of Cement Paste and Mortar. Internationales Kolloquium Chloridkorrosion, Wien, 1983
- [8] *Jungwirt, D.–Beyer, E.–Grübl, P.*: Dauerhafte Betonbauwerke. Beton-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1986
- [9] *Fodorné Szörényi M.–Träger T.*: Klorid (Cl) tartalom meghatározása ionszelektív elektróddal. Építőanyag, 1987. 5. sz. p. 142–145.
- [10] *Erdey-Grúz T.*: Bevezetés a kémiai analízisbe. II. p. 255–266., Tankönyvkiadó, Budapest, 1962
- [11] *Schulek O.–Szabó O.*: A kvantitatív analitikai, kémiai elvi alapjai és módszerei. Tankönyvkiadó, Budapest, 1966
- [12] *Schöppel, K.–Dorner, H.–Liesch, R.*: Nachweis freier Chlorionen auf Betonoberflächen mit dem UV-Verfahren. Betonwerk+BFT Fertigteil-Technik (1988 Nov.) Heft 11.
- [13] (Locher-Sprung) Verein Deutscher Zementwerke e. v. Forschungsinstitut der Zementindustrie. Tätigkeitsbericht 1967–68, Düsseldorf. Beton-Verlag, 41–43.
- [14] *Collepari, M.–Marcialis A.–Turriziani, R.*: La cinetica di penetrazione degli ioni cloruro nel calcestruzzo Il cemento (1970) H4. S 157.163.
- [15] *Dorner, H.*: Bestimmung des Chloridgehaltes von Beton durch Direktpotentiometrie. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton Kennzeichen. Berlin (1989), Heft 401, 59–69.

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!

Aluminátcementek röntgen-pordiffrakciós mennyiségi fáziselemzése

Redler László

Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet

Az aluminátcementek fázisösszetételének a pontos ismerete igen fontos a cementgyártás és az újabb cementfajták kikísérelése során. Ennek meghatározására a legalkalmasabbnak a röntgen-pordiffrakciós módszer bizonyult.

A széles körű alkalmazhatóság érdekében szilárdfázisú reakcióval, szintetikus úton előállított klinkerásványokat használtunk. Belső standardnak a szilíciumot választottuk. A CA_2 , CA , $C_{12}A_7$, α -korund, C_2AS fázisok és a ferrit elegykristály-sor négy tagjának néhány mérőcsúcsára mérőgörbéket illesztettünk.

A kidolgozott módszer segítségével nagyszámú üzemi klinkerre végeztük el az ellenőrző vizsgálatokat. Az itt szerzett tapasztalatok alapján az eljárást a kémiai összetétel figyelembevételével kismintékben módosítottuk.

Bevezetés

A cementklinkerek fázisösszetételének pontos ismerete igen fontos. Érthető módon a legkorábban a portlandcementklinkerek mennyiségi fáziselemzésére dolgoztak ki széles körben eljárásokat. Ezek többek között: a kémiai összetételből történő számítás, a fénymikroszkópia, a szelektív kioldás módszere és a röntgen-pordiffrakció. Míg azonban a portlandcement-klinker ásványi összetételének meghatározására elég sok gyakorlatban tűrhető pontosságú módszer áll rendelkezésre, addig az aluminátcementek ásványtani összetételének mennyiségi vizsgálatával eddig alig foglalkoztak.

Aluminátcementnek azokat a hidraulikus kötőanyagokat tekintjük, amelyekben a szilárdság hordozói a kis Ca-tartalmú kalcium-aluminátok (CA_2 , CA , $C_{12}A_7$). Ezen belül bauxitcementek azok, amelyeket bauxit és mészkő meghatározott arányú keverékének zsugorodásig, vagy olvadásig történő hevítésével nyernek. A bauxit SiO_2 -, Fe_2O_3 - és TiO_2 -tartalma miatt ezen cementek szokványos alkotói még a gehlenit (C_2AS), a ferrit elegykristály-sor valamelyik tagja, a CaO és a perovszkit ($CaTiO_3$). A bauxitcementek legértékesebb tulajdonsága a gyors szilárdulás. Miután utószilárdulásuk jelentéktelen, sőt évek múlva szilárdság visszaesés lép fel, általános építészeti célra nem használhatók, csak ahol a szilárdság gyors elérése az egyetlen cél. Felhasználják azonban különböző keverék-kötőanyagok, pl. duzzadó cement gyártására.

Ha ümföld és mészkő segítségével igen kis Fe_2O_3 és SiO_2 -tartalmú cementet készítünk, akkor a tűzálló aluminátcementhez jutunk. A gyors szilárdulás mellett itt megjelenik az aluminátcementnek egy másik kedvező tulajdonsága: a hőmérsékletnövelés hatására szilárdságukat sokkal jobban megőrzik, mint a portlandcementek.

A bauxitcement összetételére vonatkozó első utalást *Vicat* tette 1846-ban [1]. Később ezt a meghatározást pontosították, többek között megállapították, hogy a hidraulikus

The knowledge of the exact phase composition of high alumina cements is very important both for the cement production process and the development of new cement types. The most suitable method for its determination seems to be the X-ray powder diffraction.

For more wideranging and reliable applicability synthetic sintered clinker minerals were used. Silicon served as internal standard. Calibration curves were fitted for several measuring peaks of a large number of phases: CA_2 , CA , $C_{12}A_7$, α -corundum, C_2AS and four members of the ferrite solid solution.

By the aid of the elaborated method control tests were carried out for a number of industrial clinkers. Based on the experience obtained here the procedure was slightly corrected taking into consideration the chemical composition, too.

szilárdulás legértékesebb hordozói a monokalcium-aluminátok (CA). Erre alapozta *Solacolu* az aluminátcementek róla elnevezett osztályozását. Megállapította, hogy a C-A-S-F négyösszetevős rendszeren belül csak azok a vegyületek tekinthetők aluminátcementnek, melyekben égetéskor CA keletkezik. Négy olyan tetraédert talált, amelyben a CA jelen lehet, közülük kettő tesz eleget a aluminátcement követelménynek, ezek:

I. csoport: $CA - C_{12}A_7 - C_2S - C_4AF$,

II. csoport: $CA - CA_2 - C_2AS - CAF_2$.

Az első (nagy mésztelítettségű) csoportra a nagy kezdőszilárdság a jellemző, utószilárdulásuk nem jelentős. A második (kis mésztelítettségű) csoport kezdőszilárdsága elmarad az első mögött, viszont ezekre nagyobb utószilárdulás jellemző.

A *Solacolu*-féle osztályozás — amelyet sok helyen ma is elfogadnak — lehetőséget ad az aluminátcementek fázisösszetételének a kémiai összetételből történő számítására. Később az osztályozás módosításával, más vegyületek rendszerbevitelével a számítás módosult, de továbbra is a számítás az egyetlen elterjedt módszer az aluminátcementek fázisösszetételének meghatározására. Közismert, hogy a potenciális számítás számos elvi hibalehetőséget rejt magában. A számítás során feltételezzük, hogy a klinkerképződés egyensúlyi körülmények között folyik és hogy csak bizonyos előre meghatározott vegyületek képződhetnek. Így tekintet nélkül arra, hogy milyen képletekkel számolunk, a kapott eredmények csak modulusértékűek, a valószínűségi összetétel ettől lényegesen eltérhet.

Történtek próbálkozások az aluminátcementek mennyiségi fázisösszetételének közelítő meghatározására a szelektív kioldás [2], az elektron- [3] és az optikai mikroszkópia [4] módszerével. Az első két esetben — a portlandcement klinkerásványok vagy a hidratálódott Ca-aluminátok mellett — a vizsgálatok néhány Ca-alumi-

nát fázis közelítő becslésére korlátozódtak. *Everaldo és szerzőtársai* [4] módszerében az összes fő fázis (CA, CA₂, C₁₂A₇, C₂AS és α-Al₂O₃) mennyiségi meghatározása lehetséges, miután ívkemencében olvasztott klinkerek segítségével kiválasztották a megfelelő maratási technikát.

Néhányan több-kevesebb sikerrel a röntgen-pordiffrakciót is felhasználták a fázisösszetétel számszerű meghatározására. 1971-ben *Fleurence és Lecrivain* [5] a hidratálódott Ca-aluminátok mellett megpróbálta a CA₂, CA és C₁₂A₇ fázisok mennyiségét megbecsülni. *W. Lejawa* [6] módszert dolgozott ki a CA₂, CA és α-korund fázisok mennyiségének meghatározására. 1976-ban *Midgley* [7] a felsorolt fázisokon kívül foglalkozott a gehlenit, C₂S, perovszkit, pleochroit, ferrit elegykristály-sor és FeO fázisok vizsgálatával is. 1988-ban *D. Pekarek* [8] egy gyors félkvantitatív módszert dolgozott ki a CA, CA₂ és α-korund tartalom meghatározására. 1989-ben *Zanetti és szerzőtársai* [9] ívkemencében olvasztott CA, CA₂ és C₁₂A₇ etalonok felhasználásával kalibrációs görbéket készítettek a tűzálló aluminátcementek fázisösszetételének a meghatározására.

Az összes itt felsorolt röntgen-pordiffrakciós módszerre jellemző, hogy a kalibráció elvégzéséhez az etalonokból csak néhány keveréket készítettek, fázisonként egy-egy mérőcsúcsot használtak és a kapott eredményeken semmiféle korrekciót nem végeztek.

A tiszta klinkerásványok előállítása

Szakmai körökben közismert, hogy a mennyiségi fázisanalízis pontosságát döntően a használt etalonok minősége határozza meg. A széles körű alkalmazhatóság érdekében szintetikus előállított klinkerásványokat használtunk.

Üzemi aluminátcement-minták vizsgálataiból arra a következtetésre jutottunk, hogy a három felsorolt Ca-aluminát fázis mellett a tűzálló aluminátcementek legtöbbször korundot, a bauxitcementek pedig a *Solacolu-féle* osztályozástól eltérően SiO₂- illetve Fe₂O₃-tartalmú fázisként szinte kizárólag gehlenitet és a ferrit elegykristály-sor valamelyik tagját tartalmazzák. Ezek előállítása intézetünkben történt.

Első lépésként a tűzálló aluminátcementek és a bauxitcementek fáziselemzésénél is felhasználható tiszta CA₂, CA és C₁₂A₇ fázisokat állítottuk elő. Különböző okokból a felsorolt tiszta klinkerásványokat már eddig is sokan és sokféleképpen próbálták meg előállítani, így az égetésekkel kapcsolatban bőséges szakirodalom állt a rendelkezésünkre. Több módszer [10] — [14] áttanulmányozása és kipróbálása után végül az égetéseket szilárdfázisú reakcióval, szilitrudas laboratóriumi égetőkemencében, Pt-tégelyben végeztük [10]. Az égetési hőmérsékletet az eredetileg *Shepherd, Rankin és Wright* által [15] kidolgozott kétösszetevős C-A fázisdiagram alapján határoztuk meg. Figyelembe kellett venni viszont, hogy a kemence max. 1550 °C-ig volt felfűthető. Hevítőkamrás röntgen-diffrakciós vizsgálatokkal arra a következtetésre jutottunk, hogy ha a kiindulási nyersanyagok a CaCO₃-t és az Al₂O₃-t választjuk, akkor a CA, illetve CA₂ fázisok képződése már 1450, illetve 1470 °C-on megtörténik.

Az egyes klinkerásványok előállítása a felsorolt nagytisztaságú anyagokból az említett laboratóriumi elektromos égetőkemencében történt. A kapott etalonok minőségét szabadmész-tartalom és röntgendiffrakciós vizsgálatokkal ellenőriztük. Szükség esetén az összetétel esetleges korrekciója után az égetéseket megismételtük.

Végül a CA₂ elhanyagolható mennyiségű (1-1% alatti) CA és CA₆ fázist; a CA kb. 5% CA₂-t; a C₁₂A₇ pedig 7% C₃A-ot tartalmazott.

A következő etalon, az α-korund (D9-E jelű) intézetünkben nagy tisztaságban, jelentős mennyiségben rendelkezésre áll.

Egy hevítőkamrás röntgendiffrakciós vizsgálatsorozat elvégzése után a gehlenitet CaCO₃, Al₂O₃ és szilikagél nyersanyagok felhasználásával a Ca-aluminátokéhoz hasonló módon, 1400 °C-on állítottuk elő.

A C₂A_xF_{1-x} (0 ≤ x ≤ 0,667) általános képletű ferrit elegykristály-sor négy tagját (X₂F, C₁₂AF₅, C₆AF₂ és C₄AF) már akkor előállítottuk, amikor az eljárást a portlancement klinkerek fáziselemzésére kidolgoztuk [16].

A portlancementekéhez hasonlóan itt is elvégeztük az illesztést a ferrit képletében szereplő x és az {141} indexű reflexió mért maximumhelye között. Az m és b értékeket beépítettük a mennyiségi fázisösszetételt számító programba. Ezzel lehetővé tettük, hogy az {141} indexű reflexió maximumhelyének (d) mérésével meghatározzuk a bauxitcementben levő ferrit képletét.

A mérési körülmények meghatározása

Osztályunkon a cementklinkerek és a cementek röntgen-pordiffrakciós mennyiségi fáziselemzését a JEOL JXD-35 típusú röntgendiffraktométeren végezzük. A csak step-scanning rendszerrel rendelkező készülékhez interface segítségével személyi számítógépet csatlakoztattunk [17], és az adatgyűjtésre gépi kódú, az adatfeldolgozásra pedig BASIC nyelven megírt számítógépes programokat készítettünk.

Egy-egy a bauxitcementnek, illetve a tűzálló aluminátcementnek megfelelő összetételű szintetikus keverék diffraktogramjának tanulmányozása alapján megállapítottuk, hogy a Si a tűzálló aluminátcementek és a bauxitcementek mennyiségi fáziselemzésénél is alkalmazható „belső standard”-ként, mert az {100} indexű, legerősebb reflexióját csak a szinte teljes szögterományt kitöltő CA-nak egy igen gyenge vonala zavarja, és a csúcsmaximumok között ott is legalább 0,3° 2θ eltérés van, tehát a két reflexió szétválasztható. A Si egyéb reflexiói pedig egyetlen kiválasztott mérőcsúccsal sincsenek átfedésben.

Az egyes fázisok mennyiségi meghatározásához az I. táblázatban közölt reflexiókat használtuk mérőcsúcsnak, ugyanis a portlancementeknél alkalmazott eljáráshoz hasonlóan egy-egy fázis mennyiségét több mérőcsúcs alapján számítjuk. A táblázatban feltüntetettük a kiválasztott reflexiók *Miller-indexeit*, közelítő d-értékeit, a relatív intenzitást és a mérőcsúcsot esetleg zavaró fázisokat.

A táblázatban szereplő tac(A), illetve tac(B) a tűzálló aluminátcementek általam önkényesen bevezetett felosztása, amelyre a korundtartalom meghatározás miatt került sor. A fázisanalízisnél ugyanis ez okozza a legnagyobb gondot, mert egyetlen vonala sincs, amelyet valamelyik

klinkerásvány ne zavarja. Bizonyos fajta tűzálló aluminát-cementeknél, ahol nagy a CA_2 és kicsi a korundtartalom, csak a {024} és {116} reflexiók használhatók mérőcsúcs-

Kalibráció

A kalibrációt az 1. táblázatban feltüntetett összes reflexióra a tisztának tekintett fázisok és a belőlük készített szintetikus keverékek segítségével végeztük. Ezek ásványi összetételét a 2. táblázatban tüntettük fel.

A keverékek összetételének kiválasztása két szempont alapján történt. Egyrészt arra törekedtünk, hogy az egyes fázisok részarányai főleg az üzemi klinkereknél leggyakrabban előforduló %-os tartományba essenek, tehát a kalibrációs görbék alapján számolt összetételek ebben a tartományban legyenek a legpontosabbak, de azért átfogják a potenciálisan előforduló teljes összetétel-tartományt. Ehhez nagy segítséget nyújtott *Kuznyecova* [18] könyve, amelyben sok üzemi klinker fázisösszetétele megtalálható.

Törekedni kellett arra is, hogy az átfedő reflexiók kalibrációját el tudjuk végezni. Tehát, ha egy fázis valamely mérőcsúcsát egy másik fázis zavarja, akkor a kalibrációt külön a zavarmentes reflexióra és a zavaró hatásra úgy tudjuk elvégezni, ha van olyan keverékünk, amelyik a kettő közül csak a zavaró fázist és olyan is, amelyik csak a kérdéses fázist tartalmazza.

Amint a 2. táblázatból is látható, a tűzálló aluminát-cementekre 10, a bauxitcementekre 5 különböző összetételű keverék készült. A Ca-aluminátok kalibrációjához mindkét típusú keverék számolt mérőcsúcsait felhasználtuk. A bauxitcement típusú keverékekben azért használtunk csak egyféle ferritet, mert a portlandcementek fázisanalízisének kidolgozása során nagyszámú, a különböző ferritek valamelyikét tartalmazó keveréket készítettünk és az azok segítségével illesztett mérőgörbék most is felhasználhatók.

A referenciaminták %-os kristályos összetételének és az 1. táblázatban szereplő reflexiókon mért területeknek a számítógépbe való betáplálása után történik a kalibráció. A zavarmentes reflexiók és a zavaró hatások kalibrációja során a %-os kristályos összetétel és a $100 \cdot T/T_{Si}$ közötti összefüggésre végezzük az illesztést.

Az egyes zavaró hatások kalibrációja után azokat levonhatjuk a megfelelő területhányadokból, így a kalibráció további része már ennek figyelembevételével történhet.

Az illesztés elvégzése után a gép kiírja a képernyőre és a sornyomatóra a regressziós egyenes m és b értékét, korrelációját és szórását. Kiírja még minden mintára a beírt területhányadot, a tényleges és az illesztési paramétereiből visszaszámolt koncentrációt, a kettő eltérését, egy teszterteket (ha nagy, a mintát célszerű kihagyni) és a kalibrációból való kihagyás tényét, és kirajzolja a regressziós egyenest.

Az illesztett egyenesek m és b értékeit a mennyiségi fázisösszetélt számító program megfelelő helyeire írjuk be.

A fázisösszetétel mennyiségi meghatározására szolgáló számítógépes programok

Ismeretlen aluminát-cement minta ásványi összetételét kettő, a számítógépre általunk megírt program egymás utáni futtatásával számíthatjuk. Az első program végzi az adatgyűjtést, a második a mérőcsúcssterületek meghatározását és annak ismeretében az ásványi összetétel számítását. Az első program, amely a diffraktométerhez csatlakoztatott

1. táblázat

Az aluminátcementek fáziselemzése során használt mérőcsúcsok

| Fázis | Miller-index | d-érték (Å) | Relatív intenzitás | Zavaró fázis | Milyen cementnél használjuk? |
|--------------------------------|--------------|-------------|--------------------|------------------------------------|------------------------------|
| CA ₂ | 020 | 4,44 | 55 | — | tac, bc |
| | 220 | 3,61 | 20 | — | tac, bc |
| | 311 | 3,52 | 100 | α-korund | tac (B), bc |
| | 112 | 2,60 | 60 | — | tac, bc |
| CA | 112 | 4,67 | 25 | — | tac, bc |
| | 020 | 4,04 | 10 | C ₁₂ A ₇ | tac, bc |
| | 122 | 3,30 | 6 | — | tac, bc |
| | 220 | 2,97 | 100 | C ₁₂ A ₇ | tac, bc |
| C ₁₂ A ₇ | 303 | 2,51 | 35 | — | tac, bc |
| | 211 | 4,89 | 95 | — | tac, bc |
| | 310 | 3,79 | 16 | CA | tac, bc |
| α-korund | 303 | 2,68 | 100 | — | tac |
| | 012 | 3,48 | 75 | CA ₂ | tac (A) |
| | 110 | 2,38 | 40 | CA | tac (A) |
| | 024 | 1,74 | 45 | CA | tac (B) |
| Gelenit | 116 | 1,60 | 80 | CA, C ₁₂ A ₇ | tac (B) |
| | 110 | 5,46 | 6 | — | bc |
| | 001 | 5,08 | 6 | — | bc |
| | 201 | 3,07 | 25 | CA | bc |
| Ferrit | 211 | 2,85 | 100 | CA | bc |
| | 020 | ~7,25 | 40-50 | — | bc |
| Si | 141 | ~2,65 | 100 | — | bc |
| | 100 | 3,14 | 100 | — | tac, bc |

ként. A továbbiakban az ilyen összetételű cementeket nevezük B típusú tűzálló aluminát-cementnek [tac(B)]. Az ilyeneknél a mérési szögterület nagyobb lesz. Ezt az eljárást azonban csak akkor célszerű alkalmazni, ha nincs más megoldás, mivel ilyen nagy szögeknel a Kα- és Kβ-reflexió szétválik, így a csúcsterület meghatározás pontatlan. Minden egyéb összetételű tűzálló aluminát-cementet A típusúnak nevezünk.

Minőségi röntgen-pordiffraktogramja alapján minden tűzálló aluminát-cementről eldönthető, hogy melyik típusba tartozik, és így mennyiségi fázisanalíziséhez az annak megfelelő számítógépes programokat kell használni.

A mérőcsúcsok ilyen megválasztása mellett az A típusú tűzálló aluminát-cementnél a 16–40 °2θ, B típusúnál a 16–38 °2θ és 52–58 °2θ, bauxitcementnél pedig a 10–38 °2θ szögterületben kell mérni.

A mérési körülmények megválasztásához tartozik még a mintaelőkészítés is. A már említett 10% Si hozzákeverése során arra is ügyelni kell, hogy a mérés előtt minden Si-tartalmú mintát 1–2 órán át földelni kell [16]. Természetesen ügyelni kell a megfelelő szemcseméretre, és arra, hogy a kitüntetett orientáció hatásának csökkentése érdekében lehetőleg vibrációs úton töltsük a mintát a mintataratóba.

A kalibrációhoz felhasznált szintetikus keverékek
ásványi összetétele

| A minta jele | CA ₂ (%) | CA (%) | C ₁₂ A ₇ (%) | C ₃ A (%) | α-korund (%) | C ₂ AS (%) | C ₄ AF (%) |
|--------------------------------|------------------------|-----------|---------------------------------------|-------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------------|
| CA | 100 | — | — | — | — | — | — |
| CA | 5 | 95 | — | — | — | — | — |
| C ₁₂ A ₇ | — | — | 93 | 7 | — | — | — |
| α-korund | — | — | — | — | 100 | — | — |
| C ₂ AS | — | — | — | — | — | 100 | — |
| C ₄ AF | — | — | — | 2,25 | — | — | 97,75 |
| 1. tac | 27,5 | 47,5 | 23,25 | 1,75 | — | — | — |
| 2. tac | 12,25 | 42,75 | 9,3 | 0,7 | 35 | — | — |
| 3. tac | 50 | — | 46,5 | 3,5 | — | — | — |
| 4. tac | 3,5 | 66,5 | 28 | 2 | — | — | — |
| 5. tac | 43 | 57 | — | — | — | — | — |
| 6. tac | 21,75 | 33,25 | 18,6 | 1,4 | 25 | — | — |
| 7. tac | 37 | 38 | 23,25 | 1,75 | — | — | — |
| 8. tac | 4,25 | 80,75 | — | — | 15 | — | — |
| 9. tac | — | — | 51,15 | 3,85 | 45 | — | — |
| 10. tac | 75,75 | 14,25 | 4,65 | 0,35 | 5 | — | — |
| 1. bc | 21 | 19 | 18,6 | 1,85 | — | 20 | 19,55 |
| 2. bc | 31,5 | 28,5 | — | 0,3 | — | 25 | 14,7 |
| 3. bc | 12,75 | 52,25 | — | 0,1 | — | 30 | 4,9 |
| 4. bc | 30,5 | 9,5 | 37,2 | 3 | — | 10 | 9,8 |
| 5. bc | 15,25 | 4,75 | 60,45 | 4,75 | — | 5 | 9,8 |

személyi számítógépen fut, az összes aluminátcementre közös. A második programnak a különböző aluminátcement típusokra három változata készült el. Ezek bármely, az illetéssel kompatibilis számítógépen futtathatók.

Az *első program*, az adatgyűjtés használata megkezdésekor a mérési paraméterek beállítása után be kell írni a lépésenkénti mérési időt és azt, hogy milyen típusú aluminátcementről van szó. Ez utóbbi meghatározza a mérés kezdőszögét és a mérési szögtartományt. Típustól függően az egy diffraktogram felvételéhez szükséges idő másfél- két óra.

A *második program*, az adatfeldolgozás a háttérillesztéssel kezdődik. Egy kísérlet sorozat elvégzése után arra a következtetésre jutottunk, hogy úgy a szintetikus keverékek, mint az üzemi klinkerek esetében a legjobb az alsó szögtartományra a harmadfokú inverz polinomos, az esetleges 52–58 °2θ tartományra pedig a lineáris háttér.

A háttér levonása után a gép megkeresi a diffraktogram összes, csúcsmaximumként szóba jöhető szögértékét, majd a képernyőn megjelenő, háttérlevonás utáni részletes diffraktogramon bemutatja a javasolt reflexiók maximumhelyeit és a számolt csúcshatárokat. A felhasználó ekkor eldönti, hogy a bemutatott reflexiós csúcsok közül melyekre van a továbbiakban szüksége, és hogy módosítja-e a csúcsok javasolt kezdő- és végszögértékét. Ennek eredményeképpen jön létre a c-tömb, amely a kiválasztott reflexiós csúcsok maximumhelyeit és területeit tartalmazza (reflexiók táblázata).

A csúcsterület-meghatározás befejezése után a képernyőre, vagy a sornyomatóra kiirathatjuk a reflexiók táblázatát, kirajzoltathatjuk az eredeti és a számolt

diffraktogramot összegzett és részletes ábra formájában, vagy rátérhetünk a mennyiségi fázisösszetétel számítására.

Illusztrációként kiválasztottam egy bauxitcementet (a SZIKKTI-ben félüzemi körülmények között égetett cement) és egy tűzálló aluminátcementet (CA-25 jelű ALCOA gyártmány). Az ezekről készült reflexiók táblázatát és az eredeti, valamint számolt összegzett diffraktogramokat, illetve a részletes diffraktogramokat (a mérőcsúcsok bevonalkázásával) az 1–4. ábrán tüntettem fel.

A mérőcsúcsok területeinek az ismeretében ezután következik a vizsgált klinker ásványi összetételének a számítása. A program először a maximumhelyek alapján kiválasztja a reflexiók táblázatából az egyes klinkerásványok és a Si mérőcsúcsainak megfelelő területeket. Következő lépésként a kiválasztott területeket szorozza 100-zal és osztja a Si mérőcsúcssterülettel.

Bauxitcementnél a következő lépés a ferrit {141} indexű reflexiójának maximumhelye alapján a ferrit x-értékének és a cementben szereplő ferrit képletének a meghatározása.

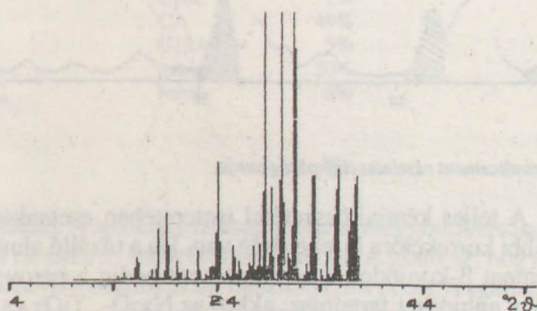
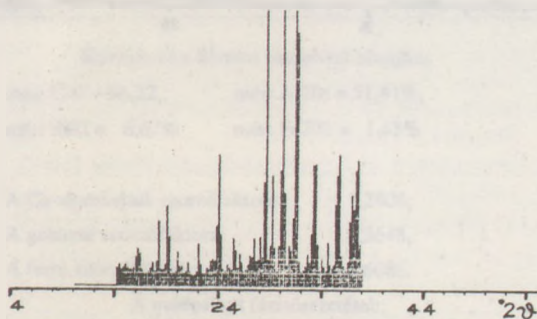
Ezután következik cementtípusonként eltérő sorrendben a mérőgörbék alapján az egyes klinkerásványok különböző reflexióihoz tartozó csúcshatárok levonása és a koncentráció értékek számolása. Az egyes fázisok különböző reflexiók alapján számolt koncentrációinak átlagolása után — ha a felhasználó kéri — a gép kinyomtatja a fázisösszetételt. A 3–4. táblázatban a két vizsgált cementre a különböző reflexiók alapján számolt és az átlagos koncentrációkat láthatjuk.

Név: SZIKKTI kísérleti bauxitcement

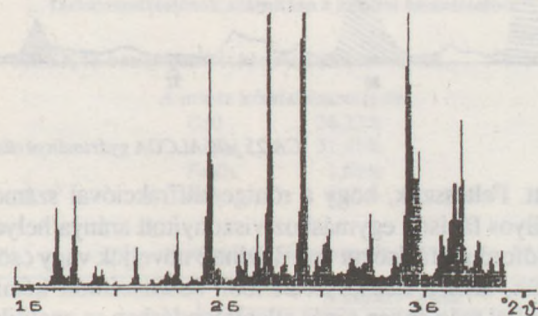
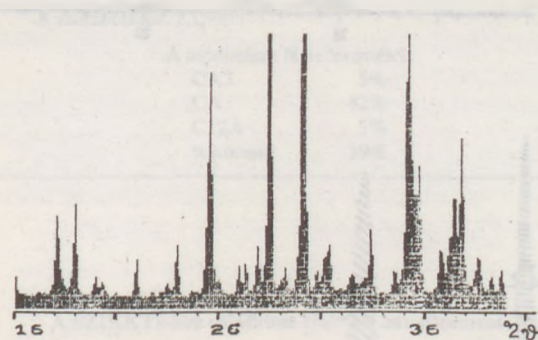
| sorszám | d (Å) | terület |
|---------|-------|---------|
| 1 | 5,445 | 732 |
| 2 | 5,091 | 461 |
| 3 | 4,901 | 2163 |
| 4 | 4,676 | 3455 |
| 5 | 4,448 | 913 |
| 6 | 4,051 | 1301 |
| 7 | 3,779 | 380 |
| 8 | 3,509 | 2033 |
| 9 | 3,305 | 1030 |
| 10 | 3,136 | 14484 |
| 11 | 3,064 | 4345 |
| 12 | 2,971 | 20930 |
| 13 | 2,849 | 19803 |
| 14 | 2,687 | 3734 |
| 15 | 2,644 | 671 |
| 16 | 2,598 | 1107 |
| 17 | 2,515 | 4952 |
| 18 | 3,607 | 305 |

Név: CA-25 jelű ALCOA cement

| sorszám | d (Å) | terület |
|---------|-------|---------|
| 1 | 4,906 | 3320 |
| 2 | 4,676 | 3832 |
| 3 | 4,453 | 742 |
| 4 | 4,051 | 1412 |
| 5 | 3,802 | 664 |
| 6 | 3,485 | 11265 |
| 7 | 3,309 | 1357 |
| 8 | 3,138 | 17490 |
| 9 | 2,973 | 23175 |
| 10 | 2,684 | 3254 |
| 11 | 2,598 | 1870 |
| 12 | 2,516 | 5894 |
| 13 | 2,382 | 7875 |
| 14 | 3,604 | 306 |



1. ábra
A SZIKKTI-ben előállított kísérleti bauxitcement
reflexióinak táblázata és összegezett diffraktogramjai



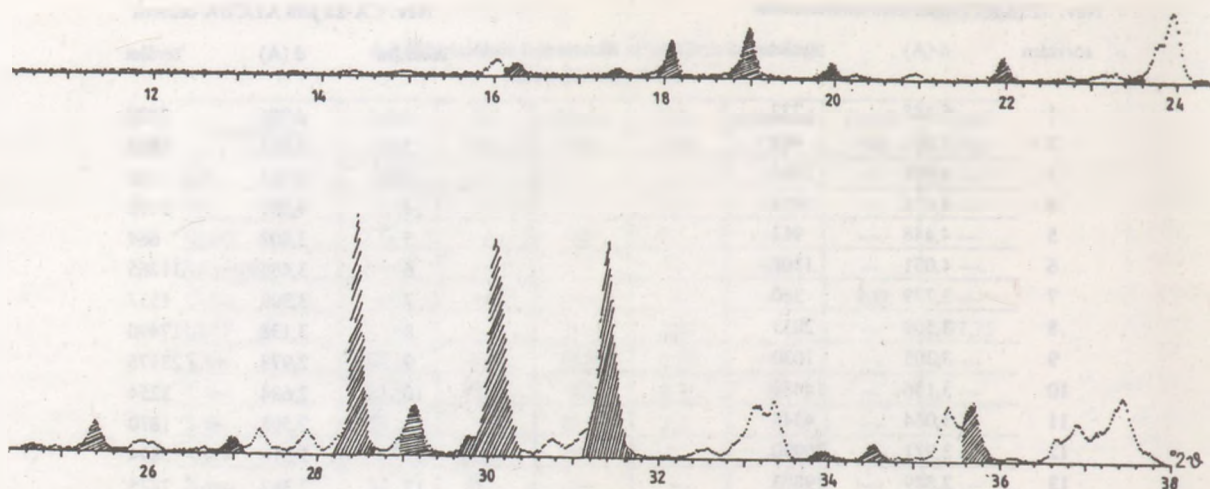
2. ábra
CA-25 jelű ALCOA gyártmányú tűzálló alumínacment
reflexióinak táblázata és összegezett diffraktogramjai

Az így kidolgozott módszerek vannak azonban hibái, elvi korlátai, amelyek a kémiai összetétel ismeretében — legalábbis részben — korrigálhatók.

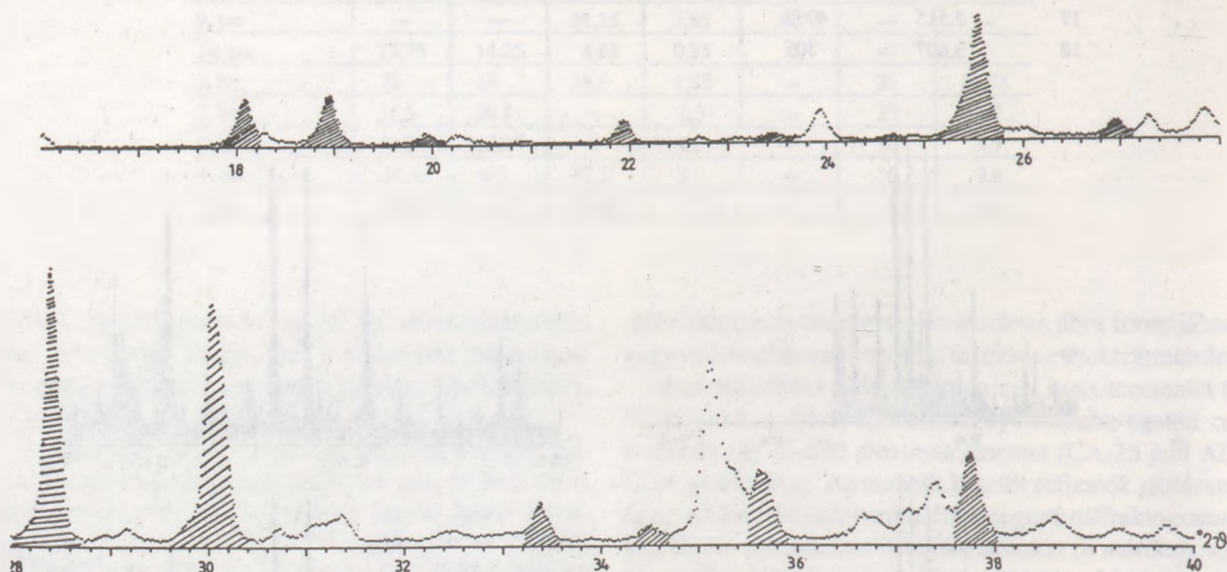
Az eszék többségében — annak ellenére, hogy a minőségi diffraktogramok amorf púpra vagy hidratációs termékre nem utalnak — a kristályos fázisok össz mennyisége nem 100% lesz, hanem annál kevesebb, esetleg több. Egyik esetben sem a kidolgozott eljárás pontatlanságáról, hanem a röntgen-pordiffrakciós módszer elvi korlátjáról van szó. Az első esetben a túl apró (<1µm), vagy túl nagy

(>20 µm) szemcséket a készülék amorfoknak tekinti, tehát a kristályos fázisok mért mennyisége a ténylegesnél kisebb lesz. A második esetben pedig arról van szó, hogy a vizsgált cement kristályossági foka jobb a használt etalonénál. A felsorolt hibák hatása a kémiai összetétel ismeretében korrigálható.

A tűzálló alumínacmenteknél a korrekció a következőképpen történik: miután csak Ca- és Al-tartalmú fázisokból állnak, a kristályos fázisok össz mennyisége legfeljebb annyi lehet, mint a CaO és Al₂O₃-tartalom



3. ábra
A SZIKKI-ben előállított kísérleti bauxitcement részletes diffraktogramja



4. ábra
CA-25 jelű ALCOA gyártmányú tűzálló aluminátcement részletes diffraktogramja

együtt. Feltesszük, hogy a röntgendiffrakcióval számolt kristályos fázisok egymáshoz viszonyított aránya helyes. Az előforduló fázisokat arra a szintre növeljük vagy csökkentjük, ahol a fázisösszetételből visszszámolt kémiai összetétel még éppen nincs ellentmondásban az analitikai úton számolt, kezdetben beadott kémiai összetétellel. Ez a korrekció látható a 4. táblázatban.

A bauxitcementek a CaO-n és az Al_2O_3 -n kívül jelentős mennyiségben tartalmaznak SiO_2 -t és Fe_2O_3 -t. A SiO_2 feltevésünk szerint teljes egészében gehlenit alakul. Az Fe_2O_3 pedig mind olyan ferritben található, amelynek képletét az [141] indexű reflexió pozíciója alapján határoztuk meg. Természetesen, ha a klinker diffraktogramja alapján gehlenit, vagy ferrit nem azonosítható, akkor a korrekció után sem számolunk vele. A gehlenit és a ferrit által felhasználtak levonása után maradt CaO-t és Al_2O_3 -t hasonlóan osztjuk el a Ca-aluminátok között, mint azt a tűzálló aluminátcementek esetében tettük. A korrekcióra példa a 3. táblázatban látható.

A teljes kémiai összetétel ismeretében esetenként további korrekcióra is lehetőség van. Ha a tűzálló aluminátcement β -korundot, a bauxitcement pedig a perowskitot vagy anhidritet tartalmaz, akkor az Na_2O -, TiO_2 és SO_3 -tartalomtól hozzávetőleges mennyiségük számítható. A β -korund képletének a NaAl_2O_3 -t vettük [19].

A fázisösszetétel meghatározása számítással

Ahhoz, hogy az aluminátcement-klinkerek röntgenpor-diffrakciós módszerrel számolt fázisösszetételét össze tudjuk hasonlítani egyéb eredménnyel, más, a fázisösszetétel meghatározására szolgáló eljárás kidolgozására is szükség volt. Erre jelen pillanatban csak a kémiai összetételből történő számítás kínálkozott.

A portlandcement-klinkerek fázisösszetételének meghatározása során már alkalmaztunk egy olyan számítási eljárást [20], amellyel — megfelelő kémiai összetétel esetén — az aluminátcement-klinkerek fázisösszetétele is

A SZIKKTI-ben előállított kísérleti bauxitcement fázisösszetételének mennyiségi meghatározása

3. táblázat

| A cementben levő ferrit képlete: C ₄ Af (X = 0,464) | |
|--|-------|
| CA ₂ a 4,44A-ös reflexióból | 5,3% |
| CA ₂ a 3,61A-ös reflexióból | 5,9% |
| CA ₂ a 3,52A-ös reflexióból | 5,2 |
| CA ₂ a 2,60A-ös reflexióból | 4,1% |
| CA ₂ átlag | 5,1% |
| CA a 4,67A-ös reflexióból | 39,2% |
| CA a 4,04A-ös reflexióból | 39,2% |
| CA a 3,30A-ös reflexióból | 38,5% |
| CA a 2,97A-ös reflexióból | 40,9% |
| CA a 2,51A-ös reflexióból | 33,9% |
| CA átlag | 38,3% |
| C ₁₂ A ₇ a 4,89A-ös reflexióból | 3,7% |
| C ₁₂ A ₇ a 3,79A-ös reflexióból | 1,7% |
| C ₁₂ A ₇ átlag | 2,7% |
| C ₂ AS a 5,46A-ös reflexióból | 21,4% |
| C ₂ AS a 5,08A-ös reflexióból | 18,2% |
| C ₂ AS a 3,07A-ös reflexióból | 24,2% |
| C ₂ AS a 2,85A-ös reflexióból | 21,3% |
| C ₂ AS átlag | 21,2% |
| C ₄ AF a 2,65A-ös reflexióból | 1,7% |
| C ₄ AF átlag | 1,7% |

Korrektció a kémiai összetétel alapján:

mért CaO = 36,22, mért Al₂O₃ = 51,41%,
mért SiO₂ = 6,67% mért Fe₂O₃ = 1,63%

A Ca-aluminátok szorzófaktorai: 1,2804,
A gehlenit szorzófaktorai: 1,3648,
A ferrit szorzófaktorai: 2,6086.

A módosított fázisösszetétel:

CA₂ 7%
CA 49%
C₁₂A₇ 5%
gehlenit 30%
ferrit 5%

számítható. A számítás fázisgeometriai megfontolásokon alapul és most is rendelkezésünkre áll. A gond az, hogy a *Solacolu*-féle osztályozást használja, mi pedig megállapítottuk, hogy az aluminátcementek szilikátos fázisként általában csak a C₂AS-t, vastartalmú fázisként pedig a ferrit elegykristály-sor valamely tagját tartalmazzák. Az eljárás kidolgozása során ezt figyelembe vettük.

E szerint minden aluminátcement kétféle Ca-aluminátot tartalmazhat, és pedig a CaO, C₃A, C₁₂A₇, CA, CA₂, CA₆ és Al₂O₃-sorozat két egymás utáni tagját. A tűzálló aluminátcementnél csak ez utóbbival, a bauxitcementeknél pedig három db négyösszetevős rendszerrel számolhatunk. Ezek:

- I. C₂AS, C₄AF és kétféle Ca-aluminát,
- II. C₂AS, C₆AF₂ és kétféle Ca-aluminát,
- III. C₂AS, C₁₂AF₅ és kétféle Ca-aluminát,

A CA-25 jelű ALCOA gyártmányú tűzálló aluminát cement fázisösszetételének mennyiségi meghatározása

4. táblázat

| | |
|---|-------|
| CA ₂ a 4,44A-9s reflexióból | 3,7% |
| CA ₂ a 3,61A-ös reflexióból | 3,8% |
| CA ₂ a 2,60A-ös reflexióból | 5,6 |
| CA ₂ átlag | 4,4 |
| CA a 4,67A-ös reflexióból | 35,2% |
| CA a 4,04A-ös reflexióból | 35,2% |
| CA a 3,30A-ös reflexióból | 42,4% |
| CA a 2,97A-ös reflexióból | 37,7% |
| CA a 2,51A-ös reflexióból | 33,8% |
| CA átlag | 36,8% |
| C ₁₂ A ₇ a 4,89A-ös reflexióból | 5,1% |
| C ₁₂ A ₇ a 3,79A-ös reflexióból | 4,4% |
| C ₁₂ A ₇ a 2,68A-ös reflexióból | 5 % |
| C ₁₂ A ₇ a átlag | 4,8% |
| korund a 3,48A-ös reflexióból | 30,8% |
| korund a 2,38A-ös reflexióból | 36,4% |
| korund átlag | 33,6% |

Korrektció a kémiai összetétel alapján:

mért CaO = 18,48% visszaszámolt = 16,34%

mért Al₂O₃ = 78,85% visszaszámolt = 63,26%

A szorzófaktor: 1,1306

A módosított fázisösszetétel:

CA₂ 5%
CA 42%
C₁₂A 5%
α-korund 39%

5. táblázat

A SZIKKTI-ben előállított kísérleti bauxitcement fázisösszetételének számítása a kémiai összetételből

Jel: SZIKKTI-ben előállított kísérleti bauxitcement

A minta kémiai összetétele:

CaO 36,22%
Al₂O₃ 51,41%
Fe₂O₃ 1,63%
SiO₂ 6,67%

A számított fázisösszetétel

| | A klinker típusa: | | |
|---------------------------------|-------------------|-------|-------|
| | I. | II. | III. |
| C ₂ AS | 30,45 | 30,45 | 30,45 |
| C ₄ AF | 4,96 | — | — |
| C ₆ AF ₂ | — | 3,87 | — |
| C ₁₂ AF ₅ | — | — | 3,21 |
| CaO | — | — | — |
| C ₃ A | — | — | — |
| C ₁₂ A ₇ | — | 1,34 | 2,19 |
| CA | 60,45 | 60,28 | 60,08 |
| CA ₂ | 0,08 | — | — |
| CA ₆ | — | — | — |
| Al ₂ O ₃ | — | — | — |

A SZIKKTI-ben gyártott kísérleti bauxitcementre ily módon számolt fázisösszetételek az 5. táblázatban láthatók.

Fontos kihangsúlyozni, hogy a számítás ilyen formában csak a klinkerekre alkalmazható. Amennyiben ugyanis korundot keverünk a klinkerhez, a nem egyensúlyi fázis megváltoztatja a kémiai összetételt, így a teljes egyensúlyi állapotot feltételező számítással hamis eredményt kapunk. Ha a korundtartalmat, mint nem egyensúlyi fázist, előzőleg más módon (pl. röntgendiffrakcióval) meghatároztuk, akkor azt az Al_2O_3 -tartalomból levonhatjuk, így az egyensúlyi fázisok mennyiségének a meghatározására a számítási eljárás már alkalmazható., Mi is így jártunk el, amikor a CA-25-re elvégeztük a fázisösszetétel számítását.

Összefoglalás

Az alumínátcementek mennyiségi fáziselemzésére ily módon kidolgozott eljárás újszerű, viszonylag gyors, nem igényel sok munkaráfordítást, a szóba jöhető anyagok széles körére alkalmazható elfogadható pontossággal és kihasználja a számítástechnika adta lehetőségeket, annak ellenére, hogy viszonylag elavult régi diffraktométeren végeztük a méréseket. Természetesen a módszer különösebb nehézségek nélkül adaptálható bármilyen más röntgen diffraktométerre.

Köszönettel tartozom a SZIKKTI Cement Osztályának a szintetikus etalonok előállításában nyújtott segítségükért. Külön köszönöm dr. Révay Miklósnak, a SZIKKTI, s dr. Rácz Attilánénak, a MOTIM dolgozójának az eredmények értékeléséhez nyújtott szakmai segítséget.

Irodalom

- [1] H. Lafuma: Quelques Aspects de la Physico-chimie des Ciments Alumineux, 1852
- [2] Royak, S. M.–Nagerova, E. I.–Kornienko, G. G.: Nauch. Soobschenija NIICement, 2, 34–37., 1958
- [3] Duffault, F.: Revue des Materiaux de Construction, 631., 1968
- [4] Everaldo, M. J.–de Chamba, M. F. A.–Spletstaser, J. J.–Placido, M. F.: Ceramica (Sao Paolo), 35, (235) 105–110., 1989
- [5] Fleurence, A.–Lecrivain, L.: Bulletin de la Soc. Franc. de Ceramique, 92, (3) 29–39., 1971
- [6] Lejawka, W.: Cement-Wapno-Gips, 29, (6) 171–175., 1974
- [7] Midgley, H. G.: Cem. Conc. Res., 6, (2) 217–223., 1976
- [8] Pekarek, D.: Silikaty (Prague), 32, (3) 267–271., 1988
- [9] Zanetti, S. M.–Franco, M. B.–Spletstaser, J. J.–Placido, M. F.: Ceramica (Sao Paolo), 35, (235) 115–120., 1989
- [10] Révay M.: SZIKKTI Tudományos Közlemények, Budapest, 1977
- [11] Talabér J.: Az alumínátcementek (kézirat) Budapest, 1986
- [12] Scian, A. N.–Porto Lopez, J.M.–Pereira, E.: Cement and Concrete Research 17, (2) 198–204, 1987
- [13] Morozova, L. P.–Tamás F.–Kuznyecova, T. V.: Cem. Conc. Res. 18, (4) 375–388., 1988
- [14] Ali, M. M.–Raina, S. J.: Cem. Conc. Res. 19, 47–52., 1989
- [15] Shepherd, E. S.–Rankin, G. A.–Wright, F. E.: J. Am. Cer. Soc. 28, 1909
- [16] Redler, L.: Építőanyag, 42, (1) 19–27., 1990
- [17] Redler, L.: Építőanyag, 38, (8) 235–239., 1986
- [18] Kuznyecova, T. V.–Talabér J.: Glinozemisztnij Cement, Moszkva, Sztrojizdat, 1988
- [19] Náray Szabó I.: Kristálykémia. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1965
- [20] Tamás F.–Kovács K.: Építőanyag, 26, (6), 201–210, 1974

A dolomit kristályszerkezetének mechanokémiai átalakulásai

Kristófné Makó Éva–Juhász A. Zoltán

Veszprémi Egyetem, Szilikátkémiai és Technológiai Tanszék

A dolomitban és a kémiai összetevőiben (kalcit, magnezit) bolygómalommal történő aktiválás hatására végbemenő kristályszerkezeti változásokat követjük nyomon röntgendiffrakciós, derivatográfias, infravörös spektroszkópiai és oldáshő mérések segítségével. Intenzív őrlés hatására elsősorban a dolomit felépítő $MgCO_3$ (és nem a $CaCO_3$) rétegek szerkezete lazul fel; ez a leépült szerkezet hosszabb őrlésnél is fennmarad.

Bevezetés

Ismeretes, hogy a szilárd anyagok őrlése nem kizárólagosan fizikai folyamat, hanem azt a kristályos állapot, az anyag kémiai tulajdonságainak megváltozása kíséri.

A szilárd anyagokban őrlés közben végbemenő bonyolult átalakulások *elsődleges és másodlagos* mechanokémiai folyamatokra bonthatók. Az elsődleges folyamatok a rendszer szabadenergiájának növekedését eredményezik. Elsődleges folyamat a diszperzitásfok növekedése, a kristályszerkezet deformációja, a polimorf átalakulás. Másodlagos folyamat a diszperz rendszer durvulása, az aggregáció, az agglomerizáció, a rácshibák számának csökkenése. Ezek a szabadenergia csökkenését, a belső feszültségek levezetését eredményezik [1]–[6].

Az őrlés az ásványelőkészítés egyik legfontosabb lépése. A mechanikai aktiválás során végbemenő mechanokémiai reakciók, katalizált átalakulások, anyagszerkezeti változások egyes technológiai folyamatok egyszerűsítését és gazdaságosságának növelését teszik lehetővé. Ugyancsak fontos szerepet játszanak a mechanokémiai folyamatok a természetben lejátszódó geológiai, geokémiai folyamatokban.

A dolomit hazánkban nagy mennyiségben előforduló nyersanyag, amelyet a szilikátipar számos területén alkalmaznak.

Vizsgáltuk a dolomitban őrlés hatására végbemenő kristályszerkezeti változásokat röntgendiffrakciós, derivatográfias, infravörös spektroszkópiai és oldáshő mérések segítségével. Az őrlés során lejátszódó jelenségek pontos leírásához kiegészítő méréseket végeztünk természetes kalcittal és magnezittel, mint a dolomit kémiai „összetevőivel” [5]–[6].

Az alkalmazott módszerek és a vizsgálati anyagok

Vizsgálatainkban pilisvörösvári dolomitot, kupi kalcitot és osztrák magnezitet használtunk. Ezen anyagok összetételét a 1. táblázat mutatja.

Az őrlési kísérleteket AGOI típusú acél bolygós őrlő aktívátorral végeztük. Az őrlések 1/12, 1/6, 1, 2, 4, 6 és 10 órán át tartottak. A malmok térfogata egyenként 150 cm^3 ; töltetük 121, 2 g; a bemért minták mennyisége minden esetben 20 g volt.

A röntgendiffrakciós felvételeket Philips 1825/00 generátorral (40 kV, 40 mA), $Cu\ K\alpha$ sugázzal készítettük, ahol a diffraktométer vezérlése és a mérési adatgyűjtés Micro PDP 11/53 típusú számítógéppel történt.

Authors have studied changes in crystal structure in satellite mill ground dolomite and its constituents (calcite, magnesite) by X-ray diffraction, infrared spectroscopy and heat-of-solution methods. Primarily the $MgCO_3$ (and not $CaCO_3$) layers of dolomite are attacked mechano-chemically. This distorted structure remains even after long grinding.

1. táblázat

Az alkalmazott anyagok összetétele

| Komponens | Tömegszázalék | | |
|--------------------------------|---------------|--------|----------|
| | dolomit | kalcit | magnezit |
| MgO | 21,38 | 0,14 | 45,87 |
| CaO | 29,82 | 55,48 | 0,14 |
| SiO ₂ | 4,02 | 0,51 | 0,12 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,07 | — | 2,45 |
| MnO | — | — | 0,5 |
| K ₂ O | — | 0,03 | — |
| Al ₂ O ₃ | — | 0,09 | 0,12 |
| izzítási veszteség | 46,81 | 43,74 | 50,00 |

A termikus méréseket dinamikus üzemmódú MOM Derivatograph és MOM Derivatograph C készülékkel végeztük.

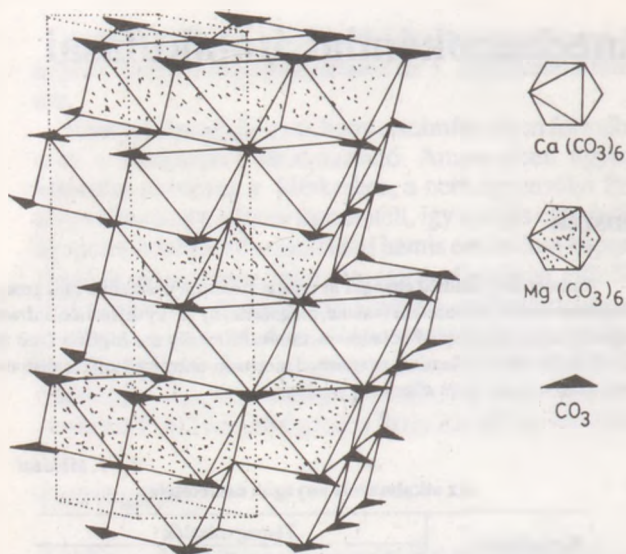
Az oldáshő méréseket EMG Dithermanal kváziadiabaticus kétcellás differencia kaloriméterrel, $2\text{ mol/dm}^3\text{ HNO}_3$ és 38–40%-os HF 39:1 arányú elegyével végeztük. Az oldáshő értékét az MSZ 523/6-74 szabványt alkalmazva, a hidratálatlan cementre leírtak alapján határoztuk meg.

Az infravörös spektrumokat az $1800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ sávban BIORAD FTS 45 típusú Fourier infravörös spektrofotométerrel vettük fel. Itt a mintaelőkészítés hígítással történt (1 mg minta). Kísérleteinkhez spektráltiszta KBr-ot használtunk, amelyet előzetesen 24 órán át $105\text{ }^\circ\text{C}$ -on tartottunk [7].

A fajlagos felületet ATLASMAT Betograph segítségével Ar gázabszorpcióval a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén ($77,3\text{ K}$) határoztuk meg.

A kísérleti eredmények és értékelésük

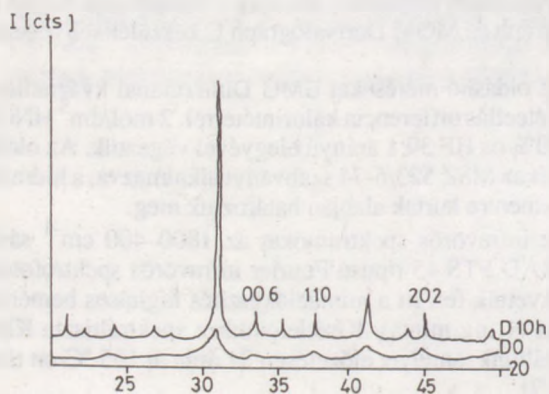
A dolomit mechanikailag anizotróp rendszernek tekinthető; $CaCO_3$ és $MgCO_3$ -rétegek váltakoznak rácsában (1. ábra). A kalcit rácsában csak $CaCO_3$ -, a magnezitben csak $MgCO_3$ -rétegek kapcsolódnak egymáshoz [8]. Vizsgáltuk tehát, hogy ugyanazon mechanikai aktiválás hatására milyen változás következik be ezen anyagok szerkezetében. Az őrlés hatását érzékelteti a nem őrlött és a 10 óráig őrlött dolomitól készült diffraktogram (2. ábra). Az őrlött minta csúcsainak kiszélesedése és eltolódása, illetve a csúcsintenzitás drasztikus csökkenése érzékelteti a kristályrács torzulását.



1. ábra

A dolomit kristályszerkezete (a c tengely függőlegesen helyezkedik el)

A kristályszerkezeti változások pontosabb nyomonkövetése érdekében kiszámítottuk az elemi cella térfogatának változását, valamint a [104], [006], [110], [113], [202] kristálytani síkokban a rácsstorulás mértékét az őrlési idő függvényében. Ezekhez a Philips cég APD 1700 3.5 nevű röntgendiffrakciós kiértékelő programcsomagját használtuk föl. A kristályparaméter illesztés a $K\alpha_1$ átfedésmentes tiszta



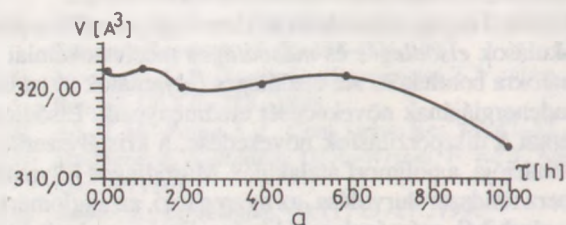
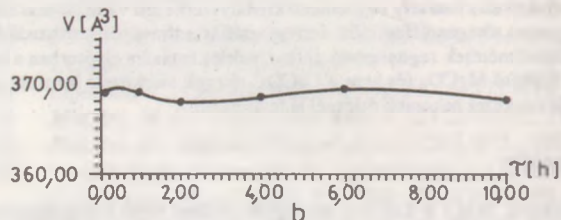
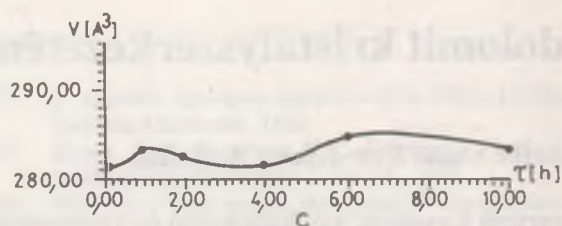
2. ábra

Az őrletlen (DO) és a 10 óráig őrölt (D10h) dolomit röntgen-diffraktogramja a $20 \leq 2\theta \leq 50$ szögterületben

reflexiókra történt. A vonalprofil analízisnél a $K\alpha_2$ csúcscsökkentés és lineáris háttérkorrekció alkalmazása után dekonvolúcióval határoztuk meg a tiszta profilt, amelyből a Scherrer-egyenlettel számítottuk a rácsstorulást [9].

A 3–4. ábrán a dolomit: a 3/b és az 5. ábrán a kalcit: a 3/c és a 6. ábrán a magnezit elemi cella térfogatának (V), illetve a [006], [110], [202], [022] reflexiókra a rácsstorulásnak (e) a változását láthatjuk az őrlési idő (τ) függvényében.

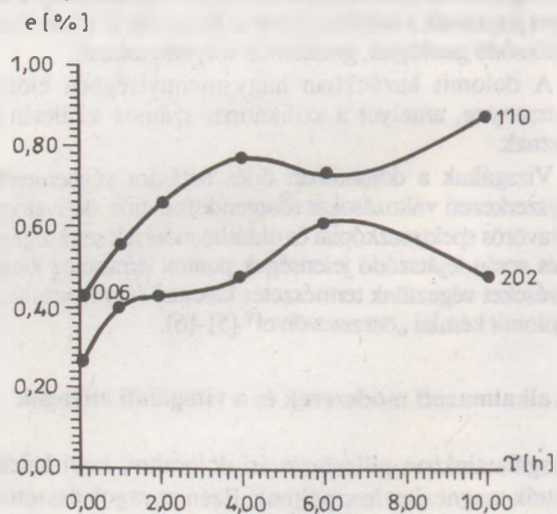
Az elemi cella térfogata a kalcit esetében gyakorlatilag változatlan, a magnezitnél kb. 1 óra őrlés után egy szintre áll be, míg a dolomit esetében egy ellaposodó szakasz után hirtelen lecsökken. A rácsstorulás a [006], [110], [202], [022] síkokban a kalcit és a magnezit esetében kezdetben növekszik, majd egy őrlési egyensúly áll be. A dolomitban mind-



3. ábra

A dolomit (a), a kalcit (b) és a magnezit (c) elemi cellatérfogatának (V) változása az őrlési idő (τ) függvényében

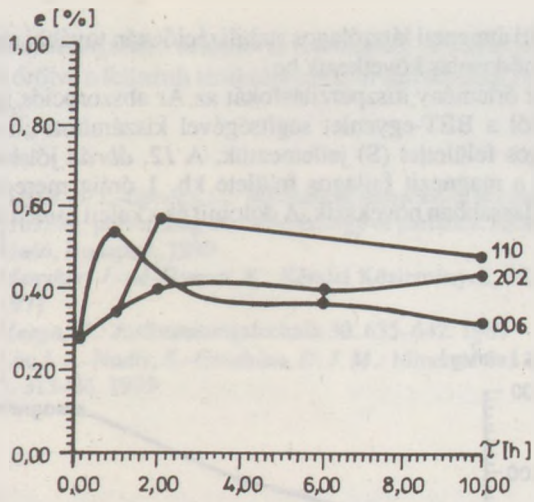
három kristálytani síkban folyamatos növekedés tapasztalható, amelynek mértéke a [006], [110], [202] sorrendben csökken. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a dolomitban a kristályszerkezet maradandó változást szenved.



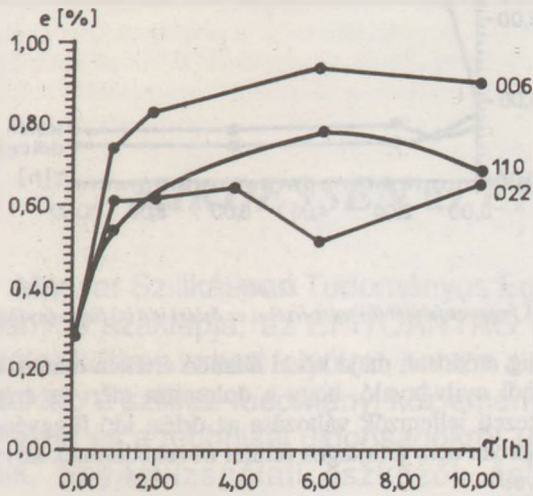
4. ábra

A dolomit rácsstorulása (e) a 006, 110, 202 kristálytani síkokban az őrlési idő (τ) függvényében

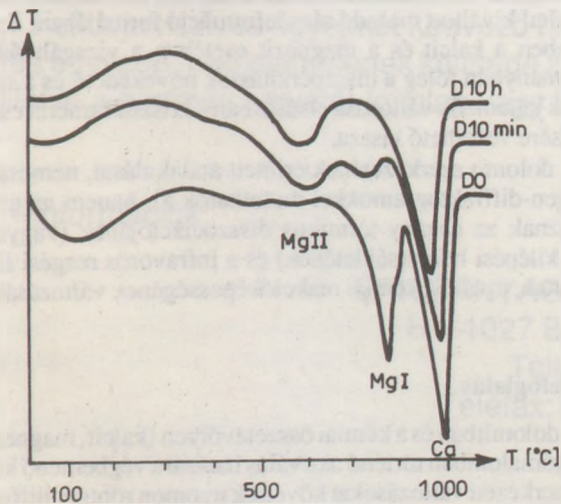
Ezt támasztják alá a dolomitból készült DTA- és TG-görbék is. A 7–8. ábrán jól látható, hogy a dolomitból a CO_2 két lépésben lép ki: először a MgCO_3 (MgI) majd a CaCO_3 (Ca) rétegből. Az ábrák továbbá mutatják, hogy őrlés hatására a MgCO_3 -síkból kilépő CO_2 -ra jellemző lépcső (TG), illetve csúcs (DTA) két részre bomlik (MgI, MgII), és a MgCO_3 -



5. ábra
A kalcit rácstorzulása (e) a 006, 110, 202 kristálytani síkokban az őrlési idő (τ) függvényében



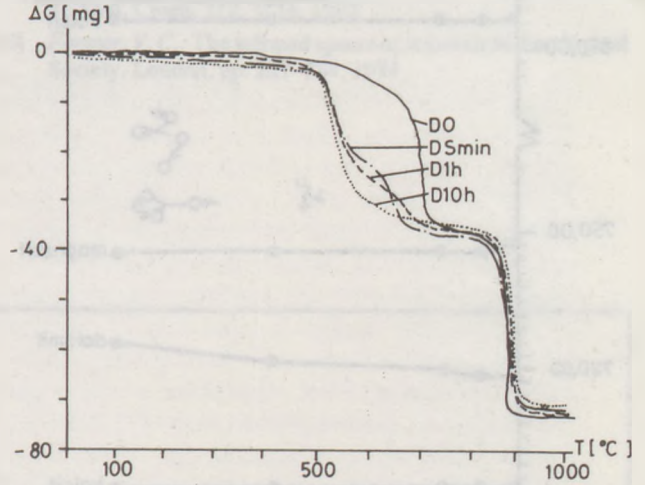
6. ábra
A magnézit rácstorzulása (e) a 006, 110, 022 kristálytani síkokban az őrlési idő (τ) függvényében



7. ábra
Az őrletlen (DO), az 1/6 (D10min) és a 10 óráig (D10h) őrlött dolomit DTA-görbéi a hőmérséklet (T) függvényében

rétegben levő CO_2 -nak az őrlési idő növekedésével egyre nagyobb része az eredetnél alacsonyabb hőmérsékleten távozik a rácsból. A kalcit és a magnézit esetében nem mutatkozott érdemleges változás.

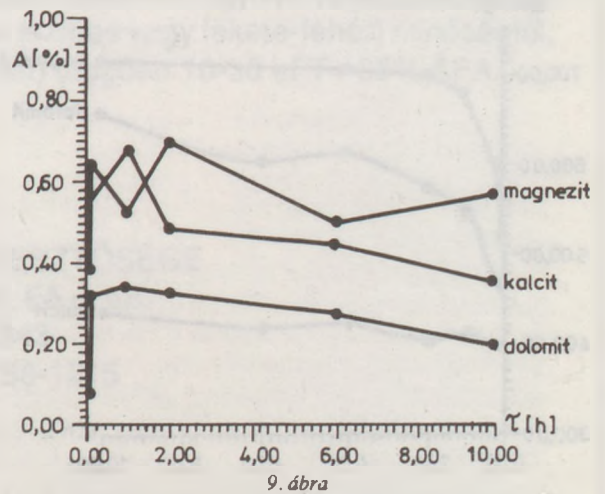
Az infravörös felvételeken vizsgáltuk a CO_3^{2-} -csoportra jellemző rezgési sávok abszorbanciájának változását és ezen sávok eltolódását az őrlési idő függvényében. A kalcitnál az 1435 cm^{-1} -nél, a dolomit és a magnézit esetén az 1450 cm^{-1} -nél található elnyelési sáv abszorbanciájának megváltozása



8. ábra
Az őrletlen (DO), az 1/6 (D5min), az 1 (D1h) és a 10 óráig (D10h) őrlött dolomit T_G -görbéi a hőmérséklet (T) függvényében

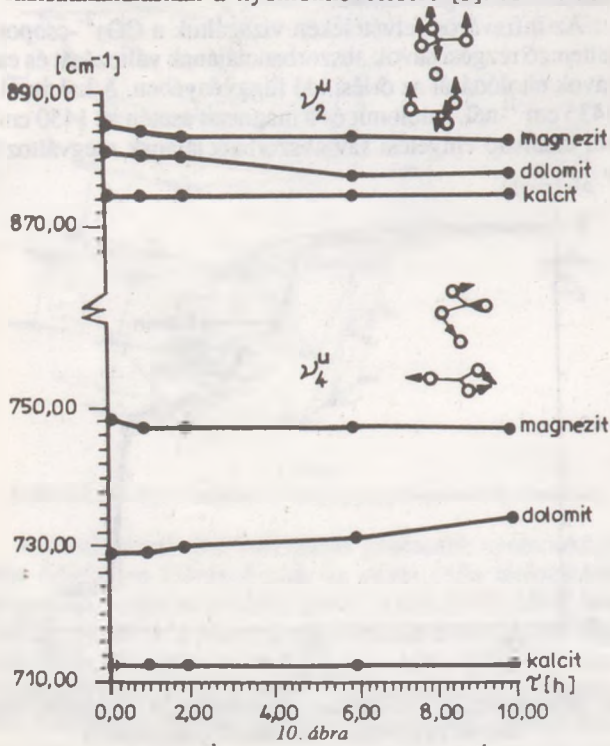
jellemző a szemcseméret megváltozására [7]. A kalcit 712 és 877 cm^{-1} -es, a dolomit 729 és 880 cm^{-1} -es, illetve a magnézit 748 és 887 cm^{-1} -es vonalának eltolódása feltehetően a kristályszerkezet megváltozását jelzi. A 9. ábra alapján megállapítható, hogy mindhárom anyagnál 1 óráig csökken, majd növekszik, illetve közel állandó értéken marad a szemcseméret.

A 10. ábra mutatja az előbb leírt vonalak eltolódását mindhárom anyag esetében az őrlési idő (τ) függvényében. A 10. ábrából — a derivatográfiai felvételeket figyelembe véve — feltehető, hogy az őrlés következtében a CO_3^{2-} -csoport kapcsolódásáért felelős $\text{—O—R}^{2+}\text{—O—}$ kötés erőssége növekszik meg a rács deformációja miatt [10]. Az oldáshő



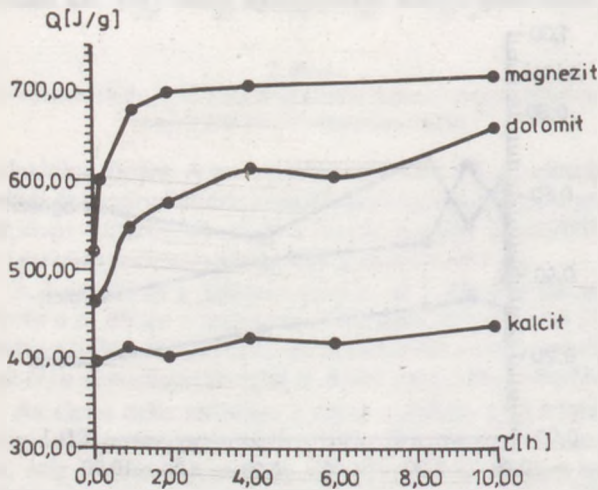
9. ábra
A dolomit és a magnézit 1450 cm^{-1} -es, illetve a kalcit 1435 cm^{-1} -es elnyelési sávja abszorbanciájának (A) megváltozása az őrlési idő (τ) függvényében

meghatározása alkalmas e karbonátok szerkezeti változásainak, tehát a diszlokációsűrűség, a fajlagos felület, a primer szemcseméret megváltozásának, illetve az amorfizációnak és a fázisátalakulásnak a nyomonkövetésére [3]. A 11. ábra



10. ábra
A dolomit 729 és 880 cm⁻¹-es, a magnezit 748 és 887 cm⁻¹-es, illetve a kalcit 712 és 877 cm⁻¹-es elnyelési sávjának eltolódása az őrlési idő (t) függvényében

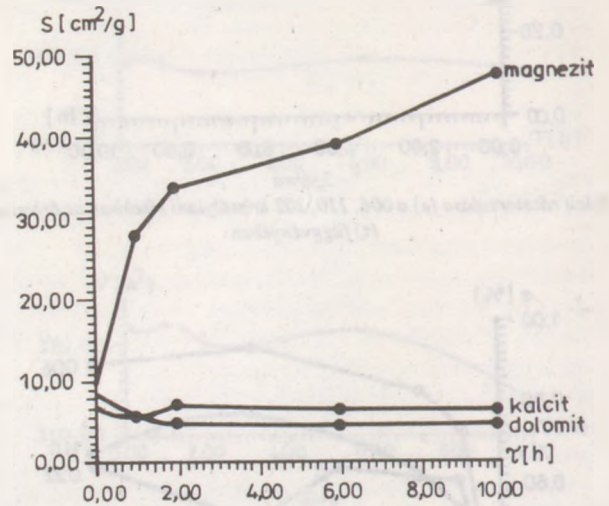
mindhárom anyagra mutatja az oldáshő (Q) számított értékeit az őrlési idő (τ) függvényében. Az őrletlen mintához képest az oldáshő megváltozásának mértéke a kalcit, dolomit, magnezit sorrendben növekszik. A 11. ábrából — a korábban leírtakat figyelembe véve — látható, hogy a magnezit és a kalcit esetében az első óra végére csaknem maradéktalanul lejátszódik a szerkezeti átalakulás, míg a dolomitnál a 3–6 óra



11. ábra
Az oldáshő (Q) változása az őrlési idő (τ) függvényében

közötti átmeneti látszólagos stabilizáció után további szerkezeti módosulás következik be.

Az őrlemény diszperzitásfokát az Ar abszorpciós izotermákból a BET-egyenlet segítségével kiszámított „összes” fajlagos felülettel (S) jellemeztük. A 12. ábrán jól látszik, hogy a magnezit fajlagos felülete kb. 1 óráig meredeken, majd lassabban növekszik. A dolomit és a kalcit esetén ez kb.



12. ábra
A fajlagos felület (S) mért értékei az őrlési idő (τ) függvényében

1 óráig módosul, majd közel állandó értéken marad. Mindezekből nyilvánvaló, hogy a dolomitra mért és számított szerkezeti jellemzők változása az őrlési idő függvényében elsősorban nem a fajlagos felület növekedésének következménye.

A vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy intenzív mechanikai hatások következtében elsősorban a dolomitban levő a MgCO₃-rétegek szerkezete lazul fel; az új szerkezet hosszabb őrlésnél is stabil marad, de 10 órás őrlésnél a szerkezet további átalakulása kezdődik el a mechanikai hatások által kiváltott maradó rácsdeformáció formájában. Ezzel szemben a kalcit és a magnezit esetében a vizsgált őrlési tartományban főleg a diszperzitásfok növekedett, és a szerkezeti jellemzők változása elsősorban a kristalliuméret csökkenésére vezethető vissza.

A dolomit szerkezetének érintett átalakulásai, nemcsak a röntgen-diffraktogramokkal mutathatók ki, hanem megmutatkoznak az ásvány termikus disszociációjának (vagyis a CO₂ kilépési hőmérsékletének) és a infravörös rezgési állapotainak, továbbá kémiai reakcióképességének változásában is.

Összefoglalás

A dolomitban és a kémiai összetevőiben (kalcit, magnezit) bolygómalomban történő aktiválás hatására végbemenő kristályszerkezeti változásokat követtük nyomon röntgendiffrakciós, derivatográfias, infravörös spektroszkópiás és oldáshő mérések segítségével. Intenzív őrlés hatására elsősorban a dolomitot felépítő MgCO₃-rétegek szerkezete lazul fel; ez az

új szerkezet hosszabb őrlésnél is fennmarad. A dolomitot 10 órán át őrlve a fellazult struktúra további átalakulását figyeltük meg.

Irodalom

- [1] *Juhász, A. Z.–Opocky, L.:* Mechanical activation of minerals by grinding: pulverizing and morphology of particles. Akadémiai kiadó, Budapest, 1990
- [2] *Menyhárt J.-né–Domsa, K.:* Kémiai Közlemények, 35, 9–20, 1971
- [3] *Heegn, H.:* Aufbereitungstechnik 30. 635–642. 1989
- [4] *Lin, I. J.–Nadiv, S.–Grodzian, D. J. M.:* Minerals Sci. Engng. 7. 313–36. 1975
- [5] *Juhász, A. Z.:* Acta Geologica Academiae Scientiarum Hungaricae 25, 247–270. 1982
- [6] *Glason, D. R.:* Thermochim. Acta 1. 45–52. 1981
- [7] *Hlavay, J.:* A szemcseméret szerepe szervesen szilárd anyagok egyes alkotóinak infravörös spektrofotometriás mennyiségi meghatározásában. MTA, kandidátusi disszertáció, 1985
- [8] *Koch, S.–Szőrkay, K. I.:* Ásványtan. tankönyvkiadó, Budapest, 1989
- [9] *Delhez, R.–de Keijser, Th. H.–Mittemeijer, E. J.:* Fresenius Z. Anal. Chem. 312, 1–16. 1982
- [10] *Farmer, V. C.:* The infrared spectra of minerals Mineralogical Society, London, pp. 227–284, 1974

HIRDESSZEN az ÉPÍTŐANYAG szaklapban!

A Magyar Szilikátipari Tudományos Egyesület 42 évvel ezelőtt alapított műszaki-tudományos szaklapja, az ÉPÍTŐANYAG ma már nemcsak Közép- és Kelet-Európában széles körben ismert folyóirat, hanem a nyugati országokban is. A kéthavonta megjelenő szaklap a szilikát-tudományi közlemények mellett információkat ad a szakmai eseményekről és a technikai újdonságokról (új üzemek, technológiák, termékek, berendezések, anyagvizsgáló eszközök és módszerek stb.); mész-, cement-, üveg-, finomkerámia-, téglá-, cserép-, kő-kavics-, beton-, tűzállóanyag- és a szigetelőanyag iparágak területéről és az ezekhez kapcsolódó kutatásokról.

A lapunkban megjelenő szakcikkek mellett a jövőben nagyobb számban tervezzük külföldi és belföldi vállalatok, szervezetek hirdetéseinek közlését is.

Felhívjuk szíves figyelmét kedvező hirdetési feltételeinkre. Egy A/4 terjedelmű hirdetés egyszeri megjelenésének költsége a nyomás (színes vagy fekete-fehér) minőségtől, illetve a hirdetés helyétől (címlap vagy belső oldal) függően 10-30 eFT+ 25% ÁFA.

Információk:

ÉPÍTŐANYAG SZERKESZTŐSÉGE

H—1027 Budapest, Fő u. 68.

Telex: 22-4343

Telefax: (36-1) 156-1215

A gipszformagyártás fejlesztése a Zsolnay Porcelángyárban

Horváth József
Zsolnay Porcelángyár

Bevezetés

A hazai porcelángyártást napjainkban a nedves gyártási eljárás jellemzi. Ennek a gyártási technológiának a legfontosabb segédeszközei a gipszformák. A porcelánipar a XVIII. század közepe óta használ gipszformát, régebben égetett agyagformákat használtak. A Zsolnay Porcelángyárban a gipszforma használata négy fő gyártási területre osztható fel:

- korongolt áru,
- öntött edény,
- figurális- és dísz tárgyak,
- épületkerámiai termékek.

Ez alkalommal a korongolt áru gyártásához használt ún. *rollerformák* gyártását végző üzemszék fejlesztésével kívánok foglalkozni.

Ebben az üzemszékben műszakonként kb. 300 db különböző típusú forma készül, 1,5 tonna gipsz felhasználásával. A felhasznált gipszformák mechanikai és hőigénybevételnek vannak kitéve.

A jó minőségű korongolásnál használatos gipszformával szemben elvárás az egyenletes minőség, a megfelelően magas nyomószilárdság és az optimális vízfelvevőképesség.

A megfelelő nyomószilárdság és vízfelvevőképesség eléréséhez már korábban vásároltunk egy AV 232 típusú Lippert gyártmányú vákuumos gipszkeverőt és üzembe állítottunk egy házi tervezésű és kivitelezésű, hulladék hővel működtetett alagútszáritót.

A beépített egységek jó működése ellenére a formák mechanikai tulajdonságai szélsőséges értékek között mozogtak. Vizsgálatok szerint az NDK félhidrátok meglehetősen egyenlőtlen minőségűek. A programozható gipszverőt emiatt naponta többször át kellett programozni. A nem megbízható gyártás javítására fejlesztési célokat tűztünk ki:

- el kell érni az egyenletes minőséget,
- a félmanufaktúráis termelést jobban programozható szalagszerű termeléssé kell fejleszteni.

A gyártási célok mellett ökológiai célként szerepelt a gipszműhelyek bekapcsolása a Zsolnay Porcelángyár egyetemes ipari szennyvízkezelő rendszerébe [1].

A gipszformaöntődében indított technológiai, berendezéscentrikus fejlesztéssel párhuzamosan a SZIKKTI kísérletsorozatát végzett a helyi szakemberek bevonásával [2]. A kitűzött céljuk az ingadozó félhidrát minőség helyi javítására alkalmas lehetőségek megkeresése volt.

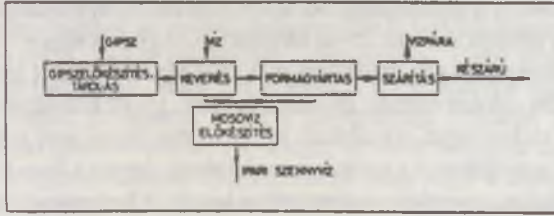
A fejlesztési feladatok meghatározása

A fejlesztési célok meghatározása után az 1. ábrán szemléltetett séma alapján elemeztük az üzemszékben végzett tevékenységeket. A folyamatok elemzése után kerültek meghatározásra a következő fejlesztési feladatok:

- tároló, homogenizáló egységet kell kifejleszteni a naponként felhasznált gipsz előkészítésére,
- összhangot kell teremteni a vákuumos gipszkeverő és a szárító között,
- össze kell gyűjteni és megfelelően kezelni kell a technológiában keletkező gipsztartalmú mosóvizet, hogy biztonsággal eljuttatható legyen a tisztítóműbe.

A fejlesztés folyamán figyelemmel kell követni a következő szempontokat:

- a kifejlesztett berendezéseknek üzembiztosan kell működniük a gépészeti szempontból mostoha, azaz poros, fokozottan nedvszívó környezetben,
- tekintettel az üzemszék fontosságára, a berendezések karbantartási igénye kicsi legyen, a szükséges karbantartások gyorsan elvégezhetők legyenek,
- a berendezések energiatakarékos üzeműek legyenek,
- olyan technológiai láncot kell képezni, hogy a kézi anyagmozgatás, ezáltal a nehéz fizikai munka csökkenjen,
- a fejlesztésnél olyan konstrukciós részmegoldásokat kell alkalmazni, hogy a rendelkezésre álló kivitelezői bázis technikailag képes legyen a feladatok elvégzésére,
- a fejlesztés beruházási költségeit optimális költségszinten kell tartani.



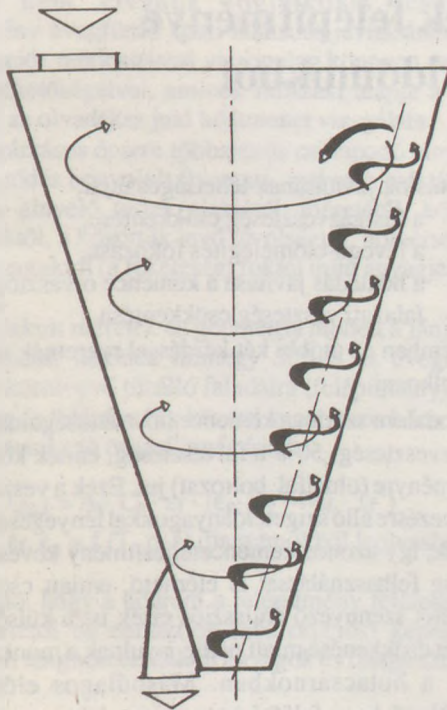
1. ábra
A gipszformagyártás sémája

A feladat végrehajtása

A fejlesztési feladatkitűzésnek megfelelően indult a tervezési, majd kivitelezési tevékenység.

Tároló, homogenizáló egység

A gipsz tárolására és homogenizálására az iparágban belül több helyen kísérleteztek építőipari cementtároló silók alkalmazásával, de ezek a silók a lazítólevegővel bejutó víz miatt — ugyanis a rendkívül drága levegőszárítót nem építették be — nem alkalmasak a feladat megoldására, mindamelllett a nagy levegőfogyasztású cementtároló silók zárttéri alkalmazás esetén felesleges porképző hatásúak. A feladat megoldására kifejlesztettek egy csigás töltőberendezéssel ellátott, kúpos edényzetű belső bolygócsigás tárolósilót.



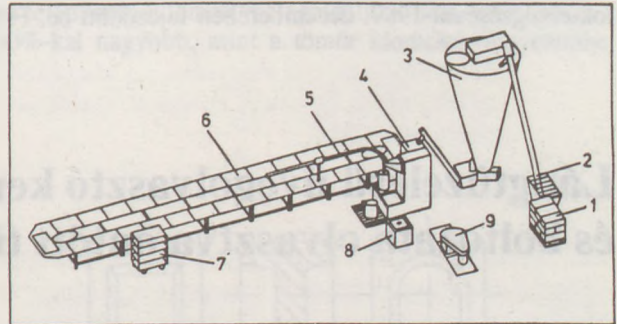
2. ábra
Anyagáramlás a homogenizáló silóban

A keverőberendezésben kialakuló intenzív, összetett anyagáramlást a 2. ábra szemlélteti. A 2,5 m³ hasznos befogadóképességű siló szervesen kapcsolódik a technológiai sorba, ürítőberendezéséből közvetlenül tölthető a vákuumos gipszkeverő előkészítő tartálya.

A betárolt gipsz a környezettől el van zárva, nedvességfelvétel nincs, működés közben nem szennyezi a munkateret. A beépített energiaigény mindössze 4 kW.

Formaöntő egység

A gipszformagyártás kritikus szakasza a tulajdonképpeni formagyártás. Ebben a technológiai műveletben öntik be a megkevert gipszpépet a műanyagból készült modellekbe. A gipszformáknak a teljes kötési idő alatt a sablonban kell maradnia, így biztosítható azonos keverékösszetétel mellett a formák méretarányossága. Ez az időálló úgy biztosítható legegyszerűbben, ha a különböző munkafázisok helyére, — ahol maga a dolgozó tartózkodik — a formák folyamatos, azonos sebességű mozgás közben jutnak el.



3. ábra
A gipszformaöntő technológiai elrendezése
1 - beérkező gipsz, 2 - silótöltő egység, 3 - tároló, homogenizáló, 4 - vákuumos gipszkeverő, 5 - szállítópálya, 6 - öntőasztal, 7 - szárítókosz, 8 - mosóegység, 9 - mosóvízgyűjtő keverő

Erre a technológiai feladatra egy mechanikus hajtású mozgópalettás öntőasztalt fejlesztettek ki. Az ergonómiai szempontok figyelembevételével megtervezett berendezés mozgási sebessége 1 m/min. Ez a lassú folyamatos mozgás nem zavarja a munkavégzést. A dolgozó nincs egyhelyben állásra kényszerítve, a munkavégzéshez szükséges mozgás fiziológiailag kedvezőbb számára. A formaöntő egységhez a megkevert gipszpépet függőpályán kell szállítani. A függőpálya lehetővé teszi a 6 min/ciklus üzemidejű keverőegység és a formaöntő asztal rugalmas technológiai összehangolását. Az öntőegység hosszát úgy határozták meg, hogy a formabontás helye, a kötési idő

végén az alagútszárító mellé kerüljön. A berendezés energiaigénye 2,1 kW.

A gipszszel szennyezett víz kezelése

A gipszformagyártás nehezen kezelhető mellékterméke a keverőberendezés és a munkaeszközök tisztításakor keletkező mosóvíz. A szokásos technológiákban garavitációs csatormán át üleptetőbe kerül a mosófolyadék. A szilárd anyagok kiülepedése után kanalizálódik a víz. A kiülepedett gipsz a csatornákból és a rossz hatásfokú üleptetőből csak rendkívüli fizikai munkával távolítható el. A fejlesztés során közvetlenül a mosóegységek mellé telepítettük az 5 m³-es hasznos térfogatú mosóvízgyűjtő keverőt. A gyűjtőkeverő speciálisan kiképzett magas fordulatszámú keverőeleme a bekerülő folyadékot állandó mozgásban tartja. Így a gipszkötés befejeződése nagy vízfelesleg mellett a szemcsék lebegése közben történik meg. Ennek eredményeképpen a keverőben egy könnyen szivattyúzható szuszpenziót nyerünk. Ezt a szuszpenziót búvárszivattyúval továbbítják az ipari szennyvíztisztító műbe, ahol elvégezhető a víz 99% feletti hatásfokú tisztítása [1]. A berendezés két műszak mozgófolyadékát tudja kezelni, 4,5 kW beépített teljesítmény mellett.

A fejlesztés értékelése

A gipszműhely fejlesztése az 1987 elején kitűzött feladatok elvégzésével 1989. decemberében fejeződött be. Fi-

gyelemre méltó, hogy a két év alatt elkészültek a tervdokumentációk, megtörtént a gépegységek legyártása, elkészültek a helyszíni építészeti és szerelési munkák és megtörtént a beüzemelés. Az üzemszél eközben folyamatosan termelt, és csak rövid időszakú — egy-két napos — munkarend-átcsoportosításra volt szükség. A kitűzött fejlesztési célokat elértük, az üzemszélben egy jól koordinálható technológiai sor alakult ki. A technológiai sort a 3. ábra szemlélteti. Az üzemi visszajelzések szerint a formák minősége, egyenletes mérettartása javult. A berendezések üzembiztonságát az üzembe helyezéstől eltelt több mint egy év igazolja. A technológiai sor ergonómiaileg kedvező kialakítású, alacsony zajszintű egységekből áll. Az üzemszél átalakítása, korszerűsítése és az elvégzett építéstechnológiai és villamos rekonstrukcióval együtt 2,7 millió forint költséget igényelt.

Összességében megállapítható, hogy a fejlesztés — eltekintve a prototípusok gyerekbetegségeitől — a Zsolnay Porcelángyár Műszaki-gépészeti osztályán végzett gyártásfejlesztő tevékenységet dicséri. Igazolva ezzel a hazai — ezen belül a helyi adottságokhoz jól igazodó — fejlesztés előnyeit, rugalmasságát, kedvező költségkihatásait.

Irodalom

- [1] Dr. Svoboda Vilmos: Építéstechnika, 3. p. 115–119., 1990
- [2] SZIKKTI. A gipszformagyártás fejlesztése II. Budapest, 1990

Lángtüzelésű üvegolvasztó kemencék felépítménye és boltozata olvasztva öntött tűzálló idomokból

Horváth István

Magyaróvári Timföld- és Műkorundgyár
Mosonmagyaróvár

Az üvepipari termékek előállításához szükséges összes energia 70–75%-át az olvasztáshoz használják fel. Az olvasztás hőszükségletének csökkentését különösen fontosá teszi az a tény, hogy az utóbbi években a tüzelőanyagok ára radikálisan nőtt és várhatóan nem is csökken. Ugyanakkor az olvasztási folyamat intenzitásának növekedésével a tűzálló anyagok igénybevétele nőtt, amit még az is fokozott, hogy az üzemeltetők a hőveszteségek csökkentése céljából a korábbinál jobban szigetelték a kemencéket.

Az üvegolvasztás rentabilitásának fenntartása alapvető feladattá teszi az energia- és tűzállóanyag-felhasználás csökkentését, természetesen megfelelő termékmennyiség és minőség biztosítása mellett, ami a hatásfok növelésével lehetséges.

A hatásfok javításának lehetséges útjai:

- a füstgázvesztés csökkentése,
- a levegő-előmelegítés fokozása,
- a hőátadás javítása a kemence olvasztóterében,
- falazati veszteség csökkentése.

Cikkemben ez utóbbi két kérdéssel szeretnék részletesen foglalkozni.

Az irodalom szerint a kemence hőveszteségeinek 50%-a füstgázvesztés, 50%-a falvesztés, ennek közel fele a felépítményre (oldalfal, boltozat) jut. Ezek a veszteségek a rendelkezésre álló szigetelőanyagokkal lényegesen csökkenthetők, így azonos kemenceteljesítmény kevesebb tüzelőanyag felhasználással is elérhető, emiatt csökken a környezetet szennyező emissziós érték is: a külső falhőmérséklet csökkenése miatt pedig javulnak a munkakörülmények a hutacsarnokban. Másodlagos előnyként megemlíthető, hogy felfűtésekor a szigetelt kemence a jobb hőmérséklet-kiegyenlítődés miatt kevésbé károsodik.

Ugyanakkor az erősebb szigetelés a termikus és mechanikai terhelést növeli és így csökkentheti a kemence élettartamát, mivel nő a tűzálló anyag korróziója. Irodalmi adatok szerint a kemenceperiódus során azonos teljesítmény mellett az energiafelhasználás 0,1–0,3%/hónap értékkel σ , ami a hőcserélők „öregedésén” kívül azzal is magyarázható, hogy elsősorban a hagyományos tűzálló anyagok korróziója miatt a falvastagság csökken, nő a külső falhőmérséklet. Ez olvasztva öntött anyagok esetén lényegesen kisebb. Megemlíthető még, hogy a kemence „öregedésével” romlanak a munkafeltételek is a hutacsarnokban.

Könnyített felépítményidomok

A belsőoldali hőátadás javítása

Az olaj- és gáztüzelésű üveglvasztó kemencéknél a láng hője konvekcióval és sugárzással adódik át egyrészt az üvegfürdőre, másrészt a kemence felépítményére. A hő egy jelentős része a füstgázokkal eltávozik.

Az üveglvasztás során a hőátadás szempontjából a sugárzás a meghatározó, konvektív hőcsere révén az összes átadott hőmennyiségnek csak 6–9%-a jut az olvadékba.

A konvektív hőátadás növelése egyébként a gyakorlatban nem is lehet cél, mivel az leginkább a gázsebesség növelésével lenne elérhető, ez pedig a füstgázokkal elragadott keverékkihordás miatt egyéb gondokat jelent. A láng-üvegfürdő közötti közvetlen hőátadás egyéb lehetséges módjaival (minél kisebb légfelesleg-tényezővel történő tüzelés a magasabb láng hőmérséklet elérése céljából, oxigénbefúvás a lánghossz rövidítése, az emisszióképesség növelése, az égéstermék mennyiség csökkentése érdekében) nem kívánok foglalkozni, csupán a felépítmény-üvegfürdő közti hőátadás javításának egyik, konstrukciós módosítással viszonylag könnyen megvalósítható lehetőségeivel, aminek műszaki alapja a felépítményről az olvadékra jutó hőátmenet vizsgálata.

A sugárzásos hőcsere többszörös csillapodó elnyelés és visszaverődés bonyolult folyamata, melynek mértéke a sugárzó és elnyelő testek alakjától, méretétől, kölcsönös helyzetüktől, a közöttük levő távolságtól, hőmérsékletüktől és anyaguktól (a feketeségi foktól mint anyagjellemzőtől) függ.

A kialakult méretek és geometria mellett a láng sugárzással átadott hőjének mintegy 50%-a az üvegfürdőre, 50%-a a körülvevő tűzálló faladra (felépítmény) jut.

A láng és felépítmény közötti sugárzásos hőcsere mértékét a következő összefüggés írja le:

$$Q_{g,f} = A_f \cdot C_s \cdot \epsilon_f \cdot (\epsilon_g \cdot T_g^4 - \epsilon_f \cdot T_f^4)$$

$$\epsilon_f, \epsilon_g = f(T, p, s) \text{ diagramokból leolvasható}$$

Látható, hogy a hőáram a felépítmény felületétől, hőmérsékletétől és emissziós (abszorpciós) képességétől függ adott láng hőmérsékletű anyagok és füstgázösszetétel mellett.

A szilárd test a rásugárzó hőt: elnyeli, visszaveri, vagy átengedi.

Az üveglvasztó kemencékben a sugárzásos hőmennyiség 70–75%-a elnyelődik, 20–25%-a visszaverődik és 3–7%-a környezetbe szétsugárzódik mint hővesztés. Egy szilárd test emissziós képessége a *Kirchoff-törvény* értelmében megegyezik abszorpciós képességével. Az emittált sugárzás a szürke test karakterisztikáját veszi fel (az abszorbeált sugárzás frekvenciája megváltozik, az egész felépítmény mintegy frekvenciatranszformátorként működik), azaz a teljes frekvenciásspektrum ki van használva. A gázok csak meghatározott frekvenciatartományban sugároznak, döntő a kétatomos gázok, esetünkben a CO₂ és H₂ sugárzása ($\epsilon_{\text{össz.}} \approx \epsilon_{\text{CO}_2} + \epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$).

A láng, illetve a füstgázok, mint gáznemű testek, csak egy kis részét nyelik el a felépítményről visszaverődő sugárzásnak, a döntő rész az üvegfürdőre jut és átadja annak energiatartalmát.

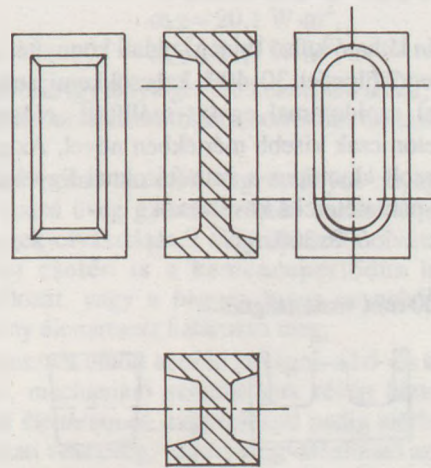
A felépítmény és az üveglvasztó közötti hőcsere a következő egyenlet írja le:

$$Q_{f,0} = \epsilon_{f,0} \cdot A_0 \cdot C_s (T_f^4 - T_0^4),$$

ahol:

$$\epsilon_{f,0} = \frac{1}{\frac{1}{\epsilon} + \frac{A_0}{A_f} \left(\frac{1}{\epsilon_f} - 1 \right)}$$

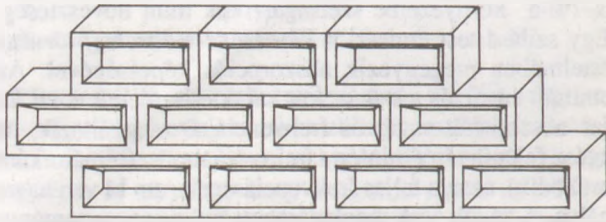
Ebből az egyenletből látszik, hogy a felépítmény felületének növelésével a felépítmény és az üvegfürdő közötti hőátadás javul, azonos hőmérsékletek (hőmérsékletkülönbségek) mellett is. Az 1–2. ábrán láthatóan a gyakorlatban kivitelezhető megoldások mellett az új típusú felépítményidomok melegoldali felülete, mintegy 25–30%-kal nagyobb, mint a tömör idomoké. Figyelembe



1. ábra

A könnyített felépítményidom egy lehetséges alakja

vége adott kemencekonstrukciónál a beépítésre alkalmas lehetőségeket (hídfal, légkeretek közötti felületek, „U” lángú és „UM” kemencéknél felépítmény-oldalfal), a teljes energiafelhasználás 3–5%-kal csökkenthető azonos ol-



2. ábra
A könnyített felépítményidomok elrendezése

vasztási hőmérséklet esetén, illetve azonos olvasztási teljesítménye mintegy 80 °C-kal alacsonyabb hőmérsékleten is elérhető.

A megoldáson könnyített felépítményidomok alkalmazása a következő kiegészítő előnyökkel is jár:

- az üveg gyorsabban beolvad, mivel a reflektáló felület „fényesebb”, jobban „világít”, a visszaverődő hő nagyobb területre szétsugárzódik,
- az üveg homogenitása javul (főleg színes üvegeknél),
- azonos bevitt energiamennyiség esetén az olvasztási teljesítmény növelethet, vagy azonos olvasztási teljesítmény eléréséhez kisebb hőmérséklet is elegendő, ezáltal csökken a falazat hőterhelése, növekszik az élettartama, illetve csökkenthető a falazat vastagsága,
- a kialakított geometriájú felületek mellett egy kis vastagságú, áramló réteg képződik a falazat belső felületén, ami megvédi azt a keverékpor, gázok, gázok agresszív hatásától, csökkentve annak korrózióját.

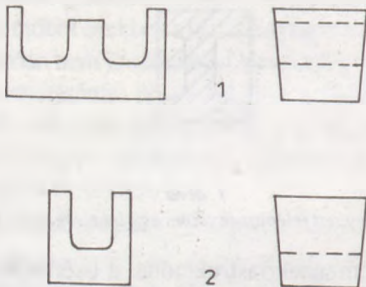
A külsőoldali hőátadás csökkentése

A 3. ábrán látható külső (hideg) oldali könnyítés az összsúlyt mérettől függően 30–40%-kal csökkenti, amit a gyártó által az idommal együtt szállított „előszigetelő” tűzálló beton csak kisebb mértékben növel. Az alkalmazásra javasolt idomtípus a számításoknál figyelembe vehető főbb paraméterei a következők:

Fő méret: 600x300 mm

Tömeg:

- 200 mm vastagságnál



3. ábra

Könnyített boltozati idom (egész és sorkezdő fél, minden második sorban)

- üresen 575 kg/m²
- előszigetelve 670 kg/m²
- 250 mm vastagságnál
- üresen 705 kg/m²
- előszigetelve 780 kg/m²

Egyenértékű rétegvastagság:

- 200 mm befoglaló vastagságnál 167 mm
- 250 mm befoglaló vastagságnál 200 mm

Egyenértékű hővezetési tényező:

- 200 mm befoglaló vastagságnál 3,3 W/mK
- 250 mm befoglaló vastagságnál 3,0 W/mK

Az olvasztva öntött, könnyített kivitelű, külső oldalon előszigetelt felépítményidomok előnyei:

Az olvasztva öntött, sína idomokkal szemben:

- kisebb m²-tömeg,
- kisebb övesztesség.

A hagyományos (keramikus kötésű) tűzálló anyagokkal szemben:

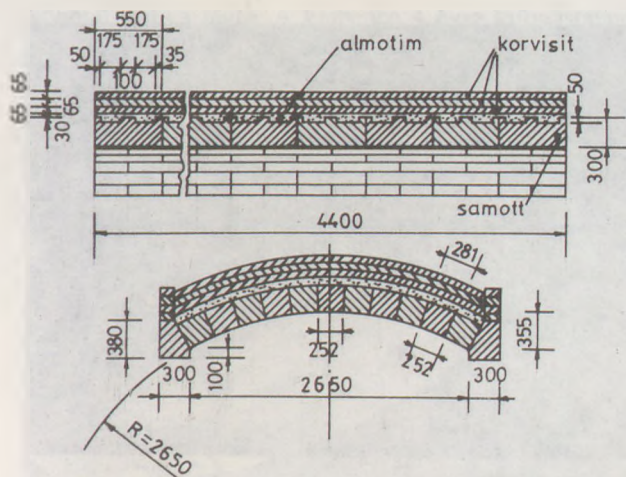
- hosszabb élettartam a jobb vegyi, termikus és mechanikai ellenállóképesség, szilárdság miatt,
- jobban lehet szigetelni az élettartam csökkentésének veszélye nélkül, ami az üzemeltetési költségek csökkentése mellett a munkakörülmények javítását is eredményezi,
- az olvasztási hőmérséklet növelhető a kementeljesítmény növelése érdekében, anélkül, hogy az élettartam csökkenne, illetve az azonos teljesítmény esetén csökkenthető a tűzálló anyag-felhasználás,
- a beruházási többletköltség, az energiamegtakarításból és/vagy élettartam-növekedésből az egyre növekvő energiaárak miatt hamar megtérül.

Könnyített boltozat

A könnyített kivitelű, olvasztva öntött boltozati idomok alkalmazásával csökken a súly (terhelés) és azonos teljes boltozatvastagságon belül növelhető a szigetelés vastagsága. (A könnyítés miatt a boltozat összsúlya 10–15%-kal csökken.) Az egyes idomok elvi kialakítását a 3. ábrán; egy konkrét megvalósítást a 4. ábrán mutatunk be.

A következőkben néhány konkrét példán keresztül hasonlítjuk össze az általunk javasolt és hagyományos, korábban megvalósított megoldást. (Az összehasonlítást egy megfelelő, személyi számítógépre írt program segítségével végeztük el.)

| Anyag | Vastagság (mm) | Hővezetési tényező (W/mK) |
|---------------------------|----------------|---------------------------|
| <i>I/a</i> | | |
| Olvasztva öntött AZS | 250/125 | 4,0 |
| Cirkonalapú tűzálló beton | 145/20 | 0,7 |
| Vegyikötésű timföld | 200 | 0,6 |
| Szálanyag | 100 | 0,07 |
| <i>I/b</i> | | |
| Szilika | 300 | 1,3 |
| Könnyű szilika | 65 | 0,6 |
| Könnyű samott | 65 | 0,4 |



4. ábra

Könnyűt boltozat és szigetelése (egy Csehszlovákiában megvalósított megoldás)

1400 °C belső hőmérséklet mellett az 1/a esetben a külső hőmérséklet 95 °C-ra adódik (hőáramsűrűség 686 W/m²). Az 1/b esetben pedig 202 °C-ra (hőáramsűrűség 2400 W/m²).

| Anyag | Vastagság (mm) | Hővezetési tényező (W/mK) |
|---------------------------|----------------|---------------------------|
| 2/a | | |
| Olvasztva öntött korund | 300/200 | 4,2 |
| Korundalapú tűzálló beton | 220/20 | 1,8 |
| Szigetelő samott | 2X65 | 0,3 |
| 2/a | | |
| Szilika | 450 | 1,3 |
| Könnyű szilika | 65 | 0,6 |

1600 °C belső hőmérséklet esetén a 2/a esetben a külső hőmérséklet 218 °C (hőáramsűrűség 2780 W/m²). Számítások szerint amennyien a boltozatot még letakarják 50 mm szálasanyag paplannal a külső hőmérséklet 133 °C-ra csökkenne; 100 mm paplanvastagság esetén pedig 103 °C-ra. A 2/b esetben a külső hőmérséklet 233 °C.

| Anyag | Vastagság (mm) | Hővezetési tényező (W/mK) |
|---------------------------|----------------|---------------------------|
| 3/a | | |
| Olvasztva öntött AZS | 250/125 | 4,4 |
| Korundalapú tűzálló beton | 110 | 1,8 |
| Vegyikötésf timföld | 200 | 0,6 |
| Szigetelő samott | 100 | 0,3 |
| Szálasanyag | 100 | 0,07 |
| 3/b | | |
| Szilika | 350 | 1,3 |
| Könnyű szilika | 2x65 | 0,6 |

1550 °C térhőmérséklet mellett a külső felület hőmérséklete a 3/a esetben 96 °C, a 3/b esetben pedig 216 °C.

A térhőmérséklet változását a külső hőmérséklet a következők szerint követi:

| | | | | |
|-----|---|-------------|-------------|-------------|
| 1/a | T _b = 1350 °C T _k = 93 °C | 1400 97 | 1450 97 | 1500 99 |
| 2/a | T _b = 1500 °C T _k = 209 °C | 1550 214 | 1600 218 | 1650 222 |
| 3/a | T _b = 1450 °C T _k = 91 °C | 1500 93 | 1550 95 | 1600 97 |

Az adott hőmérsékletekhez tartozó hőáramsűrűségek az 5. ábráról leolvashatók.

A leírtakhoz a következőket kell megjegyezni:

a) A hővezetési tényezőt nem lehet pontosan meghatározni, mert:

- az üzemelés közbeni struktúráváltozás és idegen anyagok esetleges behatolása miatt értéke változik,
- különböző mérési módszerek különböző l-értéket adnak, a különböző irodalmakban ugyanarra az anyagra más értékek találhatók.

b) A hővezetési tényező hőmérsékletfüggését nem vettem figyelembe, egy adott réteg átlaghőmérsékletéhez tartozó értékkel számoltam.

c) A számítások során 25 °C környezeti hőmérséklettel számoltam.

d) A külső oldali hőtadási tényező (sugárzó és konvektív hőtadás összege) számítására tapasztalati képletek szolgálnak, ezek a+bT_k alakúak (a, b konstansok; T_k a külső falhőmérséklet), de a és b értéke irodalmanként változik. A különböző képletekkel számolt külső oldali hőtadási tényezők közötti különbség a hőmérséklettel nő, pl.:

$$T_k = 150 \text{ °C esetén } \alpha_{k1} = 11,6 \text{ W/m}^2$$

$$\alpha_{k2} = 12,2 \text{ W/m}^2$$

$$\alpha_{k3} = 13,5 \text{ W/m}^2$$

$$T_k = 300 \text{ °C esetén } \alpha_{k1} = 17,5 \text{ W-m}^2,$$

$$\alpha_{k2} = 20,1 \text{ W-m}^2,$$

$$\alpha_{k3} = 21,1 \text{ W-m}^2.$$

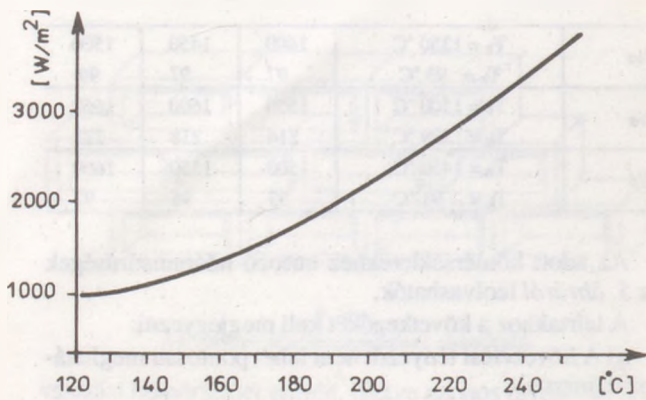
A számolás így tényleges értékeket nem adhat, de egyes megoldások összehasonlítására, sorrendbe állítására alkalmas.

Az általánosan használt hagyományos anyagok nem minden típusú üveg gyártása esetén használhatók, bizonyos üvegek olvasztásánál még alacsony olvasztási hőmérséklet esetén is a kemenceperiódus hosszát a szilikaboltozat, vagy a hagyományos anyagból készült felépítmény élettartama határozza meg.

Az olvasztva öntött tűzálló anyagok a hő- és korrózióállóságuk, mechanikai szilárdságuk révén biztosítják a megfelelő élettartamot, szigeteléssel pedig elérhető a kisebb falazati veszteség, vagyis megvalósítható az optimális konstrukció, energiamegtakarítás az élettartam csökkenése nélkül.

Az olvasztva öntött anyagokból készült boltozat és felépítmény alkalmazása még azzal az előnnyel is jár, hogy az idomok méretpontossága, nagyobb mérete miatt gyorsabb az építés, a felépítmény hideg állapotban szigetelhető, gyorsabb lehet a felfűtés, így csökken a termelés kieséssel járó idő.

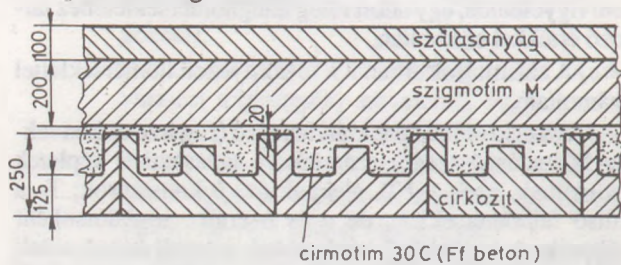
Az egyes idomok és a szigetelés anyagát, méreteit a kemence méreteitől, az olvasztott üveg minőségétől, a



5. ábra
A hővesztés függése a külső falhőmérséklettől

tervezett élettartamtól függően a gyártó határozza meg a vevővel történt konzultáció után.

A továbbiakban néhány konkrét, már megvalósult példán keresztül hasonlítjuk össze a hagyományos és az általunk javasolt megoldásokat.

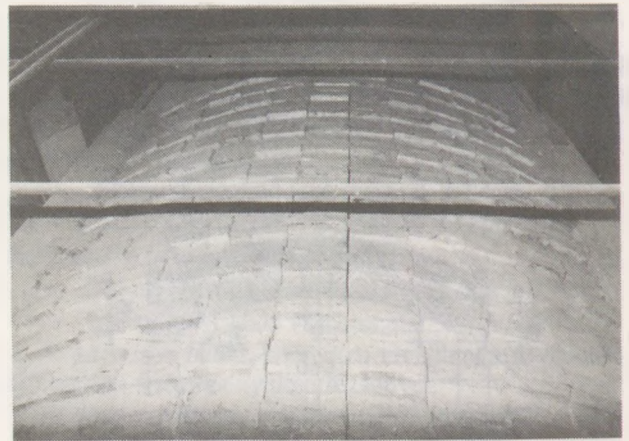


6. ábra
Könnyített boltozat és szigetelés (egy NSZK-ban megvalósított megoldás)

1. Egy 8 m²-es végtüzelésű, rekuperatív hőhasznosítású, gépi kidolgozású kemence boltozata az előző periódusban 300 mm vastag szilika volt, felette 2x65 mm szigetelés (könnyű szilika és könnyű samott). A bór- és alkáliatartalmú gőzök a szilika boltozatot olyan mértékben korrodálták, hogy a kemencével le kellett állni. Az olvadékkal érintkező kádkövek közül csak az adagoló sarokkővet kellett cserélni, a teljes felépítmény olvasztva öntött AZS-ből történő átépítése után a kemence újabb periódusban üzemel. A boltozat és szigetelése a 6. ábra szerint készült az olvasztókádban.

A külső hőmérséklet 95 °C, míg a korábbi megoldás esetén 200 °C felett volt 1400 °C olvasztási hőmérséklet esetén. A munkakád boltozata is az előbbiek szerint készült, itt az olvasztva öntött AZS anyag vastagsága 200/100 mm; 1200 °C üzemi hőmérséklet mellett a külső hőmérséklet olyan alacsony, hogy kézzel fogható a boltozat. A felépítmény-oldalfal is 200 mm vastag olvasztva öntött AZS anyagból készült.

2. Egy 16 m²-es „UM” típusú, alkálimentes boroszilikát üveget olvasztó, gépi kidolgozású kád 1600 °C-on üzemelt. Az olvasztótérben a boltozat 450 mm vastags szilika volt, ezt szigetelték 65 mm vastag könnyű szilikával. A külső hőmérséklet 230 °C körül volt. A fémrekuperátor előtti füstcsatorna boltozata 350 mm vastag. 2x65 mm vastagságban szigetelt szilika volt, itt a becsült 1500 °C térhőmérséklet mellett a külső hőmérséklet 210 °C volt. Az új megoldás a következő: az olvasztótér adagoló felőli,



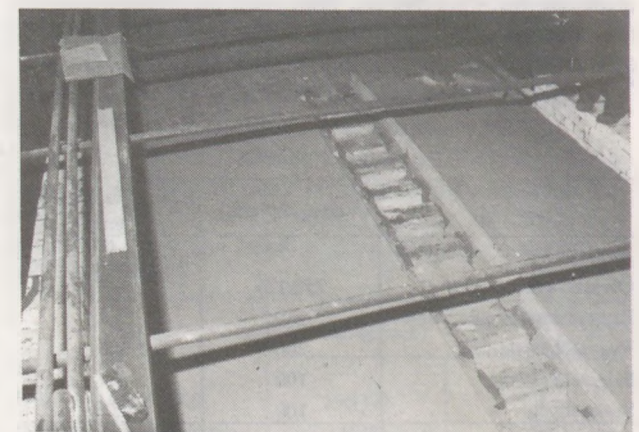
7. ábra
A 4. ábrán jelzett boltozat hidegoldali fényképe a szigetelés előtt

4400 mm hosszúságú szakasza fölött a boltozat 300/250 mm vastag olvasztva öntött korund, előlött 70/20 mm korundalapú tűzálló beton, 3x65 mm szigetelő samott ($g = 0,6 \text{ kg/dm}^3$, 4. ábra). A 7–10. ábra a boltozat építését mutatja. A külső hőmérséklet 50–60 °C a mérési helytől függően.

A füstcsatorna boltozata teljes hosszban a következő: 250x125 mm vastag olvasztva öntött AZS, 100 mm átlag vastagságban, cirkonalapú tűzálló beton, 200 mm vegykötésű timföld, 2x65 mm könnyű samott. A külső hőmérséklet 50 °C alatti. A kemence gázfelhasználása 290–300 Nm³/h a tervezett 340 Nm³/h helyett (napi 12 tonna termelés mellett).

A boltozat a 3. periódusban, átépítés nélkül üzemel. A boltozatok leállás utáni állapotát a 11–13. ábrán láthatjuk.

3. Egy 5 m²-es kézi kidolgozású, duplaboltozatú rekuperatív ólomüvegkemence 1480 °C olvasztási hőmérséklet, 600 kg/m²/nap terhelés mellett 5 évig üzemelt, a leállásra a szilika felépítmény tönkremenetele miatt került sor. Át-



8. ábra
A 4. ábrán bemutatott boltozat tűzálló betonnal szigetelve

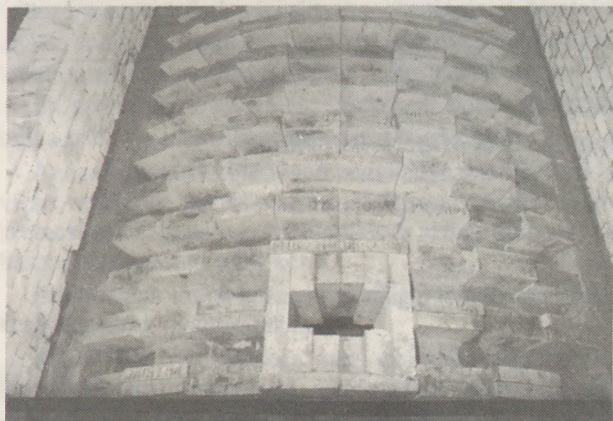
építés után a felépítmény a belső boltozat alatt könnyített kivitelű, olvasztva öntött AZS-idomokból épült meg, a külső könnyítésbe cirkonalapú tűzálló beton került, a külső szigetelés 125 mm vastag, tömör és 125 mm vastag,

könnyű szilika téglá. A kemence 4 évig kifogástalanul üzemelt, a külső hőmérséklet 105 °C volt, a leállás utáni állapot a 14. ábrán látható (a leállásra nem a tűzálló anyagok állapota miatt került sor).



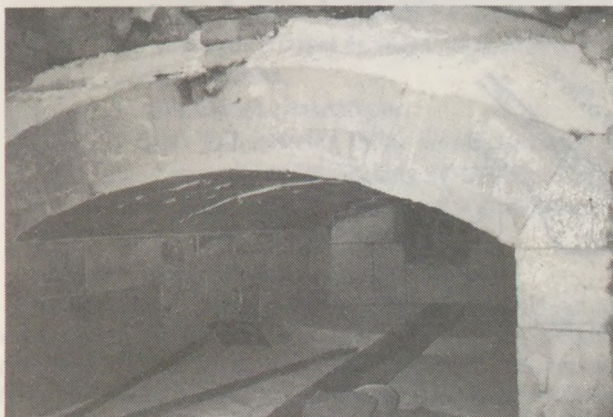
9. ábra

3 réteg könnyű samott szigetelés kerül a tűzálló beton fölé



10. ábra

A füstcsatorna boltozatának hidegoldali fényképe a szigetelés előtt. A kép alján látható nyílás a rekuperátor tisztítására szolgál



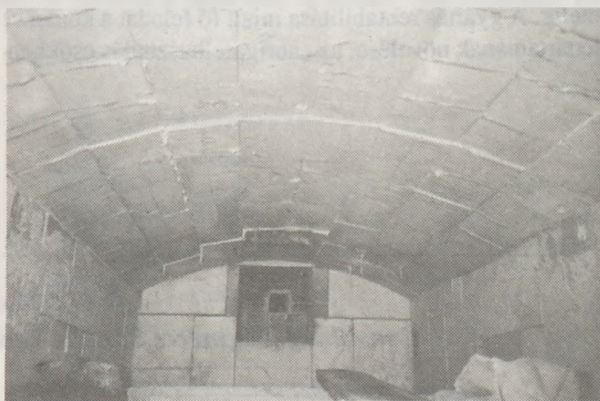
11. ábra

A füstcsatorna boltozata az első leállás után



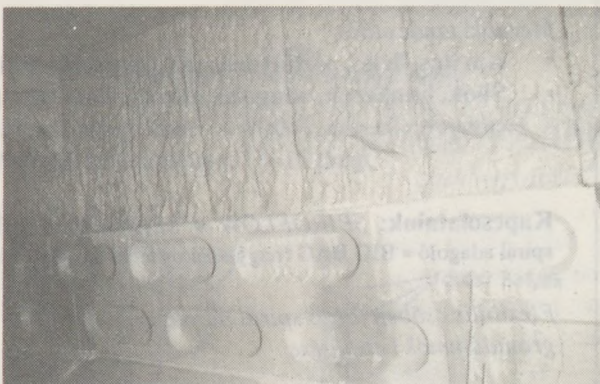
12. ábra

Olvasztótér-boltozat leállás után



13. ábra

Olvasztótér-boltozat leállás után
Füstcsatorna belső oldala leállás után



14. ábra

A felépítményidomok gyakorlatilag újszerűek leállás után

Alkalmazott jelölések:

- Q — hőmennyiség (J),
- A — hőátadó felület (m²),
- T — abszolút hőmérséklet (K),
- C_s — Stephan-Boltzmann állandó (5,67x10⁻⁸ W/m²K⁴),
- e — emissziós tényező,
- p — parciális nyomás (bar),

- g — testsűrűség (kg/dm^3),
 c — hővezető tényező (W/mK).

Indexek:

- g — láng, füstgáz,
 f — felépítmények
 o — üvegolvadék.

Összefoglalás

Ismeretes, hogy az üvegyártás összes energiaszükségletének 70–75%-át a kemencék üvegolvasztó terének hőfelhasználása jelenti. Az olvasztási folyamat intenzifikálásával nő a tűzálló anyagok terelése, amit még fokoz az a tény is, hogy a hővesztések csökkentése céljából az üvegyártók az olvasztókemencét jobban szigetelik. A gyártás rentabilitása miatt fő feladat a kemence élettartamának növelése, az energiafelhasználás csökken-

tése, a hatásfok növelése. Az új típusú, olvasztva öntött tűzálló anyagokból készült boltozati és felépítményidomok biztosítják az élettartam növelését a hőszigetelés fokozása mellett, azaz megvalósítható az optimális konstrukció: energiamegtakarítás az élettartam csökkenése nélkül.

Irodalom

- [1] *Mihejev, M. A.*: A hőátadás gyakorlati számításának alapjai. Budapest, 1963
 [2] *Trier, W.*: Glasschmelzöfen. Konstruktion und Betriebsverhalten. Springer Verlag, Berlin, 1984
 [3] *Schmitt, G. J.*: Energiesparung an Glasschmelzanlagen durch neue Zustellungskonzeptionen. 15. Glastechnikertagung in Berlin, 1990

Verdes & Wright

Consulting Engineers Particle Technology & Bulk Materials Handling

VW KKT

1539 Budapest Pf. 699.

Fax: 1-803-282



Mérnöki tanácsadás:

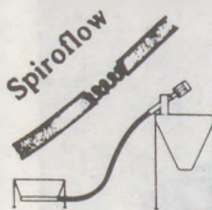
- **Aprítás, őrlés, osztályozás stb.** (részecske-technológia)
- **Silók, bunkerek, adagolás, tárolás** (ömlesztett anyagok tárolása, kezelése)

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 víztakarékos fritte-technológia megvalósítása a TUNGSRAM Rt. Zalaegerszegi gyárában

Kohányi István–Pintér István
BSz. Kft., Budapest

A tiszta édesvíz egyre nagyobb érték. Sok technológiánál a különböző szilárd és vegyi anyagokat tartalmazó vízzel a természetet szennyezik, s nem foglalkoznak tisztításával és újrafelhasználásával. Az üvegyiparban a különböző üvegek frittezése egyszerű, de vízigényes technológia. A frittezési eljárás során az olvadt üveget vízbe eresztve, a hőmérsékletkülönbség okozta feszültség azt szétrobbantva felaprítja. Az ún. gőzrobbanás elkerülése érdekében, biztonsági okokból, a szükségesnél sokkal több vizet használnak.

Az izzó üvegből különböző vegyi anyagok oldódnak a vízbe, melyet az aprítás még min. 5% nagyon finom üveg szemcsével is szennyez. Az üleptetés és szűrés drága, így a használt víz a csatornába kerül.

Fritte-technológiát használnak még a fémzománcok és kerámiamáczak gyártásánál is.

A TUNGSRAM Zalaegerszegi gyárában készül a villanykörték alsó részén levő, fekete színű, ún. vitrit üveg. A korábbi technológia szerint a megolvastott üveget a kemencéből egy vízzel telt acéllemez kádba engedték. A hirtelen lehűlés az üvegben olyan feszültségeket okoz, hogy az szétrobban, és „fritte” keletkezik belőle.

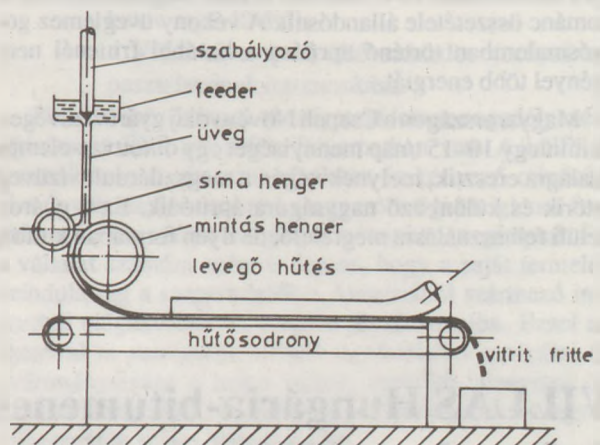
Az eljárás hátrányai:

- a nagy vízigény, melyet a technológia során az aprózódó üvegből keletkező 15–20% por erősen szennyez (fizikai és vegyi szennyezés),
- a fritte szárítása,
- a szállításnál keletkező por,
- a fritte felhasználás előtti újraolvasztásnál a nagy mozgási energiájú láng a fritte-port felkavarja, mely a távozó füstgázzal a szabadba kerül, s a környezetet szennyezi.

Az új megoldás lényege az 1. ábrán látható.

Az adagolóból (feeder) kifolyó állandó mennyiségű és viszkozitású üveget két öntöttacél henger közé vezetjük, melyek közül az egyik nagyobb átmérőjű és mintázott. Mindkét henger belülről vízzel hűtött. A két henger között kijövő üvegszalag mozgó hűtősodronyra kerül. A hengerek kerületi sebessége szinkronban kell, hogy legyen a sodrony sebességével. A sodrony vízzel hűtött kereten csúszik. Az üvegszalag felülről ventilátorral hűtött. A hű-

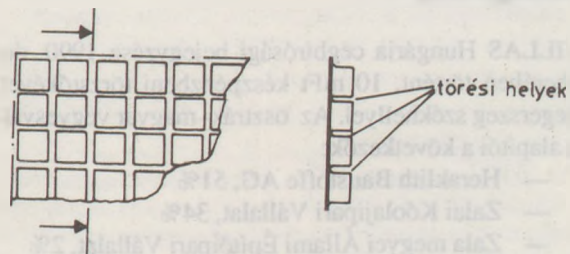
tősodrony végén lehulló üveg a formája miatt aprítódik (2. ábra). A vitritüvegdarabok egyformák és nem keletkezik por. A terméket nem kell szárítani, porzásmentes és



1. ábra

A víztakarékos fritte-technológia sémája

könnyen adagolható. A hűtővíz visszakeringethető. A berendezés teljesítménye: 13–15 t/nap.



2. ábra

Vitritüveg-tábla

A be szabályozáshoz az állítási lehetőségek:

- az üveg mennyisége,
- az üveg viszkozitása (hőmérséklettel),
- a hengerek fordulatszáma,
- a hűtővíz mennyisége.

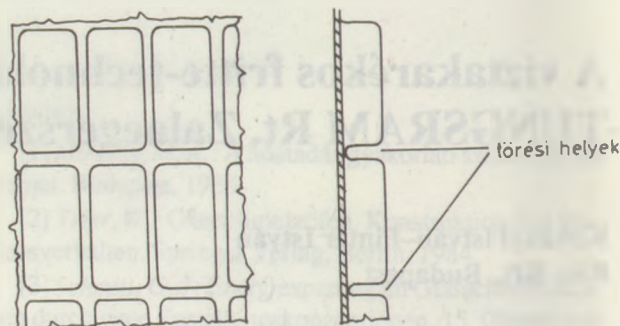
A berendezés a gyáriak legnagyobb megelégedésére üzemel, mivel:

- a olvasztandó üveg — a porvesztés kiküszöbölésével — 2–3 t/nap mennyiséggel kevesebb,
- a gázfelhasználás az olvasztásnál 30–35 m³/h-val csökken,
- a fritte-szárítás elmaradása további 4–5 m³/h gázmegtakarítást eredményez,
- a hűtővíz felhasználása jelentősen csökken és nem szennyeződik,
- megszűnik a környezetszennyezés, mely talán a legfontosabb.

A zalaegerszegi vitrit-fritte előállító gép elkészültét megelőzte a KZK (Kecskeméti Zománc és Kádgyár) zománcfrittező gépe. Itt a korábbi — szakaszos üzemű — forgódobos olvasztókemence helyett folyamatos, villamos fűtésű kemencét építettünk. Az olvadt zománcot víz helyett két sima henger közé vezettük, és 1 mm-nél vékonyabb lemezt hengereztünk. A hengerek belül vízűtésűek, az olvadt zománc nem érintkezik, így a víz lehűtve újra használható. A vízdíjató részek megmaradásával a zománc összetétele állandósult. A vékony üveglemez golyósmalomban történő aprítása a korábbi frittenél nem igényel több energiát.

Magyarországon a Csepeli Növényolaj gyárt vízüveget. A mintegy 10–15 t/nap mennyiséget egy öntöttvas-elemes szalagra eresztik, melynek végén a megszilárdult vízüveg letörik és különböző nagyságúra aprítódik. Ez a gyáron belüli felhasználásra megfelelő, de ilyen formában külföl-

dön már nem értékesíthető. Ide egy kb. 50 t/nap vízüveg feldolgozására alkalmas frittező gépet készítettünk. Ennek elvi megoldása a zalaegerszegi géphez hasonló. A berendezésből kikerülő végtermék a 3. ábrán látható. Itt, azonos méretű vízüvegdarabok előállításával, az eladhatóság volt a cél.



3. ábra
Vízüveg-tábla

Összefoglalva: sikerült egy olyan „öntve brikettáló” berendezést létrehozni, ahol az üveg nem érintkezik a hűtővízzel, azt nem szennyezi, a termék nem porzik és nem okoz környezetvédelmi problémákat.

VILLAS Hungária-bitumenes vízszigetelő anyagokat gyártó és forgalmazó Kft.

Isep Gilbert*–Horváth Zoltán**

*VILLAS Hungária, Fürnitz

**Zalaegerszeg

A VILLAS Hungária cégbírósági bejegyzése 1990. decemberében történt, 10 mFt készpénzbeni törzstőkével, Zalaegerszeg székhellyel. Az osztrák–magyar vegyesvállalat alapítói a következők:

- Heraklith Baustoffe AG, 51%
- Zalai Kőolajipari Vállalat, 34%
- Zala megyei Állami Építőipari Vállalat, 2%
- Mineralkontor, 13%.

A magyar törzstőke aránya tehát 36%.

A két legjelentősebb alapító fontosabb jellemzői a következők.

A ZKV az OKGT legkisebb finomítója, közel 600 fő dolgozóval és 2,5 Mrd Ft/év termelési értékkel. Alapjában véve a Nagylengyel környéki bitumenes kőolaj feldolgozására épült. 1952 óta évente 200–250 e tonna bitument gyárt 30–40 féle minőségben és kiserelésben. A vállalat eddig a bitumen jelentős hányadát (30–50%-át) exportálta, főleg Nyugat-Európába, de termékei eljutottak Afrikába,

Ázsiába, sőt még Amerikába is. A vegyesvállalat létrehozásával egyik gazdasági cél az volt, hogy a bitument magasabb feldolgozási fokon és ezzel lényegesen kedvezőbb áron értékesítse.

A Heraklith Baustoffe AG (Ferndorf) alaptőkéje 125 millió ATS, részvényeit 1990 óta a bécsi tőzsdén is jegyzik. A VILLAS-csoportot 1990-ben vették át és ezzel 2,0 Mrd ATS forgalomra számítanak. A dolgozói létszám 1375 fő.

A Heraklith Baustoffe AG a RADEX-Heraklith Industriebeteiligungs AG-hoz tartozó vállalat, részvényeinek 80%-a az RHI kerzében van. Ez utóbbi 1991. évi várható forgalma — közel 6000 fő alkalmazottal — eléri a 10 Mrd ATS-t.

A Heraklith Baustoffe AG gyártmányai két fő területre oszthatók:

- hőszigetelő anyagok,
- vízszigetelő anyagok.

A bitumenes vízszigetelő anyagokat VILLAS márkánév alatt forgalmazzák. Ezen belül a fontosabb termékfélések a következők:

- hagyományos fedél- és szigetelőlemezek,

- hegeszthető szigetelőlemezek,
- APP- és SBS-bázisú modifikált bitumenes lemezek,
- hőszigetelő rendszer,
- öntapadó szigetelőlemezek,
- speciális bitumenes termékek (ragasztók, mázak, kiték stb.).

A szigetelőlemezeket a legkorszerűbb hordozóbetétekkel gyártják (üvegfátyol, üvegszövet, poliészter fátyol, kombinált betétek).

A VILLAS termékskáláján fontos szerepet játszanak a bitumenes tetőfedő zsindelyek, amelyek két alapvető típusban készülnek (PM, Standard), hat eltérő színben.

A ZKV és a Heraklith AG közös vállalatában tehát egyesülnek a közel 40 éves magyar tapasztalatok a bitumengyártásban, illetve az 50 éves osztrák tapasztalatok a szigetelő lemezek előállításában és forgalmazásában.

Az alapítók új, korszerű gyártóbázis létesítését határozták el közel 500 mFt értékben, amelynek megoszlása azonos a törzsbetétekével. A beruházás az év januárjában indult, a folyamatos termelést szeptemberben megkezdték. A tervezett névleges kapacitás 3,5 millió m²/év, kb. 700 mFt termelési értékkel, egyműszakos üzemmenet mellett. A termelői létszám 14 fő, vagyis az 1 főre eső termelési érték eléri az 50 mFt-ot.

A know-how-t, továbbá a technológiai gépeket és berendezéseket az osztrák partner szolgáltatja. A gépsor Reiser és VILLAS gyártmányú, világszínvonalú, amelyből világszerte már többet sikerrel helyeztek üzembe. A szalagssebesség 1000–3500 m/óra között változtatható.

Alapanyagok:

- oxidált bitumen,
- modifikált bitumenek (plasztomer, elasztomer).

A bevonómassza előkészítése automatikusan vezérelhető.

Hordozóbetét: ennek kiválasztása nem korlátozódik a magyarországi lehetőségekhez, ezért széles skálán mozoghat (nyerspapír mellett üvegfátyol, üvegszövet, poliészter fátyol, műanyag fólia, Al-fólia, dupla hordozó stb).

Az üzem kezdetben elsősorban fedél- és szigetelőlemezeket fog gyártani, de lehetőség lesz az összes kiegészítő termék Ausztriából származó importjára. Ezek egyedüli hazai forgalmazója a VILLAS Hungária lesz!

A vegyesvállalat egyik sarkalatos célja a hazai piaci igények teljes körű kielégítése, a gyártástechnológiával azonos magas színvonalon! Ennek érdekében a következőkről gondoskodik:

- állandó, szigorú gyártásközi minőségellenőrzés,
- széles körű szervizszolgáltatás,
- alkalmazástechnikai tanácsadás,
- külföldi és hazai betanítás,
- rendszeres vevőszolgálat,
- a tervezők, kereskedők, vásárlók alkalmazástechnikai segédletekkel való folyamatos ellátása,
- építéshelyi (kivitelezési) felügyelet, művezetés,
- korrekt garanciavállalás (az értékesebb termékekre min. 10 év!),
- a VILLAS-csoport félévszázados európai tapasztalatainak hasznosítása.

Tíz különböző típusú vízszigetelő lemez engedélyezési eljárása az ÉMI-nél máris folyamatban van. A külföldi (osztrák, német, francia) részletes és kedvező minősítő okmányok alapján ezekre a magyarországi ideiglenes forgalmazási engedélyt már június hónapban megkaptuk. Ez a vállalat számára azért is fontos, hogy a saját termelés beindulásáig a megrendelőket Ausztriából származó importból elégíthessük ki, magyar árszínvonalon. Ezzel az akcióval is szeretnénk leendő ügyfeleinket szolgálni és gyártmányainkat a hazai piacon mielőbb bevezetni. A vállalat arra számít, hogy ezzel a lehetőséggel a magyar felhasználók széles köre élni fog!

A megrendelések a következő címre küldhetők:

VILLAS HUNGÁRIA KFT.

8901 Zalaegerszeg, Pf. 21.

Telefon: 92/20921, 20922

Fax: 92/11-327

A VILÁG SZILIKÁTIPARÁBÓL

Zöldre színezett táblaüvegeket gyárt a Libbey-Owens-Ford Co. A zöldre színezett üveg a természetes fény 66%-át engedi át, miközben a nap ultraibolya sugárzásának 78%-át kiszűri és jelentősen csökkenti az infravörös tartományba eső napsugarak intenzitását is. A zöld táblaüveg monolitok vastagsága 3/16 és 1/4 hüvelyk, és kedvező az alacsony árnyékolási koefficiens értéke (0,44/hüvelyk) és kicsi a külső fényszóródás is (7%).

Glass Industry, 1991. február

B-2 típusú bombázók szélvédőüvegeinek gyártására költött sokmillió dolláros szerződést a Northrup Corp. és a PPG Industries Inc. A Northrup vállalta a z óriásbombázó szélvédőüvegeinek tervezését, kifejlesztését és gyártását. A 20 négyzetláb felületű pilótafülke-ablak a legnagyobb azok közül, amelyet az PPG katonai gépekhez ez idáig felhasználtak.

A szélvédő ablakokat üveg, műanyag és fémszövet (rács) rétegek egymásutániságával képezik ki és madarakkal ürtető ütközés, hőállóság, páraállóság jellemzőkre tesztelik. A nehézbombázó oldalablakai ugyanazon eljárással előállított anyagból készülnek, mint amilyenből a szélvédő. Az első kollekció 1991 első negyedében a piacra került.

Glass Industry, 1991. február

Megtorpan a német porcelánipar?

Az öbölháború és az újraegyesítés következményeire a biztonságra való törekvéssel kell válaszolnia a német porcelániparnak, így összegezhethők az IG. Chemie-Papier-Keramik szervezésében *Mitterteichban* megtartott szakmai vita tapasztalatai.

Az 1990-ben ugyan 8%-os termelésnövekedést mutatott fel az ágazat, de decemberben már a visszaesés jelei mutatkoztak. A legnehezebb helyzetben az egykori NDK porcelánipara van, s előreláthatólag ott a vállalatok 75%-a meg fog szűnni. Ez utóbbi még ebben az évben 10 000 munkás utcára kerülését jelentheti.

Keramische Zeitschrift 43 (1991) 5

Az Olasz Kerámiai Egyesületet 1972-ben azzal a céllal alapították, hogy a kerámia területén fellelhető mindenmű értékeket, ötleteket koordinálják és továbbadják. A konkrét munka egyrészt rendezvények, találkozók, szak-

mai napok szervezésében nyilvánul meg. Ezen tevékenységeket az egyesület vagy önállóan, vagy egyetemi intézményekkel, vállalkozói szövetségekkel, kutatási központokkal (különösen a Bolognában és Faenzában levőkkel) üzemekkel közösen végzi.

Az egyesületi tagok 5 téma területén tevékenykednek, kutatás (20%); technológia, gyártás és marketing (35%); beruházás (28%); ipartörténet, kézműipar, iparművészet (8%). A tagok a kerámiaipar fejlesztési és oktatási központjai szerint szerveződve 6 területi csoportot alkotnak. A regionális góccok: Sassuolo, Faenza, Novara, Treviso, Firenze, Civita Castellana.

Az üzemekkel együttműködve különböző szintű oktatási intézmények diákjai számára az egyesület díjakat tűz ki, s alapítványokat tesz. 1988 óta létezik az A. Villa-ról elnevezett nemzetközi díj, amely a kerámiaipar és kerámia tudomány fejlesztését egyaránt szolgálja. Az Olasz Kerámiai Egyesület elsősorban a hagyományos kerámiákhoz kapcsolódó témákat támogatja, s ezen tevékenységével nemcsak Itáliában, hanem Európában is fontos helyet foglal el. Természetesen nem feledkeznek meg a HL-kerámiákról sem.

Keramische Zeitschrift 43 (1991) 5

A POLYSIUS sikeresen üzembe helyezte az egyik legnagyobb cementörlő malmát. A Gaurain-Ramecroix-i műben (Compagnie des Ciments Belges) létesített óriásmalom kapacitása 360 t/h, 3800 cm²/g örlési finomságnál, alkalmas cementklinker, kohósalak és pernye örlésére.

Az új örlőműben tulajdonképpen két malom üzemel hatékony kapcsolatban: az egyik egy POLYCOM hengermalom (hengerátmérő 2 m, szélesség 1 m); a másik egy konvencionális csőmalom (átmérő 5,8 m, hosszúság 17 m). A POLYCOM teljesítményigénye 2,4 MW; a csőmalom csúszógyűrűs motorjánál ez az érték 8,7 MW. (Ez a csőmalom a legnagyobb az eddigi cementgyári malmok közül.) Az új recirkulációs örlési technológiához 2 db POLYSIUS cementhúzó és 4 db SEPOL nagy teljesítményű cementpor osztályozó is tartozik.

A POLYSIUS örlési technológiáját alkalmazzák az észak-német Alsen-Breitenburgi Cement és Mészmű GmbH-ban és a dél-koreai Hanil Cementműben is. A hagyományos örlési technikákat alapul véve közel 40%-os energiamegtakarítás érhető el az Alsen-Breitenburgi tapasztalatok szerint.

Zement-Kalk-Gips 44 (1991) 4



A SZIKKTI BETONOSZTÁLYA

a Magyar Szabványügyi Hivatal által az 501/0121 számú akkreditálási okirattal az Egységes Magyar Minőség-tanúsítási Rendszer keretében betonok, vasbetonok, kőanyagok, azok nyers- illetve alapanyagainak, félkész, kész és beépített termékeinek anyagtani és technológiai, továbbá talajok és égetett termékek vizsgálatára feljogosított laboratórium. Az okirat tanúsítja, hogy a SZIKKTI BETONOSZTÁLYA megfelel az MI 18931-1988 szerinti követelményeknek.

Cím:

SZIKKTI BETONOSZTÁLY

1300 Budapest III., Bécsi út 122. Pf. 112

Osztályvezető: dr. Kausay Tibor c. egyetemi docens, a műszaki tudományok kandidátusa

Telefon: 188-3794

180-4311

Telefax: 168-7626

Telex: 22-6827 SZIKTI

A SZIKKTI BETONOSZTÁLYA a Minőségügyi Kézikönyvnek megfelelően a magyar nemzeti szabványkiadványok, esetenként külföldi szabványleírások és házi vizsgálati módszerek alapján a következő vizsgálatokat végzi:

- kötőanyagok: égetett mész és mésztermékek, gipszek, cementek, hidraulitok, nátriumsók, polimerek fizikai vizsgálata,
- adalékanyagok: homokok, kavicsok, zúzottkővek, kőlisztek, tufák, perlitok, pumicitek, keramzitok, pelyhek, salakok, téglazúzalékok, műanyag granulátumok és gyöngyök, korundszemcsék, ércszemcsék, samottszemcsék kőzetani, sűrűségi, víztartalmi, Los Angeles-, Deval-, mikro-Deval, Hummel-, szemcsehasító, szemmegoszlás, szemcsealak, szennyeződés, szulfátos kristályosítás, alkáli reakció vizsgálata,
- adalékszerek, kiegészítőszerek, kezelőszerek, bevonószerek: fő- és mellékhatás vizsgálata,
- betonacélok, feszítőhuzalok, pászmák, erősítő szálak: szilárdsági, technológiai, korróziós vizsgálata,
- friss betonok, habarcsok és egyéb kompozitok: testsűrűség, légpórus-tartalom, konzisztencia, viszkozitás, pépigény, vízmegtartó képesség, összetétel vizsgálata,
- szabályos alakú próbatestek kialakítása: vágással, fúrással, öntéssel, vibrálással, sajtolással,
- megszilárdult betonok (normál, könnyű, sejtésített, szálerősítésű, nehéz stb.) vasbetonok, habarcsok és egyéb kompozitok: sűrűség, tömörség, vízfelvétel, vízzáróság, fagyállóság vizsgálata; a nyomó-, hajlító-, húzó-, hasító-, tapadószilárdság roncsolásos és a nyomószilárdság roncsolás mentes vizsgálata; alakváltozás, rugalmassági modulus, kopásállóság, érdesség, mállottság, karbonátosodás, korróziós állapot vizsgálata próbatesteken, termékeken és épületszerkezetben vagy műtárgyban,
- építőkövek, útburkolókővek, termékkövek: kőzetani, sűrűségi, víztartalmi, fagyállóság, hővezetés, nyomó-, hajlító- hasítószilárdság, ultrahang terjedési, alakváltozás, rugalmassági modulus, kopásállóság, felületi fényesség, csúszási ellenállás, vágthatóság, vegyszerállóság vizsgálata,
- talajok: összetétel, szemmegoszlás, konzisztenciahatár, sűrűség, tömörség, alakváltozás vizsgálata,
- égetett termékek: sűrűség, vízfelvétel, porozitás, szilárdság vizsgálata,
- technológiai vizsgálatok: betongyártás és -beépítés, kő- és kavicsipari termelés és felhasználás.

A SZIKKTI BETONOSZTÁLYA a vizsgálati eredményeket kiértékeli és anyagtani, minőség-tanúsítási, alkalmazhatósági, építéstechnikai, gyártástechnológiai szakvéleményeket készít. A Betonosztály különös érdeklődést mutat a betontervezés, a szilárdsági, kopásállósági, hidrotechnikai, betonszilárdítási tulajdonságok, a betongyártási és beépítési technológiák, a szálerősítésű betonok, az építési kőanyagok alkalmazhatósága, a beton-, vabeton- és kő-szerkezetek helyreállítása, a korrózióvédelem, a szuperkemény anyagok mechanikai vizsgálata iránt.

A Betonosztály 1987 óta működteti a tengizi kőolaj- és gázipari komplexum építésének betontechnológiai laboratóriumát. A SZIKKTI BETONOSZTÁLYA közel 40 éves fennállása alatt mintegy 2000 megbízásnak tett elget, több mint 180 folyóiratcikket jelentetett meg, mintegy 100 előadást tartott, közülük többet külföldön. A Betonosztálynak 4 szolgálati szabadalma van, 5 Hungarokorr pályázati díjat nyert, rendelkezik a Comporgan-díjjal. Tevékenysége során a Mérnöki Kamara etikai kódexe szerint jár el.

TRELLEBORG

TAURUS Gumi Kft

A TRELLEBORG-TAURUS GUMI Kft. speciálisan profilfrozott hevedereinek alkalmazása 15–18°-nál nagyobb meredekségű szállítás esetén ajánlott. Az építőanyagiparban használt főbb típusai:

- bordás hevederek (chevron bordás és keresztbordás hevederek),
- kazettás hevederek.

A *bordás hevederekkel* 35–60°-os szállítási meredekség érhető el. Az emelkedési szög a profil magasságától és formájától függ. Meredek anyagtovábbítás esetén nyugodt, rázkódásmentes hevederfutást kell biztosítani, ezért a szállítógörgőket a normál kivitelnél sűrűbben kell elhelyezni.

Chevron bordás hevederek: olyan alacsony bordákkal ellátott hevederek, melyek előnyösen használhatók száraz, ömlesztett anyag maximum 35°-os, valamint nedves és zsákos anyagok max. 50° meredekségű továbbítására (1. ábra). A profillal ellátott felület miatt a heveder tisztításához a szokványos kaparók nem alkalmazhatók, tisztításuk vízszugárral, vagy forgó körkefével történik.

Alkalmazási területük:

- cement, zsákos anyagok, szén, vasérc, egyéb ásványok szállítására,
- vasúti kocsik és uszályok rakodására.

Keresztbordás hevederek: ezzel a hevedertípussal ömlesztett és szemcsés anyagok szállíthatók 60°-os emelkedési szögig. A 20–90 mm

magas keresztbordákat a szállítási irányra merőlegesen meleg vulkanizálással, vagy hideg ragasztással helyezik el. A hevederek általában sík vezetősűkek, de szükség esetén vályúsíthatók is (2. ábra).

Kazettás hevederek az oldalperemmel és keresztbordákkal ellátott kazettás hevedert akkor használják, amikor bordás hevederrel már nem érhető el optimális megoldás (3. ábra). A vályúsíthott normál hevederrel szembeni előnyei a következők:

- nagyobb szállítási teljesítmény ugyanakkora hevederszélességnél, vagy azonos teljesítménynél kisebb hevederszélesség,
- kisebb helyszükséglet meredek szállításnál,
- mindenfajta ömlesztett áru szállítására alkalmas,
- vízszintestől a függőlegesig bármilyen meredekségre alkalmas,
- nagy üzembiztonság,
- a pálya vonalvezetésének meredeksége egyazon pályán belül is változtatható,
- a pálya és helyigénye kb. 1/5-e a normál hevederének.

Trelleborg-Taurus Gumi Kft.

1173 Budapest, Pesti út 8–12.

Telefon: 1587-869, 1587-879, 1587-927

Telex: 22-3465

Telefax: 1587-927

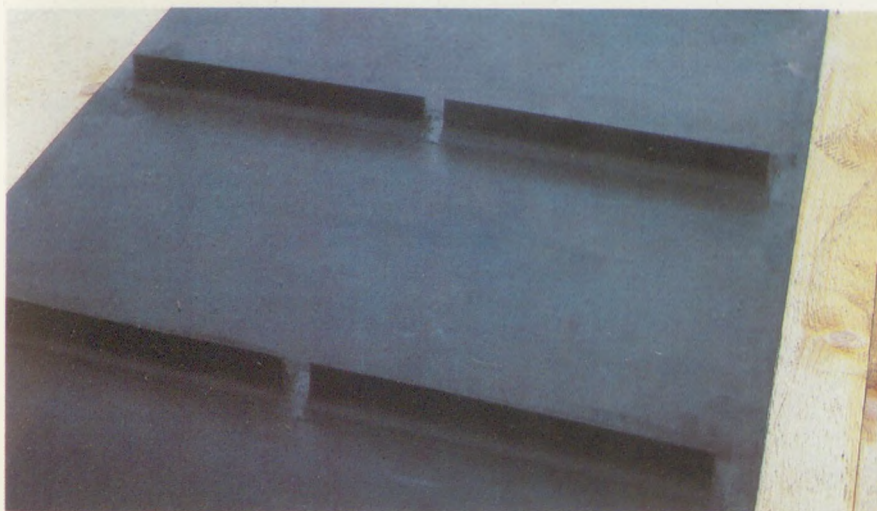
TRELLEBORG TAURUS Gumi Kft



1. ábra
Chevron bordás heveder



2. ábra
Keresztbordás heveder



3. ábra
Kazettás heveder

Villas Hungária

Bitumenes vízszigetelő anyagokat gyártó és forgalmazó osztrák-magyar Kft.

Postacím: 8901 Zalaegerszeg, Pf. 21 Telefon: 92/20921 92/20922 Fax: 92/11327



*Csapadékvíz elleni szigetelés
plasztomerbitumenes
hegeszthető szigetelőlemezekkel*



*Csapadékvíz elleni szigetelés
elasztomerbitumenes
színes alpesi lemezekkel*



*Híd-szigetelés
speciális bitumenes szigetelőanyagokkal*



*Zsindelytető
bitumenes tetőzsindelyekkel*