

302935

4/992

ÉPÍTŐANYAG 92/1

A SZILIKÁTI PARI TUDOMÁNYOS EGYESÜLET LAPJA



HUNGUARD
FLOAT-ÜVEG
KFT.



ÜVEGIPARI MŰVEK



A világszínvonalon gyártott
FLOAT-ÜVEG
A L K A L M A S

építészeti, járműipari,
bútor- és tükörgyártási
alapüvegek kielégítésére

HUNGUARD
FLOAT-ÜVEG KFT.

5900 Orosháza, Csorvási út 31.

Telefon: 68/11-366, 68/11-655

Fax: 68/11-390
Telex: 83-722



GUARDIAN
EUROPE

Szerkesztőbizottság:

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

Rovatvezetők:

Szilikáttudomány
Prof. dr. JUHÁSZ A. ZOLTÁN
Szilikáttechnika
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. SZÖRÉNYI 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. WAGNER Endre

Szerkesztőség: 1027 Budapest II., F6 u. 68.
Telefon: 201-9360
Kiadja az Építészeti Tájékoztató Központ.
Felelős kiadó: dr. Hamvai Péter igazgató.
Készült a TYPOPRESS Kft.
Nyomdaüzemében Budapest, 1992.
Felelős vezető: Ernst Becvar.
Kiadói szerkesztő: Ágoston Jánosné
Műszaki szerkesztő: Bemhardt Pál.
Azonossági szám: 3/92.
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,
1932 Budapest, Pf. 86-253
Belföldön terjeszti az ÉTK
1400 Budapest, Pf. 83

INDEX: 2 52 50

TARTALOM

Juhász, A. Z.: Következtetések a mikrostruktúrára gőzadszorpció alapján	2
Varga, M.: Szilikátüvegek felületi vezetőképessége	10
Szabó, J.: Fluorid-üvegek kristályosodása	19
Göbölös, S. – Tólas, E. – Hankó, K. – Hegedűs, M. – Margitfalvai, J.: Kontrollált pórusú üvegek pórus-szerkezetének és felületi tulajdonságainak módosítása	27
Opoczky, L.: Bazaltszálak viselkedése aluminátcement-mátrixban	32
Sápi, L.: Technológiaváltás a síklüvegyártásban	37
A nemzetközi üvegekongresszusokról és az International Commission on Glass működéséről	39
Az információtechnológia-képzési alapítványról	40
Rendezvények	40

CONTENS

Juhász, A.Z.: Microstructural implications by studying water vapour adsorption	2
Varga, M.: Surface Conductivity of Silicate Glasses	10
Szabó, J.: Crystallization of Fluoride Glasses	19
Göbölös, S. – Tólas, E. – Hankó, K. – Hegedűs, M. – Margitfalvai, J.: Modification of the Pore Structure and Surface Properties of Glasses with Controlled Pore Sizes	27
Opoczky, L.: Behaviour of Basalt Fibres in Aluminous Cement Matrix	32
Sápi, L.: Technological Changes in Sheet Glass Manufacture	37
International Glass Meetings and the Activity of the ICG (International Commission on Glass)	39

INHALT

Juhász, A. Z.: Schlüsse über die Mikrostruktur aufgrund der Dampfadsorption	2
Varga, M.: Oberflächenleitfähigkeit von Silikatgläsern	10
Szabó, J.: Kristallisierung von Fluoridgläsern	19
Göbölös, S. – Tólas, E. – Hankó, K. – Hegedűs, M. – Margitfalvai, J.: Modifizierung der Porenstruktur und Oberflächeneigenschaften von Gläsern mit kontrollierten Poren	27
Opoczky, L.: Das Verhalten von Basaltfasern in einer Aluminiumzement-matrix	32
Sápi, L.: Änderung der Verfahrenstechnik in der Flachglasfabrik	37
Über die internationalen Glaskongresse und die Tätigkeit der International Commission on Glass	39

СОДЕРЖАНИЕ

Юхас А. З.: Выводы относительно симельно микроструктуры на основе адсорбции пара	2
Варга, М.: Поверхностная проводимость силикатных стекол	10
Сабо, И.: Кристаллизация фтористых стекол	19
Гебелеш, Ш.—Талаш, Е.—Ханко, К.—Хегедюш, М.—Марситфалваи, И.: Изменение поровой структуры и поверхностных свойств стекол с изменяемыми порами	27
Опоцки, Л.: Поведение базальтовых волокон в среде глиноземистого цемента	32
Шапи, Л.: Изменение технологии в производстве листового стекла	37
О международных съездах по стеклу и о работе Международной Комиссии по Стеклу	39

Következtetések a mikrostruktúrára gőzadszorpció alapján

Juhász A. Zoltán
Veszprémi Egyetem

A szilikátok vízgőzadszorpciós izotermáinak tanulmányozásánál olyan kémiai átalakulásokat találtunk, melyeket a kapillárisokban kondenzált folyadékknak, ill. az adszorbensből a kapilláris víz által kioldott anyagoknak tulajdonítottunk. Mivel a reakciók kísérletileg nehezen követhetőek, az áttekinthetőség egyszerűsítésére, az adszorpciós izotermák általános módszerrel való értékelésére és az adszorpciós egyensúlyok értelmezésének könnyítésére elméletet és kísérleti módszert dolgoztunk ki az eddigiektől eltérő közelítéssel, az adszorpciós „potenciálsávok”, ill. az adszorbens morfológiáját, valamint az adszorpciós folyamatokat együttesen leíró „potenciálsávmodell” bevezetésével.

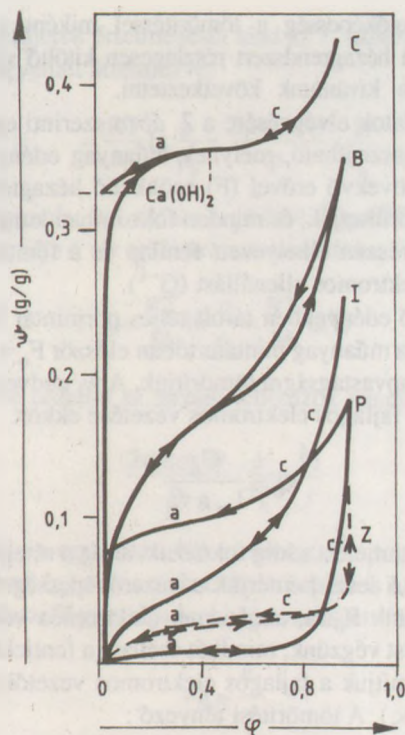
Bevezetés

A nagy fajlagos felületű szilárd anyagokat – mint adszorbenseket – mechanikai tulajdonságaik és belső morfológiájuk alapján tipizálhatjuk [1]. Különbség tehető *koherens* és *inkoherens* rendszerek között: az előbbieknél közepes terhelési sebességnél folyáshatárú és mérhető szilárdságuk van, az utóbbiak pedig saját alakjukkal nem rendelkeznek. Ezen belül, morfológiájuk alapján, a koherens adszorbensek vagy ún. *pórusos testek* (jelük SP), melyek struktúráját a kémiai kötések irányában körüljárható szilárd váz (S) és a váz által kialakított pórusrendszer (P) jellemzi; vagy *gének* (jelük XP), tehát olyan szilárd testek, amelyek önmagában diszperz, de nagy szemcseközi adhézióval rendelkező szilárd vázból (X) és az azt átszövő pórusrendszerből (P) állnak. Az inkoherens rendszerek között adszorpciós tulajdonságaik alapján érdemes megkülönböztetni a pórusmentes szemcséből (S) és a szemcseközi hézagrendszerből (V) álló *tömör szemcsés halmazokat* (jelük SV) azoktól, melyeknek szemcséit pórusok lazítják fel (*pórusos szemcsehalmazok*, jelük SPV). Mindkét esetben a pórusok felé eső P/S határfelületet a „belső”, a hézagok felé jutó V/SP felületek nagyságát pedig a „külső” fajlagos felülettel jellemezzük (Ω_P , Ω_V); e kettő összege az „összes” fajlagos felület.

Az adszorpciós egyensúlyokat és folyamatokat a közeg állapothatározói mellett az adszorbens fajlagos felülete, felületi polaritása, belső morfológiája, az adszorbens-adszorptívum kölcsönhatási energiája és a pórus: molekula méretaránya határozza meg elsősorban [2]. Emellett az egyensúlyokat és az azok alapján levont következtetéseket (az „adszorpciós tulajdonságokat”) egyeb tényezők is befolyásolják, mint pl. a következők:

The study of water adsorption isotherms of silicates led to chemical reactions which can be attributed to capillary condensed liquids or to substances having been dissolved by the capillary water from the adsorbent. As these reactions are difficult to follow experimentally, a new theory and experimental method was elaborated to evaluate adsorption isotherms by improving the interpretation of adsorption equilibria. These new methods are based on a unique approach, introducing the “potential capillary model”, describing jointly the morphology of the adsorbent and adsorption processes.

- Az adszorptívum molekulái a hézagrendszer—többnyire bős—csatornáin át könnyebben érik el a külső (V/S, V/SP) felületeket, mint a pórusrendszer, különösen a szubmikroszkópos pórusok P/S felületét; következésképpen az adszorpciós egyensúly a hézagrendszerben gyorsabban beáll, mint a pórusrendszerben.
- A zárt pórusok inaktívak az adszorpcióra, de pl. őrléssel feltárhatóak, ezért az adszorpciós kapacitás nagyobb ütemben növekszik a diszperzitásfok növelésekor, mint az a szemcseméret csökkenése alapján várható lenne.
- A pórusrendszer sokkal ellenállóbb a külső mechanikai hatásokkal szemben, mint az inkoherens rendszerek könnyen változó hézagrendszere, melyekben nemcsak az adszorpcióra aktív üregek mérete, mennyisége változtatható meg már kis tömörítéssel, ütögetéssel, vibrálással, hanem a szomszédos szemcsék egymást letakaró felülete, tehát a rendszer fajlagos felülete is. Az inkoherens rendszerek adszorpciós tulajdonságainak ezek a változásai különösen akkor válnak mérhetővé, ha a külső felület aránya a belsőhöz képest kellően nagy.
- A kísérleti adszorpciós izotermákat közelítő egyenletekkel szokták leírni, melyeket az adszorpció jelenségét leegyszerűsítő idealizált modelltől vezetnek le [3–11]. Tapasztalat szerint azonban az ilyen egyenletek csak egyes anyagcsoportok kísérleti görbéire, ill. azok egy-egy tartományára alkalmazhatók [15]. Az adszorpció összetett, többféle részfolyamatból álló jelenség lévén, véleményünk szerint, kerülni



1. ábra

Néhány tipikus vízgőzadszorpciós izoterma

I – a teljes izotermára kiterjedő reverzibilis adszorpció (illit);
 B – hiszterézis hurok a „c” szakaszban, főleg rácsduzzadás miatt (bentonit); Z – hiszterézis hurok „tintásüveg effektus” miatt a „c” szakaszban (zeolit); C – CaO kemisorpciója vízadszorpciónál az „a” szakaszban és a „c” szakaszban a létrejött $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reverzibilis deszorpciója; P – portlandcement reverzibilis adszorpciója az „a” szakaszban és hidratációs termék keletkezése a „c” szakaszban (kapillárreakció), majd ennek deszorpciója.

Valamennyi izoterma a BDDT-féle osztályozás szerint II. típusú [14]

1. táblázat

Jelölések

p	a gőz (parciális) nyomása
p_1	sík folyadékfelszín feletti telített gőznyomás
σ	felületi feszültség a folyadék/gáz határfelületen
Θ	nedvesedési (perc)-szög
M	molekulatömeg
R	univerzális gázállandó
T	hőmérséklet
r_n	felület görbületi sugara
r	kapilláris Kelvin-sugármérete
ρ	folyadéksűrűség
ρ_s	szilárd anyag sűrűsége
γ	szabadentalpia a sík folyadékfelszínre vonatkoztatva; adszorpciós potenciál
φ	relatív gőznyomás, levegő telítettség
w	fajlagos adszorbeált vízmennyiség, nedvességtartalom
m	minta tömege
N°	potenciálsávok száma
v_s	tömörség = $\frac{\text{szilárd anyag térfogata}}{\text{teljes rendszer térfogata}}$
G	elektromos vezeték
L	rétegvastagság
a	réteg felülete
l	nyomóterhelés
h	potenciálkapilláris magassága

kell az általánosítás és egyszerűsítés céljából megfogalmazott premisszákat és az azokból származtatott „univerzális” egyenleteket.

Néhány tipikus vízgőzadszorpciós izotermát az 1. ábrán mutatunk be (a betűjelzéseket illetően lásd az 1. táblázatot is).

A poláris felületű, szubmikroszkópos pórusokat is tartalmazó anyagok (mint amilyenek a szilikátok nagy része is) közönséges hőmérsékleten való vízgőzadszorpciójánál kétféle jelenség tapasztalható az adszorpción belül: az egyik a vízmolekulák közvetlen megkötődése a felületen, kisebb páratartalomnál (az izotermák „a” szakasza [1]); a másik pedig a víz kondenzációja a kisméretű nyitott pórusokban, nagyobb vízgőznyomás tartományban („c” szakasz). Az adszorpció – mindkét szakaszban – reverzibilis, vagy irreverzibilis lehet aszerint, hogy az adszorpciós-deszorpciós körfolyamatokban (ilyen körfolyamatok az izoterma szűkebb tartományaira is korlátozhatók) az eredeti állapotba jutunk-e vissza, vagy sem. Reverzibilis adszorpció a vízmolekuláknak van der Waals erővel a felületen közvetlenül való megkötése (fizisorpció), valamint az egyszerű kapilláris kondenzáció; irreverzibilis a kemisorpció és a kapillárreakció [1, 21]. Az előbbi a felület-adszorptívum elektroncserével járó kölcsönhatása, az utóbbi a kapillárisokban kondenzált folyadékkal való közvetlen kölcsönhatást vagy a kondenzált folyadékban végbemenő kémiai reakciókat összegező fogalom.

A következőkben azt a módszert ismertetjük, amelyet sok kísérleti adszorpciós izoterma feldolgozása során építettünk ki. Lehetőleg kerültük az általánosító kinetikai modellek [3, 4] alkalmazását, és a teljes izotermát egyéni anyagi tulajdonságnak tekintettük. Kerestük a víz kötőmódja és energiája, az adszorbens mikroszerkezete, ill. „adszorpciós tulajdonságai” közötti kapcsolatok leírásának módszerét és a kísérleti munkánk során egyre gyakrabban tapasztalt kapillárreakciók értelmezését megkönnyítő eljárást. Az értékelést elősegítő, elektromos vezetőképességi és termoanalitikai méréseket is végeztünk a különböző nedvességtartalmú mintákkal.

Kísérleti módszer

Az adszorpciós egyensúlyok megállapítása

Az adszorpciós izotermákat a „klasszikus” exszikkátor módszerrel [19] vettük fel, mivel az elektromos és termoanalitikai kiegészítő mérésekhez [21] csak így lehetett megfelelő mennyiségű mintanyagot biztosítani. Általában „légszáraz” állapotú anyagokból indultunk ki, mert el akartuk kerülni a mintaelőkészítés (pl. a szokásos evakuálás, melegítés) alatt esetleg bekövetkező szerkezeti változásokat. Igaz ugyan, hogy ilyenkor „öszvér” izotermákat kapunk, hiszen kis gőznyomás tartományban (főleg az „a” szakaszban) deszorpció, míg a „c” szakaszban adszorpció megy végbe. „Tiszta” adszorpciós-deszorpciós izotermákat úgy nyer-

hetünk, ha a mintát előzőleg $\varphi = 0,01$ -nál szárítjuk, vagy $\varphi = 1$ -nél telítjük, de a vizsgálati idő jelentős növekedésével jár együtt.

Legalább 12 db jól záró exszikkátor edény alsó részébe – az ismert vízgőznyomású levegő (φ) biztosítása érdekében – különböző koncentrációjú kénsavoldatokat öntünk. Az exszikkátorok lapjára helyezett (lehetőleg azonos méretű) bemérő edényekbe tesszük a porított mintát (kb. 2–2 g) és tömegállandóságukig ott tároljuk (4–5 hét).

Légszáraz minta esetén azoknak az edényeknek a tömege, melyek kis páratartalmú térben voltak tárolva csökken, a többieké pedig növekszik:

$$\Delta m = \frac{m_o - m}{m_o} \cdot 100 (\%),$$

ahol m = a minta tömege egyensúlyi állapotban és m_o a bemért tömeg.

A redukált nedvességtartalmat a $\varphi = 0,01$ gőznyomásnál lévő egyensúlyra vonatkoztatjuk:

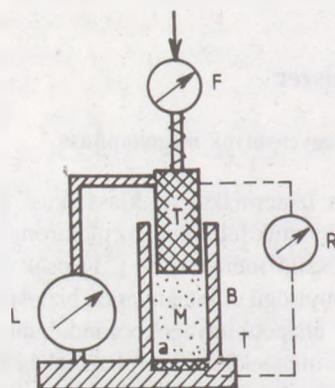
$$w = \frac{\Delta m - \Delta^o m}{100 + \Delta^o m}$$

ahol $\Delta^o m$ a $\varphi = 0,01$ -nál mért tömegváltozás (rendszerint negatív szám).

$\Delta^o m$ kísérletileg is lemérhető és extrapolációval, ill. a termoanalitikai görbék segítségével [21] is ellenőrizhető (lásd később).

Elektromos vezetés mérése

Inkoherens szemcsehalmazok elektromos vezetőképessége a szemcsék érintkezési pontjainak sűrűségétől, tehát a halmaz tömörségétől, valamint a halmazban lévő víz eloszlásának tömörítés közben beálló változásaitól is függ. Mindez megnehezíti az SV és SPV típusú adszorbensek „abszolút” elektromos vezetőképességének mérését. Inkább arra kell törekedni, hogy reprodukálhatóan kimutassuk az adszorpció következtében létrejött változásokat. Ezért az elektromos vezetést az adszorbeált víz tömegegységére és mindig azonos tömörségű rétegre vonatkoztatjuk. Vizsgáltuk továbbá,



2. ábra

Porminták elektromos vezetésének meghatározásához mintatartó B–műanyag mintatartó; T–fém tömörítő és alsó lap; R–ellenállásmérő híd; L–a rétegvastagságot mérő indikátoróra; F–nyomóerő mérő; a–a porréteg alapterülete; M–bemért minta

hogy a vezetőképesség a tömörítéssel miként változik, mert ebből a hézagszisztémát részlegesen kitöltő víz mozgékonyaságára kívántunk következtetni.

A vizsgálatok elvégzésére a 2. ábra szerinti egyszerű mintatartó használható, melynek műanyag edényében a porréteget növekvő erővel (F) csökkenő hézagtérfogatú réteggé tömöríthetjük, és minden fokozatban lemérjük az edény alsó részén elhelyezett fémlap és a fémdugattyú között az elektromos ellenállást (G^{-1}).

A bemérő edényekben tárolt teljes pormintát (tömegmérés után) a műanyag mintatartóban először $F_o = 1$ MPa erővel L_o alapvastagságra tömörítjük. A w_i nedvességtartalmú minta fajlagos elektromos vezetése ekkor:

$$\kappa_o = \frac{G_o}{L_o a w_i}$$

Ezután a terhelést addig fokozzuk, amíg a réteg tömörsége $v_s = 0,5$ lesz. Lemérjük a vezetőképességet, majd visszaterhelünk F_o -ra, ahol ismét elektromos vezetőképesség-mérést végzünk; mindkét esetben a fentiekhez hasonlóan számítjuk a fajlagos elektromos vezetőképességet ($\kappa_{0,5}$ és κ_i). A tömörítési tényező:

$$\chi_i = \frac{\kappa_{0,5}}{\kappa_i}$$

(Ha w_i értéke a mérésnél még nem ismeretes, vagy $v_s = 0,5$ tömörség elérése akadályozott lenne, érdemes F és κ értékeit lépcsőzetesen, különböző rétegvastagságoknál lemérni, mert így $F_{0,5}$ és $\kappa_{0,5}$ utólag, grafikus extrapolációval, vagy interpolációval is megállapítható.)

Termoanalitikai görbék felhasználása az adszorpciós egyensúlyok vizsgálatánál

A különböző nedvességtartalmú minták derivatogramjait főleg a kemiszorpciós és kapillárreakciós jelenségek kimutatására, valamint a víz kötése erősségének becslésére használhatjuk fel.

Adszorpciós vizsgálatoknál a termoanalitikai görbéket érdemes úgy meghatározni, hogy az exszikkátorokban a derivatográf mintatartóiba mért mintákat is elhelyezzük, majd az elektromos mérésekkel közel azonos időben felvesszük a derivatogramjaikat.

A derivatogram felhasználható $\Delta^o m$ ellenőrzésére is, ugyanis azzal a TG görbék első lépcsőjének tömegvesztése meg szokott egyezni [21].

A kísérleti adatok értékelése

Adszorpciós potenciálgörbék értelmezése

Szubmikroszkópos pórusokban kondenzált folyadék tenziója (p) különbözik a sík folyadékfelszín feletti gőznyomástól (p_1); a ketű kapcsolatát a Kelvin-egyenlet [17] írja le:

$$p = p_1 e^{-\frac{2\sigma \cos \Theta \cdot M}{r_a RT \rho}}$$

2. táblázat

Sor-szám	Megnevezés	Képlet	Mértékegység
1/a	Sáv terjedelme	$\Delta g = (g_{i+1} - g_i)$	J/kg
1/b	Sáv kapacitása	$\Delta w = w_{i+1} - w_i$	kg/kg
1/c	Potenciálszint	$\gamma_i = \frac{g_i + g_{i+1}}{2}$	J/kg
1/d	Sávenergia	$\epsilon_i = -\gamma_i \Delta w$	J
1/e	Adszorpciós energia	$E_w = \sum_{i=1}^{i=N^0} \epsilon_i$	J/kg
1/f	Adszorpció jellege, ahol:	$A_w = \frac{E_w^a}{E_w^c}$	-
	„a” szakasz energiája	$E_w^a = \sum_{i=1}^{i=k} \epsilon_i = A_w E_w$	J/kg
	„c” szakasz energiája	$E_w^c = \sum_{i=k}^{i=N^0} \epsilon_i = E_w - E_w^a$	J/kg
2/a	Közepes Kelvin-sugár	$r_i = -\frac{k_1}{\gamma_i}$	-
2/b	Potenciál-pórus térfogata	$v_i = (r_{K,i})^2 \pi \Delta h$	
2/c	Potenciálsáv elkvipotenciális pórusszáma	$(n_w)_i = \frac{\Delta w_i}{\rho v_i}$	
2/d	Fajlagos felület	$\Omega_w = 355 \times w_k$	m ² /kg
2/e	Pórusrendszer diffomációfoka	$D_w = \frac{\mu(w_i - w_k)}{\Omega_w \rho} \cdot 10^{-9}$	nm
2/f	Póruszám gyakoriság	$(v_w)_i = \frac{(n_w)_i}{\sum n_w} \cdot 100$	%
3/a	Fajlagos elektromos vezetés	$\kappa_i = \left(\frac{G_i}{w_i}\right)$	
3/b	Elektromos vezetés tömörítési tényezője	$\chi_i = \frac{\kappa_{0,5}}{\kappa_i}$	
3/c	Sáv vezetése	$\Delta \kappa_i = \left(\frac{\Delta \kappa}{\Delta w}\right)_i$	

- A sáv terjedelme (Δg) önkényesen választható, pl. $N^0 = 30$ -nál $g = 21$ J/kg; vagy $N^0 = 21$ -nél $\Delta g = 30$ J/kg.
- A potenciálsávok az izotermákból Δw_i adszorbeált mennyiséget választanak külön, ezeket a sávok kapacitásának nevezzük.
- Minden sáv a közepes adszorpciós potenciállal, mint a sáv potenciálszintjével (γ_i) jellemezhető. Adszorpciónál először a legmélyebb szintek töltődnek fel, majd kapacitásuk kimerülésével a felettük levő szint, és így tovább, a stabilitásra való törekvés elvének megfelelően. Deszorpciónál a sávok „ürülése” fordított irányú.
- A sávenergia (ϵ_i) a sávban foglalt adszorpciós energia, mely az adszorpciós centrumok ener-

giája (ϵ_i) és a megkötött molekulák számának (n_i) szorzataként is felfogható:

$$\epsilon_i = \epsilon_i^0 n_i^0$$

Abban az esetben, ha valamennyi adszorpciós centrum energiája azonos és a szomszédos sávok kapacitása nem különbözik, ϵ -t g függvényében ábrázolva, az origóba tartó egyenest kapunk. Az origóba tartó, bár eltérő irányszögű egyeneseket kapunk akkor is a görbén belül, ha a sávok kapacitása különböző, de az adszorpciós centrumok energiája azonos (3' jelű görbe). Az „a” szakaszt tehát úgy állapítjuk meg, hogy az origóból egyeneseket szerkesztünk a görbére; az „a” szakasz végét jelentő K ponton az ilyen egyenesek szerkesztésének lehetősége megszűnik, mert a görbe elhajlik. Azt a sávot, melyen belül a K-pont található, K-sávnak nevezzük (potenciálszintje γ_K) és aszerint, hogy γ_K -hoz képest g_K nagyobb vagy kisebb, az „a” vagy a „c” szakaszhoz rendeljük.

Az adszorbens energetikai tulajdonságaira a táblázatban levő képletek segítségével következtetünk:

- Adszorpciós energia E_w : az adszorbens 1 g-ja által végzett maximális munka a száraz állapotról ($w = 0$) a telítettségig ($w = w_i$) való izoterm reverzibilis adszorpció esetén.
- A „a” szakasz energiája: E_w^a ; a „c” szakaszé: E_w^c ; az adszorpció jellege (A_w) a kettő hányadosával jellemezhető. Ha $A_w > 1$, akkor az adszorbens főleg fiziszorpcióra, ha pedig $A_w < 1$, akkor kapillárkondenzációra aktív.

A potenciálgörbék értékelése a belső morfológia szempontjából

A potenciálsávok nemcsak potenciálszintjükkel, hanem a Kelvin-egyenlet szerinti kapilláris méretükkel is jellemezhetőek, s ezáltal az adszorbensek belső morfológiai tulajdonságaira is következtethetünk. A morfológiára utaló legfontosabb tulajdonságok kifejezéseit a 2. táblázatban foglaltuk össze, melyhez a következő kiegészítéseket fűzzük.

A potenciálsávok jellemzése:

- A közepes Kelvin-sugár (r_K)_i egy olyan hengeres (gyűrűszerű) térelemnek a mérete, amelynek a keresztmetszeti sugarát a Kelvin-egyenlettel számíthatjuk, magassága pedig állandó és a potenciálsávok terjedelmével arányos: $\Delta h = k_2 \cdot \Delta g$ (ahol $k_2 =$ átszámítási tényező a potenciál-köz terjedelme és a gyűrű magassága között).
- A r_i sugarú és Δh magasságú gyűrű idealizált pórusnak fogható fel, amelynek a térfogata (V_i): az i -edik sávhoz rendelt potenciál-pórus térfogata.
- A sáv ekvipotenciális pórusainak száma kifejezi, hogy elméletileg a sáv kapacitásából szá-

mítható $\frac{\Delta w_i}{\rho}$ térfogatú folyadékkal hány V_i térfogatú potenciál-pórus lenne feltölthető.

Hangsúlyozzuk, hogy csak a „c”-szakaszban levő potenciálsávok jellemezhetők Kelvin-sugárral, hiszen az „a” szakaszban — feltételezésünk szerint — nincs kapillárkondenzáció, ezért $r_i = r_K = \text{konstans}$ és r_K anyagi állandó.

Az adszorbens morfológiai jellemzése:

- *Fajlagos felület:* az „a” szakaszban foglalt összes vízmolekula által fedett felület, ha a vízmolekulákat a folyadék sűrűségének megfelelő tömörségben terítjük ki egy sík lapon. Értéke w_K alapján számítható.
- *A pórusrendszer difformációfoka:* a pórusok diszperzitásfokát egyetlen mérettel kifejező vastagság, amely a fél fajlagos felületből és a pórusok térfogatából számítható.
- *Póruszám-eloszlás:* az ekvipotenciális pórusok számának megoszlása a különböző potenciálsávok között, illetve a Kelvin-sugár függvényében, természetesen a „c” szakaszra korlátozva.

Az elektromos vezetés görbéinek értelmezése

Az inkoherens (SV, SPV) diszperz szilikát rendszerek elektromos vezetőképességét az „a” szakaszban az adszorbeált vízréteget tartalmazó szemcsék érintkezési pontjainak sűrűsége, valamint a felületi hidratált ionok mozgékonyasága határozza meg. Mivel utóbbi rendszerint önmagában nem nagy, ezért a tömörítés során a tapadási pontok számában bekövetkező változást kevésbé érzékeljük: Ξ tehát szintén kicsi és a nedvességtartalommal alig változik. Ezért az „a” szakasz kis vezetőképességű potenciálsávjait a *felületi vezetés sávja*inak nevezzük.

Az elektromos vezetőképesség a „c” szakaszban azért növekszik meg, mert az üregrendszerben kondenzált folyadék az adszorbensből, illetve szennyezőiből ionokat old ki és másodfajú vezetővé válik. A pórusrendszert behálózó elektrolit a halmaz vezetőképességét annál jobban növeli, minél nagyobb pórusokat tölt ki elektrolit: a feltöltött kapilláris hálózat a vezetés szempontjából nagy hasznos keresztmetszettel rendelkezik.

Ha a halmazt tömörítjük, a hézagrendszer kisebb kapillárisaiból folyadék áramlik a nagyobbakba, és egyúttal megnő a valószínűsége annak is, hogy a pórusokat összekötő csatornába elektrolit oldat hatoljon. Mindez a vezetőképesség, illetve annak tömörítési tényezője növekedésében nyilvánul meg.

A „c” szakasz jó vezetőképességű potenciálsávjait „ionos vezetés” sávjaiknak nevezzük.

A 2. táblázatban feltüntettük azokat a jellemzőket, melyeket a potenciálsávok elektromos tulajdonságok szempontjából való értékelésére használtunk. Ezek a következők:

- *Fajlagos elektromos vezetés:* a w_i nedvességtartalmú, (tehát g_i adszorpciós potenciálhoz tartozó) adszorbens elektromos vezetőképessége, ha inkoherens rendszerek esetén a port $v_S = 0,5$ tömörségre préseljük, 1 kg adszorbeált vízre vonatkoztatva.
- *Elektromos vezetés tömörítési tényezője:* az inkoherens rendszerek fajlagos elektromos vezetőképességének viszonya 1 MPa erővel való tömörítés és $v_S = 0,5$ tömörségig való préselés esetén.
- *A potenciálsáv vezetése:* az i . sáv elektromos vezetőképességének változása, a sáv (Δw_i) tartalommal való feltöltődése alatt.

Termoanalitikai görbék értékelése

A különböző nedvességtartalmú minták derivatogramjainak értékelésére általános módszert nem dolgoztunk ki, mert anyagtípusonként változik és csak a vonatkozó irodalom felhasználásával valósítható meg.

Vízgőzadszorpciós jelenségek értelmezése potenciálkapillárisal

A potenciálsávok bevezetésével és jellemzésével csupán az lehet a célunk, hogy az adszorbens matematikailag nehezen kezelhető belső morfológiáját egy idealizált, de további következtetések levonására és számítások végzésére alkalmas struktúrára vetítve írjuk le. A legtöbb adszorbátumban sem tökéletes monomolekuláris felületi réteg, sem szabályos alakú és egymástól független üregek nincsenek. Az ekvipotenciális idealizált rendszer a reális rendszerrel — adott adszorpciós egyensúlyoknál — elsősorban energiacsere szempontjából egyenértékű; az ekvivalens fajlagos felülettel és pórusméretekkel csak az adszorpciós tulajdonságokat kívánjuk szemléletesebbé tenni.

A SPV-típusú szilikátadszorbensek belső morfológiáját és (egyidejűleg) vízgőzadszorpciós egyensúlyait módosító külső és belső állapotváltozások pl. a következők szerint tehetők szemléletessé.

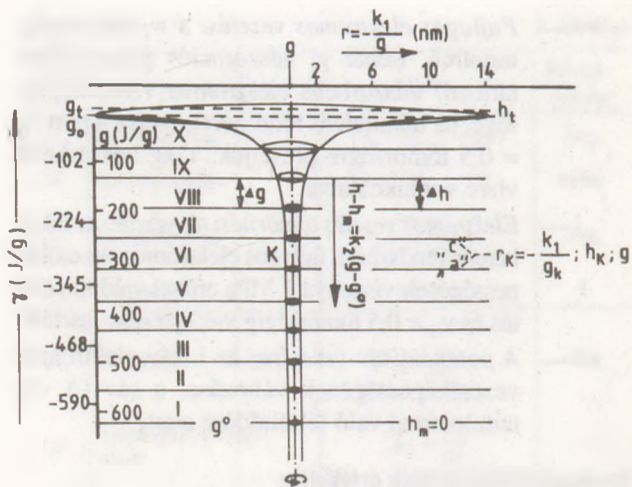
Potenciálkapilláris

Ha az egymást követő potenciálsávok gyűrű alakú idealizált térfogatelemeit egymás fölé helyezjük, akkor tölcészerű formációhoz jutunk, melynek alsó része hengeres — az „a” szakaszban ugyanis $r = r_K = \text{konstans}$ —, felső része pedig a („c” szakaszban) olyan forgástest, melynek magassága az i -edik sáv potenciálszintjénél: $N_i \cdot \Delta h_i$, vagy

$$h_i = -k_2 (g_0 - g_i)$$

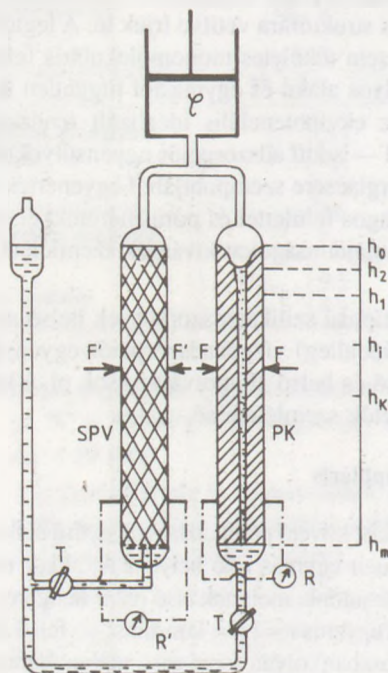
és a közepes Kelvin-sugara ugyanitt:

$$r_i = -\frac{k_1}{\gamma_i}$$



4. ábra
„Potenciálkapilláris”

Ha az egymást követő potenciálszinteken a (h_i, r_i) pontokat összekötjük, az adszorpciós potenciálgörbék morfológiai értelmezését elősegítő, tisztán az adszorpciós potenciállal leírható forgástestet kapunk, melyet éppen ezért „potenciálkapillárisnak” neveztünk el (4. ábra). Az idom felső része tölcésrszerűen kiszélesedik, γ_k alatt azonban henger alakú, mivel ezeken a szinteken az adszorpciós egyensúlyokat nem a kapillárisok mérete, hanem kizárólag a felület tulajdonságai határozzák meg; r_k tehát anyagi állandó.



5. ábra
„Berendezés” az elméleti kísérlethez

ϕ – a gáztérben a parciális vízgőznyomás szabályozása;
SPV – mintatartó, F' – tömörítőberő; PK – potenciálkapilláris; h – vízoszlop magassága a kapillárisban; F – a kapilláris falra gyakorolt nyomás szabályozása; R, R' – elektromos vezetés (ellenállás) mérése

Kapilláris jelenségek értelmezése

Végezzünk el egy gondolati kísérletet az 5. ábra szerinti idealizált készülékkel.

A készülék mintatartóából és vele gázfázison át érintkező, (sok hasonló edényt képviselő) egyetlen potenciálkapillárisból álljon; mindkettőben a vízgőz parciális nyomása szabályozható, utóbbiban a folyadékszint nívóedény nyel beállítható. A mintatartóban levő adszorbensre külső tömörítő erő gyakorolható, a kapilláris két elektródája közötti ellenállás pedig mérhető.

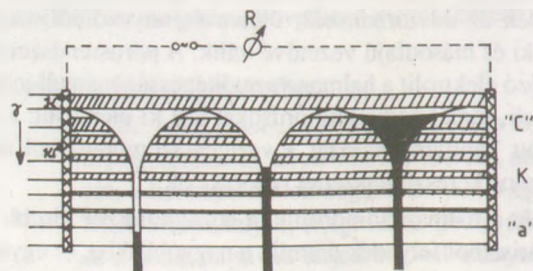
A gondolati kísérlet célja, hogy az adszorbensben végbemenő folyamatokat a potenciálkapillárisra vetítve értelmezzük.

Induljunk ki valamilyen egyensúlyi (ϕ_1, w_1) állapotból, és izoterm-reverzibilis feltételek mellett változtassuk meg a rendszer egyensúlyi állapotát, pl. a következő módszerek valamelyike szerint.

1. A gőznyomást ϕ_1 -ről ϕ_2 -re változtatjuk, pl. növeljük, miáltal az adszorbens nedvessége w_1 -ről w_2 -re nő, a kapillárisban pedig a vízoszlop magassága mindaddig emelkedik (h_2), amíg a tölcésrszerűen táguló edényben a meniszkusz görbületi sugara a Kelvin-egyenlet szerinti egyensúlyi értéket (r_2) el nem éri. Ha eközben az adszorbensben szekunder folyamatok nem mennek végbe, akkor a gőznyomás ϕ_1 -re való visszaállításával az adszorbens nedvességtartalma is az eredeti w_1 értéket nyeri vissza: az adszorpció-deszorpció ciklus valóban reverzibilis.

Az adszorpció során a kapilláris edény (másodfajú vezetővel való) feltöltődése folytán az elektromos vezetés κ_2 -re nő. Minél magasabb potenciálszintig történik a feltöltődés, annál nagyobb vezetőképességű sávok vesznek részt a vezetésben, amit növelhet a folyadék által a kapillárisból csatleg kioldott elektrolit koncentráció-növekedése is.

Az adszorbens vezetőképességének a „c” szakaszban való növekedése is azzal magyarázható, hogy az üregrendszernek főleg a nagyobb kapillárisait tölti ki kondenzálódott folyadék. Ha a potenciálsávok saját vezetését a



6. ábra

A vezető sávok aktiválódása a potenciálkapilláris feltöltődésével

6. ábra szerinti sávokkal tüntetjük fel (melyeknek vastagsága arányos vezetőképességükkel), akkor a jelenséget úgy szemléltethetjük, hogy a potenciálkapilláris telítődése közben fokozatkapcsoló módjára köti össze a növekvő vezetőképességű sávokat (az egész rendszer vezetőképességét)

ségét természetesen a póruszámnak a sávok közötti megoszlása is befolyásolja).

2. Ha a kapillárisba a nívóedényből folyadékot vezetünk, vagyis a folyadékoszlop magasságát h_1 -ről h_2 -re növeljük, akkor a meniszkusz görbületi sugarának $r_1 \rightarrow r_2$ növekedése miatt az egyensúly ($\varphi_1 \rightarrow \varphi_2$ változás) megbomlik, és gőz desztillál át az adszorbensbe, amíg az új egyensúly be nem áll.

Ugyanilyen jelenség lép fel az adszorbensben, ha pl. kapilláris felszívás folytán víz hatol be az egyik felszínén, vagy a belső egyensúly felborulása miatt víz áramlik a kisebbekből a nagyobb pórusok felé. Az átnedvesedett réteg mintegy maga előtt tol egy nagyobb gőznyomású frontot, s ebből az adszorbens többlet vizet adszorbeál, még mielőtt az elszívódó folyadék elérné a pórusokat.

Reverzibilis körfolyamatokban az eredeti w_1 nedveség áll vissza, ha a nívóedénnyel a kapillárisban a folyadékoszlopot h_1 -re állítjuk. Ebben az esetben víz desztillál át az adszorbensből a kapillárisba, melyet természetesen el kell vezetnünk.

A gondolati kísérlet elősegíti a száradási görbék „állandó sebesség” szakaszában végbemenő jelenségek értelmezését [20]. A száradásnak ebben a periódusában ugyanis a nagyobb átmérőjű csatornában lévő víz mint folyadék vándorol a tárgy felszíne felé (ahol elpárolog), a szűkebb hézagokban lévő folyadék pedig a már kiürült nagyobb hézagok felé mozdul el részint folyadékmozgás, részint deszorpciót követő gőz-diffúzió mechanizmusával. A száradásnak ebben a szakaszában tehát a kapilláris folyadékáramlás és a deszorpció egymás mellett, egymásra szuperponálódva megy végbe.

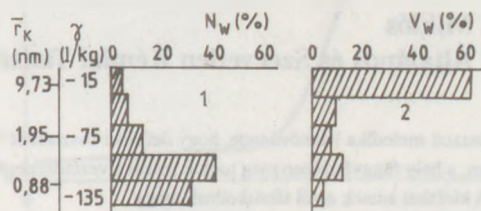
A sávok saját vezetését a kapillárisokat kitöltő oldat elektrolit-koncentrációjának növekedése befolyásolja.

3. A kapilláris falára gyakorolt külső nyomással (F), vagyis a kapilláris átmérőjének erőszakos csökkentésével folyadék préselhető ki az alsó részből, miáltal a folyadék meniszkusza a nagyobb átmérőhöz tartozó magasabb potenciálnívóra jut. Ezért víz desztillál át az adszorbensbe, és ha F csökkentésével megnöveljük a kapilláris átmérőt, víz jut át a gázfázison keresztül az adszorbensből a potenciálkapillárisba.

Ugyanilyen jelenség lép fel akkor is, ha az adszorbens tömörségét v_{s1} -ről v_{s2} -re változtatjuk F' nyomóerővel. A víz az adszorbensben belül átnedvesedik: a hézagosság csökkenésével együtt a korábbi nagyobb (üres) hézagok felé préselődik, esetleg a potenciálkapillárisba desztillál át.

A hézagrendszer méreteloszlását nemcsak külső, hanem belső erőhatások is megváltoztathatják aggregáció,

agglomeráció, vagy éppen duzzadás fellépése folytán, de víz jelenhet meg a hézagokban úgy is, hogy a mechanikai



7. ábra

Egy szilikagél minta pórusméret eloszlása pórusszám (N_w), ill. pórustérfogat (v_w) szerinti ábrázolásban

feszültségállapotban a kristályrácsból felszabaduló víz az üregrendszerben csapódik le.

Ugyanannak az anyagnak (egyazon adszorpciós izotermából számított) póruszámeloszlása gyökeresen különbözik a szokásos pórustérfogat-megoszlástól (7. ábra). A magunk részéről — fenti fejtegetésünk alapján — a póruszámegozslást a potenciálsávok értelmezése szempontjából előnyösebbnek tartjuk, mint a pórusméret térfogati megoszlását.

Irodalom

- [1] Juhász, A. Z.: Colloid Polym. Sci 267 (1989) 1036–1054
- [2] Gregg, S. J.: Adsorption, Surface Area and Porosity. Acad. Press, London, 1982
- [3] Langmuir, J.: J. Amer. Chem. Soc. 38 (1916) 2219
- [4] Brunauer, S.—Emmett, P. H.—Teller, E.: J. Amer. Chem. Soc. 60 (1938) 309
- [5] Hill, T. L.: Adv. Catalysis II. (1952) 236
- [6] Halsey, G. D.: Adv. Catalysis IV. (1952) 263
- [7] Lippens, B. C.—Linsen, G. G. de Boer, J. H.: J. Catalysis 3 (1964) 32
- [8] Sing, K. S. V.: Proc. of Int. Symp. of „Surface Area Determination” Butterworths, London, 1970
- [9] Bangham, D. H.: Trans. Faraday Soc. 33 (1937) 805
- [10] Harkins, W. D.—Jura, G.: J. Chem. Physics 11 (1943) 430
- [11] Kadlec, D.—Dubinin, M. M.: J. Coll. Interface Sci 31 (1969) 479
- [12] Foster, A. G.: Trans. Farad. Soc. 28 (1932) 645
- [13] Roberts, B. F.: J. Coll. Interface Sci 23 (1967) 266
- [14] Brunauer, S.—Mikhail, R. Sh.—Bodor, E. E.: J. Coll. Interface Sci 24 (1967) 451
- [15] Everett, D. H.—Stone, F. S. (eds): The Structure and Properties of Porous Materials. Butterworths, London, 1958
- [16] Buzágh A.: Kolloidika I. Egyetemi Nyomda, Budapest, 1946
- [17] Kelvin (Thomson, W.): Phil. Mag. 42 (1871) 448
- [18] Polányi, M.: Verh. dtsh phys. Ges. 16 (1914) 1012
- [19] Gál, S.: Die Methodik der Wasserdampf-Sorptionsmessungen Springer Verl. Berlin, 1967
- [20] Likov, A. V.: A szárítás elmélete. Nehézipari Kiadó, Budapest, 1952
- [21] Juhász A. Z.: J. Thermal. Anal. 2 (1982) 409

Szilikátüvegek felületi vezetőképessége

Varga Miklós

ELTE Általános és Szeretlen Kémiai Tanszék

Az alkalmazotti metodika lehetővé tette, hogy definiált összetételű felületi rétegekben, a hely függvényében meg tudjuk mérni a vezetőképesség változását. A kísérleti adatok arról tanúskodnak, hogy

- a felületi rétegben a proton a domináns töltéshordozó;
- a fajlagos vezetőképesség a felületi rétegben 8–10 nagyságrendet is változik;
- a gélrétegben található molekuláris víz egy bizonyos vízkoncentrációnál vezetőképességi minimumot eredményez.

Az üveg felületi rétegének eredő vezetőképességét – az alkalmazott áramiránytól függően – a kis ellenállású „protonált” réteg, vagy a nagy ellenállású Wikby-réteg határozza meg.

A felületi vezetés magyarázatára korábban kidolgozott folyadékfilm-modell csak nagy relatív páratartalmak (70–80% felett) esetén használható. Az alacsony hőmérsékleteken végzett aktiválási energiámérések arra mutatnak, hogy az ún. Rasch-Hinrichsen egyenlet 40–50 °C alatt már nem írja le helyesen a vezetőképesség hőfokfüggését.

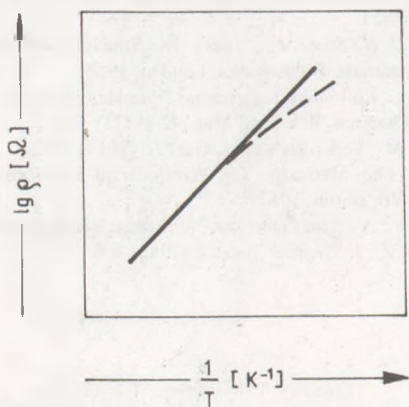
Bevezetés

E témakör kutatásának megkezdésekor nem voltak határozott elképzeléseink a felületi vezetés természetéről. Ezt megelőzően, a kompakt üveg térfogati vezetésének vizsgálatakor igen sok mérést végeztünk, amelyek során nagy hőmérséklet-intervallumban mértük az elektromos vezetőképesség hőfokfüggését. Valamennyi mérés azt mutatta, hogy alacsonyabb hőmérsékleteken (100–150 °C alatt), egyre nagyobb eltérések mutatkoznak az ún. Rasch-Hinrichsen egyenlet alapján: [1] (1. ábra)

$$\lg \rho = \frac{\alpha}{T} - \beta,$$

ahol ρ az üveg fajlagos ellenállása, α és β pedig anyagi minőségtől függő állandók.

Feltételeztük, hogy az eltérések egyik oka a felületre kondenzáló vízgőz, amely megnöveli az üvegminta veze-



1. ábra

A Rasch-Hinrichsen egyenletnek megfelelő viselkedés: —
a mért faj. ellenállás értékek: - - -

It is emphasised, that a controlled leaching process is needed to obtain informative data for the surface conductivity of glasses. After having a determined ion-distribution in the surface layer, the variation of the specific conductivity can be measured with the application of an etching method. It is shown, that:

- the protons dominate in the process of the surface conductivity;
- the specific conductivity can change 8–10 magnitudes in the surface layer;
- an optimum rate of the molecular water in the gel layer causes a conductivity-minimum.

It is concluded, that the resultant conductivity in the surface layer is determined by the „protonic” layer or the Wikby-layer, according to the applied circuit-direction. The surface conductivity has been found to depend on the humidity only at high values.

The Rasch-Hinrichsen equation seems to be no correct at the low temperatures.

tőképességét. Ezt az előfeltevést valószínűsítették a kísérleti munka megkezdéséig rendelkezésünkre álló, meglehetősen hézagos irodalmi adatok [2, 3, 4]. A későbbiek során kitűnt, hogy ez az előfeltevés részben helytelen, s az e témával korábban foglalkozó szerzők által feltételezett ún. folyadékfilm-modell, amely a felületi vezetést az elektrolitek áramvezetéséhez hasonlította, általánosításra alkalmatlan.

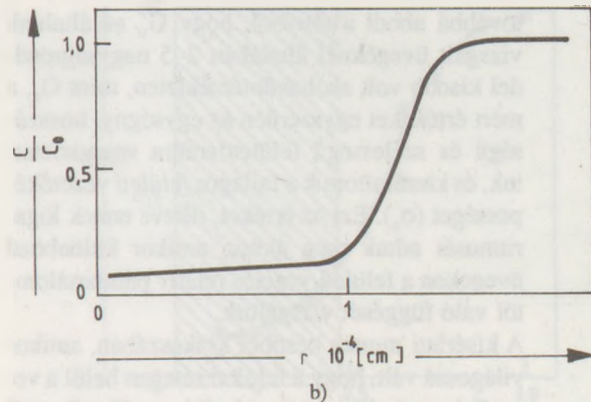
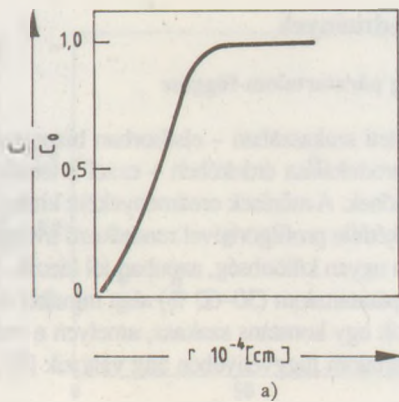
Ahogy a kísérleti munka során erről megbizonyosodtunk, úgy formálódtak elképzeléseink a konkrét célkitűzésekről, s végül is a következő kérdésekre kerestünk válaszokat:

- Hogyan függ a felületi vezetés a levegő relatív páratartalmától?
- Hogyan változik a (felületi) vezetőképesség a felületi réteg belsejében?
- Milyen töltéshordozó vagy töltéshordozók vesznek részt az elektromosság transzportjában a felületi rétegben, és mi jellemzi e folyamat mechanizmusát?

A vizsgált üvegmodellek és kiválasztásuk szempontjai

A vizsgálatok során összesen mintegy tucatnyi terner szilikátüvegen végeztünk méréseket. A felületi réteg szerkezetét elsősorban az üveg alkáli-ionjainak minősége határozza meg, ezért a mérések nagy többségét analóg összetételű lítium-, -nátrium és kálium üvegeken egyaránt elvégeztük. A leggyakrabban vizsgált üvegek összetételét az 1. táblázat mutatja.

Ismeretes, hogy az üveg-víz kölcsönhatás következtében a felületi rétegben kétféle típusú alkáliion-csozás jö-



2. ábra. Profílgörbe típusok

$\frac{c}{c_0}$ valamennyi ábrán az alkálionoknak a kompakt üvegre vonatkoztatott relatív koncentrációját jelöli

- a) Gélréteggel nem rendelkező üvegek, pl. 69-es, 420-as, Perly-üveg
 b) Különböző vastagságú gélréteggel rendelkező üvegek, pl. Dole-üveg, 86-os, 531-es stb.

1. táblázat

A minták kémiai összetétele

Minta jele	Kémiai összetétel [mól %]						
	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
69	24	-	-	-	8	-	68
86	-	24	-	-	8	-	68
531	-	-	24	-	8	-	68
88	-	16	-	-	16	-	68
537	-	-	16	-	16	-	68
Dole	-	22	-	6	-	-	72
420	-	22	-	-	-	6	72

het létre (2. ábra). Ezért kiválasztási szempont volt, hogy a vizsgált üvegek között mindkét alapúpus előforduljon.

Kizárólag ionvezető üvegeket vizsgáltunk, ezért az üvegek között nem voltak olyanok, amelyek elektronvezetést okozó átmenetifém-oxidokat tartalmaztak volna.

Módszer

A felületi réteg kialakítása és eltávolítása

Az egész munka sikere szempontjából döntő jelentőségűnek bizonyult, hogy a felületi réteg szakaszos eltávolításának már korábban kidolgozott módszerét [5] összekapcsoltuk a nagy ellenállások mérésére alkalmas eljárásunkkal. Az előzetesen általában 7–14 napig áztatott üvegmintákat 0,2%-os HF-dal 10 percig marattuk, s az egyes rétegek eltávolítása után rendre megmértük az üvegminták elektromos ellenállását.

Az üvegminták áztatását és az ellenállások mérését általában azonos hőmérsékleten (40 °C-on) végeztük. A mért ellenállásértékek és az analitikai adatok alapján ki tudtuk számítani a lemarat vékony rétegek fajlagos – térfogati – ellenállását. Ez tette lehetővé a későbbi meglepő

felismerést: az üveg felületi rétegében a vezetőképesség több nagyságrendet is változik.

Az ellenállásmérés

Az ellenállások mérésére egyenáramú módszert alkalmaztunk [6]. Ennek lényege, hogy az üvegmintát ismert ellenállású etalonokkal kapcsoltuk sorba, és mértük az etalonon eső feszültséget. A feszültség mérésére nagy belső ellenállású pH-mérőt, esetenként elektrometereket használtunk. A polarizáció okozta hiba kiküszöbölésére minden mérésnél pólusfordításra is sor került, és az így kapott értékek átlagából számoltuk ki az etalonon eső feszültséget, illetve az üvegminták ellenállását. Ezzel a módszerrel kb. $5 \cdot 10^{10}$ ohm mintaelőállásig tudunk kielégítő pontossággal mérni.

Az ellenállásmérések átlagos hibája logaritmus egységekben kifejezve $\pm 0,02$ – $0,03$ között volt.

A felületi vezetés jellemzésére kétféle fogalmat használtunk:

- a) Kiindulva abból az elvből, hogy a minták teljes-konduktanciája (G_t) nyilván a felületi (G_s) és térfogati (G_v) konduktanciák összege:

$$G_t = G_s + G_v$$

továbbá abból a tényből, hogy G_v az általunk vizsgált üvegeknél általában 2–5 nagyságrenddel kisebb volt szobahőmérsékleten, mint G_s , a mért értékeket egyszerűen az egységnyi hosszúságú és szélességű felületdarabra vonatkoztattuk, és kiszámítottuk a fajlagos *felületi* vezetőképességet (σ_s). Ezt az értéket, illetve ennek logaritmusát adtuk meg akkor, amikor különböző üvegeken a felületi vezetés relatív páratartalomtól való függését vizsgáltuk.

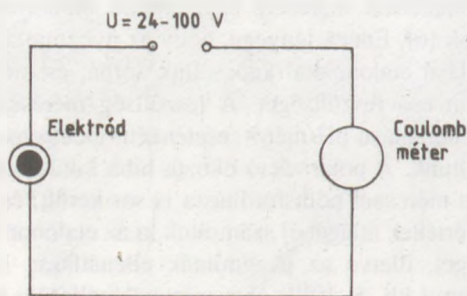
A kísérleti munka későbbi szakaszában, amikor világossá vált, hogy a felületi rétegen belül a vezetőképesség igen nagy mértékben változik, már nem a fajlagos felületi vezetőképességgel, hanem a helyről helyre változó κ fajlagos *térfogati* vezetőképességgel számoltunk. Erre az adott lehetőséget, hogy az ellenállás-méréseket össze tudtuk kapcsolni a felületi réteg szakaszos lemarásával.

A páratartalom és a hőmérséklet beállítása

Az üvegminták elektromos ellenállását meghatározott hőmérsékletű és relatív páratartalmú légtérben kellett mérnünk. Ennek érdekében kettősfalú, termosztálható üvegedényeket készítettünk, amelyekben a páratartalmat különböző koncentrációjú kénsavoldatokkal állítottuk be [7].

Az átviteliszám-mérések

Az átviteliszám-mérésekhez a vizsgált üvegekből 1–1, 5 cm ϕ -jű üvegelektrodákat készítettünk, amelyeknek belső felületét a többi mintához hasonló módon elődátattuk. Az üvegelektrodok belsejébe higanyt tettünk, majd a következő kapcsolási rajz szerint elektrolizáltunk (3. ábra).



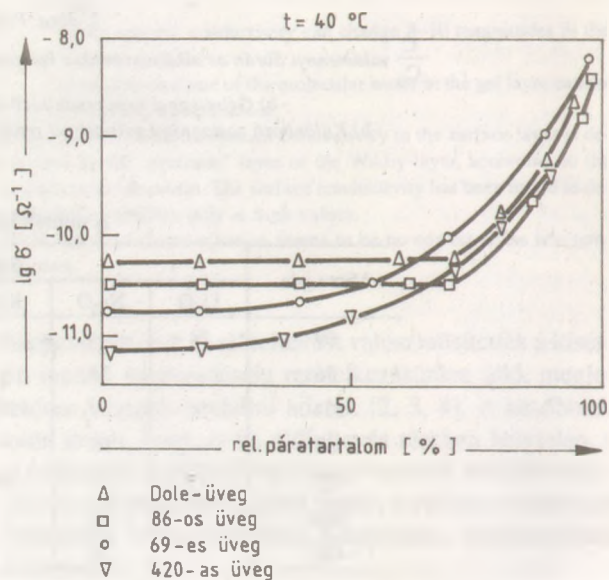
3. ábra
Az átviteliszám-mérések kapcsolási sémája

Az elektrolízis időtartama, az üvegminták elektromos ellenállásától függően, 8–24 óra között változott. Az elektrolízis befejezése után a higanyt salétromsavban feloldottuk, majd a megfelelő koncentrációra hígított oldatban atomabszorpciós módszerrel meghatároztuk az alkáliionok mennyiségét.

A kísérleti eredmények

A vezetőképesség páratartalom-függése

A kutatások kezdeti szakaszában – elsősorban bizonyos irodalmi adatok reprodukálása érdekében – ezzel a témakörrel foglalkoztunk elsők. A mérések eredményeként kitűnt, lásd 4. ábra, hogy a kétféle profilgörbével rendelkező üvegek viselkedésében van ugyan különbség, azonban jól látszik, hogy bizonyos relatív páratartalom (30–60 %) alatt mindkét típusú üvegen jelentkezik egy konstans szakasz, amelyen a vezetőképesség a páratartalom függvényében alig változik [S].



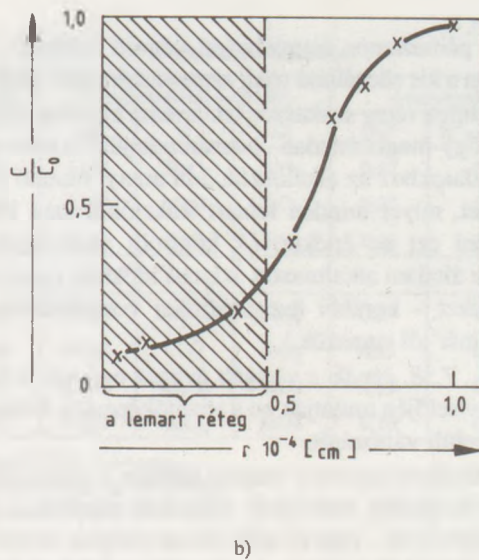
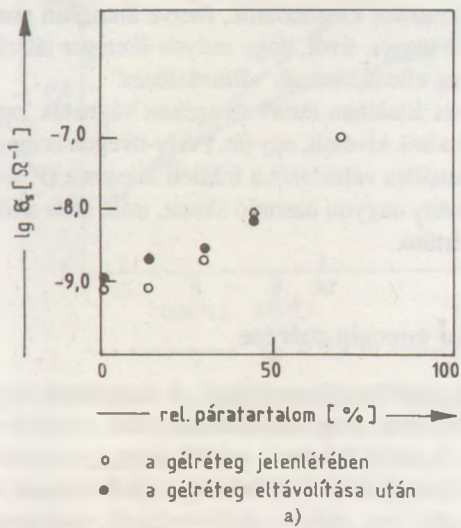
4. ábra
A vezetőképesség páratartalom-függése

A 4. ábrából az is kitűnik, hogy a vezetőképességek viszonylag kis mértékben függenek a vizsgált üvegek összetételétől. Így pl. a lítiumtartalmú 69-es üvegen mért értékek alig különböznek a nátriumtartalmú 420-as üvegtől. Érdeemes megjegyezni, hogy sok évvel az első publikációnk megjelenése után, a WEB Carl Zeiss Jena két kutatója optikai üvegeken vizsgálta a vezetőképesség páratartalom-függését. Közleményükben [9] kétféle típusú üvegen teljesen hasonló jellegű vezetőképesség-páratartalom függést állapítottak meg, mint mi.

A 5. ábra és a 2. táblázat adatai arról tanúskodnak, hogy ha az üveg felületéről eltávolítjuk az áztatással kialakított gélréteget, megváltozik a vezetőképesség páratartalom-függésének jellege.

Az ellenállás változása a felületi rétegben

Az ismertetett metodika módot adott arra, hogy néhány-szor 10^{-1} μm vastagságú rétegek átlagos ellenállását is meg tudjuk mérni. Úgy még a viszonylag vékony felületi réteggel rendelkező, gélréteget gyakorlatilag nem tartalmazó üvegeken (69-es, Perly-üveg stb.) is elég sok mérési

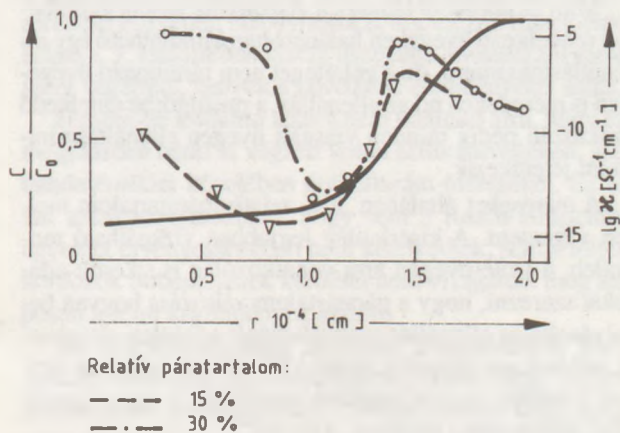


5. ábra
a) A vezetőképesség páratartalom függése a 86-os üvegen
b) Az üveg profilgörbéje 14 napos áztatás után

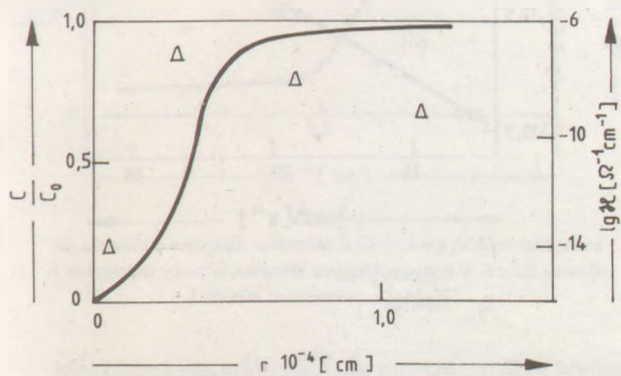
2. táblázat

A 86-os üveg fajlagos felületi vezetőképességének változása a gélréteg eltávolítása után

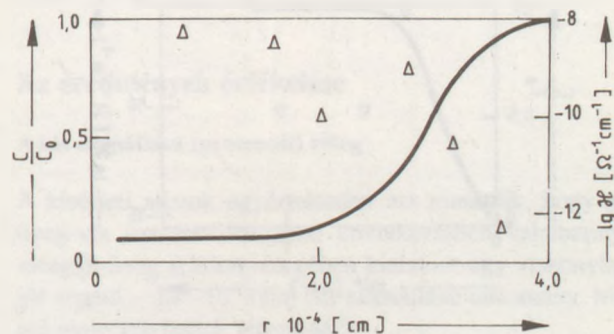
Relatív páratartalom [%]	Fajlagos felületi vezetőképesség [$\lg \sigma_p$]	
	marás előtt	marás után
0	9,10	8,95
15	9,10	8,70
30	8,70	8,65
45	8,10	8,10
70	7,0	7,0



7. ábra
A fajlagos térfogati vezetőképesség változása a Dole-üveg felületi rétegében, 14 napos áztatás után. Áztatási és mérési hőfok 40 °C



6. ábra
A fajlagos térfogati vezetőképesség (κ) változása a 69-es üveg felületi rétegében, 7 napos áztatás után. Áztatási és mérési hőfok 40 °C; relatív páratartalom 30 %



8. ábra
A fajlagos térfogati vezetőképesség változása az 531-es üveg felületi rétegében, 7 napos áztatás után. Mérési hőfok 40 °C; relatív páratartalom 30%

adathoz jutottunk. Az adatok értékelését megkönnyítette, hogy ismertük A. Wikby elektródüvegeken végzett vizsgálatait [10]. Wikby — felületre merőleges áramirány mellett — egy nagy ellenállású réteget talált, az ún. Ingold-üveg felületi rétegében. A mi módszerünk — a fe-

lülettel párhuzamos áramiránnyal végzett mérések — elsősorban a kis ellenállású réteg azonosítására volt alkalmas.

A felületi réteg szakaszos lemaratása egyúttal lehetővé tette, hogy megbízhatóan „hozzárendeljük” a mért ellenállási adatokhoz az alkáli/szilícium arányt mutató profilgörbéket, mivel minden lemart frakcióból meg lehetett határozni ezt az értéket. (A kontrollt megkönnyítette, hogy az általam alkalmazott áztatási időkhöz tartozó profilgörbéket — korábbi üveganalitikai vizsgálataink nyomán — már jól ismertük.)

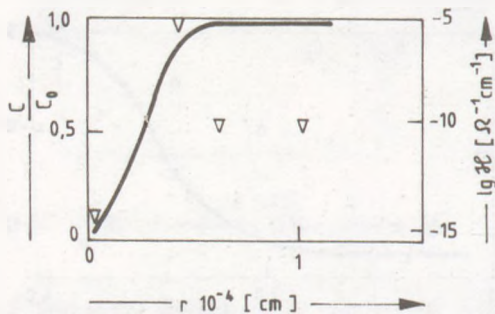
A 6., 7., 8. ábrák a vizsgált üvegek egy-egy jellegzetes képviselőjén mutatják be a vezetőképesség felületi réteg belüli változását.

Az ábrákon folytonos vonallal jelöltem a profilgörbéket, a vezetőképesség értékeinek változását azonban a Dole-üveg kivételével — csak az adott lemart réteghez tartozó adat feltüntetésével ábrázoltam. Az ellenállás mérésének hibahatára itt már túl nagy ahhoz, hogy tovább lehetne sűríteni a mérési pontokat, tehát egy „ $\kappa(r)$ ” függvényt empirikus módon is nehéz lenne felvenni. A változások jellegét, szélső értékek létezését azonban ki lehet mutatni.

Mint az ábrákból látható, a viszonylag vastag gélréteggel rendelkező üvegeken határozottan kimutatható egy ellenállásmaximum, de a gélréteget nem tartalmazó üvegeken is meredeken nő az ellenállás, a profilgörbe emelkedő szakaszán pedig minden vizsgált üvegen ellenállásminimum jelentkezik.

A méréseket általában 30% relatív páratartalom mellett végeztem. A kísérletileg legjobban vizsgálható modellen, a Dole-üvegen arra vonatkozólag is sikerült adatokat szerezni, hogy a páratartalom változása hogyan befolyásolja az ellenállás megváltozását a felületi rétegben. A mérések azt mutatták, hogy 15% rel. páratartalom mellett a felületi réteg ellenállása maximális, a nagy ellenállású Wikby-réteg mintegy „kiterjed”.

Ez az eredmény azért volt fontos, mert lehetőséget adott arra, hogy az ún. Wikby-réteg kialakulására vonat-



9. ábra

A fajlagos térfogati vezetőképesség változása a Perly-üveg felületi rétegében, 7 napos áztatás után. Mérési hőfok 40 °C; relatív páratartalom 30%. (Üvegösszetétel: SiO_2 67 mol%, BaO 16 mol%, Li_2O 8 mol%, Na_2O 8 mol%, Cs_2O 1 mol%)

kozó magyarázatokat kiegészítsük, illetve általában pontosabb képünk legyen arról, hogy milyen szerepet játszik a víz a gélréteg ellenállásának változásában.

A méréseket általában terner üvegeken végeztük, egy alkalommal tettünk kivételt, egy ún. Perly-üvegen is megmértük az ellenállás változását a felületi rétegben (9. ábra). Az eredmény nagyon hasonló ahhoz, mint amit a 69-es üvegen mértünk.

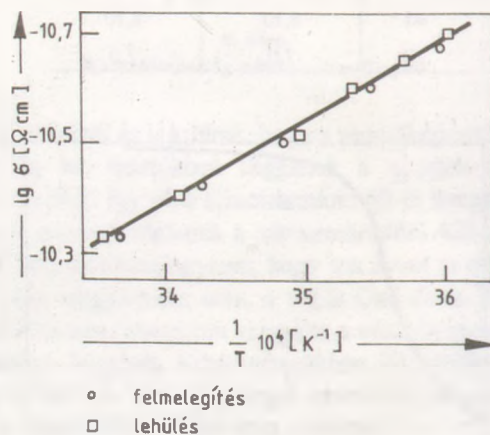
Az aktiválási energia mérése

Ezen mérések többféle célt szolgáltak. A vizsgálatok egyrészt arra irányultak, hogy szobahőmérséklet közelében — általában 0–40 °C között — mérjük meg a vezetőképesség „ α ” hőmérsékleti koefficiensét, s ebből vonjunk le következtetéseket arra, milyen töltéshordozók mozognak az áztatott üvegek felületi rétegében. Másrészt — ez azonban már meghaladja jelen cikk kereteit — a bevezetőben említett ún. Rasch – Hinrichsen egyenlet érvényességi határainak vizsgálatára irányultak.

A hőfokfüggés adataiból a következő módon számoltuk a ΔH aktiválási energiát:

$$\alpha = \frac{d \log \rho}{d \frac{1}{T}} = \frac{0,43}{R} \Delta H.$$

ρ az üvegminta fajlagos ellenállása; T az absz. hőmérséklet; R pedig a gázállandó.

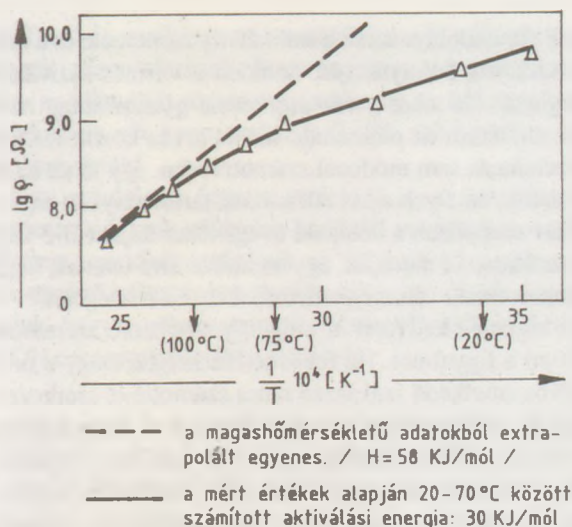


10. ábra

A fajlagos ellenállás hőfokfüggése a 420-as üvegen. (A mért adatok alapján számított aktiválási energia: $\Delta H = 29 \text{ KJ/mol}$)

A méréseket elsősorban a Dole-, illetve a 420-as üvegeken végeztük (10. ábra). A szobahőmérséklet közelében végzett aktiválási energiamérések túlnyomó többségénél a vezetőképesség hőfokfüggését mind a felmelegítés, mind a lehűlés során megmértük.

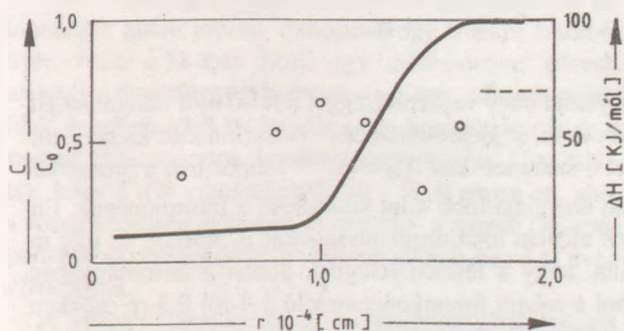
A mérések azt mutatták, hogy mind az ellenállások abszolút értékei, mind a hőmérsékleti koefficiensok a hiba-



11. ábra

A fajlagos ellenállás hőfokfüggése a Dole-üvegen

határon belül változatlanok maradtak. (Az általunk alkalmazott egyenáramú módszer még 0 °C közelében is lehetővé tette, hogy kb. 10^{11} ohm mintaellenállás mellett logp értékét 0,05 egység pontossággal határozzuk meg. Megjegyzem, nem találtam irodalmi adatot arra, hogy ebben a hőmérsékletartományban, szilikátüvegeken bárki is végzett volna aktiválási energia méréseket.



12. ábra

Az aktiválási energiák változása a Dole-üveg felületi rétegében
A szaggatott vonal a kompakt üvegnek megfelelő értékét mutatja.
Mérési tartomány: 15–45 °C

Megkísértem információkat szerezni arról is, hogyan változik a felületi réteg belsejében az aktiválási energia. Erre a célra — viszonylag vastag felületi rétege és nem túl nagy ellenállása miatt — egyedül a Dole-üveg volt alkalmas modell (11. ábra). Az egyes frakciók lemaratása előtt rendre megmértük az üvegmintákon a vezetőképesség hőfokfüggését 15–45 °C közötti tartományban. Ezekből az adatokból meghatároztam az egyes lemarat rétegekhez rendelhető α értékeket, s ezek alapján számoltam aktiválási energiákat. A kísérleti eredményeket a 12. ábra mutatja.

Átviteliszám-mérések

Minta jele	Üvegösszetétel [mol %]			Átviteliszám	
	24	8	68	Me ⁺	H ⁺ =(1-Me ⁺)
69	Li ₂ O	BaO	SiO ₂	0,55	0,45
504	Li ₂ O	MgO	SiO ₂	0,25	0,75
531	K ₂ O	BaO	SiO ₂	0,15	0,85
	22	6	72		
420	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	0,35	0,65
Dole	Na ₂ O	CaO	SiO ₂	0,25	0,75
541	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	0,25	0,75
641	Li ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	0,10	0,90

Áztatási idő: 7–14 nap

Töltésmennyiség: 50–350 mCb

Hőmérséklet: 40 °C

Átviteliszám-mérések

Az eddigi mérések lényegében közvetett bizonyítékát adták annak a feltevésnek, hogy a felületi rétegben a proton a domináns töltéshordozó. Ezért a továbbiakban megkísértem közvetlen bizonyítékokat is szerezni. Ennek érdekében a 3. táblázatban közölt üvegeken átviteliszám-méréseket végeztem, melyek a következő eredményeket adták.

Semmiféle irodalmi adatot nem találtam arra, hogy ezt megelőzően bárki is végzett volna szilikátüvegeken, szobahőmérséklet közelében átviteliszám-méréseket. Ez talán azzal magyarázható, hogy sem a Rasch-Hinrichsen egyenlet érvényességében nem kételkedtek, sem a töltéshordozók mibenlétiének kérdését nem vizsgálták meg alaposan a fenti körülmények között.

Az elektródkészítésre alkalmas üvegmodellek kiválasztása nem volt egyszerű feladat. Sajnos több – egyéb szempontból jól vizsgálható – üvegről kitűnt, hogy erre a célra alkalmatlan, mert vagy az áztatás, vagy az elektrolyzis során elrepedt. Sikertelen azonban minden alaptípus egy-egy jellegzetes képviselőjén jól értékelhető eredményekhez jutni — Dole-üveg, 69-es, 420-as, 531-es —, tehát a közölt táblázat annak a célnak talán elegendő tesz, hogy reprezentatív mintavételnek tekintsük.

Az eredmények értékelése

A kis ellenállású (protonált) réteg

A kísérleti adatok egyértelműen azt mutatták, hogy az üveg-víz ioncsere folyamat következtében valamennyi vizsgált üveg felületi rétegében kialakult egy viszonylag jól vezető – 10^6 – 10^8 ohm cm ellenállású tartomány. Mivel magyarázhatjuk létrejöttét?

Tételezzük fel, hogy vizsgált üvegjeinken a profilgörbe emelkedő szakaszán nincs szerkezetváltozás. Az ellenállásminimum magyarázatára ekkor megadhatunk egy egyszerű matematikai modellt.

a diffúzió és az elektromos vezetőképesség változását az üvegek víztartalmának függvényében. Megállapította, hogy az ellenállás akkor maximális, ha az üvegben lévő molekuláris víz koncentrációja 3 tf%, tehát viszonylag alacsony érték.

Úgy gondolom, hogy a molekuláris víz jelenléte és koncentrációjának változása kielégítő magyarázatot ad a gélréteg vezetőképességének az általunk tapasztalt módon történő változására. Spektroszkópiai adatok alapján tudjuk, hogy a gélrétegben elhelyezkedő víz kötődhet az Si-OH csoportokhoz [14]. Például:

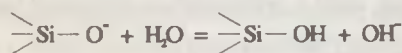


A fenti komplexum kialakulása nyilván csökkenti a gélrétegben a mozgékony protonok koncentrációját, az esetleg leszakadó H_3O^+ -ion viszont nagy mérete miatt aligha játszik meghatározó szerepet a vezetési folyamatban. Van tehát egy bizonyos vízkoncentráció, amelynél a lehető legtöbb vízmolekula kötődik az Si-OH csoportokhoz. Ha a vízkoncentráció ennél kisebb, a vezetőképesség nő, mivel az Si-OH csoportokról leszakadó protonok töltéshordozók lehetnek. De akkor is nő a vezetőképesség, ha a vízkoncentráció ennél nagyobb. Ebben az esetben előtérbe kerülhet a vízmolekulák közötti intermolekuláris protonátugrás – irodalomból ismert – mechanizmusa.

Ezen hipotézis további kísérleti megerősítésének tekinthetjük a már idézett Tomozawa egy érdekes eredményét. Fenti cikkében közli egy mérésorozat adatait, amelyben összefüggést kerestek a vizsgált nátrium-triszilikát üvegben lévő molekuláris víz koncentrációja és a szabad OH-csoportok koncentrációja között. Úgy találták, hogy 3 tf% víztartalom felett – tehát éppen ott, ahol a vezetőképesség minimumát mérték – a szabad OH-csoportok koncentrációja nem változik tovább, ha nő az üveg víztartalma.

A vezetőképességi és a szerkezetvizsgálati adatok ezen hasonlósága nem lehet véletlen. Kézenfekvő, hogy az üveg-víz reakció következtében létrejövő $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array} \text{— OH}$ és $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \vdots \\ \text{OH} \end{array}$ csoportok csak egy bizonyos vízkoncentráció eléréséig hozhatnak létre hidrogénhidas kapcsolatot, a belépő víz ezután szabad, molekuláris vízként viselkedik.

Molekuláris víz jelenlétében a proton mozgását más tényező is korlátozhatja. B.C. Bunker [15] Na-K-szilikát üvegekben vizsgálta a víztartalom hatását az ionok diffúziójára, és rámutatott, hogy a



reakció csökkenti az üvegben a protonok koncentrációját, illetve akadályozza az Si-O⁻ csoportok „protonálódását”,

mivel megnő az OH⁻-koncentráció. Számításai szerint a néhány tf% vizet tartalmazó rétegben a p_H -érték meghaladta a 13-at.

Térjünk vissza a saját mérések eredményeihez. A vizsgált üvegek azon csoportjánál, ahol gyakorlatilag nincs fellazult külső réteg, az ellenállás folyamatosan nő egészen a felületig. A vastag gélréteggel rendelkező üvegeken — pl. Dole, 531-es —, mint a 7. és 8. ábrák mutatják, a Wikby-rétegen túl ismét csökken az ellenállás. Ennek magyarázata már nem különösebben nehéz, mert feltételezhető, hogy a víz behatolása a felület közelében a szilikátváz egyre nagyobb mértékű degradációjával is együtt jár, és a laza szerkezetű rétegben a töltéshordozók mozgása már alig gátolt. Mindenesetre erre utal az a kísérleti tény is, amely szerint a fenti üvegek legkülső rétegében – ez kb. $1\text{--}3 \times 10^{-1} \mu\text{m}$ vastagságot jelent – vezetőképességi adatok szórása már több nagyságrendet is elér.

A vezetőképesség páratartalom-függése

A különböző ellenállású rétegek jelenléte, illetve kialakulásuk módja teljes mértékben megmagyarázza a vezetőképesség páratartalom-függésének általunk megállapított jellegét (4. ábra).

Az ionsere következtében kialakuló protonált réteg vezetési tulajdonságai nem függenek a levegő páratartalmától, azért mutatkozik hosszabb-rövidebb konstans szakasz a „log σ_s -rel. p. %” diagramokon. Az is érthető, hogy a páratartalomtól független szakasz azokon az üvegeken hosszú — 69-es, 420-as —, amelyeken gyakorlatilag nincs, vagy igen vékony a gélréteg. A gélréteg jelenléte ugyanis egyrészt nyilván megnöveli a felületi vízádszorpció — nagy páratartalmak esetén folyadékfilm — kialakulásának lehetőségét, másrészt csökkenti az üvegfelület átlagos vezetőképességét (Wikby-réteg!). Ez a hatás még az általunk alkalmazott ellenállás-mérési módszer mellett is éreztette hatását. A 4. ábrán jól látszik, hogy a vastag gélréteggel rendelkező üvegek (Dole, 86-os) vezetőképessége kb. fél-egy nagyságrenddel alatta marad a 69-es és 420-as üveg vezetőképességének.

Mind saját méréseink, mind D. Lenke és C. Nitschke idézett cikke egyaránt arra mutatnak, hogy a korábban általános érvényűnek tartott elektrolit-modell legjobb esetben is csak 70–80% rel. p. felett lehet érvényes.

Az aktiválási energia mérése

A mérési adatokból kitűnik, hogy alacsony hőmérsékleteken (szobahőmérséklet közelében) akár áztatott, akár kompakt üvegeken mérjük a vezetőképesség hőfokfüggését, a számított aktiválási energiák 30–40 KJ/mol között mozognak. Mivel az eddigiek alapján úgy látszik, hogy a proton részvétele a vezetési folyamatában nem vonható kétségbe, hasonlítsuk össze az alkáliionok és a protonok mozgásának valószínű mechanizmusát az üvegben.

A proton mozgása egy szempontból feltétlenül különbözik az alkáliionokétól. Ez utóbbiaknál az ionátlépés

elemi folyamata energetikai szempontból két tényezőtől függ; egyrészt az ionnak el kell távolodnia az elektronban gazdag helytől – ez a végállású oxigén –, másrészt szükséges a szilikátváz bizonyos mértékű deformációja ahhoz, hogy az ion eljusson a következő vakanciáig.

Nyilvánvaló, hogy a proton mozgása esetében a váz deformációjára a proton kis mérete miatt nincs szükség, ezzel magyarázható, hogy az egész folyamat aktiválási energiája alacsony, függetlenül attól, hogy a proton erősebben kötődik a végállású oxigénekhez, mint az alkáliionok.

Ami a proton mozgását illeti, a teljesség kedvéért itt arra is rá kell mutatni, hogy feltehetően nem csupán a végállású oxigének között kerülhet sor protonátugrásra. Éppen a hidrogénion nagy effektív térereje miatt valószínű, hogy a hid-oxigének, sőt esetleg az átmenetileg pentakovalenssé váló Si-atomok is potenciálgyödröt jelenthetnek a proton számára [16].

Az alkáliionok és protonok mozgását természetesen csak akkor hasonlíthatjuk össze a fenti gondolatmenet alapján, ha feltételezzük, hogy a szilikátváz szerkezete gyakorlatilag nem változik. Felmerül tehát a kérdés, mi történik a gélrétegben, ahol már nyilván nem tekinthetünk el a váz degradációjától? A gélrétegre vonatkozóan túl sok aktiválási energia adattal nem rendelkezünk, és a minikkel összehasonlítható irodalmi adatokat sem igen találtam. A Dole-üvegen elvégzett méréseim azt mutatták, hogy az aktiválási energiák a felületi rétegben az ellenálláshoz hasonló módon változnak, ebből azonban túlságosan sok következtetést nem lehet levonni. A 12. ábra mutatja, hogy Dole-üvegen a Wikby-rétegre jellemző α -érték gyakorlatilag ugyanakkora, mint a kompakt üvegé. Ez a tény nem mond ellent annak a feltevésnek, hogy a Wikby-réteg nagy ellenállását a proton mozgásának akadályoztatása okozza, de természetesen azt sem zárja ki,

hogy az alkáliion is részt vehet az elektromosság transzportjában.

Az átviteliszám-mérések

Átviteliszám-méréseket azért végeztem, hogy a proton vezetésben való részvételének mértékére is legyenek közvetlen kísérleti adatok. Elvileg természetesen nem meglepő, hogy a proton részt vehet a felületi vezetésben, hiszen az Einstein-Nemst és a Fick-egyenletekből elég egyszerűen levezethető [17], hogy az átviteli számok koncentrációfüggőek. E mérések eredményei azonban arról tanúskodtak, hogy a felületi rétegben a proton a domináns töltéshordozó, ez pedig nem vezethető le az általános összefüggésekből. A kísérleti adatok jó egyezést mutatnak Boksay Z. és Havas J. [18] méréseivel, akik – eltérő metodikával – elektródüvegeken hasonló átviteli számokat mértek.

Irodalom

- [1] E. Rasch—F. Hinrichsen: Z. Elektrochem. 14, 41 (1908)
- [2] Curtis, H. L.: J. Wash. Acad. Sci. 4, 492 (1914)
- [3] Fulda, M.: Sprechsaal 60, 853 (1927)
- [4] Gutkin, N.—Kuznyecov, A.: Zs. Techn. Fiz. 22, 1318 (1952)
- [5] Csákvári B.—Boksay Z.—Bouget G.: Anal. Chim. Acta 56, 279 (1971)
- [6] Boksay Z.—Varga M.: Fizika i Himijá Szzyekla 587, 1 (1975)
- [7] Boksay Z.—Varga M.: XI. Siliconf. 7 (1973) OKDMK, Budapest
- [8] Boksay Z.—Varga M.—A. Wikby: J. Non-Cryst. Solids 17, 349 (1975)
- [9] D. Lenke—C. Nische, Z. Wissenschaftliche 6, 1039 (1983)
- [10] A. Wikby: J. Electroanal. Chem. 429, 38 (1972)
- [11] Lengyel B.—Boksay Z.—Varga M.: Z. Phys. Chem 243, 23 (1969)
- [12] G. K. Baucke: J. Non-Cryst. Solids 40, 159 (1980)
- [13] R. H. Doremus—H. Tomozawa: J. Amer. Ceram. Soc. 64, 720 (1981)
- [14] J. B. Peri—A. Hensley: J. Phys. Chem. 72, 2926 (1968)
- [15] B. C. Bunker: J. Non-Cryst. Solids 58, 295 (1983)
- [16] Boksay Z.—Lengyel B.: J. Non-Cryst. Solids 14, 79 (1979)
- [17, 18] Boksay Z.—Havas J.: 4th Symp. of Ionselective El. 285 (1984) Akadémiai Kiadó, Bp.

SAKHÍREK

A KEMA továbbra is fontosnak tartja a kelet-európai piacot

A KEMA Kerámiai Gépgyártó GmbH, Görlitz az elmúlt hónapban több évre érvényes szállítási szerződést kötött egy szovjet partnerrel gépek, berendezések szállítására. A szóban forgó üzlet az említett cégnek 14 millió DM megrendelést jelent. Egyúttal megállapodtak abban is, hogy a KEMA még ebben az évben további szerződéseket köt

szovjet partnerekkel, s ezáltal korábbi kelet-európai kapcsolatait továbbra is fenntartja, sőt bővíti.

cfi/Ber.DKG. 68, No. 7/8 (1991)

Monokristály napelemet fejlesztett ki a Max-Planck Intézet

A monokristály szilíciumcellákat széles körben alkalmazták a világűr kutató technológiákban. A szilícium monokristályok teljesítménykihasználási tényezője jellemző módon 15%. Most a Max-Planck Intézet kutatóinak Stuttgartban sikerült kifejleszteni egy 20 μm „vastag” monokristály napelemcellát, amely ezzel a méretével csak fele olyan vastag, mint a polikristályos félvezető fotoelemek.

Sprechsaal, vol.124.No.6 (1991)

Fluorid-üvegek kristályosodása

Szabó István

Veszprémi Egyetem

Szilikátkémiai és Technológiai Tanszék

A fluorid-üvegek kristályosodása megnehezíti ezen üvegtípus hosszú hullámvezető szálként való alkalmazását. Az üveg magképződési és kristálynövekedési viselkedésének megismerése hozzásegít az üvegben végbemenő kristályosodás nyomonkövetéséhez, vagy adott heterogén magképzők adagolásával irányított kristályosítás megvalósításához. A 0,05 – 4,0 mol % szelén adalék hatására kialakuló magképződési és kristálynövekedési sebesség – a kétfokozatú hőkezelés alatt – irányított kristályosítási lehetőséget biztosít fluorid üvegkerámia előállításához. A vizsgálatok azt mutatják, hogy a ZrF_4 - BaF_2 - YF_3 - AlF_3 üvegben a szelén alkalmas magképző. Közel 90%-os devitrifikáció érhető el irányított kristályosítással a vizsgált fluorid-üveg rendszerben.

Bevezetés

A fényvezető szál-optikai alkalmazhatóság lehetősége miatt növekedett meg az érdeklődés az elmúlt két évtizedben a halogenid-üvegek iránt. A periódusos rendszer hetedik oszlopába sorolt fluor, klór, bróm és jód üveggalaktókként való alkalmazása, valamint az ezekből előállított halogenid-üvegek optikai tulajdonságai új lehetőségeket kínálnak nagy áteresztőképességű optikai hullámvezetők vagy optikai szálak kifejlesztésére és gyártására.

Kristályos anyagokból nehéz szálakat készíteni, ugyanakkor az egységes viszkozitás-hőmérséklet összefüggést mutató üveges állapotú anyagok ideálisak hosszú hullámvezető szálak készítésére. A számos alkalmazási lehetőség közül kiemelhetők a nagy távolságok áthidalására alkalmas telekommunikációs rendszerek, az analitikai alkalmazások, mint például a távoli infravörös spektroszkópia, pirometria, termikus leképezés, továbbá a lézeres energiaátvitel hegesztési, vágási vagy sebészeti műveletekhez [1].

1974-ig csak néhány halogenid-üveg típus volt ismert. Ezek elsősorban $ZnCl_2$ vagy BaF_2 alapúak voltak, és csak elméleti jelentőséggel bírtak. 1974-ben az Université de Rennes kutatója, Michel Poulain egészen véletlenül cirkónium-fluorid egykristály szintézise során fedezte fel az első nehézfém-fluorid üveget [2, 3].

A halogenid-üvegek terminológiája összefoglalóan a „nehéz-fém-halogenid” megjelöléssel azokat az üvegtípusokat jelöli, ahol az elektronegatív alkotó klorid, bromid vagy jodid anion [1]. Mérete és legnagyobb elektronegativitása miatt a fluoridot különleges halogénnek tekintik, és így általában a fluorid-üvegtípusokat külön tárgyalják. Számos cikk a ZrF_4 bázisú és a többkomponensű fluorid-üvegeket egyaránt nehézfém-fluorid üvegnek nevezi (heavy metal fluoride glasses, HMFG) [3].

Égészen 1978-ig nem reagált a tudományos közvélemény a megjelent publikációkra, és csak ezután indult meg az intenzív kutatás Angliában, az Egyesült Államok-

The crystallization of fluoride glasses may deteriorate the properties of fibers when used as long waveguides. The knowledge of nucleation and crystal growth helps to follow spontaneous crystallization or to achieve directed crystallization by using heterogeneous nucleators. The addition of 0,05 – 4,0 mol. per cent of selenium induces such a nucleation and growth rate which enables a directed crystallization to produce glass-ceramics on a fluoride glass base, using a two-stage heat treatment. Selenium proved to be a good nucleator in the glasses of the system ZrF_4 – BaF_2 – YF_3 – AlF_3 ; a devitrification degree of almost 90% was easily obtained in this system by directed crystallization.

ban és Japánban. 1979-ben vált ismertté, hogy milyen potenciális lehetőség rejlik a fluorid-üvegek fényvezető szálként történő alkalmazásában. A kvarcüveg határfényáteresztése 0,2 dB/km 1,55 μ m-nél, a fluorid-üvegé 10^{-2} – 10^{-3} dB/km 3 μ m környékén, így a fluorid-üveg szálgyártás megvalósítása érdekében több nagy kutatólaboratórium indított széles körű kutatási programot.

1982-ben rendezték Cambridge-ben az első nemzetközi halogenid- és nemoxid-üveg szimpóziumot, 1983-ban a Rensselaer Polytechnic Institutban az USA-ban, 1985-ben Franciaországban [4], majd 1987-ben ismét az Egyesült Államokban [3], 1988-ban Japánban [5], 1989-ben a Technische Universität Clausthal rendezésében Németországban, majd ez év márciusában Ausztráliában, a Victoria állambeli Lorne-ban tartották a soron következő 7. Nemzetközi Halogenid-üveg Szimpóziumot. Ez utóbbin közös publikációval vettünk részt G.H. Frischat professzor úrral, a TU Clausthal, Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, Professur für Glas vezetőjével [6].

A fluorid-üvegekre jellemző, hogy könnyen kristályosodnak. Eltérően az oxid-üvegektől, a fluorid-üvegek olvadásként 0,1 K/s-nál nagyobb sebességgel kell hűteni, hogy a kristályosodást elkerüljék. Kis mennyiségű kristályos fázis az üvegben vagy az üvegszálaban már jelentősen megnöveli a fényvezető szál fényelvezetését. Néhány szerző [7, 8] a hűtést, mások [9] a szálhúzást, ill. az annak során homogén kristályosodással létrejövő, a fény hullámhosszához képest kisebb szemcseméretű, kristályos részecskéket tartják a fényelvezetés növekedés okának. Így, míg az üvegben 0,01 dB/km fényelvezetési veszteség volt mérhető [10], addig ezt az értéket üvegszálaban nem tudták elérni. Az instabilitásnak számos oka lehet, így többek között a fluorid-üveg olvadék transzport-folyamatainak nem-arrheniusi hőmérsékletfüggése és az ezzel összefüggő nagy likvidus-hőmérséklet. Az előbbi mind a magképződési sebességet, mind a kristálynövekedési sebességet befolyásolja, így meghatározója annak a sebességnek, amelyen a

túlhűtött olvadék metastabilitása csökkenthető [11]. Ennek alapján érthető, hogy a sokösszetevős fluorid-üveg rendszerek összetevőinek változtatásával nemcsak a termodinamikai instabilitást, hanem a magképződési és a kristálynövekedési sebességet is csökkenteni kívánták.

A halogenid-üvegekkel [1], különösen a fluorid-üvegekkel folyó intenzív kutatások célja az infravörös átteresztőképesség hosszabb hullámhossz tartományokra való kiterjesztése, és az infravörös tartományban a még nagyobb átteresztőképesség elérése. Három gátló tényező korlátozza mind ez ideig ezeknek az üveges termékeknek a technológiai fejlesztését szemben az oxid-bázisú szilikát-üvegekkel:

- általában a halogenid-üvegekre jellemző a víz, nedvesség hatására bekövetkező kémiai korrózió, amely erősen rontja optikai tulajdonságait. Ennek oka, hogy az M–O, M–OH, és M–OH₂ kötések általában erősebbek, mint az M–X kötések (M-fém ion, X-halogenid anionok);
- az M–X kötések gyengeségével függ össze, ha a halogenid-üvegek jellemző hőmérsékletadatai nem nagyok. Így például a T_g szobahőmérséklet és 400 °C között változik. Hőszokkállóságuk kicsi, mivel hőtágulási együtthatójuk nagy. A hagyományos oxid-üvegekhez képest a mechanikai szilárdságuk gyenge;
- végül gátolja a halogenid-üvegek fejlesztését, hogy ezeket általában a legelektronegatívabb elemek alkotják — különösen a fluoridok esetében —, így erős hajlandóságot mutatnak ionos kristályosodásra. A likvidusz-szolidusz vonal mentén gyakran lép fel mikrokristály-képződés, és az optikai tulajdonságokat ez az üvegtelenedési hajlam jelentősen rontja.

A kristályosodás lehet heterogén, amely idegen anyag-részecskék, az üveg-levegő, üveg-üveg vagy üveg-szilárd fázisok határfelületén következik be; vagy homogén, amikor a kristályosodás az üvegolvadék hűlése során magában az üvegben keletkező kristálymagokon indul meg.

A nehézfém-fluorid üvegek különösen hajlamosak kristályosodásra, egyrészt mert transzformációs hőmérsékletük közel van olvadáspontjukhoz, másrészt viszkozitásuk kicsi az olvadáspont közelében.

A cikk egyrészt a fluorid-üvegek magképződési és kristályosodási tulajdonságaiba kíván betekintést adni, másrészt bemutat néhány a szelénnel dotált cirkónium-fluorid üveg kristályosításával kapott eredményt.

Az utóbbi vizsgálatok célja olyan irányított üvegtelenítési módszer kidolgozása volt, amely alkalmas lehet a ZrF₄-BaF₂-YF₃-AlF₃ üveg magképződési kristálynövekedési tulajdonságainak a hőkezelési hőmérséklet és időtartam segítségével történő szabályozására, és lehetőséget kínált nehézfém-fluorid üvegkerámia előállítására.

A fluorid-üvegek irányított kristályosítási feltételeinek megismerése lehetőséget nyújthat olyan nehézfém-fluo-

rid üvegösszetétel és ennek megfelelően üveg kidolgozására, amely az alkalmasan megválasztott magképző komponens és a megfelelő hőkezelési feltételek hatására elhanyagolható mértékű fényszórást eredményez, vagy amely új műszaki tulajdonságokat hordozó nehézfém-fluorid üvegkerámia előállítását teszi lehetővé.

Magképződés, homogén nukleáció

Matecki et al. [12] szerint a fluorid-üvegeket a T_g közelében hőkezelve, azok homogén magok keletkezése révén kristályosodnak. Az egyedül kristályosodó komponens (MnF₂) a magképződési hőmérsékletre (T_H) hűtött olvadékból homogén kristályosodással válik ki. A nehézfém-halogenid üvegek esetén a redukált stabilitási paraméter (T_x-T_g)/T_g, – ahol a T_x a kristályosodás induló hőmérséklete – az előbbi rendszerhez hasonlóan jelzi az üveg homogén kristályosodás irányába mutató instabilitását.

Drehman [13] az 56 mol% ZrF₄, 14 mol% BaF₂, 6 mol% LaF₃, 4 mol% AlF₃, 20 mol% NaF összetételű, a fluorid-üveg irodalomban használt nomenklaura szerint röviden csak az alkotók kezdőbetűjével jelölt ZBLAN üvegmintákat különböző ideig hőkezelve a T_g és T_x hőmérsékletek között. Ezt követően a kristálymagokat a T_x kristályosodási induló hőmérsékleten tartotta 17 min ideig. Az üvegminták törésfelületének SEM vizsgálata alapján számítani tudta az időegység alatt térfogategységben képződött magok számát. A hőmérséklet függvényében így kapott magképződési sebesség 10⁴ cm⁻³s⁻¹ nagyságrendű volt. Az idő függvényében – a vizsgált időszak végéig – nem mérséklődött a magképződési sebesség. Heterogén magképződés esetén telítési görbét ad a sebesség-idő függés, és az egyben megkülönböztetési lehetőséget is kínál a két magképződési típus között. A Drehman által vizsgált időszakban kapott kristálymagok száma 1,2 · 10⁹ cm⁻³ volt. Hart et al. [14] hasonló kísérleteket végeztek ZBLAN üveggel, amelynek azonban az összetételét nem adták meg. Drehman eredményeihez képest 4–5 nagyságrenddel kisebb magképződési sebességet mértek, és heterogén magképződési mechanizmust figyeltek meg. Mind Drehman, mind Hart et al. a T_g közelében találták a magképződés maximumát. Santini et al. [15] ZBLA üvegek 325 °C-on történő hőkezelése után 45 nm nagyságú kristálymagokat határozott meg kis-szögű neutronszórásos módszerrel.

Cirkónium-fluorid bárium-fluorid [16] kétösszetevős rendszer izoterm vizsgálata és a különböző szemcseméretű üvegminták Avrami-paramétereinek azonossága térfogati kristályosodást valószínűsített. Más fluorid-üveg alkotó rendszerek hasonló vizsgálata [17] alapján kimutatták, hogy homogén nukleációmechanizmus szerint indul a kristályosodás.

A fluorid-üvegek magképződésével kapcsolatos vizsgálatok szerint a T_g közelében indul meg a magképződés. Nem tisztázott még, hogy a homogén magképződési folyamat mekkora sebességnél vált át heterogén nukleációba.

Drehman [13] szerint egy 0,01 mm² keresztmetszetű 1 cm hosszú üvegszálaban közel 10 mag keletkezik 1 s alatt.

Heterogén és felületi magképződés

A devitrikációval foglalkozó legtöbb cikk szerint a kristályosodás általában elsősorban a minták felületén indul meg a 10 K/min hevítési sebességű DSC/DTA vizsgálatok alatt, vagy a T_g hőmérséklet feletti izoterm hőkezelés hatására [18–20]. Carter et al. [20] azt találták, hogy a differenciál scanning kaloriméteres (DSC) vizsgálat során a mintaelőkészítési feltételek (zárt száraz atmoszféra vagy szabad levegő) a mintatartó fém vagy a vizsgálatot megelőző, hosszú idejű nedves környezetben történő előkezelés nem volt hatással a minta felületén kialakuló oxid-réteg jellemzőire. Ezzel szemben Busse et al. [21] szerint éppen az olvadákmintatartó érintkezési helyei voltak a kristályosodás kiindulópontjai. ZBL-üveg felületén Bansal et al. [22] adott pontokon tudott csak felületi kristályosodást megfigyelni.

Matusita et al. [23] feltételezték, hogy az eltérő magképződést a minta hevítési sebessége okozza, mivel gyors hevítés esetén kevés idő áll rendelkezésre az üveg belsejének felmelegítésére. Így a domináns kristályosodási folyamat nagyobb hőmérsékletekre tolódik, ahol viszont a felületi magképződés lesz a meghatározó. Órölt és szitált minták vizsgálata [24] azt mutatta, hogy a kristályosodás kinetikája erősen felületfüggő.

A ZrF₄-alapú üvegekből húzott szálak felületén a T_g hőmérséklet felett képződő magok és apró kristályok csak korlátozottan növelik az optikai veszteséget, elsősorban szilárdságcsökkentő hatásúak [25].

Senapati és Angell [26] 30% InF₃ – 30% BaF₂ – 20% ZnF₂ – 10% ThF₄ – 10% YbF₃ (mol %) összetételű üveg kétlépcsős kaloriméteres vizsgálata során azt találta, hogy a magképződési sebesség maximuma jóval a T_g felett van, és a magképződés heterogén. Weinberg [27] vizsgálatai alapján feltételezte, hogy az üvegalkotó rendszereknél jelentkező kétfázisú magképződési sebességmaximum közül a nagyobb hőmérsékleten jelentkező a heterogén magképződés eredménye.

Heterogén magképződést alkalmazva Lu és Bradley [28] Pt, Lu et al. [29] fém-foszfid részecskék, Moynihan [30] fel nem tárt oxidok, Choi és Frischat [31] Pt, Szabó és Frischat [6] Se magképzésre és kristályosodásra gyakorolt hatását vizsgálta. Megállapították, hogy ezek a magképzők kiindulópontjai lehetnek a heterogén magképződésnek.

Kristályosodás

Kristályosodó fázisok

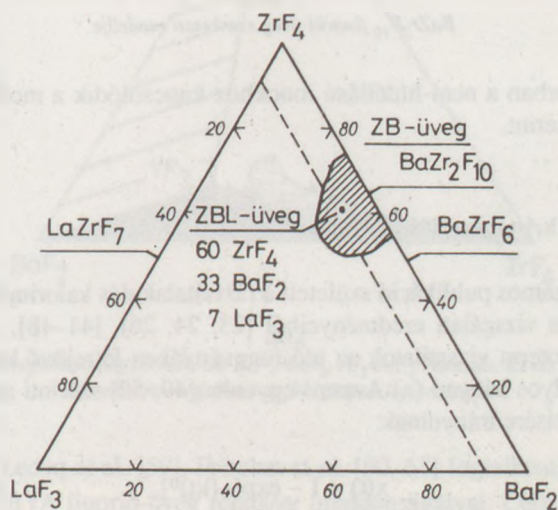
Bansal et al. [19] 65 mol% ZrF₄ és 35 mol% BaF₂ üvegben a T_g feletti hőkezelés után β-BaZr₂F₁₀ és kis mennyiségben β-BaZrF₆ fázisokat azonosított. Nagyobb hőmérsékleten a metastabilis β-BaZrF₆ átalakult α-BaZrF₆-dá mialatt egy

nem azonosítható másik fázis is keletkezett. Az 50 mol % ZrF₄ és 50 mol % BaF₂ összetételű üveg kristályosítása után Kawamoto et al. [32] β-BaZrF₆ és kevés α-BaZrF₆ fázist tudtak azonosítani. Többkomponensű HMFG rendszerekben Bansal et al. [19] β-BaZrF₆, AlF₃-ot is tartalmazó ZBLA üvegben Weinberg [18] egy β-BaZrF₆ és két nem azonosítható kristályfázist határozott meg. Valamennyit felületi magképzők iniciálták. A nem azonosított egyik fázis gazdagabb volt cirkóniumban, így feltehetően a β-BaZr₂F₁₀ fázis jelent meg.

Bansal és Doremus [33] ZBLPB üvegben β-BaZrF₆, Cheng és Bao [34–36] ZLPb mintákban PbF₂-ZrF₄ és LaF₃, 2ZrF₄, Parker et al. [37] ZBN üvegekben β-BaZrF₆, Seddon et al. [38] ZBLAN összetételű HMFG mintákban β-BaZr₂F₁₀ és β-BaZrF₆ fázisokat azonosított. 15 mol%-nál kevesebb NaF esetén utóbbi kutatók β-BaZr₂F₁₀, míg 15 mol %-nál nagyobb NaF tartalomnál β-BaZrF₆ fázisokat találtak. A nehézfém-fluorid üvegekben talált főbb kristályfázisokat Comyns [2] foglalta össze.

A ZrF₄-alapú üvegek képző HMFG rendszerek közül a BaF₂-ZrF₄-LaF₃ háromösszetevős rendszert [1] az 1. ábra mutatja be. A ZBL üveg összetétele 60 mol% ZrF₄, 33 mol% BaF₂, 7 mol% LaF₃ és meglehetősen stabilis. A jó műszaki üvegnek tartott ZBLA üveg optimális összetétele mol%-ban 56% ZrF₄, 34% BaF₂, 6% LaF₃ és 4% AlF₃. Az üvegszályártásra ma legalkalmasabbnak tartott ZBLAN üveg moláris kation-összetétele Zr₅₅Ba₁₈La₆Al₄Na₁₇.

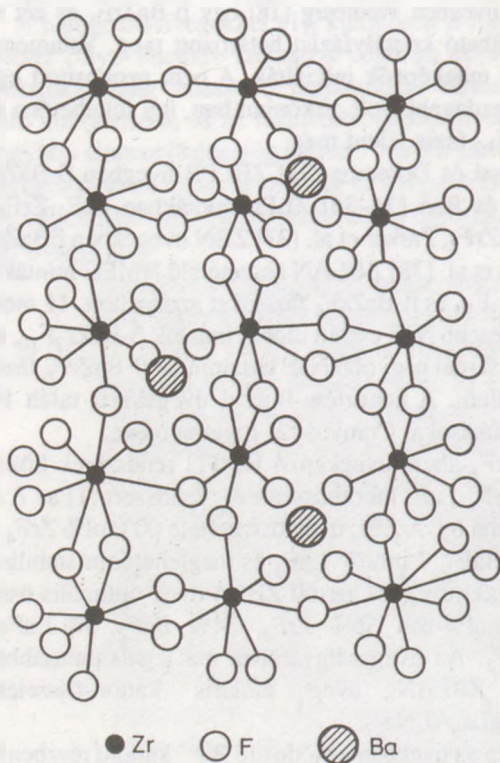
Ebben az üvegben a módosító Ba²⁺ kationt részben he-



1. ábra
Üvegalkotó ZrF₄-alapú fluorid-üveg rendszer

lyettesítő Na⁺-ion interdiffúziós korlátja a kristályosodásnak, mivel mindkettő képes a kristályos fluorocirkónát-forma kialakítására. A kristályosodásmentes fluorid-üvegek kutatása terén elért eredményeket Drexhage [39] foglalta össze. A prototípusként választott BaZr₂F₁₀ flu-

orid-üveg szerkezeti modelljét Phifer et al. [40] készíteték el. A 2. ábrán bemutatott modell: röntgendiffrakciós, neutrondiffrakciós és spektroszkópiai elemzések alapján készült. A Ba^{2+} -kation módosító szerepet tölt be és első-



2. ábra
 $BaZr_2F_{10}$ fluorid-üveg szerkezeti modellje

sorban a nem-hídállású ionokhoz kapcsolódik a modell szerint.

A kristályosodás kinetikája

Számos publikáció született a fázisátalakulás kaloriméteres vizsgálati eredményeiből [23, 24, 26], [41–48]. Az izoterm vizsgálatok az idő függvényében létrejövő kristályos hányad (x) Avrami-egyenlet [49, 50] szerinti analízisére irányulnak:

$$x(t) = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (1)$$

ahol, k a reakciósebességi állandó, mely hőmérséklet-függő, és tartalmazza mind a magképződési, mind a kristályosodási sebességet;

n a dimenziómentes Avrami kitevő, amely 1 és 4 érték között változik attól függően, hogy a kristálynövekedés milyen irányokban megy végbe, és hogy hogyan függ a növekvő részecskék száma az időtől. Nem egész n értékek (0, 5 – 2, 5) a diffúzió korlátozó hatására utalnak [24, 50, 51].

Az egyenlőség (1) akkor alkalmazható, ha csak egy kristályos fázis növekszik a mátrixban. Több kristályos fázis esetén bonyolultabb kifejezés írja le a folyamatot, és n értékei hőmérsékletfüggést mutatnak.

A k sebességi állandó értékét általában az Arrhenius-egyenlet adja meg:

$$k = v \exp(-E/RT) \quad (2)$$

ahol

v a frekvencia-faktor, s^{-1}

E aktiválási energia, $kJ \text{ mol}^{-1}$

R a gázállandó, $kJ \cdot K^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T az izoterm hőmérséklet, K

Az (1) egyenletet logaritmizálva majd rendezve kapható:

$$-\ln(1-x) = (kt)^n \quad (3)$$

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln k + n \ln t \quad (4)$$

Adott hőmérsékleten n és k értékét az izoterm DSC mérések (4) egyenlet szerinti kiértékelése adja meg. Különböző hőmérsékleteken megismételve a mérést, számítható k értéke. E és v a (2) egyenlőség logaritmusából határozható meg, ábrázolva az $\ln k - 1/T$ függvényt. Különböző hőmérsékleteken hasonló n értékek adódnak adott E és v esetén.

Állandó számú mag háromdimenziós, határfelület által meghatározott növekedési folyamatára enged következtetni ha $n = 3$ [44, 45, 50]. Ebben az esetben vagy már jelen vannak a magok a lehűtött üvegben, vagy az újra melegítésnél nagyon gyorsan képződnek. Ha viszont n 1, 5 és 2, 5 között van, akkor vagy állandó számú részecske növekszik ($n = 1, 5$) diffúziós kontroll mellett, vagy állandó magképződési sebességgel ($n = 2, 5$) új magok keletkeznek. Ez az értelmezés megfelel Neilson et al. [52] növekedésssebesség-mérési eredményeinek, ahol is a részecskeátmérő-változás \sqrt{t} -függését állapították meg.

Az üvegmátrix által meghatározott diffúziós növekedési folyamatnak megfelelően ez vagy a kristályosodó komponens kristályhatárfelület irányába, vagy azzal ellentétes irányba történő diffúziójával magyarázható.

A teljes kristályosodási folyamat aktiválási energiája tehát vagy az előbbi izoterm módszerrel, vagy nem-izoterm módon határozható meg. Ez utóbbi esetben mérni kell az exoterm kristályosodási maximum hőmérsékletének (T_p) hevítéssebesség függését.

A nem-izoterm kristályosítási kinetika tanulmányozható [53], ha az üvegmintát állandó, $\alpha = dT/dt$ sebességgel felmelegítik, azaz adott időpillanatban a minta T hőmérsékletét a

$$T = T_0 + \alpha t \quad (5)$$

egyenlet írja le. Ebben T_0 a kezdeti hőmérséklet. Ilyen körülmények között k nem állandó, hanem változik időben, és az Avrami egyenlet módosítása [47, 54] után írható:

$$x = 1 - \exp \left[- \left(\int_0^t k(t) dt \right)^n \right] \quad (6)$$

A (6) egyenletet felhasználva és feltételezve, hogy n állandó, a kristályosodási sebesség nem izoterm körülmények között mért maximumához tartozó hőmérséklet (T_p) segítségével írható:

$$\ln \left(\frac{T_p^2}{\alpha} \right) = \ln \left(\frac{E}{R} \right) - \ln v + \frac{E}{RT_p} \quad (7)$$

ahol T_p az α hevítési sebesség mellett kapott kristályosodási csúcs hőmérséklete. Az $\ln(T_p^2/\alpha)$ versus $1/T_p$ függés egyenes vonalat ad. Az E aktiválási energia, és a frekvencia faktor (v) a görbe meredekségéből (E/R) ill. a tengelymetszetből, ($\ln E/Rv$) számítható. A nem-izoterm módszerrel meghatározott E és v értékek érvényesek abban az esetben is, ha nem csak egy kristályosodó fázis van a rendszerben [55].

A határdimenziós kristálynövekedés határesetében, amikor a magképződési sebesség (I_0) és a kristálynövekedési sebesség (U) állandó, az üveg kristályosodott térfogathányada ($x = V_x/V$) következő összefüggéssel írható le:

$$x = 1 - \exp \left[- \frac{\pi}{3} U^3 I_0 \cdot t^4 \right] \quad (8)$$

Ha állandó számú mag (N_V állandó kristálynövekedési sebességgel növekszik, akkor a (8) egyenlet módosul:

$$x = 1 - \exp \left[- \frac{4}{3} \pi N_V U^3 \cdot t^3 \right] \quad (9)$$

A már éppen detektálható V_x/V érték 10^{-6} .

Uhlmann [56] Turnbull [57] megállapításait továbbfejlesztve hasznos vezérvonalat kínált az üvegeképződés vizsgálatához az elméleti idő-hőmérséklet-transzformáció (TTT) görbék elemzésével. A TTT görbék lehetőséget adnak a kritikus hűtési sebesség anyagállandóktól való függésének meghatározásához. Egykomponensű vagy kongruensen olvadó vegyületek esetén, kis x értékekre, érvényes a (8) összefüggés, amely a TTT görbe segítségével megadja azt a szükséges hűtési sebességet, ahol az adott térfogatnyi kristályfázis kialakulása még elkerülhető [58]. A TTT görbe szerkesztéséhez meg kell határozni a kristályosodott kristályfázis térfogatát, számítani kell a kristálytérfogat – adott hőmérsékleten történő – kialakulásához szükséges időt, majd a mérést meg kell ismételni más-más hőmérsékleteken is.

A TTT görbe „orra” megadja azt a legkisebb időt, amely az adott kristályosodott térfogat kialakulásához szükséges. Mint ismeretes a kristályfázis nagysága a hőmérséklet csökkenésével növekvő kristályképződési hajtóerő és csökkenő atommozgékonyosság versenyének eredményétől függ.

Az átalakuláshoz szükséges idő általában hosszú az olvadáspont közelében és kis hőmérsékleten. Egy adott térfogat

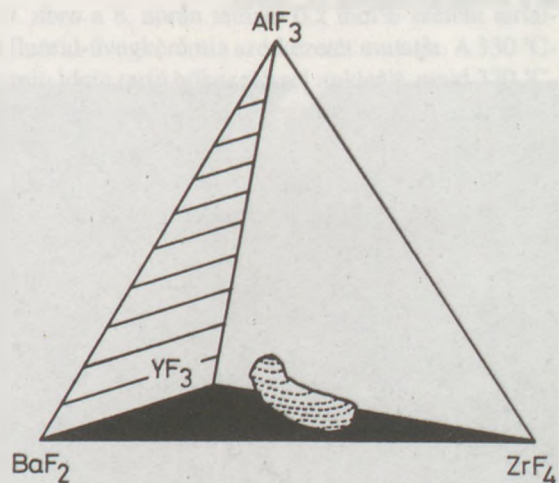
gathányad kristályosodása elkerülhető, ha a hűtési sebesség a (10) szerinti kritikus hűtési sebességgel (R_c) összemérhető:

$$R_c = \frac{T_m - T_N}{t_N} \quad (10)$$

ahol T_m az olvadási hőmérséklet, T_N és t_N a TTT görbe „orrának” megfelelő hőmérséklet, ill. idő.

A ZrF_4 - BaF_2 - YF_3 - AlF_3 négyösszetevős rendszer kristályosodása

A cirkónium-fluorid alapú üvegek stabilizálását az AlF_3 döntően meghatározza. Kis mennyiségű AlF_3 csökkenti az üvegolvadék kritikus hűtési sebességét, így nagyobb üvegdarabok készíthetők. A legtöbb esetben az üvegeképződési tartomány is növekszik az alumínium-fluorid hatására. A 3. ábra a ZrF_4 - BaF_2 - YF_3 - AlF_3 rendszert mutatja. Ugyanazon készítési körülmények között a termer – báriummentes – üveg 9 mol%-nál kevesebb YF_3 -ot, míg 6–12 mol% AlF_3 tartalom mellett több mint 20 mol% YF_3 -ot is tartalmazhat [2].



3 ábra
Üvegalkotó négyösszetevős ZrF_4 - BaF_2 - YF_3 - AlF_3 rendszer. Kevés alumínium megnöveli az üvegeképződési tartományt

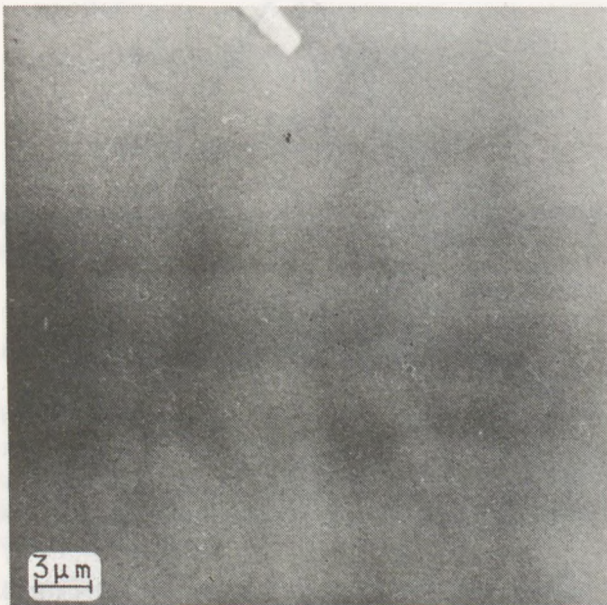
Lecoq et al. [59], Frischat et al. [60, 61] foglalkoztak a ZBYA fluorid-üveg rendszer tulajdonságaival. Choi et al. [31] vizsgálták a magképződési és kristálynövekedési sebesség függését – platina megképződési jelenlétében – a kétfokozatú hőkezelés hőmérsékletétől és időtartamától. 320 °C-on mérték a legnagyobb magképződési sebességet, $1650 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. A röntgendiffraktométeres módszerrel meghatározott kristályfázis β - $BaZrF_6$, az üveg transzformációs hőmérséklete 332 °C volt.

A Se adalékkal, mint heterogén magképzővel végzett ZBYA-üveg kristályosítási kísérletek mintakészítési és

hőkezelési feltételeit korábban megadtuk [62]. Az 5 K/min fűtési sebességgel 500 °C-ig hevített, < 125 μm szemcseméretű üvegpórt DTA (Fa. Mettler, Typ TA 10) felvételei szerint az 50 ZrF₄, 33 BaF₂, 10 YF₃ és 7AlF₃ (mol%) összetételű ZBYA-üveg T_g hőmérséklete 326 °C, a T_x hőmérséklet pedig 383 °C. A magképző Se adalékot a nyersanyagkeverékhez adtuk 0; 0,05; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 és 4,0 mol%-ban. A Se 99,99% tisztaságú volt. A kétlépcsős hőkezelés után a szobahőmérsékletre lehűtött üvegmintákat eltörtük, majd a pásztázó elektronmikroszkópi (PEM) felvételek segítségével határoztuk meg a kristályok (magok) számát. A kristályméreteket ugyanezzel a módszerrel mértük. A fő kristályfázis β-BaZrF₆ volt a hőkezelt mintákban.

Szelénnel adalékolt ZBYA-üveg kristályosításának eredményei

A transzformációs hőmérséklet közelében 60 min ideig hőkezelt 0,5 mol % Se-tartalmú fluorid-üvegben a PEM vizsgálattal (4. ábra) nem lehetett kristálymagokat azonosítani. Az ugyancsak 320 °C-on, de csak 30 min ideig hevített, majd 360 °C-on 15 min ideig második fokozatban is hőkezelt üvegben viszont már megfigyelhetők voltak a kivált kristályok (5. ábra).



4. ábra

0,5 mol% Se-tartalmú, hőkezelt (320 °C 60 min) ZBYA-üveg (3000x) PEM felvétele

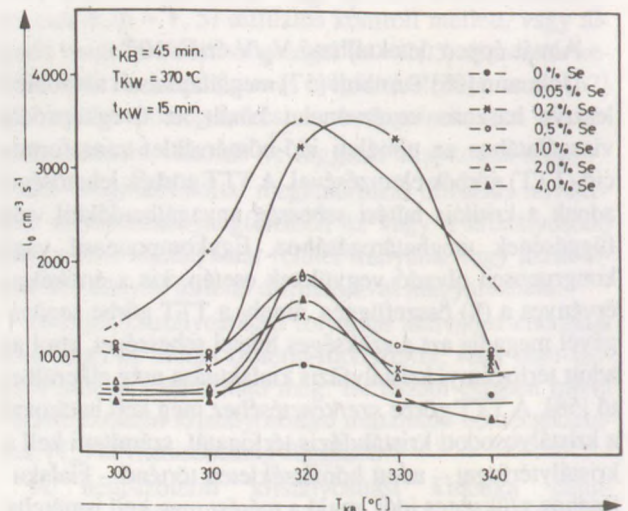
A 6. ábra a magképződési sebesség (I_D) magképzési hőmérséklet és szelén-koncentráció függését mutatja. A legnagyobb magképződési sebesség 320 °C és 330 °C közé esik 45 min magképzési idő (t_{KB}) után. A kristálymagok növekedése számára a 15 min ideig tartó 370 °C-os hőkezelés tűnt a legkedvezőbbnek. A legnagyobb

magképződési sebességet 0,05 és 0,2 mol% Se hatására mértük. A 0,05 mol% Se $3,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ maximális magképződési sebességet adott. A korábban [31] 0,01 tömeg % Pt-val nukleált ugyanilyen összetételű ZBYA üvegben a legnagyobb magképződési sebesség $1,61 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ volt 320 °C-on.



5. ábra

0,5 mol% Se-tartalmú, két fokozatban hőkezelt (320 °C 30 min, 360 °C 15 min) ZBYA-üveg (100x) PEM felvétele

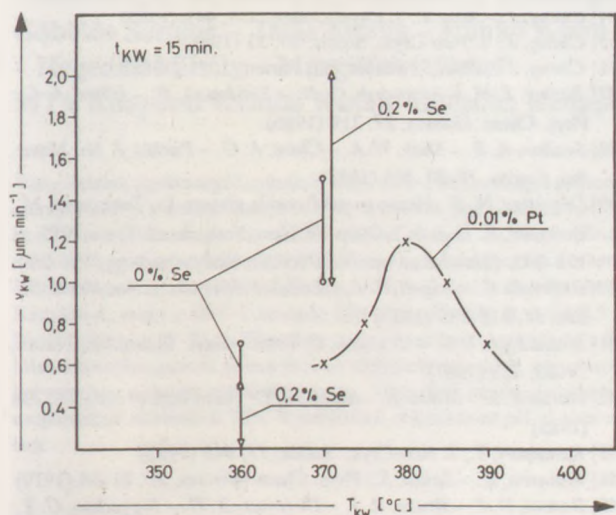


6. ábra

A magképződési sebesség hőmérséklet és szelén-koncentráció függése (t_{KB} = magképződési idő, T_{KW} = kristálynövekedési hőmérséklet, t_{KW} = kristálynövekedési idő)

A kristályosítási hőmérséklet és szelén-koncentráció függvényében mért átlagos kristályméretek 5 és 30 μm között változtak.

A 7. ábra a kristálynövekedési sebesség változását mutatja 0 és 0,2 mol% Se hatására. A sebesség láthatóan függ a szelén-koncentrációtól.

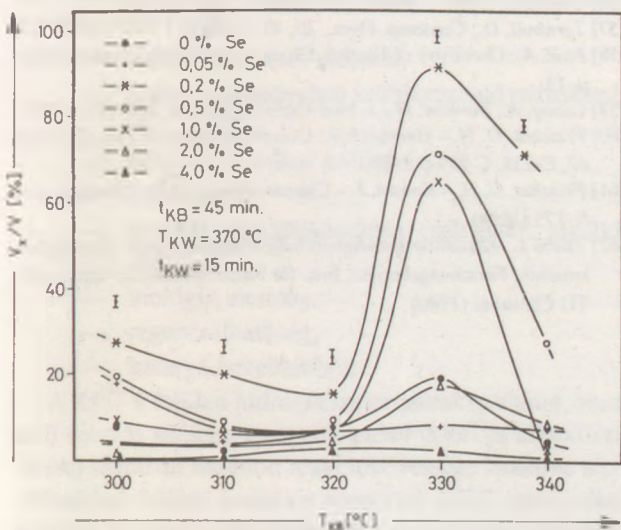


7. ábra

A kristálynövekedési sebesség (v_{KW}) hőmérsékletfüggése 15 min ideig tartó hőkezelés hatására. A Pt adatok [31] szerint

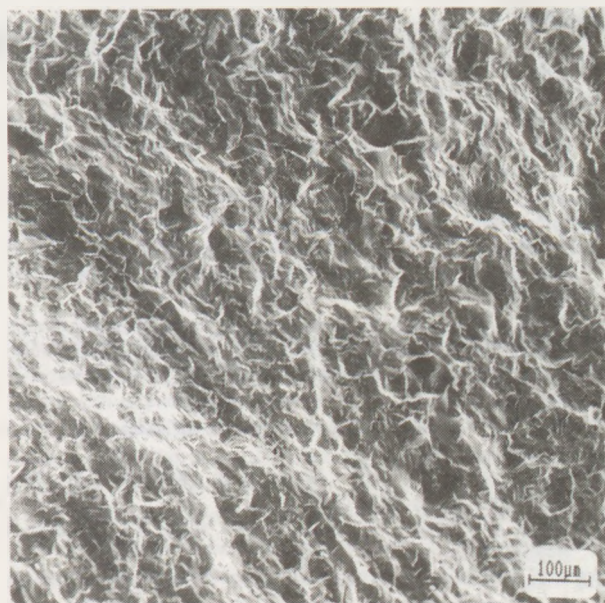
A kristályok mérete az idő függvényében is növekedett a kristályosítás 360 °C és 370 °C hőmérsékletén.

A 8. ábra az üvegkerámia relatív kristály-térfogat hányada változását mutatja a magképzési hőmérséklet és szelén-koncentráció függvényében. Látható, hogy megfelelő hőkezelési feltételek és szelén-koncentráció esetén közel 90% a kristályfázis térfogathányada. Ellenőrzött módon természetesen kisebb kristálytartalom is előállítható.



8. ábra

Kristály-térfogat hányad (V_K/V) függése a magképzési hőmérsékletüől (T_{KB}) és a szelén-koncentrációtól



9. ábra

0,2 mol % Se-tartalmú, közel 90%-ban kristályos ZBYA-üvegkerámia törésfelületének PEM felvétele. A magképzés 330 °C 45 min, a kristályosítás 370 °C 15 min körülmények között történt

A 9. ábra a 8. ábrán látható 0,2 mol% szelént tartalmazó fluorid-üvegkerámia szerkezetét mutatja. A 330 °C-on 45 min ideig tartó hőkezeléssel nukleált, majd 370 °C-on 15 min-ig kristályosított üveg törésfelülete jól mutatja a szerkezeti átalakulást.

A fluorid-üveg kristályosodására jellemző további kinetikai adatokról más közleményben számolunk be.

Összefoglalás

A fluorid-üvegek fényvezető száloptikai alkalmazhatóságát kristályosodási hajlamuk befolyásolja. Az üvegek devitrifikációs viselkedésének megismerésével lehetőség kínálkozik a spontán kristályosodás szabályozására. A jó üvegtulajdonságokkal bíró, de hűlés vagy melegítés hatására kristályosodó ZBYA üvegtípus szelén adalék segítségével irányítottan kristályosítható. A kétfokozatú hőkezelés hatására végbemenő magképződés és kristálynövekedés irányításával csökkenthető vagy közel 90%-ra növelhető a fluorid-üvegkerámia kristályfázis tartalma.

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm ezúton is *Dr. G.H. Frischat* professzor úr támogatását és baráti együttműködését, amellyel nagyban hozzájárult, hogy devitrifikációs vizsgálatokat végezzek és előadásokat tarthassak a Clausthali Műszaki Egyetem általa vezetett Institut für Nichtmetallische Werkstoffe intézetében. Tanulmányutamat a Deutsche Forschungsgemeinschaft támogatása tette lehetővé, amelyért külön köszönetemet fejezem ki.

Irodalom

- [1] Lucas, J. – Adam, J.L.: *Glastech. Ber.* 62, 12, 422–440 (1989)
- [2] Comyns, A. E.: *Chem. Br.* 22, 47 (1986)
- [3] Drexhage, M. G. – Moynihan, C. T. – Robinson, M. (eds.): Proceedings of 4th International Symposium on Halide Glasses; *Mater. Sci. Forum*, 19–20, 3 Lucas, J., (1987)
- [4] Lucas, J. – Moynihan, C. T. (eds.): Proceedings of 3rd International Symposium on Halide Glasses, *Mater. Sci. Forum*, 5–6, (1985)
- [5] Moynihan, C. T. – Yamane, M. (eds.): Proceedings of 5th International Symposium on Halide Glasses, *Mater. Sci. Forum*. 32–33, (1988)
- [6] Szabó I. – Frischat, G. H.: Proceedings of 7th International Symposium on Halide Glasses, Effect of Selenium on the Crystallization Behavior of a ZrF₄-BaF₂-YF₃-AlF₃ Glass, 17–21, March. 1991, Lorne, Australia
- [7] Carter, S. F. – France, P. W. – Moore, M. W. – Williams, J. R.: *Mater. Sci. Forum*, 6, 397 (1985)
- [8] Carter, S. F. – France, P. W. – Moore, M. W. – Williams, J. R.: *Mater. Sci. Forum*, 19–20, 551 (1987)
- [9] Tokiwa, H. – Minura, Y. – Shinbori, O. – Nakai, T.: *Lightwave, J. Technol.*, LT-3, 567; 574 (1985)
- [10] Tran, D. C. – Levin, K. H. – Ginther, R. J. – Sigel, G. H. – Bruce, A. J.: *Electron. Lett.* 22, 117 (1986)
- [11] Comyns, A. E. (ed): Fluoride Glasses, Nucleation and crystallization (D. R. MacFarlane, L. J. Moore) John Wiley and Sons, Chichester, 49 (1989)
- [12] Matecki, M. – Poulain, M. – Lucas, J. – MacFarlane, D. R. – Angell, C. A.: *Mater. Res. Bull.*, 18, 293 (1983)
- [13] Drehman, A. J.: *Mater. Sci. Forum*, 19–20, 483 (1987)
- [14] Hart, P. – Lu, G. – Aggarwal, I.: *Mater. Sci. Forum* 32–33, 179 (1988)
- [15] Santini, F. – Elarby-Aouizerat, A. – Jal, J. F. – Dupuy, J. – Claudy, P. – Letoffe, J. M. – Brellissent-Funel, M. C. – Wright, A. – Francois, B. – Lucas, J.: *Mater. Sci. Forum*. 5, 229 (1985)
- [16] MacFarlane, D. R. – Fragoulis, M.: *Mater. Sci. Forum*, 5, 237 (1985)
- [17] Angell, C. A. – MacFarlane, D. R.: *Adv. Ceram.* 4, 66 (1982)
- [18] Weinberg, M. C. – Neilson, G. F. – Smith, G. L.: *J. Non-Cryst. Solids*, 56, 45 (1983)
- [19] Bansal, N. P. – Doremus, R. H. – Bruce, A. J. – Moynihan, C. T.: *Mater. Res. Bull.* 19, 577 (1984)
- [20] Carter, S. F. – France, P. W. – Moore, M. W. – Parker, J. M. – Clare, A. G.: *Phys. Chem. Glasses*, 28, 188 (1987)
- [21] Busse, L. E. – Lu, G. – Tran, D. C. – Sigel, G. H. Jr.: *Mater. Sci. Forum*, 5, 219 (1985)
- [22] Bansal, N. P. – Doremus, R. H.: *J. Am. Ceram. Soc.* 66, C1 32 (1983)
- [23] Matusita, K. – Yamamoto, H. – Komatsu, T.: *Thermochim. Acta*, 123, 263 (1988)
- [24] MacFarlane, D. R. – Matecki, M. – Poulain, M.: *J. Non-Cryst. Solids*, 64, 351 (1984)
- [25] Doremus, R. H.: *J. Appl. Phys.* 54, 193 (1983)
- [26] Senapati, M. – Angell, C. A.: *Mater. Sci. Forum*, 19–20, 443 (1987)
- [27] Weinberg, M. C.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 475 (1987)
- [28] Lu, G. – Bradley, J. P.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 585 (1986)
- [29] Lu, G. – Fischer, C. F. – Bradley, J. P.: *J. Non-Cryst. Solids*, 94, 45 (1987)
- [30] Moynihan, C. T.: in *Halide Glasses for Infra-red Fiberoptics*, ed. by Almeida, R. M., Martinus Nijhoff, Dordrecht (1987), p. 179.
- [31] Choi, S.-Y. – Frischat, G. H.: *Mater. Sci. Forum*, 65–66, 203 (1991)
- [32] Kawamoto, Y. – Sakaguchi, F.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 56, 2138 (1983)
- [33] Bansal, N. P. – Doremus, R. H.: *J. Mater. Sci.*, 20, 2794 (1985)
- [34] Cheng, J. – Rao, S.: *J. Phys. Colloq.*, C8, 449 (1985)
- [35] Cheng, J.: *J. Non-Cryst. Solids*, 80, 52 (1986)
- [36] Cheng, J. – Bao, S.: *Mater. Sci. Forum*, 5, 91 (1985)
- [37] Parker, J. M. – Ainsworth, G. N. – Seddon, A. B. – Clare, A. G.: *Phys. Chem. Glasses*, 27, 219 (1986)
- [38] Seddon, A. B. – Shah, W. A. – Clare, A. G. – Parker, J. M.: *Mater. Sci. Forum*, 19–20, 465 (1987)
- [39] Drexhage, M. G.: Heavy metal fluoride glasses. In: Tomozawa, M., Doremus, R. H. (eds.): *Glass IV*. New York. Acad. Press 1985. p. 151–243. (Treatise on materials science and technology, Vol. 26.)
- [40] Phifer, C. C. – Angell, C. A. – Laval, J. P. et al.: *J. Non-Cryst. Solids*, 94, 315–335 (1987)
- [41] Mossadegh, S. N. – Crichton, C. T. Moynihan: *Mater. Sci. Forum*, 19–20, 453 (1987)
- [42] Matusita, K. – Miura, K. – Komatsu, T.: *Thermochim. Acta*, 88, 238 (1985)
- [43] Kanamori, T.: *J. Non-Cryst. Solids*, 57, 443 (1983)
- [44] Matusita, K. – Sakka, S.: *Phys. Chem. Glasses*, 20, 81–84 (1979)
- [45] Bansal, N. P. – Bruce, A. J. – Doremus, R. H. – Moynihan, C. T.: *J. Non-Cryst. Solids*, 70, 379 (1985)
- [46] Esnault-Grosdemouge, M. A. – Matecki, M. – Poulain, M.: *Mater. Sci. Forum*, 5, 241 (1985)
- [47] Bansal, N. P. – Doremus, R. H. – Bruce, A. J. – Moynihan, C. T.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, 233–38 (1983)
- [48] Bansal, N. P. – Doremus, R. H. – Moynihan, C. T. – Bruce, A. J.: *Mater. Sci. Forum*, 5, 211 (1985)
- [49] Avrami, M.: *J. Chem. Phys.*, 7, (12) 1103–12 (1939)
- [50] Christian, J. W.: *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*, 2nd ed. Part 1. Pergamon Press, Oxford (1975)
- [51] MacFarlane, D. R. – Fragoulis, M.: *Phys. Chem. Glasses*, 27, 228 (1986)
- [52] Neilson, G. G. – Smith, G. L. – Weinberg, M. C.: *Mater. Res. Bull.*, 19, 279–292 (1984)
- [53] Ray, C. S. – Day, D. E.: *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (12) 806–809 (1984)
- [54] Tang, T. B. – Chaudhri, M. M.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, (11) C-218 (1983)
- [55] Chen, Q.: magán közlés (1990)
- [56] Uhlmann, D. R.: *J. Non-Cryst. Solids*, 7, 337 (1972)
- [57] Turnbull, D.: *Contemp. Phys.*, 10, 437 (1969)
- [58] Paul, A.: *Chemistry of Glasses*, Chapman and Hall, London (1982) p. 13.
- [59] Lecoq, A., Poulain, M.: *J. Non-Cryst Solids*, 41, 209–217 (1980)
- [60] Frischat, G. H. – Overbeck, I.: *Communications of Am. Cer. Soc.* 67, C-238. C-239 (1984)
- [61] Frischat, G. H. – Knaust, J. – Chandrashekar, G. V.: *Glastech. Ber.* 5, 173 (1984)
- [62] Szabó I.: Kristallisationseigenschaften selendotierter Fluoridglas-keramik, Forschungsbericht, Inst. für Nichtmetallische Werkstoffe, TU Clausthal (1990)

Kontrollált pórusú üvegek pórusszerkezetének és felületi tulajdonságainak módosítása

Göbölös Sándor – Tálás Emília – Hankó Klára
– Hegedűs Mihály – Margitfalvi József
MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest

Vizsgálataink során megállapítottuk, hogy a 10–150 nm átlagos pórusát-méretű, szűk póruseloszlású, jó sav- és mérsékelt lúgállósággal rendelkező bór-szilikát alapú kontrollált pórusú üvegek (KPÜ-k) pórus-szerkezete az üvegolvadék 540–640 °C-on végzett hőkezelése mellett a KPÜ utólagos lúgos kezelésével ($C_{\text{NaOH}} \geq 1\text{N}$, $t > 2$ óra) is szabályozható. Kimutattuk, hogy a KPÜ-k levegőn 500 °C-on 13 órán át, majd 0,3 N NaOH oldatban 25 °C-on 30 percig történő kezelésével növelhető a felületi hidroxilcsoportok száma és azok szilícium-organikus vegyületekkel szemben mutatott reakcióképessége. Vizsgáltuk aminos- és aldehidcsoportokkal módosított KPÜ-k stabilitását is különböző pH-jú oldatokban.

Bevezetés

A bór-szilikát alapú kontrollált pórusú üvegeket (KPÜ) (angol elnevezésük rövidítése: CPG) – az utóbbi két év-tizedben egyre növekvő mértékben használják különböző biokémiai elválasztási és biotechnológiai feladatok megoldására. A KPÜ-k legfőbb jellemzője a szűk pórusméret eloszlással rendelkező szabályozott pórusszerkezet, mely lehetővé teszi az elválasztandó anyagok (pl. biopolimerek, vírusok) méret szerinti megkülönböztetését. A KPÜ-k $\pm 10\%$ -on belüli pontossággal kialakítható pórusátmérője az előállítási körülmények célszerű megválasztásával széles tartományban (10–250 nm) tetszőlegesen változtatható [1]. Az általában 93–95 t% SiO_2 , 4–6 t% B_2O_3 és maximálisan 1 t% Na_2O -tartalmú KPÜ-k a hagyományos szilícium-dioxid bihordozókkal szemben az alábbi előnyökkel rendelkeznek [1, 2]:

- szűk pórusméret-eloszlás,
- széles tartományban szabályozható pórusátmérő,
- nagy mechanikai szilárdság,
- hőállóság,
- kémiai ellenállóképesség (mérsékelt lúgállóság),
- biológia inertség,
- regenerálhatóság,
- könnyű kezelhetőség.

A KPÜ-k felületi hidroxilcsoportjainak (szilanol, boranol) szerves szilícium-vegyületekkel (klór- és alkoxi-szilánok) szemben mutatott reakcióképessége lehetővé teszi különböző felületi funkciós csoportok (alkil, epoxi, diol, aldehid, karboxil, alkilamino stb.) kialakítását kontrollált pórusú üvegeken [1]. A KPÜ felületén kémiai kötással rögzíthető funkciós csoportok számát, vagyis a KPÜ kapacitását, a felületi hidroxilcsoportok típusa és koncentráci-

It has been found that the texture of the borosilicate based porous glasses (CPGs), possessing high chemical durability and narrow pore size distribution with an average pore diameter of 10–150 nm, can be controlled both by the heat treatment of the raw glass at 540–640 °C and additional treatment of the CPG in alkaline solutions ($C_{\text{NaOH}} \geq 1\text{N}$, $t > 2$ hours). The treatment of CPGs in air at 500 °C for 18 hours followed by a treatment in 0,3N NaOH solution at 25 °C for 30 minutes increased the amount of surface hydroxyls and their reactivity towards functionalized organo-silicon compounds. The stability of aminopropyl- and aldehyde-CPGs in solutions with different pH values has been also investigated.

ója határozza meg. A felületen rögzített különböző funkciós csoportok biztosítják a KPÜ-k kromatográfiás töltésként és bihordozóként való széles körű felhasználhatóságát [1, 2].

Jelen munkában célul tűztük ki a Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézetben (SZIKKTI) előállított nagy szilíciumtartalmú kontrollált pórusú üvegek kémiai ellenállóképességének (sav- és lúgállóságának) vizsgálatát, valamint pórusszerkezetének és felületi tulajdonságainak módosítását. A KPÜ-k sav- és lúgállóságának ismerete tájékoztatást ad azok felhasználhatóságáról és regenerálhatóságáról. A KPÜ pórusszerkezetének és ezáltal fajlagos felületének módosításával, valamint felületi hidroxil-koncentrációjának változtatásával szabályozható az üveg felületi kapacitása [1, 2].

Munkánk során vizsgáltuk a KPÜ felületén kémiai kötással rögzített funkciós csoportok (pl. aminopropil, aldehid) stabilitását és különböző pH-jú oldatokban.

Kísérleti rész

A KPÜ előállítása

A különböző pórusátméretű KPÜ-k előállítása nagy szilícium-tartalmú, 67 t% SiO_2 , 26 t% B_2O_3 és 7 t% Na_2O_3 kiindulási összetételű üvegből, a szakirodalomban korábban leírt módszerekkel [3, 4] a SZIKKTI-ben történt. A kvarchomok, a bórsav és a szóda megfelelő összetételű keverékének 1450 °C-on történő olvasztása, majd az olvadék gyors lehűtése után a 2–3 cm vastagságú tárcsákat 540 és 640 °C közötti hőmérsékleten 6–24 órán keresztül hőkezelték [4]. A hőkezelés hatására a SiO_2 és Na_3BO_3 fázis egymástól elkülönül, és az utóbbi 3N HCl oldatban 60, majd 90 °C-on 8, illetve 4 órán keresztül történő kezeléssel eltávolítható. Az így kialakuló porózus üveg ál-

talában henger alakú pórusaiból a mikrokristályos SiO₂ zárványokat 0,5N NaOH oldatban, szobahőmérsékleten 2 órán keresztül végzett kezeléssel távolították el [1, 4].

Porozimetriás vizsgálatok

A KPÜ-k pórusszerkezetének vizsgálatát Carlo Erba Porosimeter 2000 higanyos poroziméter segítségével végeztük. A 200 MPa maximális nyomással működő poroziméter lehetővé teszi a pórustérfogat eloszlás vizsgálatát a pórusugár függvényében a 7 nm feletti tartományban. A mérési adatokból 141° peremszög értéket használva meghatározható az átlagos pórusátmérő (d) és a pórusméret eloszlás a pórustérfogat (V) függvényében. Az eloszlási görbe féltértékességének és az átlagos pórusátmérőnek a hányadosaként definiált kontrolláltsági mutató (f, %) jellemzi a pórusméret eloszlás szabályozottságát. A porozimetriás mérés adataiból hengeres modell alapján számítható a KPÜ minták fajlagos felülete (S). A vizsgálatokhoz használt KPÜ minták előállítás körülményeire és pórusszerkezetére vonatkozó adatokat az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat
A vizsgálatokhoz használt kontrollált pórusú üvegek tulajdonságai

Minta ^a	T ^b °C	d nm	V cm ³ /g	S m ² /g
KPÜ-1	540	14	0,45	134
KPÜ-2	540	19	0,48	103
KPÜ-3	572	35	0,38	46
KPÜ-4 ^c	540	36	1,06	128
KPÜ-5 ^c	572	40	0,79	78
KPÜ-6	590	52	0,49	38
KPÜ-7	590	66	0,38	25
KPÜ-8	600	73	0,32	18
KPÜ-9	610	110	0,42	15
KPÜ-10	625	156	0,32	8,6
KPÜ-11	640	239	0,31	6,5

^a A minták olvasztása platinatégelyben történt, a kerámiatégelyben olvasztott KPÜ-6 kivételével. Szemcseméret: 45–100 µm.

^b T°C = az üvegolvadék hőkezelésének hőmérséklete. A 6 órán át hőkezelt KPÜ-1 minta kivételével a hőkezelés időtartama 24 óra.

^c NaOH oldatban utókezelt minták (c > 0,5N).

Felületi hidroxil-koncentráció meghatározása

A felületi funkciós csoportokkal nem módosított KPÜ felületi hidroxil-koncentrációjának meghatározása nátrium-nafteniddel végzett titrálással történt [5].

Felületi funkciós csoportok kialakítása

Aminopropil funkciós csoportok kialakítása érdekében 1g KPÜ-5 mintát 4 cm³ etanolban 1 cm³ γ-aminopropil-trietoxi-szilánnal reagáltattunk 25 °C-on 90 percig. Ezt követően az üveget 10 cm³ éterrel mostuk, majd 110 °C-

on szárítottuk. A felületi NH₂-csoportok mennyiségének meghatározása pikrát módszerrel történt [6].

A felületi aldehidcsoport kialakítása több lépésben epoxi- és diolcsoportokon keresztül történt. Epoxi funkciós csoport kialakítására 15 g KPÜ-4 mintát ragáltattunk 225 cm³ toluolban 15 cm³ γ-glicidil-oxipropil-trietoxi-szilánnal 0,35 cm³ trietilamin katalizátor jelenlétében, állandó keverés mellett, 90 °C-on 20 órán keresztül. A diolcsoport kialakítása az epoxicsoport oxidációjával történt: 5 g epoxi/KPÜ-t 500 cm³ 0,01 M HClO₄ oldatban reagáltattunk 60 °C-on 2 órán keresztül. Aldehid funkciós csoport előállítása érdekében 13,5 g diol/KPÜ-t 270 cm³ esetsav/víz 90/10 arányú elegyében 13,5 g nátrium-perjodáttal reagáltattunk 25 °C-on, 2 órán keresztül. A felületi aldehid koncentráció meghatározását a minta széntartalmának mérésével, valamint primer alkilammal történő titrálással végeztük [7].

Eredmények és értékelésük

A hőkezelés hőmérsékletének hatása a pórusméretre

Ismeretes, hogy a kémiai összetétel mellett a KPÜ olvadék hőkezelésének hőmérséklete és időtartama jelentősen befolyásolja a KPÜ pórusméretét [1, 2]. A hőkezelés hőmérsékletének és idejének növelésével a borát- és szilikát-fázis növekvő mértékű elkülönülése által a KPÜ pórusmérete növekszik. Az 1. táblázat adatainak elemzése által azt találtuk, hogy a pórusátmérő hőmérséklettől való függése az alábbi egyenlettel írható le:

$$\lg d(\text{nm}) = 12,3848 - 9153,6/T(\text{K}).$$

A korábbi irodalmi adatokkal összhangban a pórusátmérő exponenciális függvénye a hőmérsékletnek. Az egyenlet állandóinak értékét az üveg kémiai összetétele és a hőkezelés időtartama határozza meg.

A kontrollált pórusú üvegek kémiai ellenállóképessége

Két különböző pórusátmérőjű, de közel azonos pórustérfogatú kontrollált pórusú üveg (KPÜ-7 és KPÜ-9) kémiai ellenállóképességére, nevezetesen sav- és lúgállóságára vonatkozó adatokat a 2. táblázatban foglaltuk össze.

A táblázat adataiból látható, hogy különböző töménységű HNO₃ és NaOH oldatokban különböző időtartamokig 25 °C-on végzett kezelés eltérő módon befolyásolja az alap KPÜ pórusszerkezetét. A KPÜ-5 minta koncentrált és 5N töménységű HNO₃-ban történő kezelése (N¹–N³) nem okozott szignifikáns pórusszerkezet-változást, bár a pórusméret eloszlás szabályozottsága (f) kissé javult. Szignifikáns pórusméret és pórustérfogat növekedést eredményezett a lúgos kezelés akkor, ha a lúg koncentrációja legalább 1N volt, és a kezelés időtartama meghaladta a 2 órát.

A N¹, N⁴–N⁹ kísérletek eredményeiből kitűnik, hogy függetlenül a lúg koncentrációjától 2 óra időtarta-

míg végzett kezelés csak kismértékű pórusátmérő-növekedést okoz, míg a pórustérfogat számottevően nem növekszik.

2. táblázat

Kontrollált pórusú üvegek sav- és lúgállósága

N°	Közeg	t óra	d μm	f %	V cm ³ /g	S m ² /g
1	–	–	66	10,6	0,38	25
2	cc HNO ₃	2	64	6,3	0,39	24
3	5N HNO ₃	168	69	4,4	0,38	23
4	0,1 N NaOH	168	65	5,1	0,38	24
5	1N NaOH	2	67	5,1	0,39	24
6	1N NaOH	24	81	10,8	0,76	38
7	1N NaOH	168	86	12,8	1,10	52
8	5N NaOH	2	74	4,3	0,41	23
9	5N NaOH	24	110	18,2	1,13	45
10	–	–	110	12,7	0,42	15
11	cc HNO ₃	2	119	4,2	0,42	15
12	5N HNO ₃	168	121	5,4	0,44	15
13	0,1 N NaOH	168	112	7,1	0,42	15
14	1N NaOH	2	117	6,0	0,44	16
15	1N NaOH	24	144	5,6	0,78	23
16	1N NaOH	168	156	3,5	1,05	29
17	5N NaOH	2	127	4,3	0,50	16
18	5N NaOH	24	182	6,3	1,67	39

Jelentős mértékű pórustérfogat-növekedés következik be a kezelés időtartamának növelésével mind 1N, mind 5N töménységű lúgban történő kezelés esetén. A pórustérfogat növekedése annak eredménye, hogy 0,5N-nál nagyobb koncentrációjú erős szerves bázisban az üveg SiO₂-tartalma jelentős sebességgel és mértékben oldódik [1, 2].

A pórusátmérő, a pórustérfogat és fajlagos felület közötti összefüggések

$$r = r_0 (V/V_0)^{1/3}$$

és hengeres modell esetén

$$S (m^2/g) = 4000 V(cm^3/g)/d(nm)$$

következtében több mint kétszeres pórustérfogat növekedés csak 30% pórusméret növekedést eredményez. Hasonló tendenciákat figyelhetünk meg egy nagyobb pórusátmérőjű üveg (KPÜ-9) sav- és lúgállóságának vizsgálatkor is (N°10–N°18 számú kísérletek).

A KPÜ-k kémiai ellenállóképességének vizsgálatából összefoglalva megállapítható, hogy a bór-szilikát alapú üvegek jó savállósággal és mérsékelt lúgállósággal ($C_{NaOH} \leq 0,1N$) rendelkeznek. A jó savállóság lehetővé teszi a különböző bioszeparációs célokra használt KPÜ-k regenerálását, nevezetesen a szerves anyagok tömény salétomsavval történő eltávolítását [1, 2]. A lúgos közeg töménységétől és a kezelés időtartamától függő pórusszerkezet-változások lehetőséget biztosítanak a KPÜ pó-

rustérfogata és fajlagos felülete ellenőrzött növelésére, és ezáltal a KPÜ felületi kapacitásának, a bevihető funkciócsoportok számának növelésére.

A kontrollált pórusú üvegek pórusszerkezetének szabályozása

Két különböző kontrollált pórusú üveg pórusszerkezetét módosítottuk az alapüvegek (KPÜ-2 és KPÜ-6) 1-2N NaOH oldatban, 2-8 órán keresztül 25 °C-on végzett utókezelésével.

A 3. táblázatban összefoglalt porozimetriás adatokból látható, hogy függetlenül a lúgkoncentrációtól a KPÜ-2 minta pórustérfogata a 8 óra időtartamú kezelés alatt legalább másfélszeresére növekszik. A KPÜ-6 minta 1,5 és 2N NaOH-ban különböző időtartamokig végzett kezelésének eredményeiből látható, hogy szignifikáns pórustérfogat és fajlagos felület növelés érdekében legalább 6 óra időtartamú kezelésre van szükség.

A 3. táblázat adatai alapján összefoglalva megállapítható, hogy a nagy szilíciumtartalmú bór-szilikát üvegből előállított alapüvegek (0,5N NaOH-ban 25 °C-on, 2 órán keresztül kezelt) lúgos utókezelésével szabályozottan növelhető a pórustérfogat, a pórusméret kismértékű növekedése és a pórusméret eloszlás szabályozottságának megőrzése mellett.

3. táblázat

Kontrollált pórusú üvegek pórustérfogatának szabályozása

N°	C _{NaOH} N	t óra	d nm	f %	V cm ³ /g	S m ² /g
1	0,5	2	52	6,7	0,49	38
2	1,5	2	53	7,5	0,5	39
3	1,5	4	54	8,3	0,53	40
4	1,5	6	58	5,6	0,64	46
5	1,5	8	63	6,3	0,84	55
6	2	2	52	4,8	0,48	38
7	2	4	54	6,5	0,55	41
8	2	6	59	6,0	0,66	47
9	2	8	63	6,4	0,82	54
10	0,5	8	19	13,4	0,48	103
11	1	8	22	10,7	0,74	134
12	1,5	8	23	10,9	0,81	144
13	2	8	22	11,7	0,76	138

Kontrollált pórusú üvegek felületi hidroxiltartalma

Két különböző pórusátmérőjű kontrollált pórusú üveg minta (KPÜ-8 és KPÜ-10) felületi hidroxilcsoport koncentrációját vizsgáltuk a termikus és az azt követő lúgos utókezelés paramétereinek függvényében.

A KPÜ-k utólagos hőkezelésének és az azt követő lúgos kezelésének a célja az, hogy növeljük a felületi hidroxilcsoportok koncentrációját és ezáltal a felületi reakciókban kémiai kötással az üvegen rögzíthető funkciócsoportok számát. Ismeretes ugyanis, hogy 400–700 °C hőmérsékleten 2–100 órán keresztül végzett hőkezelés ha-

tására a hőmérséklettől függően és a kezelés időtartamával arányosan megnő a felületi bórkoncentráció [8]. A bór-oxid relatív koncentrációja a felületen elérheti a 25%-ot [9], tehát a KPÜ felületi sajátosságai 75%-ban a szilícium-dioxidhoz és kisebb részben a bór-oxidéhoz hasonlatosak. A felületi bóratomokhoz kapcsolódó hidroxilcsoportok (esetleg geminális hidroxilek) a SiO₂ hordozóhoz képest növelik a KPÜ-k felületi hidroxil borítottságát [1, 2]. A felületi hidroxil koncentráció növelésére több módszert javasolnak. Ilyenek a salétromsavval vagy nátrium-hidroxid oldattal történő kezelés [10], a hidrotermális kezelés [11] és a hőkezelést követő lúgos kezelés [9].

Ez utóbbi módszert alkalmazva a KPÜ-8 és KPÜ-10 minták esetén kapott felületi hidroxil borítottsági adatokat, valamint a hidroxilcsoportok és γ -aminopropil-trietoxi-szilán reakciójával a felületen rögzíthető NH₂-csoportok OH-csoportokhoz viszonyított számarányát a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat
A termikus és lúgos kezelés hatása kontrollált pórusú üvegek hidroxiltartalmára és a felületen rögzíthető NH₂-csoportok számára^a

N°	t óra	Közeg	Lúgos kezelés	OH db/nm ²	NH ₂ /OH
1	-	-	-	3,4	0,58
2	10	L	-	2,7	0,93
3	18	L	-	2,6	1,1
4	18	H ₂	-	2,3	1,2
5	-	-	+	3,1	0,81
6	10	L	+	2,6	0,97
7	18	L	+	4,3	0,72
8	18	H ₂	+	3,7	0,71
9	-	-	-	5,3	0,56
10	10	L	-	3,0	1,0
11	18	L	-	2,6	1,1
12	-	-	+	4,4	0,95
13	10	L	+	3,9	1,2
14	18	L	+	6,0	0,71

^aMinták: KPÜ-8 (N°1-N°8), KPÜ-10 (N°9-N°14) A hőkezelés hőmérséklete: 500°C, időtartama: 1. óra. L = levegő. Lúgos kezelés: 0,3N NaOH, 25°C, 30 perc.

A táblázatban nem tüntettük fel a porozimetriás adatokat, amelyek nem változtak szignifikánsan a levegőben vagy hidrogénben végzett hőkezelés hatására. Az esetenként alkalmazott lúgos utókezelés csak kismértékben növelte (5–10%) a minták pórustérfogatát és pórusátmérőjét.

Levegő helyett hidrogénben azért végeztünk hőkezelést, mert Wiesenfeld és munkatársai [12] azt találták, hogy H₂ jelenlétében végzett hőkezelés hatására megnövekedett az általuk vizsgált KPÜ felületi hidroxiltartalma.

A 4. táblázatban bemutatott adatokból kitűnik, hogy a kezelés körülményeitől függően a 1 nm² felületen talál-

ható OH-csoportok száma 2,3 és 6,0 között változik, mely jelentősen meghaladja az 500 °C-on hőkezelt SiO₂ esetén kapott 1,7–1,8 értékeket [13].

Az OH-koncentráció adatok részletes elemzéséből megállapítható, hogy a KPÜ-8 minta esetében már 10 óra termikus kezelés hatására kb. 20%-kal csökkent a OH-borítottság (N°1–N°3). Ez azzal magyarázható, hogy hőkezelés hatására a szilanolos hidroxilek egy része 500 °C-on víz formájában eltávozik a felületről. Még szembetűnőbb az OH-koncentráció csökkenése a KPÜ-10 minta esetén, 10 és 18 óra hőkezelés 43, illetve 51% csökkenést eredményez (N°9–N°11). Érdekes megemlíteni, hogy ellentétben a [12] hivatkozásban leírtakkal, a hidrogénes kezelés nagyobb csökkenést okozott a felületi OH-csoportok számában, mint a levegőn történt kezelés (N°3, N°4).

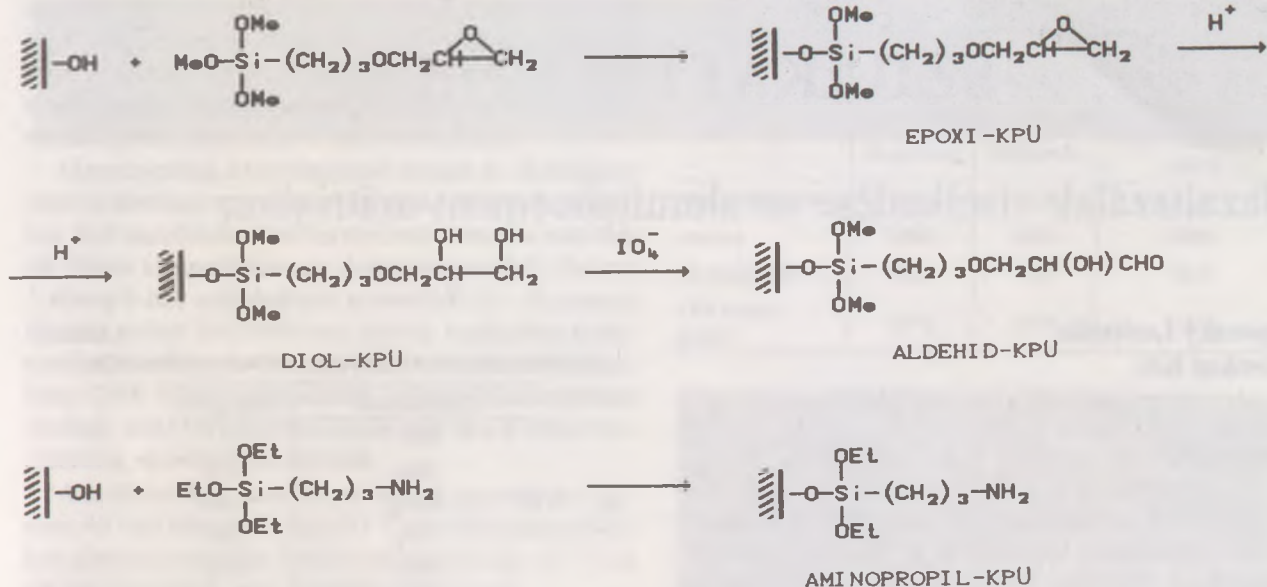
A termikus kezelést követő lúgos kezelés új felületi OH-csoportokat hozott létre. A 10 órán át hőkezelt minták (N°6, N°13) esetében az OH-borítottság kisebb mértékben nőtt a lúgos kezelés hatására, mint a 18 órán át hevített mintáknál (N°7, N°14). A borítottság a 10 órán át hőkezelt minták (N°6, N°13) esetén nem éri el a kezeletlen (N°1, N°9), vagy lúggal kezelt (N°5, N°12) kiindulási üvegét. Ez a tény azzal magyarázható, hogy a bór felületre történő vándorlásához nem állt elegendő idő rendelkezésre. A 18 órán át hőkezelt minták esetén a lúgos kezelés hatására szignifikánsan növekedett a felületegységre jutó OH-csoportok száma. Ez azzal magyarázható, hogy a hőkezelés miatt a szilanolos OH-csoportok számában bekövetkező csökkenést meghaladja a boranol (B-OH, B(OH)₂ [14] csoportok számának növekedése.

Funkciós csoportok kialakítása és stabilitása kontrollált pórusú üvegen

A bioszeparációs és biotechnológiai célokra leggyakrabban használt funkciós csoporttal ellátott kontrollált pórusú üvegek típusait és előállításuk reakciósmáját az 1. ábrán mutatjuk be.

Az egyik leggyakrabban használt módosított kontrollált pórusú üveget, az aminopropil-KPÜ-t széleskörűen alkalmazzák kromatográfiás töltékként, szilárdfázisú reagensként oligonukleotid szintézisekben és további funkcionizált KPÜ származékok kiindulási anyagaként. Az aminopropil csoporttal módosított KPÜ előállítása során az üveg felületén található hidroxilek reagálnak a γ -aminopropil-trietoxi-szilán alkoxicsoportjával és a -Si-O-C-kötésnél sokkal stabilabb -Si-O-Si-kötések jönnek létre [1, 2]. A KPÜ felület szilícium-organikus vegyületekkel szemben mutatott reakcióképességét jelentősen befolyásolja a különböző típusú hidroxilek (izolált, vicinális, geminális) koncentráció aránya, mely a KPÜ előkezelésével szabályozható.

A 4. táblázatban feltüntetett NH₂/OH arányok a hidroxilcsoportok reakciókészségére adnak felvilágosítást. Az adatokból kitűnik, hogy függetlenül a pórusmérettől a módosítatlan KPÜ-k felületi hidroxiljainak 56–58%-a ké-



1. ábra
Módosított kontrollált pórusú üvegek előállítása

pes reagálni a szilícium-organikus vegyülettel (N°1, N°9). A hőkezelt KPÜ-k részlegesen dehidroxilezett felületén található hidroxilek (főként izolált hidroxilek) közel 100%-a reagál a felületmódosítás során (N°2–N°6, N°10–N°13). Az NH_2/OH arányra kapott 1-nél nagyobb érték alapján feltételezhetjük, hogy az alkoxi-szilán a felületi reakció körülményei között aktiválja a dehidroxilezett KPÜ felületét, és így az a hidroxilek számának megfelelőnél több funkciós csoportot képes rögzíteni.

Az említett jelenség egyértelmű magyarázata azonban további vizsgálatokat igényel. Említést érdemel, hogy a 18 órán keresztül levegőben hőkezelt és azt követően lúgozott minták megnövekedett hidroxiltartalmának kb. 70%-a képes reagálni a módosításhoz használt szilánal. A módosítatlan üveghez képest tapasztalt növekedés feltehetően a boranolszoportok nagyobb reakcióképességével magyarázható [2].

A Si-O-Si kötések stabilitásának tanulmányozására vizsgáltuk a felületi amino- és aldehidcsoportok koncentrációjának változását különböző pH-jú oldatokban. A KPÜ-5 minta felületén rögzített aminopropil-csoportok kezdeti koncentrációra (0,260 mmol/g) vonatkoztatott hányada a pH függvényében az alábbiak szerint változik: pH (NH_2 , %): 1(58), 2(50), 4(48), 6,5(49), 8(39), 10(65), 13(33).

Az adatokból látható, hogy a felületen rögzített aminocsoport stabilitása csökken a pH növekedésével. A pH = 10-nél tapasztalt kiugró stabilitás feltehetően azzal magyarázható, hogy ez a pH érték közel esik az aminopropil/KPÜ-5 izoelektromos pontjához.

A KPÜ-4 minta felületén kialakított aldehidcsoport stabilitását különböző koncentrációjú NaOH oldatokban

vizsgáltuk 20 °C-on. A 6 vagy 24 óra időtartamig végzett kezelés hatására a felületen rögzített aldehidcsoportok kezdeti koncentrációra (0,318 mmol/g) vonatkoztatott hányada a következőképpen változik, NaOH koncentráció N, időtartam, óra (CHO, %): 0,001, 6 (100); 0,01, 6 (70); 0,01, 24 (60); 0,1, 6 (46).

A fentiekből összefoglalva megállapítható, hogy a különböző típusú funkciós csoportok mérsékelt stabilitást mutatnak lúgos közegben, de még pH = 12–13 értéknél is a felületi reakcióban kialakított Si-O-Si kötések mintegy 40%-a stabilnak mutatkozik. A funkciós csoportok stabilitására vonatkozó adatok felvilágosítást adnak a módosított kontrollált pórusú üvegek felhasználhatóságára.

Irodalom

- [1] Haller, W.: J. Chem. Phys. 42 (1965) 686
- [2] Janowski, F.—Heyer, W.: Poröse Gläser, Herstellung, Eigenschaften und Anwendung, Leipzig, 1982
- [3] Heyer, W.—Janowski, F.—Wolf, F. Z. Chem. 17 (1977) 212
- [4] Szöllösi, J.: Építőanyag, közlésre elküldve
- [5] Kijenski, J.—Hombek, R.—Malinowski, S.: J. Catal. 50 (1977) 186
- [6] Gisin, B. F.: Anal. Chim. Acta, 58 (1972) 248
- [7] Siggia, S.—Sepal, E.: Anal. Chem. 25 (1953) 830
- [8] Dawidowicz, A. L.—Staszuk, P.: J. Thermal. Anal. 30 (1985) 793
- [9] Dawidowicz, A. L.—Rayss, J.—Suprynowic, Z.: Chromatographia. 17 (1983) 157
- [10] Suprynowicz, Z.—Rayss, J.—Dawidowicz, A. L.—Rodkowski, R.: Chromatographia, 20 (1985) 677
- [11] Dawidowicz, A. L.—Mendyk, E.—Wrobel, M.: Materials Chemistry and Physics, 21 (1989) 463
- [12] Wiesenfeld, J. M.—Stone, J.—Marcuse, D.—Burrus, C. A.—Yang, S.: J. Appl. Phys. 61 (1987) 5447
- [13] Heyer, M.—Wolf, F.: 1. Tagung „Physikalische Chemie der Glasoberfläche“ Gemrode, 1979
- [14] Krauss, H. L.—Naumann, D.: Z. anorg. allg. Chem. 430 (1977) 23

Bazaltszálak viselkedése az aluminátcement-mátrixban ^{*}

Opoczky Ludmilla
Cemkut Kft.

Bevezetés

A szálerősítésű kompozitanyagok legelterjedtebb kötőanyaga a portlandcement. Köztudott, hogy számos mesterséges szálasanyag, így például a bazaltszálak is, a portlandcement-mátrixban lúgos korróziót szenvednek, melynek mértéke a szál kémiai stabilitásától (kémiai összetétel, felületi bevonat), a szál átmérőjének nagyságától, valamint a portlandcement ásványi összetételétől is függ [1–3]. A bazaltszál lúgos korrózióját elsősorban a portlandcementben lévő szilikátásványok hidratációja során felszabaduló $\text{Ca}(\text{OH})_2$ okozza, mely egyben egy másik – beton- és azbesztcementipar területén egyaránt ismert – kellemetlen jelenségnek, a „mészki-virágzásnak” is fő okozója.

Éppen ezért fordult újabban a szakemberek figyelmébe az aluminátcement alapú szálerősítésű kompozitanyagok felé. Így például az Eternit Kft.-ben az osztrák know-how alapján bevezetésre került az ún. „szórt” felületi rétegű színes ac. lemezek előállítására, mely lényegét eredetileg a „szórt” rétegben az azbesztszállal erősített aluminátcement alkalmazása képezte. Az Eternit Kft. szakembereivel közösen olyan megállapításhoz jutottunk, hogy mivel az aluminátcement nem tartalmaz lúgos korróziót okozó szilikátásványokat, így a „szórt” felületi rétegben az azbeszt bazaltszállal helyettesíthető.

A probléma gyakorlati megvalósításához elvileg tanulmányoztuk a bazaltgyapot víz- és lúgállósági viselkedését az aluminátcement-mátrixban a korábban kidolgozott komplex vizsgálati módszerekkel [3, 4].

Kísérleti anyagok és vizsgálati módszerek

Kísérleti anyagunk a jó kémiai stabilitásának bizonyult hazai előállítású bazaltgyapot volt, melynek fontosabb jellemzői az 1. táblázatban láthatók.

A kísérlethez felhasznált „Istrabrand” (jugoszláv) cement kémiai, ill. ásványi összetételére vonatkozó adatait a 2. táblázatban foglaltuk össze. Az „Istrabrand”-cement

*Kivonat az 1991. novemberben Eternit Kft.-nél (Nyersújfalú) megtartott „Azbesztcement” napokon elhangzott előadásból

1. táblázat

Bazaltgyapot kémiai összetétele és átlagos szálátmérője

Komponensek	Tömeg (%)
B_2O	–
SiO_2	41,50
Al_2O_3	14,66
TiO_2	1,62
FeO	5,63
Fe_2O_3	1,23
CaO	20,51
MgO	10,23
K_2O	1,51
Na_2O	2,54
ZrO_2	–
MnO	–
SO_3	0,21
Átl. szálátmérő (μm)	5,8

2. táblázat

A kísérletekhez alkalmazott „Istrabrand” (jugoszláv) cement legfontosabb jellemzői

Kémiai összetétel	(m%)
izz.veszt.	tömegnövekedés
SiO_2	1,11
Al_2O_3	39,90
Fe_2O_3	15,27
TiO_2	1,91
CaO	40,85
MgO	0,47
K_2O	0,03
Na_2O	0,05
SO_3	0,46
szulfidkén,S	0,08
FeO	nem vizsg.
szabad CaO	0,21
Ásványi összetétel	(m%)
C_2AS	5,07
C_2F	25,99
CA	32,87
C_{12}A_7	32,67
CA_2	–
CaSO_4	0,78

igen kis SiO_2 és nagy Fe_2O_3 tartalmú aluminátcement. Igen nagy a kalcium-aluminátok (CA és C_{12}A_7) mennyisége. A gehlenit (C_{12}AS) tartalom minimális. Az „Istrabrand” -cement kémiai összetétele alapján az MSz 4702/9 szerint „Aluminátcement I”-nek minősíthető.

Megvizsgáltuk a bazaltgyapot hatását az aluminátcement szilárdságára, valamint az aluminátcement-mátrixban lévő bazaltszál vizes korrózióval szembeni stabilitását. Ehhez a vizsgálathoz az aluminátcementből, illetve a 3 tömeg%-ban száladalékolt keverékből 0,3 víz-cement tényező mellett $20 \times 20 \times 80$ mm méretű, hasábalakú próbatesteket készítettünk. Ezeket a hasábokat szobahőmérsékleten (95% relatív páratartalmú térben) klímakamrában tároltuk, majd ezt követően kiszalutuk és a további vizsgálatokig vízbemerítve tartottuk.

A szilikátszálak vizes korróziójának gyorsítására egyrészt 48 órás hidratáció után 90°C -on 4 órás atmoszférikus gőzölést; másrészt 7 hetes hidratáció után 87°C -on 24 órás deszúllált vizes eluálást alkalmaztunk.

Ezenkívül megvizsgáltuk az üzemi körülmények között előállított ac. lemezek „szórt” felületi rétegében lévő bazaltszálak állapotát „mesterséges öregítési módszerrel”, ill. autoklávkezeléssel.

Az autoklávozás 170°C -on, ill. 0,79 MPa-on (8 att) történt a következők szerint: felfűtési idő 1,5 óra; hőtartás 4,0 óra; folyamatos lassú lehűtés.

A lejátszódó változásokra szilárdsági és morfológiai (JEOL JSM-35 SEM) vizsgálatok alapján következtettünk.

Vizsgálati eredmények és fontosabb következtetések

Az aluminátcement, ill. bazaltszál-erősítésű aluminátcement szilárdságára vonatkozó eredményei – különböző szilárdulási körülmények mellett – a 3., ill. 4. táblázatban láthatók.

Megállapítható, hogy a bazaltgyapot az aluminátcement mechanikai tulajdonságait kedvezően befolyásolja, a morfológiai vizsgálatok sem utalnak figyelemre méltó szálkorrózióra, mely a korábbi modellkísérletek eredményeivel összhangban van [5, 6]. A bazaltszálak vízállósága azért is fon-

Minta	7 hetes hidratáció		További 24 órás eluálás 87°C -on deszt. vízben
	Nyomószil.	Hajlítószil.	Nyomó-szilárdság (MPa)
Aluminátcement	66,0	10,7	21,0
(etalon)	100%	100%	100%
Aluminátcement	80,0	15,0	26,0
+3% bazaltgyapot	121%	140%	124 %



1–2. ábra

Az ac. lemez „szórt” felületi rétegében lévő bazaltszálak morfológiája autoklávozás után

3. táblázat

A kísérleti minták nyomó- és hajlítószilárdsága

Minta	48 órás hidratáció		További 4 óra 90°C -os gőzölés	
	Nyomószil.	Hajlítószil.	Nyomószil.	Hajlítószil.
Aluminátcement	38,0 MPa	7,6 MPa	17,0 MPa	6,4 MPa
(etalon)	100%	100%	100%	100%
Aluminátcement	48,0 MPa	10,0 MPa	20,2 MPa	8,0 MPa
+ 3% bazaltgyapot	127 %	132 %	119 %	125 %

tos, mert az ac. lemezek tetőfedőanyagként való alkalmazása során a felületi rétegben lévő szálatat vizes korrózió (légköri nedvesség és csapadék) hatása is éri.

Az 1–2. ábrákból egyértelműen megállapítható, hogy a bazaltszálak épek, csak a cement hidratációs termékek szálfelületére való ránövése figyelhető meg. Az ac. lemez „szórt” felületi rétegében lévő bazaltszálak tehát az autoklávozás során sem vizes, sem pedig lúgos korróziót nem

szenvedtek. Ez utóbbit azért szükséges kihangsúlyozni, mert az alap ac. lemez portlandcementből készült, így a szilikátásványok hidratációja során felszabadult $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a lemez felületére diffundálva esetleg lúgos korróziót okozhat.

Kutatásaink eredményei hozzájárultak a „szórt” felületi rétegből a veszélyes azbeszt eltávolításához, ill. környezetbarát színes ac. termék előállításához.

Irodalom

- [1] *Wojnárovits, I.*: Silikattechnik, 42 (1991) 2, 54–60
- [2] *Wojnárovits, I. – Fodor, M.*: Glastechn. Ber. 64 (1991) 6, 155–160
- [3] *Wojnárovitsné, Hrapka, I. – Opczky, L.*: Hung. J. Ind. Chem., 19 (1991) 3, 223–230
- [4] *Wojnárovitsné, Hrapka, I.*: Építőanyag, 36 (1984) 10, 302–312
- [5] *Wojnárovits, I.*: Glass Technology 28 (1987) 5, 208–213
- [6] *Wojnárovits, I.*: Sprechsaal, 120 (1987) 9, 752–755

 **bauma 92[®]**
23. Internationale
Fachmesse **München**
**Die größte Messe der Welt für Bau-
maschinen und Baustoffmaschinen**
6.-12. April 1992



SZAKVÁSÁR BAUMA'92, 1992. április 6–12. MÜNCHEN

1992. április 6-án nyitja meg kapuit Münchenben az Építő- és Építőanyagipari Gépek 23. Nemzetközi Szakvására, a Bauma'92. Április 6–12-ig a bajor főváros lesz a világ ezen a területen dolgozó szakembereinek „Mekkája”.

A Bauma ismét a világ legnagyobb vásáráként mutatkozik be az építő- és építőanyagipari gépek szakterületén. Ezen a hét napon a müncheni vásár 400 000 m² kiállítási területén 29 országból 1407 kiállító fogja bemutatni mindazt, ami a szakemberek munkáját megkönnyíti; amit az építőipar igényel; és amire az építőanyagok gyártóinak szüksége van ahhoz, hogy termékeiket még modernebb gépeken állíthassák elő.

A rendezők — a Münchener Vásár és Kiállítási Társaság és az Építő és Építőipari Gépek Szakbizottsága — több mint negyedmillió látogatót várnak a világ minden tájáról.

A világ vezető gyártói által gyártott legmodernebb technológia, az építőgépek, építőanyagipari, építőipari szállítóeszközök és kisgépek széles körű bemutatása mellett a szakvásár iránymutató problémamegoldásokat és racionalizálási javaslatokat is nyújt mind a fejlett ipari országok felhasználói, mind a szerkezetváltás részeként az új, modern berendezéseket igénylő területek beruházói részére. A gyártók és a felhasználók közötti párbeszéd további fontos területei a megbízhatóság, az egyszerű kezelhetőség és a környezetvédelem.

Ezen nemzetközi csúcsvásáron az információszerzés lehetőségét nagymértékben növelik a párhuzamosan tartandó jelentős szakmai konferenciák, mint amilyenek az Építőipari Gépek Német Kongresszusa, a nemzetközi alagútépítési, csatornaépítési, betongyár és előre gyártott elem technológiai, valamint az útépítési szimpóziumok, melyeket a megfelelő szakmai területek és egyesületek bevonásával szerveztek.

A vásár szervezésénél messzemenően figyelembe vették az európai változásokat — a Nyugat integrálódását, valamint a világ számos területén felmerülő építésgényt.

Közép- és Kelet-Európa átalakulásával várható, hogy a térségben, bár időben elnyújtva és mérsékelt, de nőni fog az építőipari munkák iránti igény.

További részletesebb információk az
Építőanyag Szerkesztőségben,
vagy közvetlenül az alábbi címen:
Münchener Messe — und
Ausstellungsgesellschaft mbH
Messegelände
Postfach 12 1009
D-8000 München 12
Telefon: (089) 51 07-0
Telex: 5 212 086 ameg d
Telefax: (089) 51 07-506



CEMKUT Kft

**Cementkémiai és Cementipari Kutató, Fejlesztő,
Minősítő és Gyártó Korlátolt Felelősségű Társaság**

Cím: 1300 Budapest, Pf. 230

**Ügyvezető igazgatók: Dr. Opoczky Ludmilla c. egyetemi tanár
Simon Gyula okleves vegyészmérnök**

Telefon: 188-3793, Telefax: 168-7626, Telex: 22-6827

Kísérleti üzem: 2800 Tatabánya. Telefon: 06-34-10324

A CEMKUT Kft. tevékenységi köre:

- cementkémiai és -technológiai feladatok megoldásával összefüggő kutatások, fejlesztések;
- cement-, gipsz-, mész- és azbesztcement-ipari termékek minősítése, szabványosítása, minőségének javítása, a termékválaszték bővítésére irányuló kutatások, fejlesztések;
- azbesztcement, illetve egyéb cementalapú szálerősített kompozit termékek kémiával és technológiával összefüggő kutatása, fejlesztése;
- cement-, mész- és azbesztcement-ipari nyersanyagok vizsgálata, technológiai alkalmazhatóság szerinti minősítése;
- egyes környezetvédelmi problémák megoldása, illetve hulladékok hasznosításával, ártalmatlanításával, hulladékmentes technológiák kialakításával kapcsolatos kutatások;
- különleges cementek és cement-, illetve mészkötésű szárazhabarcsok fejlesztése, előállítása, minősítése, kül- és belföldi értékesítése. Aprítási, őrlési, osztályozási, égetési stb. műveletek elvégzése.

A CEMKUT Kft. szakmai tevékenységével összefüggő jogköre:

- az MSZH tanúsítási rendszere akkreditált, független anyagvizsgáló laboratórium. Ebben a

minőségében jogosult cement, mész, azbeszt, azbesztcement stb. nyersanyagok és késztermékek minősítésére, valamint őrlés-technikai laboratóriumi vizsgálatok elvégzésére és minőségi bizonylat kiállítására;

- önálló külkereskedelmi joggal rendelkezik;
- a szakterületre vonatkozó szaktanácsadás, szakértői tevékenység.

A CEMKUT Kft. által kifejlesztett és a Tatabányai Kísérleti Üzemben gyártott termékek:

- SZIREDIN nem robbanó repesztőanyag rideg tárgyak, betonok, közetek környezetkímélő feldarabolására;
- horonytömítő duzzadócement kézi és gépi bedolgozáshoz;
- SZIKKI RAPID I. por alakú kötőgyorsító, főleg torkret bedolgozási technológiához;
- SZITER önterülő, cementalapú aljzatsimító anyag;
- fehér vagy szürke gyorskötő felületi tömítőanyag;
- műemléki habarcs-kötőanyag;
- VI öntő, illetve betonjavító habarcs (Vergussmörtel-VI) PSB PAGEL eljárás alapján gyártva;
- fokozott szulfátállóságú (FSC) cement;
- módosított kötésű, gipszmentes nagy szilárdságú cement (MNC) stb.

**Felsorolt termékeinkről bővebb felvilágosítással,
szíves rendelkezésükre állunk
személyesen vagy telefonon.**

**A termékek megrendelhetők budapesti központunkban,
vagy a Tatabányai Kísérleti Üzemünkben.**

ÉGSZI Gazdaságsszervező Intézet

Ingatlanközvetítés — értékbecslés című szaktanfolyamot szervez

A Belügyminiszter 8/1990. (II. 1.) BM számú rendelete szabályozza az ingatlanközvetítési és értékbecslési tevékenység jogosultságát, a képesítés és képzés rendjét.

A képesítés tanfolyami oktatás keretében szerezhető meg. A tanfolyam két részből (alap- és középfokból) áll.

Az **alappokú** tanfolyam kétszer egyhetes időtartamú oktatásból, azt közvetően írásbeli, majd szóbeli vizsgából áll.

A felvétel feltételei:

- felsőfokú végzettség, vagy
- középiskolai végzettség + 1 éves szakmai gyakorlat.

A felsőfokú végzettséggel rendelkezők az alappokú előadás hallgatása alól felmentést kaphatnak. Az alappokú végzettség ingatlanközvetítésre jogosít.

A **középfokú** tanfolyam háromszor egyhetes időtartamú oktatásból (előadás, konzultáció és gyakorlat), azt követően írásbeli, majd szóbeli vizsgából áll.

A felvétel feltételei:

- az alappokú tanfolyam sikeres elvégzése (mint alapfeltétel), továbbá
- felsőfokú végzettség, vagy
- középiskolai végzettség + 2 éves szakmai gyakorlat.

A középfokú végzettség ingatlanok forgalmi értékbecslésére jogosít.

A Belügyminisztériumtól kapott engedély alapján az ÉGSZI Gazdaságsszervező Intézet

KÉPESÍTÉST

biztosító
SZAKTANFOLYAMOT

szervez. A tanfolyam célja: a vállalkozók/vállalatok szakemberei részére a felkészülés és a vizsgafelté-

telek megteremtése a tevékenység végzéséhez előírt képesítés megszerzéséhez.

A tanfolyam és vizsga helye:

ÉGSZI Gazdaságsszervező Intézet
Budapest II., Csalogány u. 9.
földszinti tanácsterem.

A tanfolyam díjal, melyek a jegyzetek árát és a vizsgadíjat is magukban foglalják:

Alappokú tanfolyam:	12 900,— Ft/fő
Alappok csak vizsga esetén (a tanfolyam látogatása nélkül):	10 000,— Ft/fő
Középfokú tanfolyam:	16 800,— Ft/fő
Pótvizsga:	2 500,— Ft/fő

SZTJ 819-5 tanfolyami oktatás
ÁFA adókulcs adómentes
Adóazonosító szám: 10006203-201

Fontosabb tudnivalók

A jelentkezéseket a beérkezés sorrendjében fogadjuk el.

A szaktanfolyam **kezdési** időpontja:

A jelentkezők számának függvényében folyamatosan kerül kijelölésre.

Fizetés módja: a mellékelt csekken, vagy átutalással

az MHB 220-06200 számú egyszámlára „ÉRTÉKBECSLÉS SZAKTANFOLYAM” mejelöléssel.

További felvilágosítás:

ÉGSZI Gazdaságsszervező Intézet
Budapest II., Csalogány u. 9.
Postacím: 1251 Budapest, Pf. 46.
Telex: 22-5138
Telefon: 201-1382, vagy
201-0981/263/266
201-0166/263/266

Technológiaváltás a síküveggyártásban

Sápi Lajos

Hunguard Float-Üveg Kft., Orosháza

Az 1974-től napjainkig eltelt 15 esztendő történelmi távlatokban igen kicsi, de a technika rohamos fejlődésében már technológiai váltást kíván. Hogy ez nálunk, itt Orosházán is megtörténik, azt azonban nagyon kevesen gondolták. De megtörtént. Jelentős esemény volt az új Pittsbourg technológiájú húzott síküveggyár indítása 1974 novemberében. Az üveggyártás új típusát, egy új üzemeltetett annak sok dicsőségével, de sok-sok nehézségével együtt. Új ipari munkásság fejlődött, formálódott és ez alapja lehetett a technológia továbblépésének.

A fejlett ipari országokban az ötvenes évekre az építészeti üveg iránt jelentkező igényeket az akkor üzemelő üvegipari háttér mennyiségileg kielégítette. A volt szocialista országokban, s így Magyarországon is az akkor létező technológiával, de nem a legmodernebbel jöttek létre új gyárak, így Salgótarjánban vagy Orosházán is.

Az építészet területén az egyre nagyobb üvegfelületek jöttek divatba; a járműüveggyártás minden eddiginél nagyobb felfutása volt tapasztalható. E két felhasználási kör mind magasabb követelményeket támasztott az üvegiparral szemben. Ezen igények adtak ösztönzést egy új technológia kidolgozására, melyet az angliai székhelyű Pilkington Brothers cég munkatársai dolgoztak ki az 1950-es évek végére. Ez az új technológia a float üvegtechnológia, az úsztatott eljárás, mely lehetővé teszi az optikailag torzításmentes síküveg előállítását.

Az új technológia elterjedése a 80-as évekre rendkívüli módon felgyorsult. Nyugat-Európában sorra szüntek meg a hagyományos húzott síküveggyárak, s indultak a float technológiával. A float üveg mint termék minőségében egy minden területen felhasználható üveget ad, de gyártástechnológiájából adódóan lényegesen kisebb fajlagos költséggel állítható elő.

A magyar üvegiparnak is szüksége volt az új technológián alapuló síküveggyár létrehozására. Ennek érdekében az 1980-as évek közepétől tárgyalások kezdődtek a lehetséges beruházásról. Az üvegipar vezetőinek figyelembe kellett venni a tárgyalásoknál, hogy

- nem elég egy új technológiát megvásárolni, hatékony működtetéséhez vezetési rendszert is alkalmazni kell;

- a magyar piac igen szűkös, az európai konkurencia erős, így jelentős piacot, exportterületet is szerezni kell;
- az üzemelő két húzott síküveggyár termelésének a fele sem értékesíthető Magyarországon, így a versenyből adódóan ezek rövid időn belül megállásra kényszerülnek. Igyekezzünk felhasználni valamelyik gyár technika – szellemi háttérét. De melyiket?

A technológia, a management, a piac együttes biztosítását, folyamatos profitábilis működtetését a vegyes vállalati forma látszott legjobban biztosítani. A nálunk bekövetkező politikai-gazdasági változások erre lehetőséget is adtak.

A tárgyalások során jött létre kapcsolat az amerikai GUARDIAN vállalatcsoporttal, amely cég 1981-ben Luxemburgban megépítette első európai float üveggyárát. Ma már a HUNGUARD belépésével 4 üzemelő float sora van Európában.

De nézzük a fontosabb eseményeket és időpontjait:

- a vegyesvállalat létesítésére is hajlandó partnerek közül 1987 őszére kiválasztásra kerül a Guardian és a telepítés helyének Orosháza;
- 1988. július 16., Chicagó: vegyesvállalati megállapodás megkötése;
- 1988. november 20., Budapest: társasági szerződés aláírásával a Hunguard megalapítása. A társaság tevékenységét szabályozó, a beruházásra, értékesítésre, bankhitelekre vonatkozó szerződések aláírása;
- 1988 december 9-én a Cégbíróság bejegyzi a HUNGUARD Float-Üveg Kft.-t. A társaság törzstőkéje 20 mill. USD, melyet 1989. május 30-án 30 mill. USD-nek megfelelő 1.682 ezer Ft-ra emelnek a tagok, az Üvegipari Művek és a Guardian Glass;
- 1989 márciusában a tervezési munkák ütemének megfelelően kiadásra kerülnek az első kivitelezői tenderek;
- 1989. május 16-án az ÜM és Guardian Glass közötti szerződés értelmében tőkerész vásárlással a Guardian 73, 3%-os tulajdont szerez, s opciót arra, hogy ezt 80%-ra növelje a termelés beindulása után;
- 1989 június 22., Orosháza: alapkövetétel, s ezzel az építési munkák beindulása;
- 1990 május 30-án a húzott síküveg kemence leállása, üvegleeresztés;

- 1991 január 11-én a kemence felfűtésének megkezdése;
- 1991 február 3-án üvegszalag megindítása;
- 1991 február 8.: az első üvegszállítmány az Orosházi Üvegyárba;
- 1991 február 15.: az első jumbó 6 x 3,2 m-es tábla export úticélja Olaszország;
- 1991 május 3.: a kemence és a sor névleges 450 t/nap kapacitással üzemel;
- 1991. szeptember 4.: ünnepélyes üzemavatás.

Az építési munkák megkezdésétől számított 19. hónapban megindult a termelés a 120 mill. USD (jelenlegi áron kb. 9 milliárd Ft) beruházáson.

A GUARDIAN család új tagja a HUNGUARD Orosházán kb. 250 dolgozónak, alkalmazottnak hosszú távon megélhetést biztosít. A dolgozók felvétele az igényeknek megfelelően, folyamatosan történt. Beindultak a különfé-

le tanfolyami képzések, oktatások. Itt egy munkakör van: az üvegyártó operátor. S ebbe a munkakörbe beletartozik nemcsak a szorosán vett üvegyártás, de annak kiegészítő részei is. A képzés jelentős állomása volt a hathetes szakmai gyakorlat Luxemburgban. Valószínűleg ennek is tulajdonítható, hogy az indítás jól és gyorsan történt, melyre a külföldi vezetők is elégedettek voltak.

Április óta a termelés és műszaki irányítás teljes önállósággal történik. A piacon óriási a verseny. Ebben a versenyben a jó minőség, a pontos szállítás, a vevő igényeinek teljesítése mellett, csak a Guardian kialakított piaci munkájával együtt tudunk talpon maradni és minél jobb pozíciókat elérni. Tudjuk és valljuk, hogy a jó minőségű munka alapja az odaadás, a fegyelem, a megfelelő munkakörülmények biztosítása.

A VILÁG SZILIKÁTIPARÁBÓL

A Riedhammer állandóan fejleszti forgódobos kemencéit

A Riedhammer cég a finomkerámiai iparban használandó görgődobos kemencéinél is az ún. gyorségetési technikát vezeti be.

Az első 1400 °C hőmérsékletáig üzemeltethető forgódobos csőkemencét a C.M. Hutschenreuther részére építették meg 1985-ben. Egy évvel később a spanyolországi Gijonban 44 m hosszú (5-7 tonna/nap kapacitású) kemencét helyeztek üzembe, amely alkalmas a porcelánmáz beégetésére. 1991. július 30-án egy újabb Riedhammer forgó elrendezésű csőkemence kezdte meg a termelést a Rosenthal cégnél (Thomas Kulm am Kulm). Ez utóbbi létesítmény a saját kategóriájában jelenleg a legnagyobb kapacitású a világon (12 tonna/nap). Optimális berakási sűrűséggel kiváló energiakihasználási tényezőt lehet elérni (csak 2500 kcal/kg), s a kemence hulladékhő-

jét szárításra lehet felhasználni. A kemencéhez csatlakozik egy fluorabszorpciós berendezés, így a legszigorúbb ökológiai előírások is kielégíthetők.

cfi/Ber. OKG.68, No 7/8 (1991)

Közös vállalat kipufogógázt tisztító katalizátor gyártására

Gépkocsik kipufogógázát tisztító katalizátorokat gyártó és forgalmazó német-szovjet érdekeltségű vegyesvállalat alapításáról írtak alá megállapodást Frankfurtban a Heraeus és Asalmaz (szovjet) cég képviselői. A Heraeus-Asalmaz Katalysatoron GmbH 20 millió DM alaptőkéjéből a Heraeus 60%-kal, a szovjet külkereskedelmi vállalat, az Asalmaz 40%-al részesedik. Az üzemi katalizátorgyártás első színhelye a svédországi Karlskoga, ahol már 1988 óta rendelkezik gyártókapacitással a Heraeus, de a megállapodás értelmében a későbbiek során a Szovjetunióban is építenek egy üzemet.

Sprechsaal, vol. 124.No.6. (1991)

A nemzetközi üvegtudományról és az International Commission on Glass működéséről

Az Üvegipari napokhoz kapcsolódóan Magyarországon tartja ütését a Nemzetközi Üvegbizottság. Hazánk a Szilikátipari Tudományos Egyesület jogi tagsága révén 1971 óta tagja az International Commission on Glass-nak, röviden az ICG-nek. Az üvegtudomány oktatásában, a nemesített üvegtermékek, üvegkerámiák tulajdonságainak kutatásában, előállításában érdekelt szakemberek számára szinte egyedülálló módon ez a nemzetközi tudományos szervezet biztosít biztos hátteret.

Mit is jelent ez a háttér?

Az ICG nem-profit érdekelttségű, több mint 25 országbeli műszaki-tudományos szervezet társulása. Ezek fő feladata az üvegtudomány és az üvegtulajdonságokkal, az üveg gyártásával foglalkozó mérnöki tudományok oktatásának és művelésének pártolása. Az ICG-t 1933-ban alapították. Az ICG alapokmánya szerint „a Commission feladata minden eszközzel elősegíteni és összehangolni azoknak a szakembereknek az együttműködését, akik az üvegtudomány, üvegművészet, ipartörténelem és üvegtechnológia területén tevékenykednek”.

Az ICG az évenként megrendezett konferenciák és a háromévente tartott üvegtudományi kongresszusok segítségével, a kutatási eredmények publikálásával széles körű információcserét kíván biztosítani. Különösen fontos ez a műszaki üvegek területén. Ennek elősegítésén jelenleg 21 műszaki bizottság tevékenykedik. Ezeknek a Technical Committee-knek nagyon szigorú szabályai vannak. Csak élő, aktuális, az üveggel, az üvegtermék-tulajdonságokkal szorosan összefüggő tudományterületeken lehet ilyen bizottságot életre hívni, ugyanakkor a feladatát teljesített, vagy inaktívvá vált műszaki bizottságokat a Coordinating Technical Committee elnöke rövid úton megszünteti. Nem ülésezni kívánnak ezek a bizottságok, hanem meghatározott tudományos-műszaki cél elérése érdekében nemzetközileg elismert szakemberek bevonásával együttműködni. Ez az együttműködés azokat az áldozatkész, önzetlen, anyagi terheket is vállalni kész szakembereket fogja össze, akik a honi műszerpark, ismeretanyag, tudás alkalmazásával, nemzetközileg is összevethető eredmények közreadásával igyekeznek az üveg-tudományt fejleszteni, előbbre vinni.

Érdeemes áttekinteni a Technical Committee-k (TC) listáját:

TC 1 Terminológia és Publikáció

TC 2 Kémiai ellenállóképesség és analízis

TC 6 Az üveg mechanikai tulajdonságai

TC 7 Üvegtelenedés

TC 10 Az üveg optikai tulajdonságai

TC 11 Üveg és tűzállóanyag kölcsönhatás

TC 12 Dokumentáció

TC 13 Környezetvédelem

TC 14 Gázok az üvegben

TC 15 Műszerezés, mérés, automatizálás

TC 16 Sol-gel üvegek

TC 17 Az üvegek archeometriája

TC 18 Üvegolvadákok tulajdonságai

TC 19 Üvegfelület vizsgálat fizikai módszerei

TC 20 Optoelektronikai üvegek

TC 21 Üvegolvadási folyamat modellezése

Magyarország korábban is képviseltette magát ezekben a műszaki bizottságokban. Jelenleg a Veszprémi Egyetem Szilikátkémiai és -Technológiai Tanszékének oktatója vesz részt a TC 7 Devitrification munkájában. Az adalékmentes kordierit üveg kristályosítása témakörben működnek együtt. 1988 óta végzünk kutatásokat. Az eredményekről 1989-ben Jenában az Otto Schott Kolloquiummal, 1990-ben Düsseldorfban a Glastechnische Gesellschaft szervezésében megtartott konferenciával, és 1991-ben Cambridge-ben a VIIth International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids konferenciával egyidőben megtartott TC ülés keretében számoltunk be.

Nagyon érdekes és hasznos volt ahogyan az angol, brazil, német, japán, francia és magyar szakemberek a különböző módszerekkel, mérőműszerekkel kapott eredményeiket összehasonlították. A közös munka eredményeiről a TC 7 bizottság elnöke az 1992-ben az USA-ban megrendezésre kerülő üvegtudományi kongresszus tárgyú konferencián is be fog számolni.

Az ilyen és hasonló, a tudományos munkát, együttműködési szándékot segíti az ICG adminisztratív szervezete a Council, amely az elnök vezette Bureau-ból, a Steering Committee-ből és a már említett Coordinating Technical Committee-ből áll.

Ennek a vezető testületnek a tagjai kérték a lehetőséget, hogy éves közgyűléseiket, annual meetingjüket 1992 tavaszán Budapesten tarthassák. A magyar üvegipar támogatásával a Szilikátipari Tudományos Egyesület lesz a vendéglátó szervezet. Ez alkalommal az Üvegipari Napok rendezvénye adja a tudományos keretet a nemzetközi

szervezet vezetőinek Council Meeting-jéhez, és jó lehetőséget kínál a magyar üveg-oktatás, -kutatás és -gyártás eredményeinek bemutatására.

Magyarország legutóbb 1981-ben a Siliconf-fal egyidőben adott othont a Steering Committee ülésének.

Az ICG nemzetközi szervezeti tagságot nemcsak az aktív üveges szakemberek munkája, hanem a magyar üvegyárak és a Szilikátipari Tudományos Egyesület egyáltalán nem könnyű anyagi áldozatvállalása teszi lehetővé a tagsági díj rendszeres befizetésével és a tagsággal járó adminisztratív feladatok zökkenőmentes ellátásával.

A minden szempontból reményteljes magyarországi gazdasági és politikai átalakulás és a Council tagjaival kialakult – a szakmai-tudományos kapcsolaton túli – jó em-

beri, baráti kapcsolat egy szerény lépést jelent az európai közös ház irányába.

Az integrálódást szeretnénk azzal is elősegíteni, hogy az 1992 októberében Madridban megrendezésre kerülő 16th International Congress on Glass rendezvényen több publikációval veszünk részt.

Hasznos információként közreadjuk, hogy az 1993. évi annual meeting Athénben lesz, az 1994. évi találkozó helyszíne még nem ismert. Az 1995. évi 17. üvegtkongresszus rendezési jogát Kína kapta.

Szabó István
Veszprémi Egyetem

Az információtechnológia-képzési alapítványról

A magyar gazdasági fejlődésben érdekelt több külföldi és hazai cég, szervezet felismerte azt, hogy a korszerű információtechnológia alkalmazása nemcsak előfeltétele, hanem egyben hajtómotorja is a folyamatban levő átalakulásnak. Ezért alapítványt hoztak létre a legfejlettebb informatikai technikák újszerű, aktív és hatásos magyarországi bevezetésének elősegítésére.

Az alapítvány által működtetett képzési rendszer kiegészíti az egyébként örvendetesen fejlődő hazai iskola-rendszerű és egyéb oktatási-továbbképzési formákat.

Az alapítvány tevékenységének sajátossága az, hogy szervesen bevonja a vállalati legfelsőbb vezetőket a képzési folyamatba, és az információtechnológiát a vállalati stratégia eszközeként kezeli.

Az alapítvány külföldi szponzorai olyan tekintélyes nemzetközi vállalatok, mint a Siemens-Nixdorf és a Digital Equipment (DEC) nemzetközi számítógépfelkészítő és szállító vállalatok, az Oracle Corporation, a vezető adatbázisfejlesztő cég, és a Coopers and Lybrand, a világ egyik legnagyobb üzleti szaktanácsadó szervezete.

Ezek a vállalatok minden Magyarországon szükséges iparágra nézve speciális, nemzetközi tapasztalatot hoznak magukkal, a legmodernebb oktatási licenceket adják át az alapítványnak, és megteremtik az oktatáshoz szükséges technikai hátteret. Ezek a szervezetek (amelyek összforgalma világszerte mintegy 40 milliárd dollárt tesz ki) összességükben közel 600 000 ember üzleti és szakmai tapasztalatát, szaktudását hozzák Magyarországra.

Az alapítvány mintegy egymillió USD értékű vagyontörvényében kezdi meg munkáját.

Mint hogy azonban több, Magyarországot támogatni kívánó nemzetközi szervezet (így a Közös Piac) hozzájárulását a képzés első eredményeitől, illetve a magyar hozzájárulás és aktív részvétel mértékétől teszi függővé, az alapítók bíznak abban, hogy a magyar kormányservek is felkarolják ezt a kezdeményezést. Így öt év alatt a tervbe vett 3000–5000 ipari vezető és szakember kiképzése megvalósítható.

Az alapítvány kuratóriumában a következő szervezetek képviseltetik magukat: MVMT, OKHB, MATÁV, Coopers és Lybrand Kft., SZÁMALK, Csepeli Autógyár, IQ Soft, Siemens-Nixdorf, Digital Equipment Corporation, Oracle Corporation, Coopers és Lybrand Deloitte, London, Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság, Állami Vagyongyökség.

RENDEZVÉNYEK

4. Hőszigetelő tűzállóanyag konferencia

A Cseh és Szlovák Műszaki Kamara (CSVTS) keramikusszövetségének tűzálló tagozata 1991. október 8-9-én rendezte meg Karlovy Vary-ban a 4. Hőszigetelő tűzállóanyag konferenciát, melyen:

- hőszigetelő tűzállóanyagok gyártástechnológiai,
- hőszigetelő tűzállóanyagok alkalmazástechnikai paraméterei, konkrét alkalmazási lehetőségei,
- hőszigetelő tűzállóanyagok minőségvizsgálati módszerei, minőségellenőrzési módszerek,
- hőszigetelő tűzállóanyagok szabványosítási kérdései

témakörökben hangzottak el előadások. Ezekon kívül sor került konkrét gyártmányok, anyagminőségek ismertetésére, és a felhasználási módok bemutatására.

A volt szocialista országok szakemberei előadásaiukban rámutattak arra, hogy országaik képesek különböző szálas tűzálló gyártmányok előállítására (pl. a nagy gyártmányokkal rendelkező cseh-szlovák SIBRAL termékek). Az egyes bemutatott és ismertetett anyagok alkalmasak a kerámiaipari szárítók előre gyártott elemeihez, tűzálló falazatok, illetve épületek hőszigetelésére.

A konferencián egyesületünk képviselőjében Dratsai Géza fejlesztőmérnök (Alföldi Porcelángyár) vett részt.



PANNONGLASTECHNIK

Ipari, Szolgáltató- és
Kereskedelmi Kft.

Vági Margit ügyvezető

1119 Budapest, Fehérvári út 71-73.

Telefon: 161-3623

Fax: 181-3551

ÜVEGHUTA

Ipari, Kereskedelmi
Művészeti és
Szolgáltató Kft.

Szalay György ügyvezető

1119 Budapest

Fehérvári út 71-73.

Telefon: 161-3625

Fax: 181-3551



IZOTÓPTECHNIKA Kft.



Harsányi György ügyvezető
1119 Budapest, Fehérvári út 71-73.
Telefon: 161-3624
Fax: 181-3551

AZBESZTMENTES HŐVÉDŐ RUHÁZAT

Karabélyos Péter ügyvezető
1011 Budapest, Pala u. 8.
Telefon/fax: 201-1965



TERMOSIL Kutató és Fejlesztő Kft.
