

TARTALOM

- 102** A kezelési időtartam hatása a cement-ioncserélő-gyanta-bentonitanyag keverékből származó ¹³⁷Cs frakcióra
Ilija Plečaš ■ Slavko Dimovic
- 104** Disszipációs folyamatok hőmérsékletfüggésének tanulmányozása a Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O rendszerbe tartozó, napenergia felhasználásával szintetizált, erősen anizotrop, magas hőmérsékletű szupravezetőknél
J. G. Chigvinadze ■ J. V. Acrivos ■ S. M. Ashimov ■ D. D. Gulamova ■ T. V. Machaidze ■ D. Uskenbaev
- 108** Magyar Termék Nagydíj
- 109** Üvegyapot termékek korrózióállóságának objektív megítélése
Szemán József
- 112** XXIV. Téglás Napok
- 114** ELID (Electrolytic In-process Dressing) – a progresszív kerámiák nanométer nagyságrendű felületfiniselő technológiája
Kazutoshi Katahira ■ Hitoshi Ohmori
- 118** A tűzteher utáni hűtés sebességének és módjának hatása a beton maradó nyomószilárdságára
Fehérvári Sándor ■ Salem Georges Nehme
- 123** Egyesületi és sajtóhírek
- 124** Bányaföldtani tapasztalatok a pécsváradi homokbányában
Klespitz János
- 127** Egyesületi és sajtóhírek
- 128** A Quarzal® termékek jellemzői és viselkedése, avagy korszerű-e még a slikeröntéssel gyártott szilika az üvegyiparban?
Günter Fiederling
- 131** 60 éves ünnepi konferencia

CONTENT

- 102** Curing time effect on the fraction of ¹³⁷Cs from cement-ion exchange resins-bentonite clay composition
Ilija Plečaš ■ Slavko Dimovic
- 104** Temperature dependence investigation of dissipation processes in strongly anisotropic high-temperature superconductors of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system synthesized using solar energy
J. G. Chigvinadze ■ J. V. Acrivos ■ S. M. Ashimov ■ D. D. Gulamova ■ T. V. Machaidze ■ D. Uskenbaev
- 108** Hungarian Quality Product Award
- 109** Detached determination of glasscorrosion of glass wool
József Szemán
- 112** 24th "Days of Brick"
- 114** Nano level surface finishing technology of advanced ceramics – ELID (electrolytic in-process dressing)
Kazutoshi Katahira ■ Hitoshi Ohmori
- 118** The effect of the speed and the method of cooling down on the residual compressive strength of concrete after fire
Sándor Fehérvári ■ Salem Georges Nehme
- 123** Society and professional news
- 124** Quarry-geological observations in the Pécsvárad sand-pit
János Klespitz
- 127** Society and professional news
- 128** Characteristics and behavior of the slip-cast material Quarzal® or is slip-cast fused silica still up-to-date for glass production?
Günter Fiederling
- 131** Conference of the 60 years old Society

A finomkerámia-, üveg-, cement-, mész-, beton-, téglá- és cserép-, kő- és kavics-, tűzállóanyag-, szigetelőanyag-iparágak szakmai lapja

SZERKESZTŐBIZOTTSÁG • EDITORIAL BOARD

Dr. GÖMZE A. László – elnök/president
TÓTH-ÁSZTALOS Réka – főszerkesztő/editor-in-chief
Prof. Dr. TALABÉR József – örökös tiszteletbeli elnök/senior president
WOJNÁROVITSNÉ DR. HRAPKA ILLONA – örökös tiszteletbeli felelős szerkesztő/senior editor-in-chief

ROVATVEZETŐK • COLUMNISTS

Anyagtudomány • Materials science – Prof. Dr. SZÉPVÖLGYI János
Anyagtechnológia • Materials technology – Dr. Kovács Kristóf
Környezetvédelem • Environmental protection – Prof. Dr. Csöke Barnabás
Energiagazdálkodás • Energetics – Prof. Dr. Szűcs István
Építőanyag-ipar • Building materials industry – Prof. Dr. TAMÁS Ferenc

TAGOK • MEMBERS

Prof. Dr. Parvin ALIZADEH, APAGYI Zsolt, Prof. Dr. BALÁZS György, Dr. BOKSAY Zoltán, Prof. Dr. David HUI, Prof. Dr. GÁLOS Miklós, Prof. Dr. KOZO ISHIZAKI, Dr. JÓZSA Zsuzsanna, Prof. Dr. KAUSAY Tibor, KÁRPÁTI László, Prof. Dr. Sergey N. KULKOV, MATTYASOVSKY ZSOLNAY Eszter, Prof. Dr. OPOCZYK Ludmilla, Dr. PÁLVÖLGYI Tamás, Dr. RÁCZ Attila, Dr. RÉVAY Miklós, SCHLEIFFER Ervin

TANÁCSADÓ TESTÜLET • ADVISORY BOARD

Dr. BERÉNYI Ferenc, FINTA Ferenc, KATÓ Aladár, KISS Róbert, KOVÁCS József, Dr. MIZSER János, SÁPI Lajos, Soós Tibor, SZARKÁNDI János

A folyóiratot referálja a Cambridge Scientific Abstracts. A szakmai rovatokban lektorált cikkek jelennek meg.

Kiadja a Szilikátipari Tudományos Egyesület
1027 Budapest, Fő u. 68.
Telefon és fax: 06-1/201-9360
E-mail: info@szte.org.hu

Felelős kiadó: Dr. SZÉPVÖLGYI János SZTE ELNÖK

Egy szám ára: 1000 Ft
A lap az SZTE tagok számára ingyenes.

A 2009. évi megjelenést támogatja:
„Az Építés Fejlesztéséért” alapítvány

Nyomdai munkák: SZ & SZ KFT.
Tördelőszerkesztő: NÉMETH Hajnalka
Belföldi terjesztés: SZTE
Külföldi terjesztés: BATHYANY KULTUR-PRESS KFT.

HIRDETÉSI ÁRAK 2009-TŐL

| | |
|------------------------|------------------|
| B2 borító színes | 139 000 Ft + ÁFA |
| B3 borító színes | 128 000 Ft + ÁFA |
| B4 borító színes | 150 000 Ft + ÁFA |
| 1/1 oldal színes | 105 000 Ft + ÁFA |
| 1/1 oldal fekete-fehér | 58 000 Ft + ÁFA |
| 1/2 oldal fekete-fehér | 29 000 Ft + ÁFA |

Az előfizetési és hirdetési megrendelő letölthető az SZTE honlapjáról.

A lap teljes tartalma olvasható a www.szte.org.hu honlapon.
HU ISSN 00 13-970x INDEX: 2 52 50 • 61 (2009) 101-132

A SZILIKÁTIPIARI TUDOMÁNYOS EGYESÜLET

TÁMOGATÓ TAGVÁLLALATI

3B Hungária Kft. ■ Air Liquide Kft. ■ Altek Kft. ■ Anzo Kft.
Baranya Téglakft. ■ Basalt Középkő Kőbányák Kft.
Berényi Téglaiipari Kft. ■ Betonopus Bt. ■ Budai Téglakft. Zrt.
Cemkut Kft. ■ Colas-Északkelet Kft. ■ Complexlab Kft.
Deco-Mat Kft. ■ Duna-Dráva Cement Kft. ■ Fátyolüveg Kft.
Fehérvári Téglaiipari Kft. ■ G&B Elastomer Trade Kft.
Gamma-Kerámia Kft. ■ GE Hungary Zrt. ■ Geoteam Kft.
Holcim Hungária Zrt. ■ Hunext Kft. ■ Imerys Magyarország
Tűzállóanyaggyártó Kft. ■ Interkerám Kft. ■ Keramikum Kft.
KK Kavics Beton Kft. ■ KÖKA Kő- és Kavicsbányászati Kft.
Kötési Kft. ■ KTI Nonprofit Kft. ■ Kvarc-Ásvány Kft.
Libál Lajos ■ Licht-Tech Kft. ■ Magyar Téglás Szövetség
Magyar Cementipari Szövetség
Mályi Téglakft. ■ Messer Hungarogáz Kft.
MFL Hungária Kft. ■ Mineralholding Co. Ltd.
MTA KK Anyag- és Környezetkémiai Intézet
Nagykanizsa Téglagyár Kft. ■ OMYA Hungária Kft.
Pannon-Perlit Kft. ■ Perlit-92 Kft.
Piarista Szakiskola, Gimnázium és Kollégium
Saint-Gobain Weber Terranova Kft. ■ SIAD Hungary Kft.
Szema-Makó Kft. ■ SZIKKTI Kft. ■ SZIKKTI Labor Kft.
Tégla- és Cserépipari Szolgáltató Kft. ■ URSA Salgótarjáni
Üvegyapot Zrt. ■ Wienerberger Zrt. ■ WITEG Kőporc Kft.
Xella Magyarország Kft. ■ Zalakerámia Zrt.
Zsindely "kas" Kft. ■ Zsolnay Porcelánmanufaktúra Zrt.

Curing time effect on the fraction of ^{137}Cs from cement–ion exchange resins–bentonite clay composition

ILIJA PLEČAŠ • Institute of Nuclear Sciences "Vinča" • iplecac@vin.bg.ac.yu

SLAVKO DIMOVIC • Institute of Nuclear Sciences "Vinča"

Received: 08. 04. 2009. • Érkezett: 2009. 04. 08.

To assess the safety of disposal of radioactive waste material in cement, curing conditions and time of leaching radionuclides ^{137}Cs have been studied. Leaching tests in cement–ion exchange resins–bentonite matrix, were carried out in accordance with a method recommended by IAEA. Curing conditions and curing time prior to commencing the leaching test are critically important in leach studies since the extent of hydration of the cement materials determines how much hydration product develops and whether it is available to block the pore network, thereby reducing leaching. Incremental leaching rates R_n (cm/d) of ^{137}Cs from cement–ion exchange resins–bentonite matrix after 240 days were measured. The results presented in this paper are examples of results obtained in a 30-year concrete testing project which will influence the design of the engineer trenches system for future central Serbian radioactive waste storing center.

Keywords: cement, radioactive waste, radionuclide, leaching, concrete

Cement-waste matrix characteristics

The objectives of immobilization are to convert the waste into forms which are:

- leach resistant, so that the release of radionuclides will be slow even in contact with flowing water,
- mechanically, physically and chemically stable for handling, transport and disposal.

Although cement has several unfavorable characteristics as a solidifying material, i.e. low volume reduction and relatively high leachability, it possesses many practical advantages: good mechanical characteristics, low cost, easy operation and radiation and thermal stability. It is generally assumed that the cement leachability of ^{137}Cs and other radionuclides can be reduced by adding minerals like bentonite and zeolite.

The resin has active groups in the form of electrically charged sites. At these sites ions of opposite charge are attached but may be replaced by other ions depending on their relative concentrations and affinities for the sites. Spent cation exchange resins containing ^{60}Co and represent a major portion of the solid radioactive waste in nuclear technology [5]. Cement is used as a solidification material for the storage of intermediate-level radioactive waste [1, 4]. However, the retention of radionuclides, especially cesium, in the cement matrix is negligible [6, 5, 7]. The sorption of cesium on cement is low and diffusivity of cesium in the hydrated cement is high. Only when the cement is mixed with a material having a significant sorption capacity, normally bead or powdered ion exchange resins, is the leachability of cesium and cobalt from the cement matrix low enough to be acceptable.

Although cement has several unfavorable characteristics as a solidifying material, i.e. low volume reduction and relatively high leachability, it possesses many practical advantages: good mechanical characteristics, low cost, easy operation and radiation and thermal stability (Torstenfeld at al, 1988). It is generally assumed that the cement leachability of ^{137}Cs and other radionuclides can be reduced by adding minerals like bentonite, vermiculite and clinoptilolite.

Curing time is critically important in leach studies since the extent of cement hydration determines how much hydration

Dr. Ilija B. Plečaš

received the degree of B.Sc. Chem.Eng, Mr Sci and Ph.D. at the Faculty of Technology at the Belgrade University. He has been employed in the Radiation and Environmental Protection Laboratory in the "VINČA" Institute of Nuclear Sciences" since 1973 and constantly engaged in research and design in the field of radioactive waste treatment, storing and disposal, specially in the field of immobilization of radioactive waste by cement. He published more than 40 papers in International Journals and more than 80 papers on International Conferences and Symposia. In the period 1992–1999., he has been Head of the Radiation and Environmental Protection Department in the "Vinča" Institute of Nuclear Sciences. In the period 1999–2001, he has been Acting director of "VINČA" Institute of Nuclear Science Belgrade, Serbia. Member of the Scientific Society of Serbia.

Slavko Dimovic

(1974) phD. Graduate engineer of technology, department Environmental Protection. Work as a researcher in Institute of Nuclear Science Vinca in Laboratory of Radiation and Environmental Protection. Field of interest: management and disposal of radioactive and hazardous waste materials, technology of refining and processing industrial waste water, development of immobilization technology, mathematical modeling of radionuclides migration.

products develops and whether it is available to block the pore network, thereby reducing leaching (Glasser at al, 1882). The aim of this work is to describe leaching rate functional dependence of the cement curing time.

Materials, methods and experimental conditions and results

The cement specimens were prepared from construction cement which is basically a standard Portland cement, Portland cement, PC-20-Z-45 MPa. The cement was mixed with saturated wet cation exchange resins, (100 gr. of dry resins +100 gr. of water containing ^{137}Cs) and bentonite clay (63% SiO_2 ; 18% Al_2O_3 ; 4% Fe_2O_3 ; 2,6% MgO and 3,3% CaO). The mixtures were cast into 50 mm diameter cylindrical molds with a height of 50 mm, which were then sealed and cured for 30 and 60 days prior to the leaching experiments. More than 100 different formulations of mortar form were examined to optimize their mechanical and sorption properties. In this paper we discuss three representative formulations. Grout composition formulas are shown in Table 1.

| Materials (g) | M_1 | M_2 | M_3 |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|
| Cation exc. resines (g) | 360 | 300 | 270 |
| Portland cement (g) | 1300 | 1360 | 1315 |
| Water (ml) | 260 | 280 | 300 |
| Bentonite clay (g) | 15 (1,1*) | 41 (3*) | 66 (5*) |
| Initial activity A_0 (Bq ^{137}Cs per sample) | $8,0 \times 10^7$ | $8,0 \times 10^7$ | $8,0 \times 10^7$ |

* % of cement

Table 1. Grout Composition (calculated as grams for 1000 cm^3 of mixtures)
1. táblázat Habarcs-összetétel (a keverék 1000 cm^3 -ére számítva, grammban kifejezve)

Samples for leachability determination were prepared according to the IAEA standard procedure [6]. All prepared

samples, were stored in laboratory at ambient temperature (25±3 °C) for 30 and 60 days curing time. Leachant was exchanged and analyzed for radioactivity after 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 days, and thereafter every week for six months. After each leaching period the radioactivity in the leachant was measured using EG&G-ORTEC spectrometry system and software. The volume of the leachant in every leaching period was 200 cm³.

The results are expressed by incremental leaching rates R_n (cm/d)

$$R_n = \frac{\sum a_n V}{A_0 S \sum t} \quad (1)$$

where: a_n – the radioactivity of leached constituent during each leaching interval (Bq), A_0 – the specific radioactivity initially present in the specimen (Bq), S – the exposed surface area of the specimen (cm²), V – the sample volume (cm³), t – the duration of the leaching period, 180 (d).

Table 2., Table 3. and Table 4. presents “Effect of curing time on the leach rate of ¹³⁷Cs from cement-waste matrix”, for different grout composition.

| Cumulative time leached (days) | Incremental leaching rates R_n (cm/d) | |
|--------------------------------|---|------------------------|
| | 30 days cured | 60 days cured |
| 1–10 | 2,61 × 10 ⁶ | 1,35 × 10 ⁶ |
| 10–30 | 3,41 × 10 ⁶ | 3,22 × 10 ⁶ |
| 30–100 | 6,30 × 10 ⁶ | 6,00 × 10 ⁶ |
| 100–240 | 8,00 × 10 ⁶ | 7,46 × 10 ⁶ |

Table 2. Effect of curing time on the Incremental leaching rate of ¹³⁷Cs from cement, Sample M_1

2. táblázat A tárolási idő hatása a cementből kilúgozódó ¹³⁷Cs mennyiségének növekedésére, M_1 minta

| Cumulative time leached (days) | Incremental leaching rates R_n (cm/d) | |
|--------------------------------|---|------------------------|
| | 30 days cured | 60 days cured |
| 1–10 | 2,34 × 10 ⁶ | 2,30 × 10 ⁶ |
| 10–30 | 2,47 × 10 ⁶ | 2,20 × 10 ⁶ |
| 30–100 | 5,30 × 10 ⁶ | 5,10 × 10 ⁶ |
| 100–240 | 7,00 × 10 ⁶ | 6,50 × 10 ⁶ |

Table 3. Effect of curing time on the Incremental leaching rate of ¹³⁷Cs from cement, Sample M_2

3. táblázat A tárolási idő hatása a cementből kilúgozódó ¹³⁷Cs mennyiségének növekedésére, M_2 minta

| Cumulative time leached (days) | Incremental leaching rates R_n (cm/d) | |
|--------------------------------|---|------------------------|
| | 30 days cured | 60 days cured |
| 1–10 | 6,04 × 10 ⁷ | 5,90 × 10 ⁷ |
| 10–30 | 1,42 × 10 ⁶ | 1,10 × 10 ⁶ |
| 30–100 | 4,30 × 10 ⁶ | 3,00 × 10 ⁶ |
| 100–240 | 6,00 × 10 ⁶ | 5,83 × 10 ⁶ |

Table 4. Effect of curing time on the Incremental leaching rate of ⁶⁰Co from cement, Sample M_3

4. táblázat A tárolási idő hatása a cementből kilúgozódó ¹³⁷Cs mennyiségének növekedésére, M_3 minta

Conclusion

All results exhibit practically the same general characteristics. An enhanced initial period of leaching occurs during the first 25–30 days or so, followed by a distinct reduction in the leach rate which is broadly maintained up to the long period of leaching. The leach behaviour of cement-mortar materials

can be explained as a combination of two processes; surface wash-off, which is not diffusion controlled, followed by a static diffusion stage. Enhanced initial period of leaching can be explained in terms of a rapid equilibrium being established between spaces present in the surface pores of the Portland cement and ions in solution in the leachant; hence the term wash-off. It is this second stage which is controlled by diffusion and which dominates the long-term leaching behaviour of the material. Under these circumstances the effect of increased curing time on the diffusion coefficient becomes apparent.

In this paper we also prove that increasing amount of bentonite cause a significant reduction in the leaching rate, because of bentonite good sorption characteristics and ion selectivity.

Results presented in this paper are examples of results obtained in a 30-year concrete testing project which will influence the design of the engineer trenches system for future central Serbian radioactive waste storing center.

Acknowledgements

Work is supported by the Ministry of Science and Technologies of the Republic.

References

- [1] H. Christensen: *Cement Solidification of BWR and PWR Bead Resins*, Proc. Int. Conf. Waste Management '81, Tucson, USA, feb. 23–26, 1981, pp 545–548. 1981.
- [2] T. Matschei – B. Lothenbach –F. P. Glasser: *The role of calcium carbonate in cement hydration*, Cement and Concrete Research, 37(4) , 2007, pp. 551–558.
- [3] T. Matschei – B. Lothenbach –F. P. Glasser: *The AFm phase in Portland cement*, Cement and Concrete Research, 37(2) 2007, pp. 118–130.
- [4] H. Christensen: *Leaching of Cesium from Cement Solidified BWR and PWR Bead Resins*, Nuclear and Chemical Waste Management , 3, 1982, pp.105–108.
- [5] R.W. Crawford: *Diffusion Mechanisms and Factors Affecting Leaching of ¹³⁴Cs from Cement-Based Waste Matrices*, RWMADW, 6, 1985, pp.177–196.
- [6] E. D. Hespel: *Leach Testing of Immobilized Radioactive Waste Solids*, Atomic Energy Review, 9, 1971, pp.195–207.
- [7] I. Plecas: *Effect of Curing Time on the Fraction of ¹³⁷Cs Leached from Cement Matrix*, J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Letters, 200(1),1985, pp.25–29.
- [8] I. Plecas – R. Pavlovic – S. Pavlovic: *Effect of Curing Time on the Fraction of ¹³⁷Cs from Cement Matrix*, Proceedings on the 6 International Symposium “Conditioning of Radioactive Operational -Decommissioning Wastes” KONTEC - 2003, Berlin, Germany, march, 19–21. 2003, pp. 809–811.
- [9] F. P. Glasser: *Fundamental aspects of cement solidification and stabilization*, Journal of Hazardous Materials, 52, 1997, pp. 151–170.

A kezelési időtartam hatása a cement-ioncserelő-gyanta-bentonitanyag keverékből származó ¹³⁷Cs frakcióra

A radioaktív hulladék anyagok cementes közegben történő tárolása biztonságának felmérése érdekében tanulmányoztuk a ¹³⁷Cs radionuklid kilúgozódási időtartamát. A cement-ioncserelő-gyanta-bentonitanyag keverék kilúgozási vizsgálatát az IAEA által ajánlott módszerrel végeztük. A kilúgozási vizsgálat előtti tárolási feltételek és tárolási idő kritikus jelentőségű, mivel a cement anyag hidratációjának mértéke határozza meg, mennyi hidratációs termék keletkezik, és áll rendelkezésre a pórusszerkezet eltöméséhez, ami egyúttal a kilúgozódást is csökkenti. Megmértük a 240 napig tárolt cement-ioncserelő-gyanta-bentonitanyag keverékből a ¹³⁷Cs kilúgozódási sebességét, az R_n (cm/nap) értékeket. A jelen tanulmányban bemutatott eredmények egy 30 évig tárolt beton vizsgálati eredményeit tükrözik, és ezeket felhasználjuk majd a jövőben létesítendő közép-szerbiai radioaktív hulladéktároló központ vízelvezető-árok rendszerének a tervezésénél.

Kulcsszavak: cement, radioaktív hulladék, radionuklid, kilúgozódás, beton

Temperature dependence investigation of dissipation processes in strongly anisotropic high-temperature superconductors of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system synthesized using solar energy

J. G. CHIGVINADZE ▪ E. Andronikashvili Institute of Physics ▪ jaba@iphac.ge

J. V. ACRIVOS ▪ San Jose State University ▪ jacrivos@athens.sjsu.edu

S. M. ASHIMOV ▪ E. Andronikashvili Institute of Physics ▪ jaba@iphac.ge

D. D. GULAMOVA ▪ The Institute of Materials Science SPA "Physics-Sun" of Academy of Science

T. V. MACHAIDZE ▪ E. Andronikashvili Institute of Physics ▪ jaba@iphac.ge

D. USKENBAEV ▪ The Institute of Materials Science SPA "Physics-Sun" of Academy of Science

Received: 31. 01. 2009 ▪ Érkezett: 2009. 01. 31.

The investigation of temperature dependence of damping and vibration period of HTSC superconductive cylinder of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system suspended by a thin elastic thread and performing axial-torsional vibrations in a magnetic field at temperatures above the critical one for the main phase $T_c=107$ K were carried out. It was observed some "chaos" temperature region in the temperature interval 107–138 K, where it is seen separate ripples of dissipation and oscillation frequency. It is assumed that the "chaos" region could point to a possibility of existence of other magnetic and more high-temperature phases as single islands in a normal materials matrix.

Keywords: vortex structure, dissipation, critical temperature, "chaos" region, superconductive and magnetic phases

1. Introduction

The Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system is one of perspective materials from the point of view of high-temperature superconductivity (HTSC) [1] applications. It is characterized by the high critical temperature of superconductive transition $T_c=107$ K and high upper magnetic critical field H_{c2} of the order of 150 T [2]. The contemporary technology of fabrication of HTSC makes it possible to change their critical parameters among them the critical current density J_c [3], high value of which is also necessary for HTSC applications in one of the most perspective directions in the contemporary technique: such as strong-current energetic [4], in systems for creating of controlled thermonuclear synthesis (in Tokomaks), and also in medical diagnostics.

The Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system is characterized by such high critical temperature of superconductive transition T_c that it remains superconductive at temperatures when thermal fluctuations play considerable role and their energy becomes comparable with the elastic energy of vortices and the pinning energy [5]. This creates prerequisites for phase transitions. Due to the layered crystal structure and anisotropy, which are characteristic of HTSC, the conditions arise for appearance of different phases in the B - T (B is magnetic induction, T is temperature) diagram for them [6–17]. As example, in the $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$ (2223), during the increase of outer magnetic field (at $T=\text{const}$), the 3-dimensional Abrikosov's vortices undergo phase transition in the 2-dimensional 2D

Jaba G. Chigvinadze

graduated as M.Sc. of Physics at Tbilisi State University (Georgia) in 1958. He has got the following degrees: Candidate of Science (PhD) in 1970 and Doctor of Science in 1984. He is the author of supersensitive contactless mechanical method of energy losses investigation in monocystal samples of type II. superconductors. At present Professor Jaba G. Chigvinadze is the head of laboratory at Low Temperature Physics Department at E. Andronikashvili Institute of Physics, Georgian Academy.

Juana Vivó Acrivos

is Professor of Chemistry Emerita at San Jose State University. Ph.D. in Physical Chemistry. Post doctor positions at Stanford University, University of California and Berkeley. She has worked in several research laboratories, teaching subjects, and under her management many PhD students were successfully graduated. She has won a lot of awards and prizes. Her research work has led to the publication of about 100 articles in American, British, German, Scandinavian and French Scientific Journals, and a book since 1955.

vortices, so-called "pancake" ones. During this process the absorption of low-frequency vibrations – the logarithmic decrement of damping of a superconducting cylinder, suspended by a thin elastic thread and performing of

axial-torsional vibrations, is stepwisely changed and fall down approximately on the two orders of value [14]. The reason for such sharp decrease of low-frequency vibrations is the stepwise increase of pinning force predicted by American theoreticians [16] and observed experimentally in work [17]. Such phase transitions, the 3D-2D transitions, in the vortex matter of HTSC is stipulated by their layered crystal structure and strong anisotropy (the factor of anisotropy for this superconductive system is of the order of 3000 [14]). The other example of a phase transition in the vortex matter of HTSC is the melting of Abrikosov vortex lattice near T_c . About the critical temperature T_c the Abrikosov vortex lattice begins the melting and along with it the dynamics of vortex continuum flow is essentially changed. In particular, it is sharply changed relaxation phenomena. At temperatures much lower then T_c in HTSC it is observed long relaxation processes – a slow logarithmic decrease of captured magnetic flux [18–20]. The logarithmic character of relaxation is explained by the thermoactivated Anderson creep [21]. In the range of Abrikosov vortex melting – near T_c , the logarithmic character of relaxation is changed on the power one with exponent 2/3 [22].

Consequently, the investigations of phase transitions in vortex matter of HTSC are very important for understanding of processes taking place in these materials.

It should be stressed also that for the understanding of observed in HTSC processes, the decisive factor could be the study of processes taking place in superconducting samples in their normal state, i.e. at temperatures above T_c .

No less essential is the search of new HTSC phases with higher temperatures of transition T_c in a superconductive state.

Due to its high sensitivity and resolution ability, the mechanical method of investigations of dissipation processes in type II superconductors is very useful its application for study of magnetic flux structure, search and observation of superconductive phase – the Abrikosov-Shubnikov phase and phase transitions in vortex matter of HTSC [23]. To study namely these problems it is devoted this work.

2. Samples under investigation and experiment

As the appearance of superconductive phase structure and flow of magnetic flux and phase transitions are usually related with temperature, we should have possibility to measure the logarithmic decrement of damping and frequency of vibrations of superconductive cylinder suspended by a thin elastic thread and performing axial-torsional vibrations in an outer magnetic field at different temperatures, both below and above the superconductive transition temperature T_c . It is particularly important to carry out these investigations above T_c to find out new HTSC phases.

The mechanical method of investigation of pinning and dissipation processes in superconductors gives this possibility because at transition in a superconductive state the Abrikosov vortices would appear in HTSC [24] and these pinned vortices stipulate the change of vibration frequency of a suspension system, and vortices teared off from pinning centers, cause the change of dissipation of vibrations of a superconducting cylinder. This way, the investigations of temperature dependence of frequency and dissipation of a suspension system could give possibility to study the above noted problems and among them make it possible to find out new magnetic and superconductive phases with higher critical temperatures T_c of transition in the superconductive states if they would present in the HTSC samples under investigations.

Using this method, in this work it was studied the creation of Abrikosov vortex lattice structure, the kinetics of formation and disintegration of this structure and the Abrikosov vortex motion dynamics [25, 26].

The temperature dependence of dissipation and frequency of the suspension system with a superconductive sample was measured by the following procedure. In the very beginning, we switched a sample into the superconductive state in a magnetic field or in its absence and cooled it down to the temperature of boiling liquid nitrogen, i.e. $T=77$ K. It was further measured the temperature dependence of dissipation and frequency of the suspension system with a cylindrical HTSC sample.

The samples used in our investigations were synthesized with application of solar energy [3, 27] and superfast quenching melt technology [28–30]. This way it was manufactured amorphous precursors and their use gives possibility to manufacture of high-density low-porous texturized ceramics with given dimensions of grains [31, 32]. Starting mixtures of nominal composition $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$ were prepared from previously annealed at 600 °C Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaO , CuO

powders with purity nor less than “PFA”(pure for analysis). The synthesis in a melt and the following quenching was realized by using as a heating source the concentrated solar (beam) flux (CSF) [33] in solar furnaces of 3 kW power and in imitators of solar flux of URAN type. This provides the purity of aimed material due to the lack of impurities from melting installations and crucibles, very small heating and cooling inertia, and a high velocity of reaching the necessary temperature what decreases the evaporation of starting components. The concentrated solar flux generates ozone in the medium, surrounding the melt, what makes it possible to obtain the superstoichiometric oxygen concentration. Such medium should influence the increase of Cu (II) content and, correspondingly, the critical parameters of aimed material [34]. The melting of material is realized on a water-cooled aluminium mold. The amorphous state of precursors was reached by the quenching of a melt using the powderization method [33].

A phase composition was monitored by X-ray diffraction method with a help of DRONUM1 diffractometer using CuK_α radiation and the diffractometer model Rigaku Co, Ltd., Tokyo, Japan. The critical temperature of superconductive transition T_c was defined by measurements of electric resistance temperature dependence with four-contact method and the magnetic susceptibility temperature dependence using the mutual induction method [31] and by the mechanical method to study the temperature dependence of frequency and dissipation of a superconductive cylinder suspended by a thin thread and performing axial-torsional oscillation in a magnetic field.

Precursors were fabricated as pieces with dimensions up to 1 cm, plates with thicknesses no more than 0,3 mm and viskers with lengths up to 10 mm, $\varnothing < 0,4$ mm. The phase compositions of pieces and plates were presented by amorphous and crystal phases. The exact interpretation of crystal phase composition was impossible due to the lack of most part and unclear reflex manifestation. The needles (viskers) were practically amorphous.

With aim to define the influence of the starting state of precursor (a plate and viskers) on the phase formation at crystallization it was for comparison fabricated HTSC samples by both melt and super fast quenching technologies from one side, and the standard solid state phase reaction from other side. This way the fabricated nominal composition $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$ samples synthesized by both melt and standard solid state phase reaction technologies were subjected to thermotreatment in similar conditions at $T_{\text{annealing}} = 850$ °C during 60 hours. The phase composition in the bulk of samples both on the base of amorphous viskers and on the base of glass-crystal plates is presented by mainly 2223 and 2212 phases. At the same time, on surfaces of visker samples it was established up to 90–93% of 2223 phase and in samples on the plate base – the main phase was 2212 and there were of 2223 phase traces.

The critical temperature of transition in the superconducting state of the main $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$ phase measured by the mechanical method for equal to $T_c = 107$ K. The $T_c = 107$ K it was showed also standard methods, like $R=f(T)$ and $\chi=f(T)$ measurements [31].

But in these samples as it was pointed above, it is apparently present other phases (for examples it is as a rule certainly present the 2212 phase).

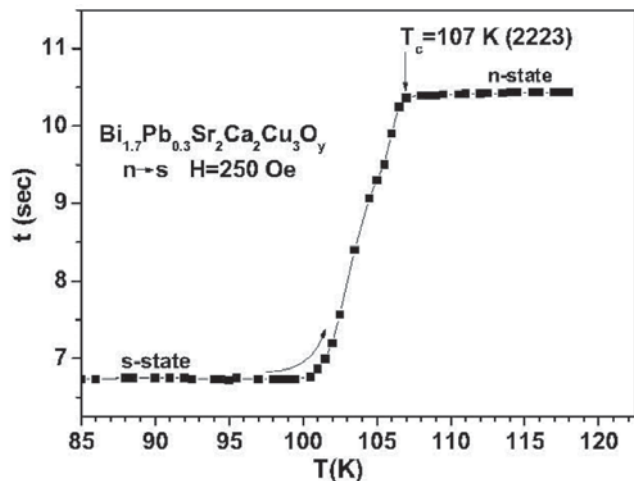


Fig. 1. The oscillation period dependence of a superconducting $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10.8}$ cylinder in the magnetic field $H=250$ Oe on temperature T

1. ábra Egy $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10.8}$ szupravezető henger oszcillációs ciklusidejének változása $H=250$ Oersted erősségű mágneses mezőben, T hőmérsékleten

In Fig. 1., it is presented the dependence of oscillation period of a superconductive $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10.8}$ system cylinder suspended by a thin elastic thread and performing the axial-torsional oscillation in a magnetic field directed perpendicular to the axis of cylinder on temperature with the reduction of temperature at the transition of a sample in the superconducting state the Abrikosov vortices are formed inside it which due to the interaction with an outer magnetic field create a mechanical momentum which in its turn increases the oscillation frequency of suspense system and consequently reduces the oscillation period. The period dependence curve $t=f(T)$ makes it possible to define the critical transition temperature of a sample from the normal to the superconductive state, i.e. we have one more method to define T_c . The critical temperature of superconducting transition defined this way coincides with value $T_c=107$ K defined by other methods (by R and χ) [31].

3. Results and discussions

Due to the fact that the aim of this work was the investigation of dissipation processes in strongly anisotropic HTSC in the range of superconducting transition temperatures and above it, we have beforehand investigated this problem on usual (not strongly anisotropic) HTSC of $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ system, with the critical temperature $T_c=92$ K.

In Fig. 2. it is presented the temperature dependence of period t and logarithmic decrement of damping δ on temperature in the temperature range from helium 4,2 K to 110 K, and static magnetic field $H=150$ oe.

The presented dependences in Fig. 2. are characteristic for HTSC of (123) system. The $\delta=f(T)$ dependence at constant magnetic field $H>H_{c1}$ for $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$, as well as also for other HTSC of 123 system, reveals a typical maximum in T_c vicinity on

the temperature increase. The latter is related with the decrease of pinning force at $T>T_c$ and with a gradual tearing off vortices from pinning-centers which is manifested in the increase of dissipation. This process, while approaching to T_c is changed on the melting process of Abrikosov vortex lattice near T_c and by the vortex structure disappearance at $T>T_c$ what resulted in a sharp increase of oscillation period t and, correspondingly, to the same sharp decrease of damping of oscillations in a close vicinity of T_c .

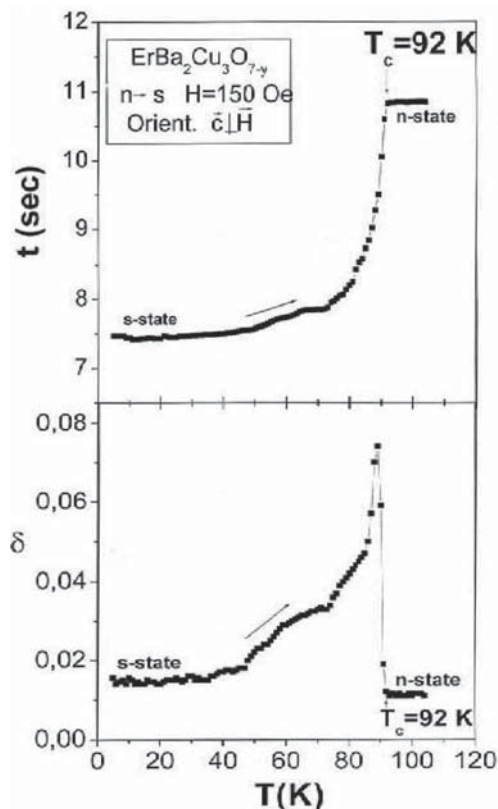


Fig. 2. The dependence of period and logarithmic decrement of oscillation on temperature of high-temperature superconductor of $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ system in a static magnetic field $H=150$ Oe

2. ábra A ciklusidő és az oszcilláció csillapításának logaritmusos csökkenése hőmérsékletfüggésének vizsgálata az $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ rendszerbe tartozó magas hőmérsékletű szupravezető esetében, $H=150$ Oersted erősségű statikus mágneses mezőben

As it was above noted in the investigated by us system $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10.8}$ the critical temperature of superconductive transition is equal to $T_c=107$ K.

But results for one of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O samples, presented in Fig. 3. show the presence in the studied sample both the more low-temperature phase, then the (2212) phase with $T_c=95$ K, and a more high-temperature, new, unknown nature phase, then superconductive phase (2223) with $T_c=107$ K. It should be paid the particular attention to the dependence character near $T=83$ K, what could result in the revelation of some new low-temperature phase. As for a high-temperature phase of unknown nature, which is higher in temperature, then the main superconductive phase (2223), at first glance it could be related with non-superconducting magnetic phase (because so far it was not observed the presence of Meissner effect due to a low sensitivity of used by us a standard method for the

Meissner effect study), but as it will be shown below, the given phase behave in completely other manner then one expects from an usual magnetic phase.

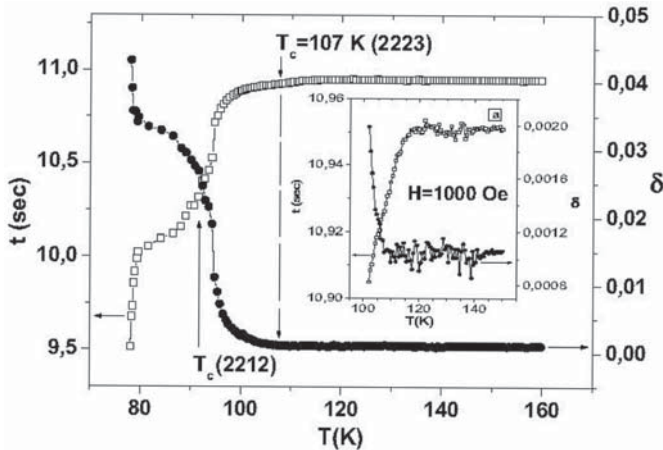


Fig. 3. The dependence of period and the logarithmic decrement of oscillations of high-temperature superconducting sample Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system on temperature in the static magnetic field $H=1000$ Oe

3. ábra A ciklusidő és az oszcilláció csillapításának logaritmikusan csökkenése hőmérsékletfüggésének vizsgálata a Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O rendszerbe tartozó magas hőmérsékletű szupravezető esetében, $H = 1000$ Oersted erősségű statikus mágneses mezőben

In Fig. 3. and particularly in Fig. 4. in the temperature interval $T=107-138$ K it is clearly seen the ripples both the period and dissipation of oscillations of a sample, and this temperature interval is named by us as the “Chaos” region. A typical dissipation δ maximum correlating with a sharp change (increase) of the oscillation period t , is changed at $T > T_{ch}^{max} = 138$ K, by the exit of period t on the plateau (see in Fig. 4.) what is characteristic for a materials transforming from the superconducting to the normal state. The comparison of the region ($T=130-145$ K) marked out by frames (a) with dependences in Fig. 2. one could see a full analogy. And this is that peculiarity of a new magnetic phase of unknown nature which was discussed above.

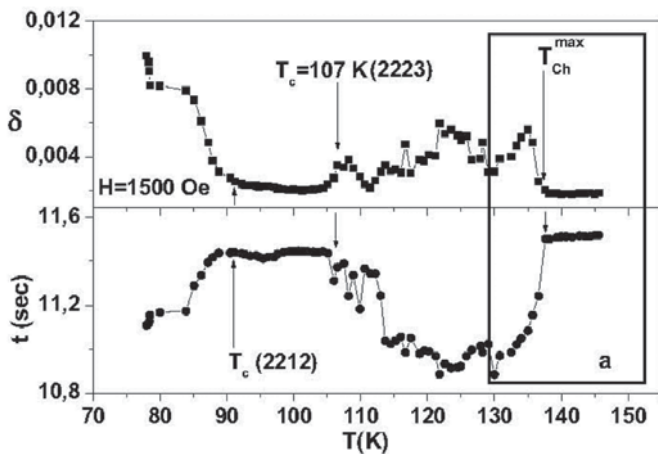


Fig.4. The dependence of period t and the logarithmic decrement of dissipation δ on temperature of strongly anisotropic high-temperature superconductor $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10.8}$ system in the static magnetic field $H=1500$ Oe

4. ábra A t ciklusidő és az oszcilláció csillapításának δ logaritmikusan csökkenése hőmérsékletfüggésének vizsgálata a $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10.8}$ rendszerbe tartozó, erősen anizotrop, magas hőmérsékletű szupravezető esetében, $H = 1500$ Oersted erősségű mágneses mezőben

The results presented in Figures 3. and 4. were obtained on different samples of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system.

All these makes it possible to suppose the presence of precursors of superconductive regions in the investigated by us HTSC samples up to the 138 K temperature. This supposition is confirmed by measurements of our sample’s resistance temperature dependence at the transition into superconducting state where besides the 2223 phase it is clearly seen the presence of other phases [31].

And, finally, the curve presented in Fig. 5. shows that the increase of the outer magnetic field displaces in the temperature respect the upper limit T_{ch}^{max} of the “chaos” region. The ripples of period t and oscillations dissipation δ at the increase of magnetic field H from 1500 Oe up to 2000 Oe are observed up to $T=150$ K, i.e. T_{ch}^{max} observed at $T=138$ K at $H=1500$ Oe, is displaced up to $T_{Ch}^{max} = 150$ K.

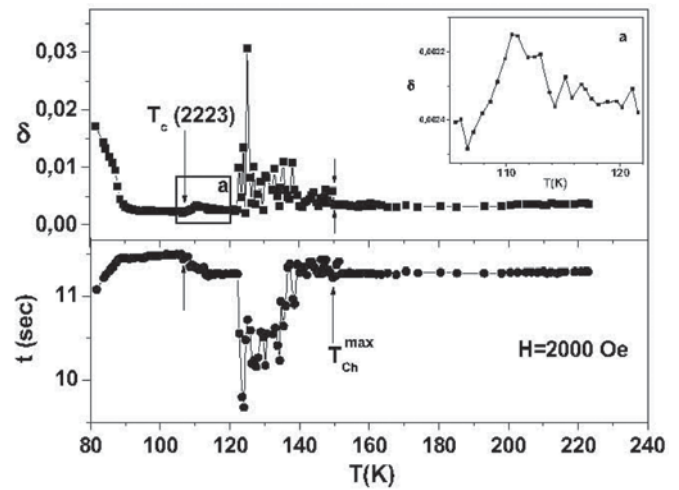


Fig. 5. The dependence of period t and the logarithmic decrement of dissipation δ of oscillations for strongly anisotropic high-temperature superconductor of $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10.8}$ system on temperature in the static magnetic field $H=2000$ Oe

5. ábra A t ciklusidő és az oszcilláció csillapításának δ logaritmikusan csökkenése hőmérsékletfüggésének vizsgálata a $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10.8}$ rendszerbe tartozó, erősen anizotrop, magas hőmérsékletű szupravezető esetében, $H = 2000$ Oersted erősségű statikus mágneses mezőben

It should be noted also that the existing rudiments of superconducting regions are apparently very small because we could manage to record them only using the highly sensitive mechanical method of investigations of dissipation processes in high-temperature superconductors.

4. Conclusions

In strongly anisotropic high-temperature superconductive samples of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system, synthesized using the solar energy and superfast melt quenching, it was observed the “chaos” region which could probably show to the presence of other high-temperature magnetic or superconductive phases with higher critical temperatures (then the existing in sample of the main HTSC Bi (2223) phase) as separate islands in the normal metal matrix. The determination of these concrete phases and the increase of their percentage content in samples could result in the essential increase of critical temperature T_c of superconducting transition.

5. Acknowledgement

The work is supported by the grants of International Science and Technology Center (ISTC) G-389, G-593 and STCU #4266.

References

- [1] J. G. Bednorz – K. A. Müller – Z. Phys., B 64, 189 (1986).
- [2] Blatter G. B. – Feigelman M. V. – Geshkenbein V. B. – Larkin A. I. – Vinokur V. M. – Rev. mod. Phys. 66, 1125–1388 (1994).
- [3] Bashkurov Yu. A. – Fleishman L. S.: Superconductivity. Phys. Chem. Techn., v.5, №8, p.1351 (1992).
- [4] A. M. Campbell – J. E. Events: *Critical currents in superconductors*, Taylor and Francis LTD, LONDON, 1972.
- [5] V. M. Pan – A. V. Pan: *Low Temperature Physics*, v.27, 732, (2001).
- [6] E. H. Brandt – O. P. Esquinazi – W. C. Weiss, Phys. Rev. Lett. 62, 2330 (1991).
- [7] Y. Xu – M. Suenaga: *Phys. Rev.*, B 43, 5516 (1991).
Y. Kopelevich – P. Esquinazi, *Cond-mat/0002019*.
- [8] E. Koshelev – V.M. Vinokur, Phys. Rev. Lett. 73, 3580 (1994).
- [9] E. W. Carlson – A. H. Castro Neto – D. K. Campbell, Phys. Rev. Lett. 90, 087001 (1991).
- [10] D. E. Farrell – J. P. Rice – D. M. Ginsberg, Phys. Rev. Lett. 67, 1165 (1991).
- [11] S. M. Ashimov – J. G. Chigvinadze, *Cond-mat/0306118*.
- [12] V. M. Vinokur – P. S. Kes – A. E. Koshelev, *Physica C* 168, 29 (1990).
- [13] M. V. Feigelman – V. B. Geshkenbein – A. I. Larkin, *Physica C* 167,177 (1990).
- [14] J. G. Chigvinadze – A. A. Iashvili – T. V. Machaidze, *Phys. Lett. A*300, 524 (2002).
- [15] J. G. Chigvinadze – A. A. Iashvili – T. V. Machaidze, *Phys. Lett. A*300, 311(2002).
- [16] C. J. Olson – G. T. Zimanyi – A. B. Kolton – N. Gronbeck-Jensen, *Phys. Rev. Lett.* 85, 5416 (2000). C.J. Olson, C. Reichardt, R.T. Scalettar, G.T. Zimanyi, *cond mat/0008350*.
- [17] I.S. M. Ashimov – J. G. Chigvinadze, *Phys. Lett. A*313,238 (2003).
- [18] K. A. Muller – Tokashige – J. G. Bednorz, *Phys. Rev.Lett.*, 58, 1143 (1987).
- [19] M. Touminen – A. M. Goldman – M. L. McCartney, *Phys. Rev.* 37, 548 (1998).
- [20] A. G. Klimenko – A. G. Blinov – Y.I. Vesnin arid M.A. Starlkov, *JETP. Lett.* 46 Suppl. 167 (1987).
- [21] P. W. Anderson, *Phys. Rev.Lett.* 9, 303 (1962).
- [22] A. A. Iashvili – T. V. Machaidze – L. T. Paniashvili – J. G. Chigvinadze, *Superconductivity: Phys. Chem. Techn.*, v.7(2), 297 (1994).
- [23] J. G. Chigvinadze. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* v.65, 1923 (1973).
- [24] A. A. Abrikosov, *JETF* 32, 1442 (1957).
- [25] J. G. Chigvinadze – T. A. Dzhapiashvili, *JETF*, 78, 2337 (1980). (In Russian).
- [26] J. G. Chigvinadze – J. V. Acrivos – S. M. Ashimov – A. A. Iashvili – T. V. Machaidze – Th. Wolf, *Phys. Lett. A* 371, 469 (2007).
- [27] Tretiakov Yu. D. – Kazin P. E.: *Unnonorganic materials*, v. 29, №12, pp. 1571–1581 (1993).
- [28] Bobilev N.B. – Romanov E.P. – Liubimov M.G. et al., *Superconductivity: Phys. Chem. Techn.*, v. 3, № 4, 717 (1990).
- [29] Minami T. et al. *Jap. J. Appl. Phys.*, v. 27, № 5, 777 (1988).
- [30] Abe Y. et al. *Jap. J. Appl. Phys.*, v. 53, № 14, 1341 (1988).
- [31] Gulamova D.D. – Uskenbaev D. – Fantozi G. – Chigvinadze J.G., *magradze O.V.*, *Journ.Tech.Phys.* (in print).
- [32] Y. Abe: *Formation and shaping of BSCCO superconductors by melt-quenching into metallic Ag- and Cu- pipes*. Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Soriso-oho, Shawa-ku, Nagoya 466, Japan.
- [33] Gulamova D.D. – Khalikov P. – Tsapenko L.M., *Helioelectronics*, №3, 31 (1985).
- [34] Zaitzev V.I. – Udris Ya.Ya. – Zakharchenko S.I., *Superconductivity: Phys. Chem. Techn.*, v. 3, № 2, 295 (1990).

Disszipációs folyamatok hőmérsékletfüggésének tanulmányozása a Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O rendszerbe tartozó, napenergia felhasználásával szintetizált, erősen anizotrop, magas hőmérsékletű szupravezetőknél

Vizsgáltuk a Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O rendszerbe tartozó HTSC szupravezető henger próbatestek hőmérséklet függését a csillapítási és vibrációs ciklusidő függvényében. A próbatesteket vékony, rugalmas szára függesztve, mágneses térben tengelyirányú és csavarási rezgések tettük ki, a fő fázis kritikus hőmérsékletét ($T_k = 107$ K) meghaladó hőmérsékleteken. A 107–138 K fok közötti hőmérséklet tartományban a disszipációs és oszcillációs frekvenciagörbékben egy "kaotikus" tartományra jellemző, különálló hullámosságok figyelhetők meg. Feltételezzük, hogy a "kaotikus" tartomány más mágneses és még magasabb hőmérsékletű egyedi, szigetyszerű fázisok jelenlétére utalhat a normál anyagmátrixon belül.

Kulcszavak: vortex (örvényszerű) szerkezet, disszipáció, kritikus hőmérséklet, "kaotikus" tartomány, szupravezető és mágneses fázisok

MAGYAR TERMÉK NAGYDÍJ® 2009

Magyar Termék Nagydíj® Pályázat a minőség tudatos szemlélet elterjesztését tűzte ki legfőbb feladatákként, mellyel a tudatos fogyasztói magatartás kialakulását is segíti. A civil kezdeményezésű pályázat célja, hogy emblémájával ellátott termékek és szolgáltatások fejezzék ki az előírt és önként vállalt gyártói, forgalmazói garanciákat a fogyasztók és felhasználók előtt! A Magyar Termék Nagydíj® nem csak a terméket, a szolgáltatást, hanem a gyártót, szolgáltatót illetve forgalmazót is minősíti, erősítve pozitív fogyasztói megítélésüket. Elnyerése fontos a gazdasági élet azon szereplőinek, akik jó minőségű, tartós termékekkel, szolgáltatásokkal foglalkoznak és az erős piaci versenyben növelni kívánják a termékeik, szolgáltatásaik iránti bizalmat.

A 2009. évi Magyar Termék Nagydíj®-at szeptember 2-án a Parlamentben megrendezett ünnepségen adták át.

A TONDACH Magyarország Zrt. 3 újfelfestésű termékével, a TWIST, a BOLERO és a RUMBA nagyméretű prémium kerámia tetőcserepekkel

pályázott a Magyar Termék Nagydíjért. A TONDACH, a díjat nyert termékek előállításához a legmodernebb technológiát és a legfelkészültebb szakemberek tudását használja fel új zöldmezős tetőcserepgyárában, Békéscsabán. A Magyar Termék Nagydíj mellett a TONDACH a TERC Kereskedelmi és Szolgáltató Kft. különdíját is elnyerte, amit a környezettudatos gyártás megvalósításáért kapott.

A ROCKWOOL Hungary Zrt. lapostető hőszigetelő rendszere is elnyerte a Magyar Termék Nagydíjat, mely emellett a Pályázat Klímabarát Nívódíját is megkapta.

A Guardian Orosháza Üvegipari Kft. is elnyerte a díjat az elmúlt években kifejlesztett Clima Guard SOLAR termékével, mely a jó téli hőszigetelő képessége mellett nyári naphővédő tulajdonsággal is rendelkezik.

A CSOMIÉP Beton és Meliorációs Termékgyártó Kft. több korszerű, az európai szabványoknak is megfelelő termékcsaládot fejlesztett ki, melyek közül az EU jelű vasúti peronelem család és vasúti keretelem család nyerte el a Magyar Termék Nagydíjat.

Üvegyapot termékek korrózióállóságának objektív megítélése

Szemán József

(1949) 1973-ban végzett a Veszprémi Vegyipari Egyetemen, nehézüvegipari szak, folyamatszabályozás ágazaton.
Munkahelyei: Salgótarjáni Kohászati Üzemek, Nógrádi Szénbányák, Salgótarjáni Üvegyapot Rt, jelenleg nyugdíjas. Publikációi: cikkek az ÉPÍTŐANYAG-ban.

SZEMÁN JÓZSEF • jszeman@freemail.hu

Érkezett: 2009. 05. 25. • Received: 25. 05. 2008.

Detached determination of glasscorrosion of glass wool

This report shows a simple useful method to determine and compare of glasscorrosion resistant of glass wool products. This is based on endless leaching conductivity.

Napjaink energiáinsége, az élhető környezet kialakítása, a költségek csökkentése előtérbe helyezi a jó minőségű szigetelés kialakítását úgy a háztartásokban, mint az ipari létesítményekben. A különböző hőszigetelő anyagok között vezető helyen van az üvegyapot és a belőle kialakított hő- és hangszigetelő szerkezetek. Az üvegyapot 3–8 µm átmérőjű rendezetlen üvegszálakból áll, melyeket a gyártás során rászórt műgyanta köt össze. A gyártók más-más összetételű alapüvegből általában centrifugálásos eljárással állítják elő az elemi üvegszálakat. Az üvegyapot szigeteléseket a beépítésük után már nem változtatják, mozgatják, és élettartamuknak le kell fedni az épület, a technológia várható használati idejét. A korszerű többrétegű szigetelésnél is létrejöhet a nedvesedés, a vízkondenzáció lehetősége, bár ezt a tervező és a kivitelező igyekszik kiküszöbölni. Minden üvegyapot gyártó kijelenti, hogy terméke minimális vizet vesz fel, vagy víztaszító. Az üvegyapot felhasználásánál ma már követelmény, hogy az emberi szervezetbe légzéssel bekerülő szálrészecskék a tüdőben rövid idő alatt feloldódjanak, és ne okozzanak rákos elváltozásokat, RAL minőség. A korszerű üvegyapotnak tehát két eltérő követelmény rendszernek kell eleget tenni: beépítve meg kell tartani jó hő- és hangszigetelő képességét, állagát, a szervezetbe jutva gyorsan fel kell oldódnia, mielőtt káros hatást fejthetne ki.

Munkámban a szálkorrózióval, az üvegyapot szigetelések élettartamát befolyásoló tényezők mérési lehetőségeivel és korróziós hajlandóság számszerűsíthetőségével, a termékek objektív összehasonlításának egy lehetséges módszerével foglalkozom. A mérésekhez különböző gyártóktól származó üvegyapot mintákat használtunk. Célunk az volt, hogy viszonylag egyszerű módszerrel összehasonlítsuk az üvegyapot termékek vízzel szembeni ellenállását, numerikus, mérhető jellemzők alapján. A mérési módszert Wojnárovitsné [1] közölt vízkoldásos technikájával alakítottuk ki.

Az üvegről

Náray-Szabó István szerint „Az üveg nem periódusosan elhelyezkedő atomokból vagy ionokból álló hálózat, melynek részecskéit erős, az egész hálózaton három dimenzióban átvonuló kémiai kötések tartják össze” [2].

A Waren-Zachariasen üvegszerkezeti elmélet kialakulása óta az üvegalkotó oxidokat három csoportba osztják: rácsképző oxidok, átmeneti oxidok, módosító oxidok. A rácsképző oxidok egymagukban üveget képezhetnek, csoportba a SiO₂ mellett a B₂O₃, P₂O₅, Bi₂O₃, As₂O₃, GeO₂, Sb₂O₃, TeO₂, stb. tartozik. Átmeneti oxidok, azaz részt vehetnek a hálózatképzésben,

az Al³⁺ Sn⁴⁺ Ti⁴⁺ Zr⁴⁺ oxidjai és Be²⁺ Mg²⁺ Zn²⁺ Fe²⁺ Fe³⁺ Ni²⁺ stb. A módosító oxidokat még további csoportokra: olvasztó- és stabilizáló oxidokra is bonthatjuk. Az elsőben az alkáli-oxidok, a másodikban az alkáliföldfém-oxidok mellett ólom-oxid, cink-oxid az ismertebbek. Az üveg szerkezetét elsősorban a rácsképző ionok mennyisége jellemzi. A rácsképző ionokból alakul ki a szerkezeti váz. Az üveg szerkezetét ugyanis mai ismereteink szerint SiO₄⁴⁻-tetraéderek kapcsolódása alakítja ki. A tetraéder középpontjában rácsképző kation helyezkedik el, amelyet négyes koordinációban oxigénionok vesznek körül. Csaknem minden iparilag előállított üvegnek szilícium-dioxid az alapja, tehát a rácsképző kation a szilíciumion. A többi kation és anion csak kísérő vagy színező anyagként szerepel kisebb mennyiségben. Az üveg közelítő összetétele: R₂O-R'O-6SiO₂, amelyben az R egyértékű az R' pedig kétértékű fémet jelöl. Néhány oxid főbb hatása [4] szerint: Na₂O K₂O Li₂O csökkenti az olvadási hőmérsékletet, csökkenti a viszkozitást. A CaO, MgO, ZnO, PbO növelik a kémiai ellenálló képességet javítják a mechanikai tulajdonságokat. A B₂O₃ viszkozitás csökkentő, gátolja a kristályosodást, javítja a korrózióállóságot, az Al₂O₃ javítja a mechanikai tulajdonságokat, csökkenti a kristályosodási képességet. Természetesen a fenti hatások erősen függenek az egyes oxidok üvegbe vitt mennyiségétől.

Az üveg tulajdonságai

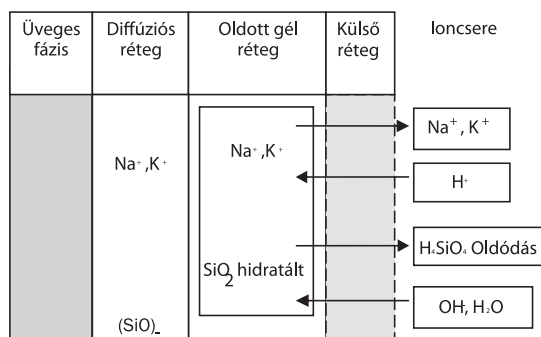
Az üveg kemény, rideg, nagy sűrűségű, kis szilárdságú anyag. Az üvegek sűrűségét vegyi összetétele határozza meg, általában 2,3–3,4 g/cm³ között változik. Jó hőszigetelő. Hőtágulása függ az összetételétől, kis hőtágulású a kvarcüveg, nagy hőtágulással rendelkezik pl. a nátronüveg. Fényáteresztő képessége jó, ezért alkalmas ablaküvegnek, fényforrások burájának készítésére. Az üveg a hőlökések hatására összetörik, a hőlökésekkel szembeni ellenálló képesség edzéssel fokozható. Az üveg szobahőmérsékleten jó elektromos szigetelő. Vezetőképessége a hőmérséklettel nő. A nedvesség hatására korrodált üvegen vezetőréteg alakul ki, és ilyenkor az üvegfelület vezetővé válhat. Az üveg kémiailag gyengén reakcióképes, savas kémhatású, lúgos anyagok lassan megtámadják. Sokáig tartó vízhatásra, az üvegfelület korrodálódik, mivel alkáli oxidok oldódnak ki, melyek lúgos oldatként hatnak. Ennek hatására az üveg helyenként „megvakul”, felülete opállossá válik, ami az átlátszóságot rontja. Ez teljesen tiszta vízben is bekövetkezik, szennyezett víz esetén azonban gyorsabban. A szilikátüveg lúgos kémhatású anyagokkal szembeni ellenállása az idők folyamán csökken, például a betonban elhelyezett üvegszálak a beton lúgos kémhatása következtében tönkremennek.

Az üveg oldódása

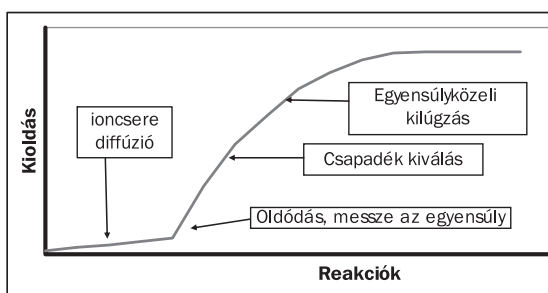
Zárt rendszerben az üveg víz hatására a következő folyamatok eredményeként oldódik. Az üvegoldódás folyamatait a sokalkotós üvegösszetétel (alkáliák, alkáli-földfémek, alumínium, bór, stb.) alapvetően befolyásolja. Három részfolyamat különíthető el:

- 1.) gyors alkália ioncsere az üvegalkotók és a víz $-H_3O^+$ ionjai között,
- 2.) a szilícium váz oldódása,
- 3.) a maradék oldhatatlan rész kialakulása, a kicsapódás.

A kioldás mechanizmusát maga az üvegmátrix is befolyásolja a különböző felületi rétegek kialakulásával illetve a kioldó oldat kémhatásával az 1. és 2. ábra szerint. Az első fázisban az ioncsere alatt az üveg összetétele a meghatározó, az alkotók feloldódott koncentrációja messze van az egyensúlytól. A felszíni diffúziós réteg az üvegben alakul ki ezt követi az oldott gél réteg, majd a már hidratált SiO_2 maradék. A következő fázisban, amikor valamelyik üvegalkotó eléri a telítettség szintjét az oldatban, már nem képes tovább oldódni és az oldhatatlan váz kialakításával már gátolja a további oldódási folyamatokat. Amikor az üvegalkotó elemek koncentrációi a kicsapódás közelében vannak, a kicsapódás a meghatározó az oldódásnál.



1. ábra Az üvegoldódás kémiai reakciói az üvegfelületen
Fig. 1. Chemical process of glass solution



2. ábra Az üvegoldódás folyamata
Fig. 2. The processes of glass solution

Az üvegoldódás folyamatában a gyors alkálifém ionok vesznek részt először, majd az alkáli földfémek következnek, és a már lúgos pH hatására a kovasav oldódása következik. Az egyes részfolyamatokat a kioldott anyagok már kis koncentrációban is erősen befolyásolják. A vázoldódást gyengítik a szilikátokkal nehezen oldódó vegyületeket képező többértékű ionok, például a bór, bárium, kalcium, alumínium, kadmium, titán. Korányi György kimutatta [3], hogy az oldódási reakciók megindulását a felülethibák meggyorsítják, a felület nagysága alapvetően meghatározó.

Az üveg oldódás hatása

Az üvegszerkezet megváltozása alapvető üvegtulajdonságok romlásával jár például az üvegfelület mattulása, karcosodása, az üvegszálaknál a kezdeti szilárdság rohamos csökkenése, törési, aprózódási hajlam emelkedése. Wojnárovitsné [1] vizsgálatai alapján bemutatja, hogy a különböző hőmérsékletű desztvízes kezelés hatására mind a bazaltgyapot, mind az üvegyapot szálak mechanikai stabilitása döntően megváltozik, romlik, ezt az elridegedés okozza.

| Paraméter | Módszer |
|------------------------|--|
| 1 Oldott szilikát | nedves kémia, ICP, AAS |
| 2 Oldat vezetőképesség | vezetőképesség mérés |
| 3 Hidratált réteg | NRRA, SEM |
| 4 Gél felület | SANS |
| 5 Gél térfogat | ozmózisnyomás, loncsere, savas módszer |

1. táblázat Az üvegkorrózió mérési lehetőségei
Table 1. The measurement opportunities of the glass corrosion

A táblázatban szereplő mérendő paraméterhez tartozó mérési módszernél jóval több van, de ezek nem mindig összehasonlíthatók.

Oldott szilikát: több szabványosított nedves kémiai mérés is van, az atomabszorpciós spektroszkópia jó egy adott elem gyors, precíz meghatározására. Megjegyzendő, hogy $pH > 10$ esetén a szilikátok gél állapotba kerülnek, és a mérés alábecsüli a tényleges kioldást, ezért a semleges vagy a savas kioldást ajánlja az irodalom.

Vezetőképesség: jól és pontosan mérhető, főként, ha azonos, vagy közel azonos ionok okozzák az elektromos vezetőképességet. A korrózió időbeli előrehaladottságára mutat rá, jól követhető ezzel a hidratálás lefolyása, de nem azonosíthatók a részfolyamatok.

Hidratált réteg: mint az 1. ábrán is látható, a hidratált réteg az oldódási folyamat fontos része, így jól jellemzi a korróziót és SEM mérésével jól azonosítható.

Gél felület: SAN módszerrel mérhető a gél felületen lévő pórusok nagysága, eloszlása, mikroszerkezete. Ezt a módszert főképp a nukleáris iparban alkalmazzák.

Gél térfogat: A már nem üveges szerkezet mennyiségét jellemzi, speciális mérésekkel azonosítható.

A vezetőképesség és az oldott anyagok koncentrációja

A kioldódás során az egyes kioldott anyagok összes koncentrációja kisebb, mint 10^{-3} mol/liter és az oldat eredő elektromos vezetőképessége a következő összefüggéssel határozható meg [5]:

$$\sigma = \sum_i |q_i| \sigma_i Ni$$

ahol q_i az oldatban levő ion töltése, Ni a koncentráció mol/cm^3 , σ_i az ion egységnyi töltésre eső vezetőképessége, i az oldatban levő adott ion. Az összefüggést üvegek vizes kioldásánál használták és jó egyezést találtak a mért-kalkulált értékek között [6].

A mérés

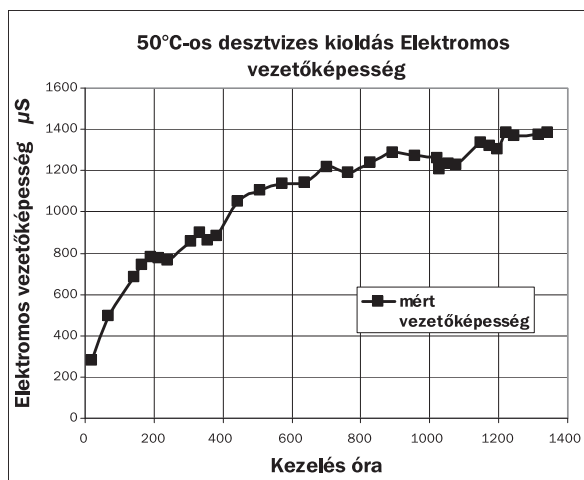
Az üzemi gyakorlatban is egyszerűen végrehajtható vizsgálatok kialakításához Wojnárovitsné [1] ajánlásait vettük figyelembe, és 1:60 minta: víz arányt és folyamatos kezelést alkalmaztunk. Teflon edénybe 300 ml desztillált vízbe 5,0 gramm kezeletlen üvegyapot termékmintát helyeztünk el úgy, hogy a víz mindig fedje a mintát. A kioldás hőmérsékletének 50 ± 3 °C hőmérsékletet választottuk. Naponta mértük az oldat vezetőképességét RADELKIS OP 102 tip. konduktométerrel 50 °C hőmérsékletre vetítve. A víz párolgását desztvíz pótlásával korrigáltuk a mérés előtt. A kioldást minimum 30 napig folytattuk. A méréseket a biooldhatóság kontrollálása és az üvegkorrózió megelőzése érdekében végeztük.

A modell felállításához felhasznált üvegyapot termék oxidos összetétele m%:

| SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | B ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ |
|------------------|-----|-----|--------------------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| 59,7 | 7,8 | 3,9 | 2,3 | 17,8 | 0,4 | 8,1 | 0,04 |

2. táblázat A modellhez használt üveg összetétele
Table 2. The chemical composition of the glass used for the model

A mért értékeket az idő függvényében ábrázolva egy kezdetben növekvő, majd határértékhez tartó görbét kaptunk, amit a 3. ábra szemléltet.



3. ábra Kezeletlen üvegyapot kioldás, vezetőképesség változás a kioldási idő függvényében
Fig. 3. The change of the conductivity in the function of the time the untreated mineral wool release

A kioldódás kezdetben drasztikusan emelkedik, majd alacsonyabb értékű lesz, és kisebb, nagyobb ingadozással állandósul. A mért értékek tendenciái jó egyezést mutatnak az üvegoldódásról alkotott elméletekkel. Az első fázisban a gyors alkália ioncsere megy végbe az üvegalkotók és a víz -H₃O⁺ ionjai között, illetve az alkáli földfémek is oldatba jutnak, amit a meredeken emelkedő vezetőképesség változás is mutat. A következő rész-folyamat már kisebb vezetőképesség növekedést eredményez, a feloldott H₄SiO₄ alacsonyabb fajlagos vezetőképessége miatt. Végül az oldódás befejeződő szakaszát jellemzi az ellaposodó rész.

A mért összetartozó eluálási idő (t), elektromos vezetőképesség (S) adatokat a következő, határértékhez tartó függvénnyel [7] közelítettük:

$$S = \frac{b \cdot t}{(a \cdot t + c)} \quad (1)$$

A mért pontokat nagyon jól közelíti az (1) összefüggés, a korrelációs együttható minden számításnál 0,9-nél nagyobb értékű volt. A leíró függvény a, b, c konstansait a mért értékekből a minimális hibanégyzet összeg módszerrel [8], az EXCEL táblázatkezelő Solver programjával határoztam meg.

A javasolt és használt összefüggés előnye, hogy ezzel a kioldódás sebességét jellemző vezetőképesség változás az első derivált meghatározásával (2) egyszerűen számolható:

$$v = S' = \frac{b}{(a \cdot t + c)^2} \quad (2)$$

Az (1) összefüggés felhasználásával a végtelen időhöz tartozó eluálási vezetőképesség S_∞ értéke is számolható, ugyanis az összefüggés nevezőjében, ha $t \rightarrow \infty$, akkor $a \cdot t \gg c$, azaz a c elhanyagolhatóan kicsi lesz az $a \cdot t$ értékéhez képest. A t-vel egyszerűsítve kapjuk, hogy

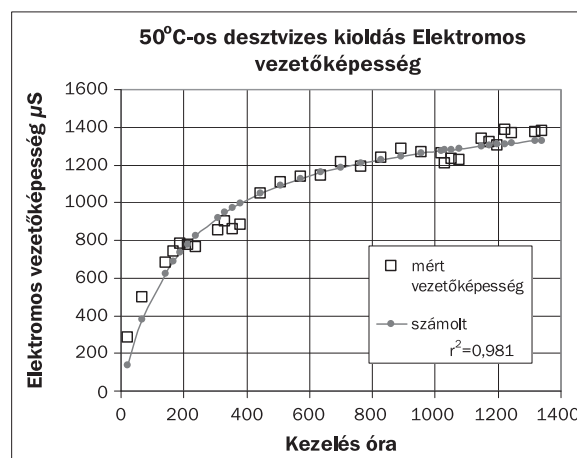
$$S_{\infty} = \frac{b}{a} \quad (3)$$

Ez az érték S_∞ az adott üvegre jellemző szám, a végtelen eluálási vezetőképesség azt fejezi ki, hogy az alkalmazott kioldási körülmények között milyen a kilúgzó oldat maximális vezetőképessége, a maximális kioldás.

Méréseim szerint a kilúgzás során az üvegből feloldódott összes szárazanyag mennyisége C(g/liter) következő összefüggéssel számolható a mért S(µsiemens) elektromos vezetőképességből:

$$C = 4,02 \cdot 10^{-4} \cdot S \quad (4)$$

A mért és a fenti közelítéssel meghatározott elektromos vezetőképességeket mutatja a következő 4. ábra.



4. ábra A mért és számolt elektromos vezetőképesség változás összehasonlítása
Fig. 4. Comparison of the change of the measured and counted electric conductivity

Az elvégzett kioldás vizsgálatoknál már az 50, 100, 200, 400 órához számolt S_i elektromos vezetőképesség és S_∞ (µS) jellemzőket mutatott be a 3. táblázatban.

| minta | Oxidós összetétel m% | | | | | | | | Vezetőképesség (μS) óránál | | | | |
|-------|----------------------|-----|-----|--------------------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|---|------|------|------|----------------|
| | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | B ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | 50 | 100 | 200 | 400 | S _∞ |
| 1 | 65,8 | 8,3 | 2,4 | 2,5 | 14,4 | 1,0 | 5,3 | 0,26 | 178 | 260 | 310 | 384 | 430 |
| 2 | 60,3 | 7,6 | 3,9 | 2,4 | 17,2 | 0,5 | 8,0 | 0,08 | 577 | 899 | 1247 | 1546 | 2034 |
| 3 | 60,2 | 7,5 | 4,0 | 2,4 | 17,0 | 0,9 | 7,9 | 0,07 | 694 | 1033 | 1366 | 1628 | 2015 |
| 4 | 59,4 | 7,9 | 4 | 2,1 | 17,8 | 0,3 | 8,4 | 0,11 | 532 | 820 | 1123 | 1397 | 1785 |
| 5 | 65,0 | 7,4 | 3,3 | 2,7 | 15,4 | 1,3 | 4,6 | 0,34 | 164 | 291 | 479 | 705 | 1336 |

3. táblázat A modellezett üvegek összetétele és vezetőképességei
Table 3. The chemical composition and electric conductivity of the glasses

Az 1 jelű mintának nem volt RAL minősítése, a többi viszont a bio-oldhatósági kritériumoknak megfelelő RAL tanúsítvánnyal rendelkezett. Megállapítható, hogy a vizsgált RAL kritériumoknak megfelelő üvegyapokat S_∞ végtelen eluálási vezetőképessége az 1336–2034 (μS) tartományban található. Üvegkorróziós szempontból az alacsonyabb értékű a megbízhatóbb szigetelőanyag.

Összefoglalás

Az üvegyapot szigetelőanyagok egyik veszélyhordozója a víz hatására lejátszódó üvegmállás, az üvegkorrózió. Munkámban bemutattam az üvegoldódás lehetséges folyamatát, annak egyszerű módszerrel való nyomon követését, a mért értékek egy lehetséges kiértékelését, melyet a gyakorlatban is használtunk. Javaslatot tettem egy objektív összehasonlítás, értékelési módszerre a végtelen eluálási vezetőképesség fogalmának bevezetésével.

Felhasznált irodalom

- [1] Wojnárovitsné Hrapka Ilona: *Bazalt és üvegyapot víz és hő hatására lejátszódó korróziójának jellemzői*, SZIKKTI Tudományos közlemények, 1988.
- [2] Náray-Szabó István: *Az üveg definíciója*, Építőanyag, XIX. évfolyam, 1967. 7. szám, 243–244.
- [3] Korányi György: *A szilikátüvegek felületi tulajdonságai*, Műszaki Könyvkiadó, 1960.
- [4] Knapp Oszkár Korányi György: *Üvegipari kézikönyv*, Műszaki Könyvkiadó, 1964.
- [5] Erdey-Grúz Tibor: *A fizikai kémia alapjai*, Műszaki Könyvkiadó, 1963.
- [6] [http://www.osti.gov/Electrical-conductivity measurements of leachates for the rapid assessment of wasteform corrosion resistance](http://www.osti.gov/Electrical-conductivity%20measurements%20of%20leachates%20for%20the%20rapid%20assessment%20of%20wasteform%20corrosion%20resistance) Publisher United States. Department Of Energy. Office Of Scientific and Technical Information Solid State Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 37830
- [7] Mórítz Péter: *Számítástechnikai módszerek egyensúlyok vizsgálatára*, A kémia újabb eredményei 41, Akadémia Kiadó, 1978.
- [8] Vincze István: *Matematikai statisztika ipari alkalmazásokkal*, Műszaki Könyvkiadó, 1968.

XXIV. Téglás Napok

A Szilikátipari Tudományos Egyesület és a Magyar Téglás Szövetség közös szervezésében idén Hortobágyon került megrendezésre a szokásos évi konferencia. A baráti hangulatú konferencián 40 fő vett részt.

A konferenciát november 12-én Kató Aladár, a Magyar Téglás Szövetség elnöke nyitotta meg.

Az első előadást **Dr. Vajda József** főiskolai tanár (Pécsi Tudományegyetem, Műszaki Kar) tartotta *Passzívházak energetikai számításai, falszerkezetei és azok ökológiai lábnyoma* címmel. Az előadás során ismertette, hogy a passzívház gondolatára elsősorban az egyre növekvő energiaárak, valamint a környezetvédelmi kérdések sürgetővé válása terelték rá a figyelmet. Az épületek fűtési energiaigényének csökkentésére megfelelő megoldások a hőszigetelés, a napenergia passzív hasznosítása, az energiatakarékos fűtési rendszerek, valamint az ellenőrzött (ventilátoros) lakásszellőzés, illetve ezek együttes alkalmazása. A passzívházak legfontosabb jellemzői a nagyon jó hőszigetelés, a hőhídmentes kialakítás, a háromrétegű üvegezések, a légtömör épülethéjazat, az ellenőrzött lakásszellőzés hővisszanyeréssel, és a belső- és külső hőnyereségek kihasználása az épület fűtéséhez. A passzívházak éves fajlagos fűtési hőenergiaigénye legfeljebb 15 kWh/m²-év, amelynek betartását az erre a célra kifejlesztett szoftverrel, a PHPP-vel (= Passzívház Tervezési Programcsomag) lehet ellenőrizni.

Az előadás sok kérdést vetett fel, és kisebb vita alakult ki a kérdések kapcsán. Felmerült a passzívházak szellőzőrendszere elpízsolódásának lehetősége, amely azonban időszakonkénti karbantartás esetén nem jelent gondot. Kérdés volt, hogy passzívház fűtési szempontból igen előnyös kialakítása mennyiben előnyös a nyári meleg időszakban. Előnyök nyáron is jelentkeznek, hiszen a passzívházak talajba fektetett, és a külső levegő előmelegítésére szolgáló csőrendszere nyáron hűtésre is alkalmazható. A hőszigetelő anyagok hőszigetelő képessége élettartamuk növekedésével folyamatosan romlik, ezt a tényezőt azonban még nem mindig veszik figyelembe az épületek energetikai számításainál. Felmerült, hogy a kivitelezés nem megfelelő minősége nem befolyásolhatja-e károsan az épület funkcióját. Ezzel kapcsolatban elhangzott, hogy a passzívházak esetében a szokásos szakszerű műszaki ellenőrzésen túl az épületek légtömörségét egy erre a célra kifejlesztett módszerrel meg kell mérni, ami segít a hibahelyek feltárában és kijavításában. A kérdések között felmerült még, hogy a passzívházakban milyen az emberek hőérzete, a komfortérzet megfelelő-e. Válaszként elhangzott, hogy ahogyan azt

a nagyszámú kérdőíves felmérések, és gyakorlati tapasztalatok eredményei igazolták, a passzívházakban úgy a lakók komfortérzete, mint a passzívházak levegőminősége is kiváló.

Ezután **Kató Aladár** tartott előadást a *Lakásépítés 2010. évi kilátásairól*. Az építési engedélyek száma a harmadik negyedévben 6,1 ezerre esett vissza a múlt évi 10,2 ezerről. Az elmaradás az idej utolsó negyedévben várhatóan tovább nő. A fejlesztők az építkezések eredetileg tervezett további ütemeit csak akkor indítják be, ha a már elkészült projektek értékesítése a jelenleginél sokkal jobb adatokat mutat. Mindez később a kínálat drasztikus szűküléséhez vezethet. Jelenleg jelentősebb akció nélkül egyszerűen lehetetlen az új lakásokat értékesíteni. A legnagyobb árletörő tényezőt az újszerű, 1–3 éves lakások helyenként dömpingszerű kínálata jelenti. A beszorult hitelekkel küzdő lakástulajdonosok nagy része kényszerből dönt az eladás mellett, s alig használt otthonát 20–30%-kal olcsóbban kínálja az új lakások listaáránál.

| A lakásépítés alakulása | 2008 | 2009 | 2010 |
|-------------------------|--------|--------|--------|
| Építési engedélyek | 43 862 | 39 200 | 37 600 |
| Kész lakások | 36 075 | 34 800 | 33 500 |

Ezt követően **Dudás Judit**, a Magyar Téglás Szövetség ügyvezető titkára beszélt a *Szövetség 2009. évi tevékenységéről*, 2010. évi terveiről. A 2009-es év a gazdasági világválság első teljes éve, mely a hazai lakásépítési piacot tönkretette. Ezt az állítást alá tudják támasztani azok a cégek – és ilyenek a téglagyártók – melyek szinte kizárólag az új lakásépítések piacán mozognak. A téglagyárak és a cserépgyárak egy része bezárt, a gyártók munkatársakat küldtek el, számos cég nem tudott 2009-ben termelni, és akik mégis termeltek, jórészt a gyárudvaron helyezték el termékeiket, a kereskedők, vagy az építkezések helyett.

A válságos időkben nagyobb szükség volt az összefogásra, mint eddig bármikor. Annak ellenére, hogy ez számos cégnél anyagi nehézséget jelentetett, mégis úgy döntöttek, hogy vállalják az áldozatot azért, mert a nehézségeket könnyebb együtt túlélni. Ennek felismerése – és nem utolsó sorban az EU-s pályázati források megszerzésének lehetősége – hívta életre az egyelőre csak téglá- és cserépipari cégekből álló Építési Kerámia Innovációs Klasztert. Az ÉKIK munkájának a MATÉSZ ad otthont és számos ötletünk részletes kidolgozás alatt van.

A MATÉSZ a tagok és az elnökség közös javaslatára fokozta ágazati marketing tevékenységét, melyet részben a nyomtatott, részben az online, részben az elektronikus sajtóban folytatott. Kampányunk teljesen új elemmel is bővült: idén ingyenesen terjesztett újságot adtunk ki Téglaházak címmel. Az ágazati marketing természetesen nem hagyományos reklámtevékenység, mely azonnali vagy rövidtávú eredményt hoz. Középtávon azonban hatékony: bár több ház feltehetőleg nem épül az elkövetkező egy-két évben, de kampányunk hatására – melyet jövőre is folytatni fogunk – várhatóan több építkezni vágyó dönt a téglá és a cserép mellett. Jövőre a jelenlegi kommunikációs formák megtartása mellett szeretnénk lakossági tematikus vásárokon (pl. Construma, Lakásvásár) megjelenni, illetve a lakosságon kívül rendezvények keretében megszólítani a tervező és a beruházó réteget is.

A gazdasági válság hatásait csak tetézte néhány kormányzati intézkedés, mely megnehezítette a cégek boldogulását. Ilyenek voltak a gázár-kompenzáció, az energiaadó vagy a CO₂ kereskedelem, melyek közül a gázár-kompenzáció ellen hatékonyan sikerült fellépünk: a kompenzáció mértékét a kormányzat kb. 40%-kal csökkentette. A CO₂-kereskedelemben több tagunk egyedi problémájának megoldásában nyújtottunk segítséget, az energiaadó eltörlését illetően pedig államtitkári szinten elvi támogatást kaptunk.

Fontos és divatos kérdés manapság az épületenergetika. Ebben a témában azon szervezetek közé tartozunk, akik meghatározó szerepet töltenek be a döntéshozók véleményformálásában. A lakáspolitikai területén a válság hatására ez évben sajnálatos változásoknak lehettünk tanúi, ezért erősebb és hatékonyabb lobbykapcsolatokat alakítottunk ki a lakáspolitikai döntéshozók felé, melynek feltehetően a következő kormányzati ciklusban eredményeit látni lehet majd.

Ezután **Dr. Szabó Miklós, Valdinger Imre és Wagner Márton** részéről előadás hangzott el a *téglaiipar technológiai fejlesztésének aktualitásairól*. A téma fontosságát az adja, hogy az építési technológiák, építési anyagok területén az utóbbi másfél évtizedben lezajlott és jövőbeli változásokkal, az új kihívásokkal, a környezeti és energetikai terhek növekedésével, az iparág fenntartható fejlődési módozatainak és feltételeinek meghatározására elkerülhetetlenül szükség van.

Kiemelt odafigyelést igényel a láthatóan tartóssá váló energiakrisis, az egyre súlyosabb követelményeket támasztó környezetvédelem, valamint a kerámia építőanyagok mellett a múlt század 90-es éveinek közepén jelentkezett és azóta intenzíven fejlődő egyéb építőanyagok és építési módok (beton, pórusbeton, könnyűszerkezet).

Az elvégzendő feladatokat a következő főbb területeken szükséges áttekinteni:

- gyártmánystruktúra felülvizsgálata,
- termék-, és technológiafejlesztés,
- előregyártási fok növelése.

Az előadásban összefoglalták az ezzel kapcsolatos lehetőségeket, technológiai alternatívákat, valamint a feladatsorhoz kapcsolódó külföldi tapasztalatokat, melyet az Építési Kerámia Innovációs Klaszter és a Magyar Téglás Szövetség által szervezett németországi tanulmányúton gyűjtöttek.



A konferencia zárásaként a résztvevők meghallgathatták **Rugli Dezső** előadását a *szanyi téglamúzeumról*, az elmúlt években történt újdonságokról. A múzeumból olvasóink bővebben olvashatnak az Építőanyag 2007/4 számában.

A konferenciát támogatta „Az Építés Fejlődéséért” Alapítvány.

Nano level surface finishing technology of advanced ceramics – ELID (electrolytic in-process dressing)

KAZUTOSHI KATAHIRA • RIKEN (The Institute of Physical and Chemical Research), Materials Fabrication Laboratory ▪ katahira@elid.ne.jp

HITOSHI OHMORI • RIKEN (The Institute of Physical and Chemical Research), Materials Fabrication Laboratory

Received: 19. 01. 2009. ▪ Érkezett: 2009. 01. 19.

The present paper describes the highly efficient and precise ELID grinding method and presents a discussion on the ELID grinding process and the grinding characteristics of several kinds of ceramic materials. The following conclusions are obtained; (1) Good ground surface roughness and accuracy are achieved using the #4000 metal-bonded grinding wheel in through-feed centerless grinding for ZrO₂ optical fiber ferrules. (2) Efficient and precise grinding of spherical lens molds with cup wheels using the ELID process was proposed and tested in the present study. Our investigations revealed that ELID CG-grinding can be used to successfully achieve better surface roughness. (3) The ELID grinding method can be used to fabricate machined surfaces exhibiting desirable characteristics for hard AlN ceramics. The final finishing using a #30000 wheel produced an extremely smooth ground surface roughness of 0.008 μm Ra.

1. Introduction

Efficient precision grinding techniques for ceramics are required in order to mass-produce ceramic parts. New grinding techniques for ceramics that employ fine bonded superabrasive wheels and high-stiffness grinding machines have been designed in order to achieve high grinding efficiency and produce high-quality ceramic parts. Ceramics are extremely hard to machine using conventional methods. Mirror finishing of these hard, brittle materials requires the use of diamond abrasives. Grinding in particular, compared with lapping and polishing, can be used to efficiently produce various geometric forms. A novel grinding technology, known as Electrolytic In-Process Dressing (ELID), which incorporates “in-process dressing” of metal-bonded grinding wheels during the grinding process, while maintaining continuous protrudent abrasive from superabrasive wheels [1-5]. The present paper describes the highly efficient and precise ELID grinding method and presents a discussion on the ELID grinding process and the grinding characteristics of several kinds of ceramic materials.

2. Efficient and precision ELID centerless grinding of zirconia ceramics

2.1 Experimental set up for ELID centerless grinding of zirconia ceramic

In this section, micro-fabrication grinding with ELID centerless grinding is proposed. In an experiment, we conducted efficient, high-precision grinding of zirconia ceramics using the ELID centerless grinder shown in Fig. 1. Cast-iron-bonded diamond wheels of mesh size #170 for coarse grinding, #1200 for intermediate grinding, and #4000 or #8000 for finish grinding were used. The average grit size of the #4000 and #8000 wheels were approximately 4 microns and 2

Kazutoshi Katahira (1973) Doctor Engineering (University of Ibaraki). He's senior scientist at RIKEN (The Institute of Physical and Chemical Research) since 2007, visiting scholar at UC Berkeley since 2009, and visiting scientist at Keio University since 2001. The author proposes a method for actively and efficiently implementing surface modifications (functionalization) to workpieces during precision fabrication (grinding/cutting). According to this method, a mechanical-chemical reaction phenomenon, yet to be sufficiently clarified, between tool material and workpiece material can be controlled. Research of this method is considered to be of very high technological value. And using this method, the author has succeeded in developing a micro-tool having a diameter of less than 1 μm. The author has published the highly valued results, and was a recipient of the 2008 F.W. Taylor Medal of CIRP. Since then, this method has been attracting considerable attention in production technology areas such as ultra-precision molds and bio-implant components.

Hitoshi Ohmori (1962) Doctor Engineering (Tokyo University). He's chief scientist at RIKEN (The Institute of Physical and Chemical Research). He's visiting professor at Saitama University (since 2002), at Tianjin University (since 2007) and at Hunan University (since 2007). He's guest researcher at Lawrence Berkeley National Laboratory (since 2008) and collaborative researcher at Keio University (since 2008). He's research subjects: nanoprecision mechanical fabrication processes for micro-structural/functional devices, ultrafine transcription and computational mechanics assisted processes, applications on micro-fabrication processes, research on tribofabrication processes.

microns, respectively. A chemical-solution-type grinding fluid was used as the medium for ELID. A specific pulse generator for ELID was used.

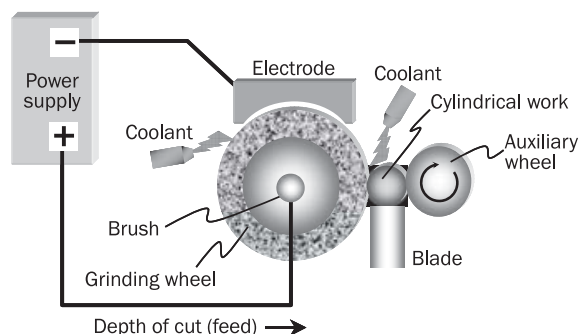


Fig. 1. ELID centerless grinder
1. ábra ELID csúcs nélküli csiszológép

2.2 Results of ELID centerless grinding of zirconia ceramics

Fig. 2. shows the relationship between in-feed speed and surface roughness in Rz using #2000 and #4000 wheels for the in-feed grinding of Si₃N₄ and ZrO₂ ceramics. Better results for ZrO₂ were obtained with the #4000 wheel at a lower in-feed speed of 0.04 mm/min. Since higher in-feed speeds result in higher productivity, efficient centerless grinding was achieved with ELID.

Fig. 3. shows the relationship between total depth of cut and surface roughness in the grinding of Si₃N₄ and ZrO₂ ceramics. The surface roughness remains approximately constant during

the ELID grinding of both ceramics after a total grinding depth of 40 microns. A better surface finish was obtained using the #4000 wheel for the grinding of the Si₃N₄ ceramic workpieces.

Fig. 4. shows an example of surface profile obtained using the #4000 wheel for ZrO₂ ferrules. A very smooth surface can be achieved. Table 1. shows the surface roughness (Rz) and straightness (Rq) obtained for different wheel grits. A significant improvement in surface roughness and straightness was achieved by fine-grit wheels using the ELID technique. The ELID process enabled the maintenance of protruding fine grains, which realized stable and efficient grinding performance with high quality and accuracy, with regard to roundness and straightness, for example.

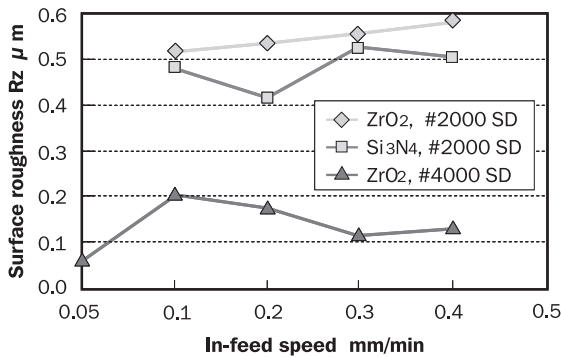


Fig. 2. Relation between surface roughness and in-feed speed
2. ábra Összefüggés a felületi érdesség és az eltolási sebesség között

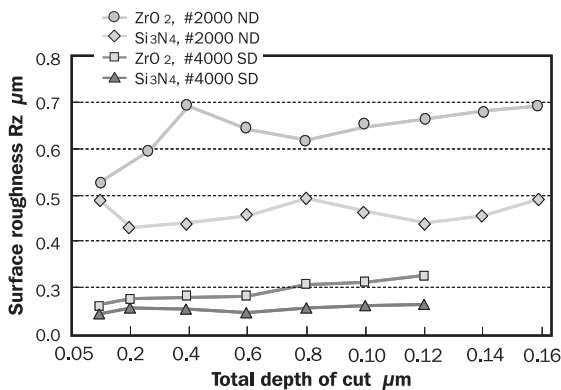


Fig. 3. Relationship between surface roughness and total depth of cut
3. ábra Összefüggés a felületi érdesség és a teljes vágási mélység között

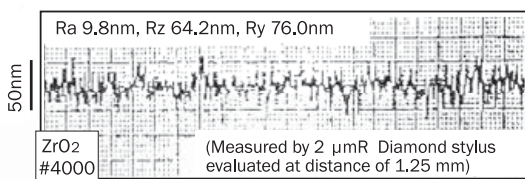


Fig. 4. Example of surface profile produced by #4000 wheel and ELID technique
4. ábra Példa a No. 4000 csiszolókoronggal és ELID technológiával kapott felület profilra

| | #800 | #2000 | #4000 | #8000 |
|----|------|-------|-------|-------|
| Rz | 0.90 | 0.26 | 0.066 | 0.072 |
| Rq | 0.40 | 0.26 | 0.032 | 0.054 |

Table 1. ELID centerless grinding results (µm) by through-feed for ZrO₂ ferrules
1. táblázat ZrO₂ szorítógyűrűk ELID csúcs nélküli csiszolásával elért eredmények (µm)

3. ELID grinding characteristics for the machining of optical surface quality for ceramic spherical lens molds

3.1 Mechanism of ELID CG-grinding

We have performed efficient, high-precision grinding of SiC and Si₃N₄ ceramic spherical lens molds with cup wheels by the ELID process (hereafter called ELID CG-grinding) and have investigated the ground surface characteristics in detail.

Similar to the conventional ELID grinding system, ELID CG-grinding is essentially composed of the following elements:

- a cup metal-bonded diamond wheel,
- an ELID DC-pulse power source,
- a specific grinding fluid (which served as an electrolytic agent),
- a fixed copper electrode. Fig. 5. shows a schematic diagram of the ELID CG-grinding process.

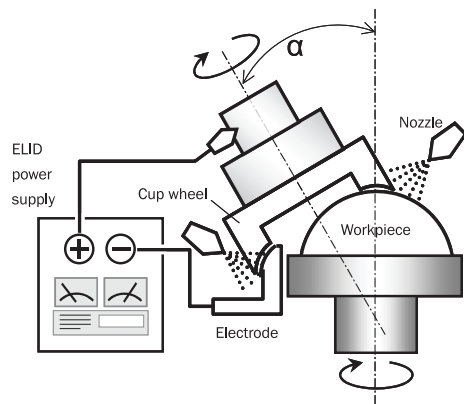


Fig. 5. Schematic of ELID CG-grinding
5. ábra Az ELID CG-csiszolás vázlata

The generating mechanism of the spherical surface ground with cup wheels was first introduced in 1920 by W. Taylor, an English scholar. As shown in Fig. 5., the workpiece is mounted on a work spindle, and the inclination angle α between the axis of rotation of the workpiece and that of the wheel spindle is properly adjusted. Theoretically, the radius of curvature of the lenses that are produced can be calculated using the following equations:

$$R = D_{si} / (2 * \sin \alpha) \quad (\text{for convex lens}) \quad (1)$$

$$R = D_{so} / (2 * \sin \alpha) \quad (\text{for concave lens}) \quad (2)$$

where R is the radius of curvature of the lenses, D_{si} is the internal diameter of the grinding wheel, D_{so} is the external diameter of the grinding wheel, and α is the inclination angle of the axes of rotation between the workpiece and the wheel.

From a geometrical point of view, the parameters of dimensional error and shape accuracy in ELID CG-grinding consist mainly of the following:

- inclination deviation of the workpiece axis from the wheel axis,
- position deviation of the wheel-workpiece contact point from the workpiece rotation center in the α plane,
- position deviation of the wheel axis from the α plane.

Among these, first and second affect the dimensional error of the lenses, and third influences the shape accuracy of the lenses. In contrast, wheel wear has no impact on the shape accuracy of the lenses that are produced.

3.2 Experimental setup for ELID CG-grinding

Experiments were conducted on a specific LOH machine. Two cup cast-iron-bonded diamond wheels were used. The mesh size of the wheels was #325 for coarse grinding and #4000 for finish grinding. NEXSYS was used as an ELID coolant. A DC-pulse generator was used as the ELID power supply, with adjustable output voltages, currents, and duty factors. An open voltage of 90 V with a current of 20 A was set for these experiments. SiC and Si₃N₄ ceramics were tested. Fig. 6. shows an overview of the experimental setup.

3.3 ELID CG-grinding of ceramic spherical lens molds

Fig. 7. shows the surface roughness and topography of the SiC spherical lens mold produced using ELID. Experimental conditions were a wheel speed of 5000 rpm, a workpiece rotation rate of 500 rpm, a feed rate of 30–50 μm/min for #325 and 4–6 μm/min for #4000, and a spark-out time of 60 s. Although some initial defects appear on the surface, the ELID process achieves an improved surface finish, with a surface roughness similar to that obtained by loose abrasive processes such as polishing or lapping. In this case, the finished roughness was approximately Ry = 73 nm and Ra = 3 nm, which demonstrates that ELID with extremely fine abrasives can produce highly smooth surfaces. This technique is also characterized by high precision and efficiency, attributable to the metal bonding of the abrasive. Finished examples are shown in Fig. 8. A mirror-like mold could be finished in approximately 3–5 minutes.

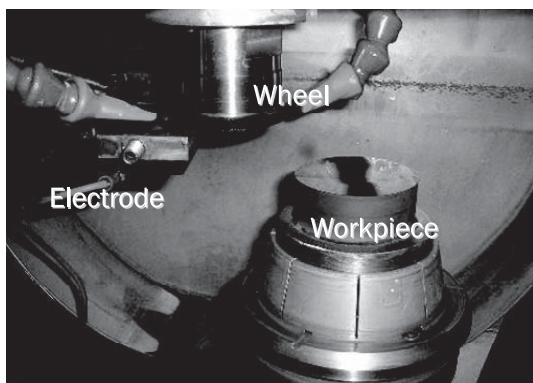


Fig. 6. Overview of experimental setup
6. ábra A kísérleti berendezés összeállítása

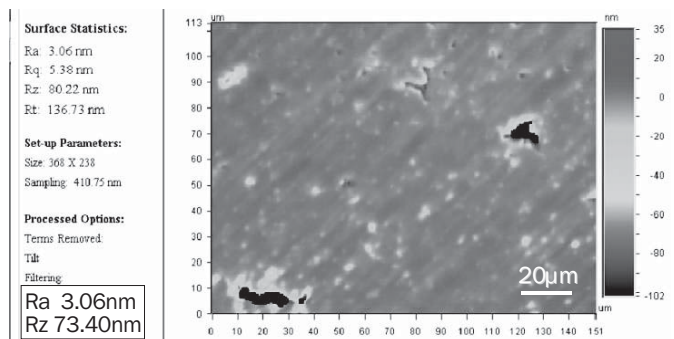


Fig. 7. Surface roughness and topography
7. ábra A felületi érdesség és a domborzat

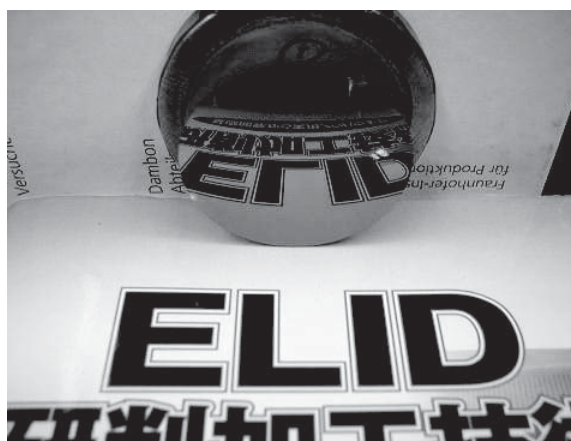


Fig. 8. ELID ground lens mold
8. ábra ELID technológiával csiszolt lencse-öntőforma

4. ELID grinding characteristics of aluminium nitride (AlN) ceramics

4.1 Experimental set up for ELID grinding of AlN ceramics

Aluminum nitride (AlN) ceramics have excellent electrical insulation and dielectric properties, a high thermal conductivity that is approximately ten times that of alumina, as well as a thermal expansion coefficient that is close to that of Si. As such, AlN ceramics are anticipated to be used in semiconductor mounting boards, heat-dispersing substrates for power modules, and other heat-sink materials in a variety of high-value-added applications. In this section, we report the efficient, high-precision grinding of sintered AlN ceramics using the ELID process and describe the ground surface modifying characteristics in detail.

Table 2. lists the experimental conditions for ELID grinding. A precision rotational grinder was used for external grinding. The wheels used in this experiment were #325, #600 and #1200 for rough grinding, #2000 and #4000 for intermediate grinding, and #8000 and #30000 for finishing. The #30000 wheel had average grit size of approximately 0.3 μm. In addition, surface evaluation and testing were carried out on AlN, in which ELID grinding was performed in order to examine the surface properties and surface modifying effect.

Fig. 9. shows the results of surface roughness measurements for AlN subjected to ELID grinding. The obtained results indicate that the finer the grain size of the grinding wheel, the greater the improvement in the surface roughness. A dramatic improvement in the roughness of the ground surface was confirmed between the #600 and #2000 wheels. This is attributed to changes in the material removal mechanism between the two grains. By final-finish machining using #30000 abrasive, a satisfactory surface roughness of 0.008 μm Ra was obtained. Significant improvement in surface roughness and form accuracy was successfully achieved by fine-grit wheels using the ELID technique.

4.2 Observation of the ELID ground surface

Fig. 10. shows the results of SEM observations of the ground surfaces obtained with #325 to #30000 grinding wheels. The

surfaces ground with the #325 wheels demonstrate a rough processed state with the material removed by the breakdown of the grain boundary. On the surface ground with the #1200 wheel, a small number of areas in which the material was removed by means other than the breakdown of the grain boundary were confirmed. However, in the same way as the surface ground with the #325 wheel, most of the areas were removed in the brittle failure mode, in which the breakdown of the grain boundary is the principle mechanism. Conversely, the surfaces ground with the #2000 and #30000 wheels were processed to a smooth surface, with almost no breakdown of the grain boundary observed. SEM observations of machined surfaces confirmed that between rough machining with #1200 abrasive and intermediate finishing with #2000 abrasive, there exists a brittle-ductile transition point for aluminum nitride. In order to create a high-quality machined surface, the use of fine abrasive particles of at least #2000 is essential.

| Workpiece | Aluminumnitride (AlN) ceramics |
|-----------------------|---|
| Grinding machine | Precision rotational grinder |
| Grinding wheel | Cast iron bonded diamond wheel (#325, #600, #1200, #2000, #4000, #8000, #30000) |
| Grinding conditions | Wheel rotation: 2000 min ⁻¹ , Work rotation: 300 min ⁻¹ , Depth of cut: 2 μm/min, 1 μm/min |
| Grinding fluid | Chemical solution type grinding fluid (5% dilution to water), Density: 1.07 g/cm ³ , pH(x50): 10.0, Conductivity (x50): 1230 μs/cm |
| Electrical conditions | Open voltage: 90 V, Peak current: 10 A, Pulse timing (on/off): 2/2 μs, Pulse wave: square |

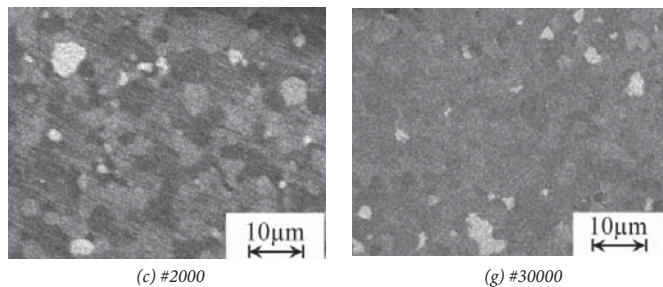


Fig. 10. SEM images of ground surface by ELID
10. ábra ELID technológiával csiszolt felület pásztázó elektronmikroszkopos felvételei

5. Summary

The following conclusions are obtained; (1) Good ground surface roughness and accuracy are achieved using the #4000 metal-bonded grinding wheel in through-feed centerless grinding for ZrO₂ optical fiber ferrules. (2) Efficient and precise grinding of spherical lens molds with cup wheels using the ELID process was proposed and tested in the present study. Our investigations revealed that ELID CG-grinding can be used to successfully achieve better surface roughness. (3) The ELID grinding method can be used to fabricate machined surfaces exhibiting desirable characteristics for hard AlN ceramics. The final finishing using a #30000 wheel produced an extremely smooth ground surface roughness of 0.008 μm Ra.

References

[1] Ohmori, H.: *Electrolytic In-Process Dressing (ELID) Grinding Technique for Ultra Precision Mirror Surface Machining*, International Journal of JSPE, Vol. 26, No. 4, 1992, pp 273-278.
 [1] Ohmori, H. - I., D., Marinescu: *Super-smooth Surfaces with ELID Technique*, Abrasives, Vol. 8, No.9, 1998.
 [1] Ohmori, H. - Katahira, K. - Uehara, Y., - Lin, W.: *ELID-Grinding of Micro-tool and Applications to Fabrication of Microcomponents*, Int. J. of Materials & Product Technology, Vol. 18, No.4/5/6, 2003, pp 498-508.
 [1] Katahira, K. - Watanabe, Y. - Ohmori, H. - Kato, T.: *ELID grinding and tribological characteristics of TiAlN film*, Int. Journal of Machine Tools & Manufacture, Vol. 42, 2002, pp 1307-1313.
 [1] Ohmori, H. - Katahira, K. - Mizutani, M. - Komotori, J.: *Investigation on Color-Finishing Process Conditions for Titanium Alloy applying a New Electrical Grinding Process*, Annals of the CIRP, Vol. 53, No.1, 2004, 455-458.

ELID (Electrolytic In-process Dressing) – a progresszív kerámiák nanométer nagyságrendű felületfiniselő technológiája

Ez a cikk ismerteti és megvitatja az igen hatékony és pontos ELID finiselési technológiát, és bemutatja többféle kerámiai anyag csiszolási jellemzőit. A levont következtetések: (1) A No. 4000 fémkötésű csiszolókorong használatával jó felületi érdességet és pontosságot értünk el a ZrO₂ optikai szál szorítógyűrűk áteresztéses, csúcs nélküli csiszolása során. (2) A jelen kutatások során fazékkorongos csiszolást javasoltunk és próbáltunk ki gömbölyű lencsék öntőformáinak megmunkálásához az ELID folyamat alkalmazásával. A kutatási eredmények arról tanúskodnak, hogy a jobb felületi érdesség eléréséhez sikeresen használható az ELID CG-csiszolás. (3) Az ELID technológia alkalmazható a megkívánt jellemzőkkel rendelkező felületű, kemény AlN kerámiák gépi csiszolásához is. A No. 3000 csiszolókoronggal végzett finiselés rendkívül finom felületi érdességet (0,008 μm Ra) eredményezett.

Table 2. ELID grinding conditions
2. táblázat Az ELID technológia paramétereit

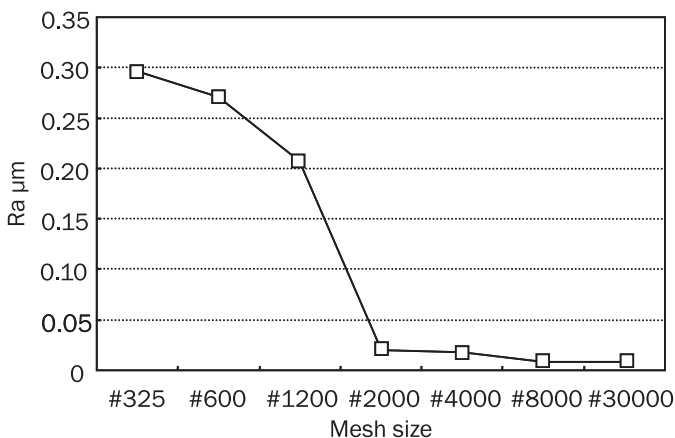
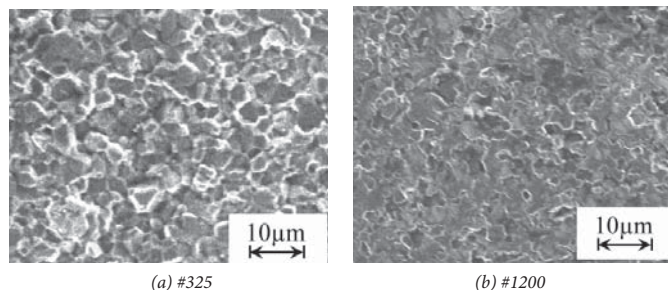


Fig. 9. Relation between mesh size and surface roughness
9. ábra A szitaméret és a felületi érdesség összefüggése



A tűzterhelés utáni hűtés sebességének és módjának hatása a beton maradé nyomószilárdságára

FEHÉRVÁRI SÁNDOR ■ Debreceni Egyetem Műszaki Kar Építőmérnöki Tanszék ■ Fehervari.Sandor@t-online.hu

DR. SALEM GEORGES NEHME ■ BME Építőanyagok és Mérnökgeológia Tanszék ■ sgnehme@yahoo.com
Érkezett: 2009. 04. 15. ■ Received: 15. 04. 2009.

The effect of the speed and the method of cooling down on the residual compressive strength of concrete after fire

In the last decades, despite the rigorous safety directives the number of traffic accidents in tunnels shows growing tendency. The evolving heat is dangerous to the passengers in the vehicles and to the structure itself too. Investigating the effect of the heat on the structure, important factors are not only the temperature and the duration of the fire but also the time of the cooling down phase too. Present paper summarised our series of tests which investigated the effect of the speed and the method of cooling down of concrete specimens on the residual strength. Comparing three mixtures cooled down in five different ways (slow, laboratory condition, forced air cooling, water mist and quenching) it was determined that neither the speed nor the cooling medium has so significantly different effect on the residual strength parameters as in the literature (e.g. CEB-208 Bulletin).

Keywords: tunnel, fire, thermal shock, cooling, concrete, compressive strength, air-entraining admixture, PP-fibre

1. Bevezetés

A felszíni közlekedés zsúfoltsága, és az egyre gyorsabb személy- és teherfuvarozás iránti igény adott esetben a forgalmat alagutakba kényszeríti. A zárt térbe terelt forgalom biztonsági kockázata jelentősen meghaladja a „nyitott” közlekedését, és ezért a biztonsági előírások is messze meghaladják a szokványos rendszabályokat. A normálistól eltérő körülmények mind az alagútban tartózkodókra, mind szerkezetére komoly fenyegetést jelentenek. Az elmúlt évtized statisztikai szerint továbbra is, a biztonságot fokozó minden intézkedés ellenére – a forgalmi terhelések növekedésével párhuzamosan – a balesetek száma növekszik. A forgalom-biztonság javítása, a balesetek számának és az okozott kárnak a csökkentése, valamint a balesetek túlélési esélyének növelése az egész világon több tudományágat integráló feladatot ad az alagutakat tervezők, építők, fenntartók és használók számára.

2. Alagúttüzek

A katasztrófák ráirányították a figyelmet az alagútban keletkező tüzek által okozott hatások vizsgálatára, a szerkezetnek a tüzeset után is megmaradó biztonságának növelésére. Az alagútfalazat szerkezeti anyagainak vizsgálata az elmúlt évtizedek egyik jelentős kutatási témájává vált. A műtárgyban kitört tűz jellege és a baleset során felszabadult nagy mennyiségű hő hatásai jelentősen eltérnek az „egyszerű” magasépítési tüzekétől (pl. ISO 834). Az ilyen speciális alagúti tűz katasztrófák által okozott hatásokkal szembeni védekezéshez a szokványostól eltérő szemléletmód kialakítása szükséges.

3. A tűzterhelés

Az alagút szerkezetének tűzvédelméhez, a tüzeset utáni maradé biztonság fokozásához meg kell érteni a hőhatás okozta jelenségeket. A szerkezeti anyagok vizsgálatához elsődleges fontosságú

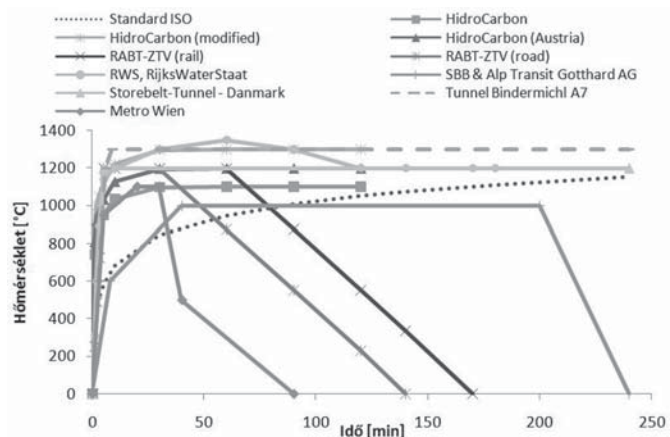
Dr. Fehérvári Sándor

(1981), okl. építőmérnök (BME 2006), okl. szerkezetépítő szakmérnök (BME 2009), PhD (BME 2009). Adjunktus a Debreceni Egyetem Műszaki Kar Építőmérnöki Tanszékén, a DBR metró Projekt Igazgatóság projekt menedzsere. Fő érdeklődési területe az alagúttüzek természete, leírása és a szerkezetre gyakorolt hatása, speciális mély- és alagútépítés módszerek, szerkezeti- és háttérjéktálás, mélyépítési szerkezetek építéstechnológiai és utólagos javítási kérdései. A Magyar Alagútépítő Egyesület, a fib Magyar Tagozata, a Közlekedéstudományi Egyesület, a Szilikátipari Tudományos Egyesület és az Építéstudományi Egyesület tagja.

Dr. Salem Georges Nehme

(1963) okl. építőmérnök (BME 1992), vasbetonépítési szakmérnök (BME 1996), PhD (BME 2005). Egyetemi docens, a BME Építőanyagok és Mérnökgeológia Tanszék laborvezetője. Fő érdeklődési területei: Nagyszilárdságú betonok és habarcsok kutatása. Az öntömörödő betonok tartóssági és összefüggése a porozitási kérdéseinek összefüggés-vizsgálata. Az öntömörödő betonok és acélszálalás öntömörödő betonok alkalmazása a beton és vasbeton megerősítésében. Betontechnológia különleges betonok területén, pl. az öntömörödő betonok tömegbetonként való alkalmazása és a felmerülő problémák (hőmérséklet-eloszlás okozta repedések) megszüntetése. Tömegbetonok minőségellenőrzése, látszóbetonok, nehéz adalékanyagokból betonok készítése, a nehézbetonok vizsgálatai, másodlagos (építési-, bontási) építőanyagok újrahasznosítása, vasbeton szerkezetek megerősítése szénlammalával, vasbetonszerkezetek tartóssága. Acélszálalású vasbeton lemezek átszűrődési teherbírásának növelése acélszálakkal. A fib Magyar Tagozat és a Szilikátipari Tudományos Egyesület tagja.

a falazatot érő hőterhelés meghatározása. Elméleti számítások, numerikus és nagyminta kísérletek eredményeképpen több európai országban meghatározták az alagúttüzekre érvényes szabványos lég(gáz) hőmérsékleti görbéket. Egyes ún. nagyműtárgyak esetében, az áthaladó szerelvények éghetőségi jellemzőinek pontosabb ismeretében egyedi hőmérséklet-idő görbéket definiáltak. Mindezen görbék általános jellemzője (amint az 1. ábrán látható) a gyors hőakkumuláció, amely a legtöbb esetben 5–10 perc alatt kialakítja az 1000 °C-os hőmérsékletet.



1. ábra A mértékadó lég(gáz)hőmérsékletek (szabványos tűzgörbék) a tűz környezetében Blehnmann és Girnau [1] valamint Schneider és Horvath [2] alapján

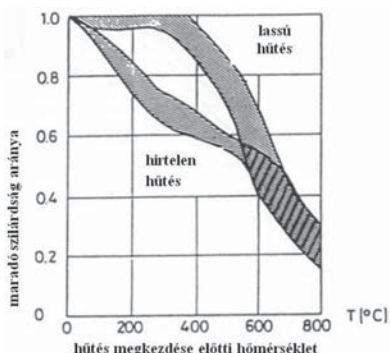
Fig. 1. Authoritative air/temperature (standard fire curves) near the fire according to Blehnmann és Girnau [1] and Schneider and Horvath [2]

4. Alagúti vasbetonfalazatok viselkedése tűz esetén

A hatások ismeretében lehet a tűzvédelem többtényezős rendszerét megtervezni. A védelemnek, az alagútban tartózkodók és a műtárgy aktív megóvásán, a biztosító, jelző és oltóberendezéseken kívül fontos területe a tűz alatt és után is jelentős terheket viselő műtárgyszerkezet állékonyságának, vagyis a szerkezet hőtürésének a növelése.

Ahhoz, hogy a szerkezeti anyagokra gyakorolt hatást minél inkább mérsékelhessük, pontosan ismernünk kell a betonban és vasbetonban a hő hatására bekövetkező fizikai és kémiai változásokat. A vasbeton-szerkezetű alagútfalak tűzállóságának vizsgálatakor a beton, a betonacél és a köztük lévő tapadás viselkedése külön-külön is döntő jelentőségű a falazat teherbíróképességének szempontjából. A szokványos betonacélok szilárdsága már viszonylag kis (kb. 400 °C-os) hőmérsékletnél is rohamosan csökkenni kezd [3]. A szerkezetbe épített acél védelmének leghatékonyabb módja a *betonfedés növelése*, mintegy hővédő, hőszigetelő réteget képezve [4]. A szerkezeti beton tűzállóságának javítását segítheti az anyagban lezajló *fizikai és kémiai változások* tanulmányozása. A hőmérséklet emelkedésével a betonban lévő fizikailag és kémiailag kötött vizek felszabadulnak, gőzzé válnak. Magasabb hőmérsékleteken egyes alkotók (kvarc) *fázisátalakuláson*, míg mások (CaCO₃) *hőbomláson* mennek át. A kialakuló gőz-, gáz- és mechanikai nyomás a felületi rétegeket lehámlaszthatja, lefeszítheti, ami *réteges leválást (spalling)* eredményezhet [5]. A réteges leválásban rejlő legnagyobb veszély a *betonfedés folyamatos csökkenése és az acélbetétek felszínre kerülése*. A beton nyomószilárdságának csökkenése szintén követi a hőmérséklet emelkedését. A tűzzel érintkező felületen a *nyomószilárdsági értékek* csökkennek [3].

A hűtés hatását foglalja össze a CEB Bulletin 208-ban [6] közölt összefüggése (2. ábra). A lassan kihűlt és a gyorsan hűtött (vízbemerített) 150 mm átmérőjű, 300 mm magas hengereken elvégzett maradó nyomószilárdságok vizsgálata szerint markáns különbség van a két hűtési mód eredménye között. A két hűtési eljárás során szerzett tapasztalatok általánosításából kb. 450–500 °C-ig levont következtetés szerint a gyorsan hűtött betonok esetében jelentősen kisebb a maradó szilárdság (*mindenféle, a hűtési módra vonatkozó egyéb utalás csak a Bulletin szövegében található*).



2. ábra Hűtés sebességének hatása a beton maradó hengersizilárdságára a CEB Bulletin 208 szerint [6]

Fig. 2. The effect of the speed of cooling down on the residual cylinder strength of concrete according to the CEM Bulletin 208 [6]

5. Beton tulajdonságainak kísérleti vizsgálata

A beton hűtési/hűlési módtól függő tulajdonságainak megváltozását a BME Építőanyagok és Mérnökgeológia Tanszék laboratóriumában vizsgáltuk. A kísérletek célja, hogy meghatározzuk a beton mechanikai paramétereinek megváltozását a lökészerű *hőterhelés (hősokk)* után a különböző sebességgel és módon hűtött betonokon.

5.1 Kísérleti receptúrák

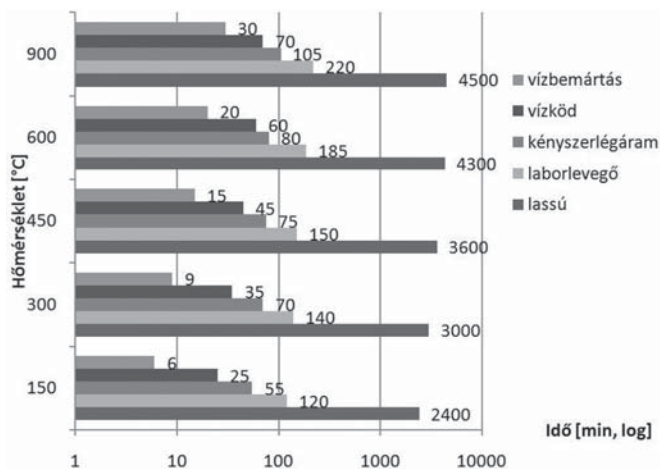
Az összetétel tervezésekor állandó paraméternek választottuk a cement típusát és adagolását (CEM I 42,5 R; 400 kg/m³), a maximális szemmagyságot (16 mm), a szemeloszlást, és a víz/cement tényezőt (0,45). Az etalon beton (ET) mellett vizsgáltuk a légbuborékképző adalékszer (BASF MicroAir LB) (0,3 m_c%) valamint a polipropilénszál (PP) adagolásának (0,1 V% ~ 1 kg/m³) hatását. A frissbeton konzisztenciáját BASF Glenium 51 adalékszerrel állítottuk be.

5.2 Hűtési módok

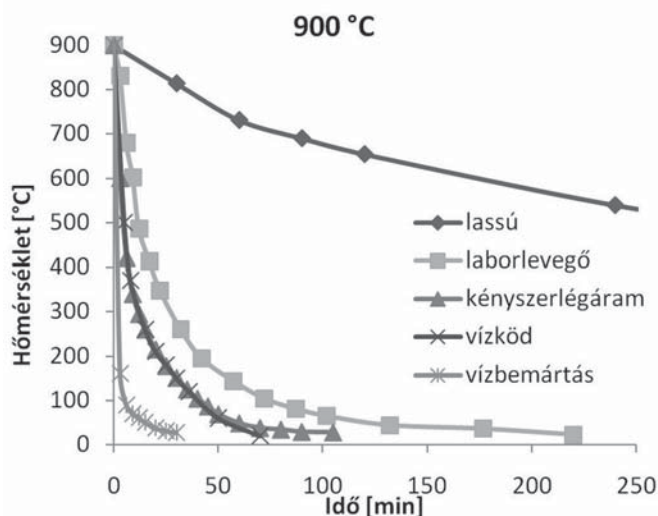
Vizsgálataink során törekedtünk mind a valóságos mind extrém hűtési helyzetek utánzására. Az öt hűtési mód során *három esetben a hűtőközeg levegő*, míg *két esetben víz volt*. Levegővel való hűtéskor, az általános hőterheléses kísérleteknél szokásos, *laborlevegőn* való tárolást alkalmaztunk. Az alagútban található hőfelhalmozódás és lassú kiszellőzés modellezésére a *lassú hűtés* szolgált. A lassú hűtés technikai megvalósításaként a hőterhelő kemencében tartást (zárt ajtókkal) választottuk a teljes kihűlésig. Az alagúti szellőzőrendszerek által keltett *légmozgások* (hossz- és keresztáramú szellőzési módok, [7]) *hűtő hatását* kényszer-légkeverés alkalmazásával modelleztük. A próbatetek körül átlagosan 2,5 m/s sebességgel áramlott a laborlevegő (22±1 °C). Vízrel történő hűtés esetén szintén több módszert alkalmaztunk. Az alagutakban található vízködölő (water mist; [7]) berendezések falazatra gyakorolt hűtő hatását vízködöszerű berendezés kiépítésével modelleztük. A hat fúvókából álló rendszer vízhozama fúvókánként 0,58 g/s, míg a próbatetek elhelyezésének szintjén mért felületegységre vetített átlagos vízhozam mintegy 17 g/s×m² volt. A leggyorsabb, legradikálisabb hűtési teljesítményt a vízbemártás adta, amikor is a kemencéből kikerülő próbateteket 800 l térfogatú, laborhőmérsékletű vízzel töltött kádba helyeztük.

A *teljes lehűléshez szükséges időt* a 3. ábrán látható diagramon ábrázoltuk. Megfigyelhető, hogy az ún. lassú („kemencés”) kihűlés esetén kb. egy nagyságrenddel több időre volt szükség a próbatetek laborhőmérsékletre való visszahűléséhez. A lehűlési görbék különböző jellegét szemléltetik a 900 °C hőmérsékletről történő *hűtések hőmérséklet-idő diagramjai* (4. ábra). Minden görbe *közel azonos lefutású*, a lehűlés időtartama a döntő tényező. A léghűtéses rendszereken az utolsó cca. 50 °C kihűlése igényelt jelentős időt, míg a víz hűtőközegűnél ezt a tartományt lényegesen gyorsabban hűtötte ki. Ugyanakkor ez az utolsó hőmérsékleti tartomány (100 °C alatt) a szilárdság alakulásában már nem játszik szerepet (sem kémiai sem fizikai átalakulások nem történnek), tehát ez a különbség elhanyagolható. A grafikonról leolvasható továbbá, hogy a kényszerlégárammal, illetve a vízköddel hűtött próbatetek (4. ábra) lehűlése a fent említett utolsó szakasz kivételével

gyakorlatilag megegyezik. A két típusú hűtési mód között tehát a hűtés sebessége tekintetében nem, csak a hűtőközegben van különbség.



3. ábra Teljes lehűléshez szükséges idő
Fig. 3. Time of the total cooling down



4. ábra Lehűlés sebességének alakulása 900 °C-on hőterhelt próbatetest esetén
Fig. 4. Speed of cooling down of specimens heated at 900 °C

5.3 Vizsgálatok

A beton hőterhelés után maradó („reziduális”) jellemzőinek meghatározására a szabványos 150 mm élhosszúságú próbakocka nyolcfelé fűrészelésével nyert, mintegy 72 mm élhosszúságú, vágott kockákat készítettünk. A keverékek további szilárdsági összehasonlításához 150 mm élhosszúságú próbakockákat is vizsgáltunk. A próbatesteket egy napos korrig sablonban, egy hetes korrig víz alatt tároltuk. 28 napos korrig – a vizsgálat időpontjáig – laborlevegőn tartottuk a próbatesteket. A vizsgálatokat megelőző héten fűrészeléssel munkáltuk ki a próbakockákból a vizsgálatához szükséges alakot. További próbatestek készültek a kiindulási (hőterhelés előtti) nedvességtartalom, valamint a beton látszólagos porozitásának és vízfelvételének a meghatározására. Mindösszesen 273 próbatestet vizsgáltunk a kísérletsorozat kapcsán.

Hőterhelés előtt meghatároztuk a próbatestek tömegét és geometriai méreteit, majd az adott hőmérsékletű (előfűtött)

elektromos kemencébe helyeztük. Az egységesen 120 perces hőntartás (150, 300, 450, 600 ill. 900 °C) után kemencéből kivéve tettük ki a kísérleti terv szerinti, az 5.2 pontban részletezett, hűtési módoknak. A három különböző receptúrából származó, azonos hőlépcsőhöz és hűtési módhoz tartozó próbatesteket minden esetben egyszerre vizsgáltuk. A teljes kihülés után ismét meghatároztuk a próbatestek tömegét és a geometriai méretét. Ezt követte a nyomószilárdsági vizsgálat. Az eredményeket a laboratóriumi levegőn tárolt próbatestek (20 °C-os, egységesen 10-10 db/receptúra mennyiségű próbatestet) eredményeivel vetettük össze. A grafikonokon ábrázolt pontok a nyomószilárdsági vizsgálat 3-3 eredményének átlagát jelentik meg. A maradó szilárdság meghatározására a teljes kihülés után mért szilárdságokat vettük alapul.

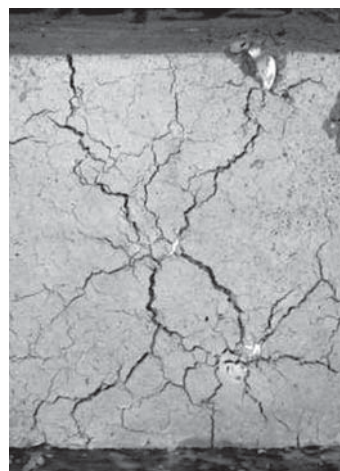
5.4 Az eredmények értékelése

5.4.1 Általános betonvizsgálatok

A frissbeton keverékeken elvégeztük a szokásos betonvizsgálatokat. Vegyes tárolás után, 28 napos korban mértük a megszilárdult beton testsűrűségét, valamint a próbatestek nyomószilárdságát. Meghatároztuk továbbá a beton próbatestek nedvességtartalmát (65 °C-on tömegállandóságig történő szárítással), valamint a látszólagos porozitását (a kiszáritott próbatestek teljes vízbemerítéssel történő, tömegállandóságig tartó víztelítésével). Az eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

5.4.2 Vizsgálatok általános megállapításai

A hűtési módtól függetlenül, még a 600 °C-on hőterhelt próbatesteken sem jelentkezett jelentős, szemmel látható szerkezeti károsodás. A 900 °C-on hőterhelt próbatesteken azonban a hűtés folyamán jelentős szerkezeti károk keletkeztek. A levegőn hűtött próbatesteken (mindhárom hűtési mód esetén) repedések jelentek meg a próbatestek felszínén (5. ábra). Vízköddel történő hűtés során a próbatesteken gyorsan növekvő repedések jelentek meg, és a repedések miatt a próbatestek darabokra estek (6. ábra). A vízbemártás során a próbatestek azonnal apró darabokra estek szét (7. ábra). 900 °C-ról a vízzel hűtött próbatestek esetén, tehát maradó szilárdságról gyakorlatilag nem beszélhetünk.



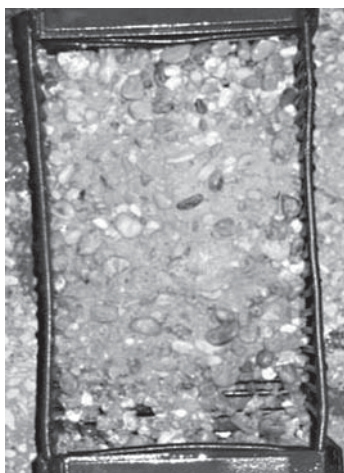
5. ábra 900 °C-ról levegőn (lassú hűtés, laborlevegő, kényszerlégáram) hűtött próbatetest
Fig. 5. Specimens heated at 900 °C cooled with air (slow, laboratory condition, forced air)

| | Jel | | |
|--|---------------|---------------|---------------|
| | ET | LP | PP |
| frissbeton testsűrűsége, kg/m ³ | 2370,00 | 2154,00 | 2334,30 |
| tervezett légtartalom, l/m ³ | 20,00 | 75,00 | 25,00 |
| konzisztencia területtel mérve, mm | 450,00 | 450,00 | 470,00 |
| frissbeton hőmérséklete, °C | 26,00 | 29,00 | 27,00 |
| léghőmérséklet, °C | 28,00 | 29,00 | 25,00 |
| tényleges számított légtartalom, l/m ³ | 13,70 | 101,00 | 27,90 |
| mért légpórus-tartalom, l/m ³ | 15,00 | 90,00 | 27,00 |
| testsűrűség, 28 napos korban vegyes tárolás után, 150 mm-es ref. próbatesten mérve | 2339,50 | 2100,70 | 2292,30 |
| átlagszilárdság, 28 napos korban 150 mm-es kockán mérve, vegyes tárolás után, N/mm ² | 55,40 | 32,80 | 51,90 |
| jellemző nyomószilárdság, N/mm ² és minősítés (ÚT 2-3.414 szerint) | 49,5 - C35/45 | 27,7 - C20/25 | 46,1 - C30/37 |
| nedvességtartalom, 28 napos korban, a hőterhelt próbatestekkel azonos tárolás mellett, m% | 3,89 | 3,60 | 4,02 |
| látszólagos porozitás, 28 napos korban, a hőterhelt próbatestekkel azonos, vegyes tárolás után, V/V% | 13,02 | 15,37 | 13,26 |
| vízfelvétel, 28 napos kortól, a hőterhelt próbatestekkel azonos tárolás után, m/m% | 5,91 | 7,71 | 6,12 |

1. táblázat Friss- és megszilárdult betonjellemzők
Table 1. Parameters of fresh and solid concrete



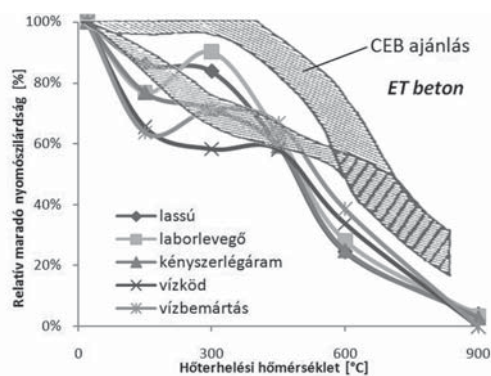
6. ábra 900 °C-ról vízköddel hűtött próbatest
Fig. 6. Specimens heated at 900 °C cooled with water mist



7. ábra 900 °C-ról vízbemártással hűtött próbatest
Fig. 7. Specimens heated at 900 °C cooled with quenching

vizsgálható a vízbemártás és a lassú hűtés hatása, mint a két szélső eset, úgyis mint a CEB eredménygörbéi alapjául szolgáló vizsgálatok – vélelmezett – megismétlése. Vizsgálható továbbá a vízköddel illetve a kényszerlégárammal hűtött próbatesteken mért relatív maradó nyomószilárdságok változása, mivel a két hűtési mód gyakorlatilag azonos lehűlési sebességgel járt. Az általános jellegük és a fenti két összehasonlítás alapján jellemezhetőek a görbeseregek.

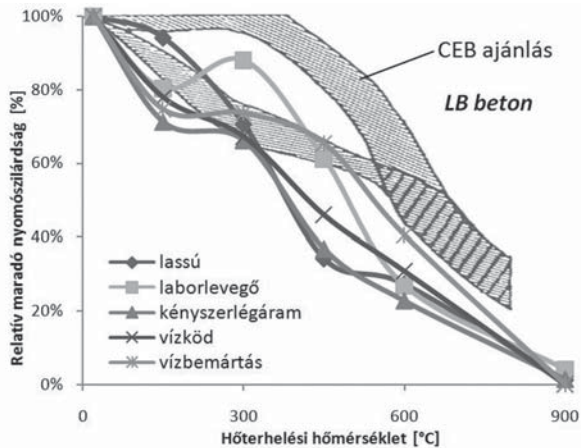
Az *etalon beton* (8. ábra) esetén figyelhető meg legszembetűnőbben az, hogy a 450 °C-on mért kb. 60%-os relatív szilárdságszinttől közel együtt haladnak a görbék. Megjegyzendő, hogy ez a megállapítás egybevág a CEB ajánlásaival, ugyanakkor a kisebb hőmérsékleti tartományban nem látható a fent már többször említett eltérő viselkedésbeli jelleg. A két szélsőséges hűtési mód összehasonlításából megállapítható, hogy a legnagyobb, 300 °C-os hőterhelésnél mért különbségtől eltekintve, viszonylag egymáshoz közeli maradó szilárdságot eredményeztek. Figyelemre méltó továbbá, hogy a 450 és a 600 °C-on terhelt próbatestek esetében (igaz csak kis különbséggel) a legnagyobb maradó szilárdsági eredményt a vízbemártással hűtött próbatesteken mértük. Kis hőmérsékleti tartományban is megfigyelhető eltérés a vízköddel és a kényszerlégárammal hűtött próbatesteken mért szilárdság között.



8. ábra Etalon keverék maradó nyomószilárdsága
Fig. 8. Residual compressive strength of the etalon mixture

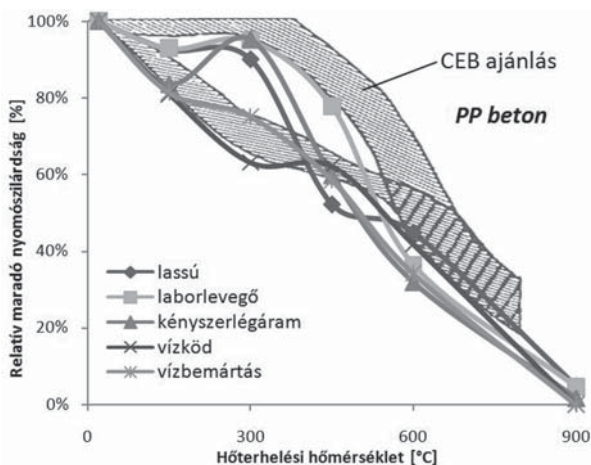
A görbeseregek összehasonlítása során az általános jelleg kívül még két, *speciális értékelésre* nyílik lehetőség. Egyrészt

A légbuborékképző adalékszerrel (9. ábra) készített betonok (LP) maradó nyomószilárdsága meg sem közelíti a CEB ajánlásait, annál lényegesen kedvezőtlenebb értéket eredményeztek. A szilárdság-változás görbék gyakorlatilag egyenes vonallal jellemezhetők. A két szélsőséges hűtési mód eredménygörbéje egyértelműen fordítva viselkedik, mint az előzetesen elvárható lett volna. 300–600 °C között a vízbemártással hűtött próbatestek nagyobb szilárdságúak. A vízköddel és kényszerlégárammal hűtött próbatesteknél a légbuborékképző adalékszerrel készített betonok esetében jelentős különbséget nem mértünk.



9. ábra Légbuborékképző adalékszer tartalmú keverék maradó nyomószilárdsága
Fig. 9. Residual compressive strength of mixture containing air-entraining admixture

A polipropilén szál (10. ábra) adagolásával készített beton (PP) próbatesteknél tapasztalható a legnagyobb eltérés az eredménygörbék között, egyszersmind a CEB ajánlásaiban találhatóhoz leginkább hasonló a kettős jelleg. Ugyanakkor itt nem a hűtési sebessége, hanem a hűtési módja játsza a legfőbb szerepet a 300 °C hőterhelés után maradó nyomószilárdsági értékek különbözőségében. A két szélsőséges hűtési mód közötti legnagyobb eltérés is ebben a hőmérsékleti tartományban jelentkezik, azonban értéke elmarad a legnagyobb mért különbségtől. A két azonos lehűlési sebességgel rendelkező hűtési mód között ebben az esetben azonban komolyabb különbséget fedezhetünk fel a 300 °C-os hőmérsékleti tartományban, ez azonban csak itt jelentkezik.

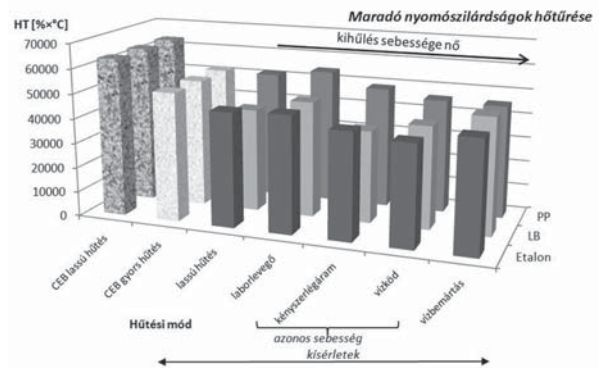


10. ábra Polipropilén szál tartalmú keverék maradó nyomószilárdsága
Fig. 10. Residual compressive strength of mixture containing PP-fibre

A vizsgálatokból megállapítottuk, hogy a CEB ajánlásai szerinti, a hűtési sebességtől függő markáns, a szilárdsági karakterisztikákban jelentkező eltérés nem egyértelmű. Vizsgálva mind a két szélsőséges hűtési módot – vízbemártás a lassú hűtéssel szemben – megállapítható, hogy a lehűlési időben tapasztalható több mint tízszeres különbség ellenére a két hűtési mód utáni maradó nyomószilárdságban lényegi eltérés nem tapasztalható. Ugyanakkor a jó közelítéssel azonosnak tekinthető lehűlési sebességű hűtési módok között (vízköd és kényszerlégáram) is megfigyelhető kisebb, de a polipropilén szál adagolása esetén már jól látható eltérés.

Fentiekből megállapítható, hogy – kísérleteink alapján – a hűtési sebességnek és módnak nincs jelentős hatása a maradó szilárdságra. Mind a kisebb mind a nagyobb hőmérsékleti tartományban, összetételtől függetlenül a hűtési eljárások jelentős, kimutatható hatással nincsenek a szilárdsági jelleg alakulására.

Meghatározva a relatív maradó nyomószilárdság – hőterhelési hőmérséklet diagramok határozott integrálját, a hőtűrés (%×°C), a görbék további összehasonlítására nyílt lehetőség. A 11. ábrán a vizsgálati eredményeinkből származtatott hőtűrés mellett feltüntetettük CEB lassú és gyors hűtési középgörbéjéből számított értékeket is. Szintén szembevetnő, hogy a CEB ajánlái által meghatározott hőtűrések felülmúlják a vizsgálatainkból meghatározott értékeket. A hőtűrés minimumát a vízköddel és a kényszerlégárammal hűtött, vagyis a gyakorlatban legnagyobb valószínűséggel alkalmazott hűtési módok adják.



11. ábra A maradó nyomószilárdságok hőtűrése a hűtési mód függvényében, összehasonlítva a CEB-208 Bulletin ajánlásaival

Fig. 11. Temperature endurance of the residual compressive strengths in the function of the cooling method compared with the recommendation of CEB-208 Bulletin

6. Összefoglalás

A hűtési sebességnek és a hűtési módnak a maradó szilárdságra gyakorolt hatásának vizsgálatával foglalkoztunk. Az alagút-tüzek speciális jellegéből adódóan következik, hogy nemcsak a gyors hőfelhalmozódás, a lökészerű hőterhelés (hősokk) és hőakkumuláció miatt kell a falazat maradó teherbírásának kérdésével foglalkozni, hanem a hőterhelt falazat visszahűlésének jellegéből adódó maradó szilárdsági eltérések is vizsgálandók.

Kutatásaink során három betonkeveréket vizsgáltunk. Állandó volt a víz/cement tényező, a cementadagolás, a maximális szemnagyság és a szemeloszlás. A beton receptúrák a hozzáadott légbuborékképző adalékszer (LP) adagolásában, illetve a polipropilén szál adagolásában (PP) tértek el az etalon

keveréktől. A hűtés-hűlés hatásainak vizsgálatok a próbatesteket 150–900 °C között, öt hőfoklépcsőn történő 120 perces hőn tartás után hűtőközegként levegőt és vizet alkalmazva hűtöttük vissza a laboratórium hőmérsékletére. A levegővel történő hűtéskor összevetettük a laborlevegőn, a kényszerlégárammal történő hűtést a lassú hűtéssel. A vízzel történő hűtési módok közül a vízbemártást és a vízköddel történő hűtést vizsgáltuk. A laborhőmérsékletre való visszahűléshez szükséges idő széles határok között mozgott.

7. Megállapítások

A visszahűlt próbatesteken elvégzett nyomószilárdsági vizsgálatokból megállapítottuk, hogy az irodalmi adatok (pl. CEB) hivatkozásai alapján vélelmezett *markáns eltérés a gyorsan és lassan hűtött próbatestek viselkedése között nem áll fenn*. Megállapítottuk továbbá, hogy a CEB-208 ajánlás a maradó nyomószilárdságokat és a hőtűrést mindkét lehűlési sebességi (lassan és gyorsan hűtött) tartományban, a *biztonság kárára túlbecsüli*.

A keverékek viselkedését a hűtési módok alapján vizsgálva megállapítottuk, hogy a *két szélsőséges hűtési mód szilárdságának változása és hőtűrése között jelentős különbség nem tapasztalható*, míg az *azonos lehűlési* sebességgel rendelkező, eltérő hűtési módok között is *mérhető eltérés*. A vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a hűtési sebességnek és a hűtési módnak a maradó szilárdságra, valamint a hőtűrésre gyakorolt hatásában *egyértelmű összefüggés nem mutatható ki*.

A három, eltérő összetételű beton viselkedése között, *azonos hűtési/hűlési* mód esetén *csökkent különbséget tapasztaltunk*. A polipropilén-szál adagolása esetén minimális többletszilárdságot mutattunk ki.

Vizsgálati eredményeink alapján kijelenthető, hogy közel azonos betonösszetételek esetén a hűtési módtól függetlenül azonos maradó szilárdság mérhető. A maradó szilárdság emelésére így csak a betonösszetétel megváltoztatásával, pl. kedvezőbb hőtűrésű cementtel (pl. CEM I 32.5 R(S)) [10] vagy speciális adalékanyag alkalmazásával (pl. barit) [11] lehetséges.

8. Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki a *Holcim Zrt.*-nek (cement) és a *BASF Hungária Kft.*-nek (Glenium 51 adalékanyag; PP-szál) a kísérleti anyagok biztosításáért. Hasznos tanácsaiért *Dr. Erdélyi Attilának* (BME Építőanyagok és Mérnökgeológia Tanszék), a laboratóriumi műszeres mérésekben való közreműködésért *Kalmár Gábornak* (BME Áramlástan Tanszék) és *Tóth Patriknak*. Megköszönjük továbbá a *HanSa Kft.* és a *MetroConsult Kft.* támogatását.

Felhasznált irodalom

- [1] Blennemann, F. – Girnau, G. (eds., 2005): *Brandschutz in Fahrzeugen und Tunneln des ÖPNV*, Alba Fachverlag, Düsseldorf
- [2] Schneider, U. – Horvath, J. (2006): *Brandschutz-Praxis in Tunnelbauten*, Bauwerk Verlag GmbH, Berlin
- [3] MSZ EN 1992-1-2 (2005. március): *Eurocode 2: Betonszerkezetek tervezése; 1-2. rész: Általános szabályok: Tervezés tűzterherre*
- [4] Putz, U. (2005): *Brandbeanspruchung von Tunnelbeton*; 45. Forschungskolloquium des DAStb, 100. Jahrgang Beton- und Stahlbetonbau, pp. 173-176, 2005
- [5] Winterberg, R. – Dietze, R. (2004): *Efficient fire protection system for high performance shotcrete*, Proceedings of the Second International Conference on Engineering Development in Shotcrete, Cairns, Queensland, Australia
- [6] CEB Bulletin D'Information Number 208: *Fire design of concrete structures*, 1991
- [7] Fehérvári S. (2007): *A füstgázok keletkezése és kezelése alagúttüzek esetén*, Közúti és Mélyépítési Szemle, Vol. 57./6., pp.: 11-15
- [8] fib Bulletin 38, (2007): *Fire design of concrete structures- materials, structures and modelling*
- [9] ÚT 2-3.414 (2004): *Közúti hidak tervezési előírásai IV. Beton, vasbeton és feszített vasbeton közúti hidak tervezése*, Magyar Útügyi Társaság, 2004.10.01.
- [10] Fehérvári, S. – Nehme, S. G. (2009): *How portland and blended cements resist to high temperature of tunnel fires?*, Concrete Structures
- [11] Fehérvári, S. – Nehme, S. G. (2009): *Effect of the concrete's component on the heat shock bearing capacity of tunnel linings*, Periodica Polytechnica Civil Engineering

TÁJÉKOZTATÓ KÖZLEMÉNY

A magánszemélyek 2007. évi személyi jövedelemadójának 1%-ából Egyesületünk 2008. évben 528 448 Ft összegben részesült. 158 534 Ft-ot működési költségeire, ezen kívül az Építőanyag c. folyóiratunk költségei, a Minőségi betonkészítés napjainkban c. Beton ankét, a 60 éves a Szilikátipari Tudományos Egyesület – szakmai, tudományos konferencia költségei fedezésére használtuk fel. Minden rendelkezőnek köszönjük a támogatást!

az SZTE vezetősége

SENIOR TALÁLKOZÓ

A Szilikátipari Tudományos Egyesület 2010. január 12-én 14 órakor Senior találkozót szervez örökös tagjai számára. Helyszín: 1027 Bp., Fő u. 68. 602. sz. terem
Az összejövetelre tisztelettel várjuk tagjainkat!

*A Szilikátipari Tudományos Egyesület
kellemes, békés karácsonyi ünnepeket
és sikereiben gazdag boldog újévet kíván minden tagjának!*



Bányaföldtani tapasztalatok a pécsváradi homokbányában

KLESPITZ JÁNOS • okl. geológus

Beérkezett: 2009.05.25. • Received: 25.05.2009.

Quarry-geological observations in the Pécsvárad sand-pit

Mining works producing feldspar-containing sand is located at a distance of about 1 km to the southwest from Pécsvárad, in the southeastern foreground of the Mecsek Mountain.

Utilizable rock of the mining works is formed by feldspar-containing sand originating from the Upper-Pannonian layer. Geological research and exploration works performed during the several decades of mining activities contributed to a detailed knowledge of the material, settlement mechanism and formation conditions of the Upper-Pannonian shallow lake deposits.

Mining villages open up this Upper-Pannonian deposit to a depth of about 34 m.

The paper deals with the influence of geological structure and terrain conditions on the exploitation of the pit, possibilities of enhancing product quality and the utilization of mineral resources. Feldspar-containing sand reserves of the mining works promise a long term supply of basic material for the utilizing sectors.

Keywords: superficial morphology, geological structure, conditions of mine exploitation, quality enhancement, industrial utilization

A KÓKA Kavicsbányászati Kft. Mecseki Bányüzemek kezelésében lévő pécsváradi földpátos homokot termelő bányüzem a Keleti Mecsek délkeleti előterében, Pécsvárad településtől mintegy 1 km távolságra a 6-os számú főút mellett található (1. ábra).



1. ábra Vázlatos helyszínrajz és földtani térkép

1 – pleisztocén, 2 – pannoniai földpátos homok, 3 – alsó-pannoniai agyagmárga, mészmárga, homok, 4 – miocén képződmények, 5 – középső-jura pliensbachi képződmények, 6 – alsó-jura felső színemuri képződmények, 7 – a felső-pannoniai homokrétegek dőlése, 8 – a földtani szelvény nyomvonala, 9 – a pécsváradi földpátos homokbánya, 10 – művelés alatt álló bányafal, 11 – nem művelt falszakasz, 12 – település

Fig. 1. Schematic lay-out and geological map

Klespitz János

(1934) okleveles geológus (1956). Munkahelyei: Jókai bánya, Alföldi Kőolajfúrási Üzem, AGROTERV, kutató ill. üzemi geológus (1956-1970). 1970-től a Kő és Kavicsipari Egyesülésben földtani szolgálatot vezet. Kiváló ifjú mérnök (1969), „A földtani kutatás kiváló dolgozója” (1976), a Magyar Népköztársaság által „Kiváló Munkáért” kitüntetésben részesült (1985). A Szilikátipari Tudományos Egyesület örökös tagja. Publikációinak száma mintegy 50.

A bányüzem környező területének felszíni morfológiájára a délkeleti irányú enyhe lejtés jellemző. A bányaterülettől északnyugatra levő, 682 m magas Zengőtől a felszín délkeleti irányba, először meredekebb, majd egyre enyhébb lejtésű. A hegy délkeleti irányú völgybevéágásai a felső meredekebb szakaszon mélyebb, lej-

jebb az erózióbázishoz közeledve egyre sekélyebb morfológiai alakzatokat képeznek. A Keleti Mecsek délkeleti előterében (Mecsekalja tájegység) levő pécsváradi homokbánya nyersanyagterületének felszíne délkeletre enyhe lejtésű, rajta hirtelen szintkülönbségeket okozó morfológiai alakzatok, markáns kiemelkedés, eróziós völgy, vízbemosás nem mutatkozik (2. ábra).

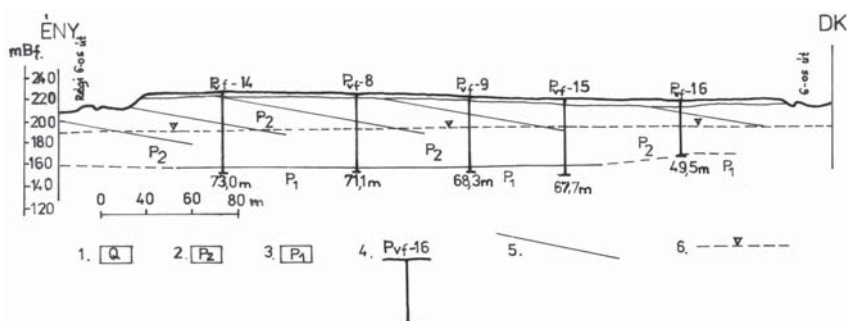


2. ábra A pécsváradi földpátos homokbánya és nyersanyagterülete

Fig. 2. Feldspar-containing sand-pit of Pécsvárad and its territory of mineral resources

A bányüzem térségében a bányaföldtani tapasztalatok, bejárások és a Magyar Állami Földtani Intézet földtani térképe alapján, a felszínen alsó és középső-jura, miocén, pannoniai, pleisztocén és holocén képződmények találhatóak (1. ábra). Az idősebb alsó és középső-jura képződmények a terület magasabb, északnyugati részén, lejjebb kb. a bányaterület északi széléig miocén, majd délkeletre felső-pannoniai és pleisztocén üledékek mutatkoznak. Az alsó-pannoniai képződményeket a bányaterületről délkeletre mutató völgybevéágások tárják fel. A kevésbé meredek, lankás térszín legfelső rétegeit a felszín közelében humuszos holocén üledékek képezik.

A bányüzem hasznoközetét, a felső-pannoniai földpátos homok kőzetanyagát, települési helyzetét a kutatófúrások alapján (3. ábra), részletesebben a bányászati feltárásokból ismerjük. A földpátos homok 1976–77-es földtani kutatása folyamán 23 magfúrás (1341 folyóméter) mélyült. A fokozottabb földtani megismerést szolgáló bányafalak a felső-pannoniai homokot több szinttel mintegy 34 m vastagságban tárják fel.



3. ábra A pécsváradai földpátos homokbánya nyersanyagterületének északnyugat-délkeleti irányú földtani szemelvénye
 1 – pleisztocén üledék, 2 – felső-pannoniai homok (produktív ásványvagyron), 3 – alsó-pannoniai üledék, 4 – ipari homokkutató fúrás, 5 – a felső-pannoniai homokrétegek dőlése a bányaföldtani tapasztalatok alapján, 6 – talajvízszint
 Fig. 3. NW-SE geological profile of the territory of mineral resources of the feldspar-containing sand-pit of Pécsvárad



4. ábra A 192 m-es szint délkeleti bányafala
 Fig. 4. Southeastern quarry-wall at elevation 192 m

A bányafalak előrehaladtával egyre részletesebben válnak ismertté a földpátos homok genetikájának változatos folyamatai (4. ábra).

Itt kívánom megjegyezni, hogy a bányafalak által feltárt homokrétegek anyagának, településének részletes tanulmányozására (a nyitás után) csak rövid ideig van lehetőség, mivel az erózió hatására a laza homokrétegek lepergése hamar elfedi a feltárt rétegződést. Nagyobb csapadék esetén a bányafalakon tetemes vízbemosódások jönnek létre (5. ábra).

Az ásványi nyersanyagot képező felső-pannoniai földpátos homok fekszik az alsó-pannoniai márga, agyagmárga, kőzetlisztes, meszes agyag rétegek váltakozásából álló összlet alkotja. Az alsó-pannoniai üledékekben is található finomszemcsésű kőzetlisztes, meszes homok, de csak vékony rétegekben. A fektű alkotó réteggösszletben a márga, anyagos márga uralkodik.

A produktív pécsváradai földpátos homok felső-pannoniai beltávi képződmény. A 4. ábrán is jól látható földpátos homok változatos, réteges-lencsés települési módja. Az üledékrétegek szeszélyesen változó, helyenként zavart települése a lerakódási körülmények gyakori megváltozását jelzik. Az átlagosan közepes szemcsenagyságú, uralkodóan kvarc és 30–50%-ban földpátot tartalmazó, sárgásszürke és sárgásbarna színű homokréteget sötétbarna elszíneződésű agyagos, limonitos rétegek változtatják.

A földpátos homok a Mecsek-hegység délkeleti előterében levő mórággyi gránit (Mórággyi Gránit Formáció) lepusztulási terméke. A gránit uralkodó ásványai közül (kvarc, földpát és biotit) az erózió hatására először a kevésbé ellenálló sötét elegyrészek (biotit) málnak el. Ezáltal a gránit a felszín közelében morzsalékosan szétesővé válik. Így a gránitterület felszínén főleg az alacsonyabb rölief energiájú területrészek (völgyek) nagyobb vastagságban halmozódott fel az erózióknak

jobb ellenálló kvarc és földpát tartalmú gránitmurva. Ami aztán a szállítódás következtében tovább aprózódva rakódott le az alacsonyabban fekvő területeken. Ezen földtani folyamat eredményeképpen halmozódhatott fel a felső-pannoniai beltóban az akkor még kiemelkedtebb helyzetű mórággyi gránitterület mállásterméke a földpátos homok. A Mecsek-hegység előterében levő pécsváradai homok dőlése 10–15° délkelet irányban, ami a mecseki mezozoos karbonátos tömb pannoniai emelet utáni fokozatos kiemelkedésével magyarázható. A homokrétegek bányafalakon mutatkozó kisebb dőlésszög eltérései az üledékképződés közbeni epirogenetikus mozgások hatására fellépő tófenék ingadozások következményei.



5. ábra Csapadék okozta vízbemosások a délkeleti bányafalalon
 Fig. 5. Precipitation caused traces of water-flows on the southeastern quarry wall

A pécsváradai homokkal azonos kőzetanyagú, korú és genetikájú hímesházai homokbánya falán az erózió által kipreparálódott törések voltak megfigyelhetők. Ahol a felső-pannoniai homokban mintegy 1 m és annál kisebb elmozdulású vetősorozat jelzi a felső-pannoniai epirogenetikus mozgásokat.



6. ábra A földpátos homokból kimosódott bizarr formájú, meszes kötőanyagú homokkő konkréciónak (mérete: 70 × 40–50 cm)
 Fig. 6. Lime-bonded sandstone concretion of a bizarre form washed out from the feldspar-containing sand (size: 70 × 40–50 cm)

A pécsváradi homokbánya legfelső szintjén a homokrétegek már vízszintesen települnek, ami azt jelzi, hogy ezen üledékrétegek lerakódása után már nem volt az üledékrétegeket megbillentő epirogenetikus mozgás, mint a mélyebben levő szintek homokrétegeinek képződésekor, illetve azt követően.

A bányaföldtani szelvényezések, tapasztalatok alapján a produktív homokösszlet nagyobb áteresztő képességű részein áramló oldatok meszkiválásaiából a bányauzem több szintjén mutatkoznak változatos alakú, esetenként bizarr formájú homokkő konkréciónak (6–7. ábra). A meszes kötőanyagú konkréciónak nem minden bányaművelési szinten mutatkoznak azonos gyakoriságban és mértékben. A 187 m-es szinten (Balti felett) a homokkő konkréciónak padokká álltak össze (8. ábra), míg a magasabb szinteken csak elszórtan fordulnak elő a produktív homokösszletben.



7. ábra Meszes kötőanyagú homokkő konkréciónak a 187 m-es szint bányauzárási
 Fig. 7. Lime-bonded sandstone concretion in the quarry-yard at the elevation 187 m

A bányaföldtani felépítés és a felszíni morfológia meghatározta bányaművelési viszonyok

A Mecsek-hegység délkeleti előterében a bányatelekkel lefedett, enyhe lejtésű pécsváradi földpátos homokterület bányaművelés tekintetében kedvező felszíni morfológiával rendelkezik. A művelés alatt álló bányaterület minimális és maximális felszíni kótája 190 és 218 m Balti felett.

A produktív földpátos homok fedőjét képező pleisztocén, holocén üledékek vastagsága 1–6 m között változik. Vertikális kiterjedése délkeleti irányba mutat növekvő tendenciát. A fedő kőzetanyaga lösz, homok, kavics és egyéb kőzettörmelék: mészkő, márga, homokkő. A 2007 és 2008-as évek bányaművelése folyamán a fedőt alkotó, felül erősebben humuszos termőtalaj vastagsága csak kis mértékben haladta meg az 1 métert.



8. ábra Meszes kötőanyagú homokkőpad a 187 m-es szint bányauzárási
 Fig. 8. Lime-bonded sandstone bench in the quarry-yard at the elevation 187 m

Az ipari nyersanyagot képező felső-pannoniai földpátos homok földtani fektetését az alsó-pannoniai, uralkodóan márga, agyagos márga kőzetanyagú üledékösszletet a bányaműveléssel nem érjük el. A földtani kutatás eredményeként a művelethez határ 188 m Bf., mely szintig a földpátos homok még szárazon kitermelhető. A talajvíz 195 és 185 m szintek között mozog. A vízszint 188 m Bf. szintig a rézsúláb melletti vízlevezető árokrendszerrel lesüllyeszthető.

Korábban a bányaművelés a rétegdőlés irányában (DK) volt folyamatban, melynek során elénk buktak a fiatalabb homokrétegek (9. ábra). A dőlésviszonyokból adódóan a bányaterület északnyugati részén található a legidősebb földpátos homokösszlet. A délkeleti irányú bányaművelés folyamán mindig fiatalabb (később képződött) homokösszletbe kerültek a bányafalak. Mivel délkeleti irányú bányaműveléssel elértük a 6. sz. főút mellett kitérőt pillérhatárt, 2004-től a termelés délnyugatra, a földpátos homok településének csapásirányába fordult. A csapásirányú termelés eredményeként a bányafalak hosszú szakaszokon azonos rétegdőlésben haladnak.

Üledékes kőzetek bányaművelésénél minőség tekintetében várhatóan a legkisebb változékonyság irányába a kitermelés alatt álló kőzetrétegek csapásirányába. Áldőlési vagy dőlési irányú művelésnél az előrehaladás folyamán a dőlésszög függvényében változó rétegdőlések kerülnek kitermelésre.

Az 1976–77-es ipari földtani kutatás alapján a pécsváradi szárazon kitermelhető (talajvízszint feletti) földpátos homok földpát tartalma 30–50%, vastartalma 0,17–0,30%, agyagos, homokkőves szennyeződés mintegy 5%. A kitermelt homok mosást és osztályozást követően üvegyipari és kerámiai alapanyagként hasznosul. Az ásványi nyersanyag mosása (agyag és vastartalmának csökkentése) talajvízzel történik, ami ülepítő tavon keresztül cirkuláltatva újra hasznosul. Mosással csak az ásványokon kívüli vastartalom – limonitos felületi bevonat – csökkenthető. Az ásványokon kívül vastartalom az agyagosabb rétegekben jobban koncentrált, ami a bányafalakon sötétbarna elszíneződésként mutatkozik. Ez a barna, erősen agyagos,



9. ábra Rétegdőlés irányába művelt bányafal az üzem délkeleti részén
Fig. 9. Quarry-wall worked in the direction of the dip of strata at the southeastern part of the mining works

helyenként kötöttebb limonitos homok, homokkő mosás után a kötöttség fokának függvényében a leválasztott, minőségileg alkalmatlan, dominálónan mészkonkréciókból álló halmazban, vasas gumók formájában látható viszont (10. ábra).



10. ábra Mosás, osztályozás során leválasztódott, minőségileg alkalmatlan, barna, limonitos homokkő gumók
Fig. 10. Separated through washing and classification, ill-quality, brown, limonite-containing sandstone nubs

A bányaművelés délkeleti irányba a 6. sz. főút pillérének elérése után délnyugatra, a kőzettelepülés csapásirányába fordult. A rendelkezésre álló bányaföldtani információk alapján a délnyugati irányba megkutatott jelentős tömegű földpátos homok még hosszú ideig biztosítani tudja a bányüzem működését és a felhasználó iparágak alapanyag szükségletét.

Felhasznált irodalom

- [1] Barta F.: *A Mecsek hegységi pannon fejlődése*. Kézirat. A Magyar-Jugoszláv geológus találkozó. 1964.
- [2] Kleb B.: *A Mecsek hegység déli előtere pannoniai képződményeinek üledékföldtani vizsgálata*. Földtani Közöny, 98. kötet (1968), 3-4. füzet, 335. o.
- [3] Klespitz J.: *A Déldunántúli Kőbánya Vállalat bányüzemeinek fedőmeddő viszonyai*. Építőanyag, XXXIII. évf., 1981. 12. sz. 456-458. o.
- [4] Klespitz J.: *Földtani szolgálati tevékenység a Kőbányaiparban*. Földtani Kutatás XXIX. évf., 1986. 2-3. sz. 61-66. o.
- [5] Koloszar L. – Marsi I.: *Az Üveghuta melletti dombvidék (Mórággy-rög K-i része) negyed-időszaki képződményei*. Földtani Közöny. 129 (1999), 4. szám, 521-540 o.
- [6] Kovács L.: *A Vasas, Hosszúhetény és Pécsvárad közti terület földtani leírása*. Földtani Intézet Évi Jelentése 1953-ból
- [7] Vadász E.: *Magyarország földtana*. Akadémiai Kiadó, Budapest. 1960.
- [8] Vitális Gy.: *Szilikátipari nyersanyagok*. Szilikátipar-Építőanyagipar 3. ÉTK, Budapest. 1984. 1-207. o.

KÖNNYŰBETONOK ALKALMAZÁSÁNAK ELMÉLETE ÉS GYAKORLATA: RÉGI ÉS ÚJ MEGOLDÁSOK

2009. november 24-én a Baumix Kft. támogatásával ankétot szervezett a Beton Szakosztály.

A több mint 80 fő részvételével lezajlott rendezvényen az alábbi előadások hangzottak el:

- Sóllyomi Péter (ÉMI Nonprofit Kft.): Könnyűbetonok épületfizikai tulajdonságai
- Parlagi Gáspárné (ÉMI Nonprofit Kft.): Könnyűbetonok tűzvédelmi vizsgálatai
- Csott Róbert (ÉMI Nonprofit Kft.): Könnyűbetonok speciális alkalmazásai

- Somfalvi László (Baumix Kft.): Tetők hőszigetelése és lejtésképzése; valamint Könnyűbetonok a padozati rétegrendekben
- Sántha Béla (Baumix Kft.): Habcement a közmű- és mélyépítésben
- Terlaky József (Baumix Kft.): Könnyűbeton külföldön, és következtetések

Az előadások olvashatók az Egyesület honlapján. Az ankétot akkreditálta a Magyar Mérnöki Kamara és a Magyar Építész Kamara. Az ankétot támogatta „Az Építés Fejlődéséért” Alapítvány.

T e k i n t s e m e g !

<http://www.betonopus.hu>

A Quarzal® termékek jellemzői és viselkedése, avagy korszerű-e még a slikeröntéssel gyártott szilika az üvegyiparban?¹

DIPL.-ING. GÜNTER FIEDERLING • Kutatás és Fejlesztés, SCHOTT AG

Érkezett: 2009. 10. 18. • Received: 18. 10. 2009.

Characteristics and behavior of the slip-cast material Quarzal® or is slip-cast fused silica still up-to-date for glass production?

The slip-cast fused silica material Quarzal® has been produced and used by SCHOTT for more than 30 years. Since 3 years Quarzal® is marketed outside SCHOTT. Quarzal® has a low glass defect potential both for solid defects and bubbles, as well as outstanding thermal shock resistance. It also shows excellent resistance to low-alkali glasses. The good solubility of Quarzal®, which is nearly 100% SiO₂ does not occur any striaes in the glass products. The applied slip casting process allows the production of moldings like: feeder expendables (spout, tubes, plunger and orifice rings), tweel, flat arches, channel blocks, stirrers, burner blocks and of large components, which enable efficient furnace or forehearth designs.

Bevezetés

A mai üvegolvasztó kemencék üveggel érintkező anyagai leggyakrabban az olvasztva öntött termékek (AZS, HZFC), valamint az izosztatikusan préselt cirkonszilikátok. E tűzálló kövek jól ismert előnye az üveghőszok elleni szembeni nagyfokú ellenállóképességük, amely a magas tömegsűrűségnek, az ebből eredő alacsony nyitott porozitásnak valamint az alkotó komponensek alacsony oldódásának köszönhető.

Sokkal kevésbé használatosak az üveggel érintkező anyagok közül a slikeröntéssel gyártott szilikák, melyek a nyitott porozitás valamint az üvegben való oldékonyságukat tekintve az előbbiektől határozottan különböznek. Gyártástechnológiai okokból a slikeröntéssel gyártott szilikák nyitott porozitása 15% körül van és a közönséges üvegben történő oldódásuk is magasabb.

A SCHOTT AG kemencetervezési részlegének egyik legfontosabb anyaga a slikeröntéssel gyártott szilika. A cég ezt a terméket Quarzal® márkanéven már több mint 25 éve gyártja belső használatra.

A folyamatosan változó üvegösszetétel, a különféle olvasztókemencék nagy száma, valamint az üvegminőség javításának állandó igénye mind a Quarzal® fejlesztését ösztönző tényezők. Mind a termék tulajdonsága, mind pedig a késztermék megformázása és megmunkálása a folyamatos tökéletesítés tárgya. A következőkben egy rövid leírást adunk a gyártási folyamatról, áttekintést az anyag jellemzőiről és viselkedéséről, majd gyakorlati példákon bemutatjuk, hogy miért a Quarzal® az egyik legfontosabb és legkorszerűbb SCHOTT termék. Ezek a példák segítenek illusztrálni ennek a rendkívüli anyagnak a széleskörű alkalmazhatóságát is.

A Quarzal® előállítása

A Quarzal®-t a hagyományos slikeröntéses eljárással alakítják ki. A nyersanyag kizárólag öntött szilika, vagyis a szuszpenzió 100%-ban adalékanyag nélküli. Ez a reológiai tulaj-

donságok kézben tartása mellett azért is fontos, mert ezeknek az adalékoknak a buborékosodást okozó maradék széntartalmát ezzel ki lehet küszöbölni.

A nyersanyagok kiválasztásán kívül az előkészítési technika is fontos szerepet játszik a Quarzal® előállításában. Az extrém kemény öntött szilika nyersanyag durva aprítása során a törőpofák komoly kopásnak vannak kitéve. A koptatásból keletkező fém-maradványok hatékony eltávolítása szeparátorokkal történik. A vas és más fémszennyeződések szintjének alacsonyan tartása érdekében a SCHOTT cég egy speciális leválasztó rendszert fejlesztett ki. Golyós és vibrációs malmok biztosítják az öntött szilika finomörlését. Az örlőtest Al₂O₃-t tartalmaz, amely ebből következően a fő szennyező a késztermékben. Tökéletesített örlési technikával minimalizálni lehet az Al₂O₃ tartalmat. Nagyon finom örlési folyamatok alkalmazásával a szuszpenzió nedvességtartalmát nagyon alacsonyan, kb. 15 súly%-on lehet tartani. Ezáltal a száradási és égetési zsugorodás kevesebb, mint 2%, így nagyobb blokkok is könnyen legyárthatók. A gyártható méretet nem is annyira a formázási folyamat, mint inkább a kemence méretei és a kezelési problémák korlátozzák (max. súly kb. 3 t). A tipikus SCHOTT méretek: 2,5 m × 2,0 m × 0,3 m vagy 2,0 m × 1,9 m × 0,32 m. A slikeröntés a méretes blokkok gyártásán kívül természetesen lehetővé teszi egyedi megrendelésre és speciális alkalmazásra szánt termékek elkészítését is.

| Szennyezők | ppm |
|--------------------------------|-------|
| Al ₂ O ₃ | 3600* |
| CaO | 66 |
| CoO | <20 |
| Cr ₂ O ₃ | <20 |
| Na ₂ O | <10 |
| MgO | 79 |
| Fe ₂ O ₃ | 19 |
| TiO ₂ | <20 |

*Speciális esetben alacsonyabb Al₂O₃ is lehetséges

¹ A 2009. április 28-án, Budapesten megrendezett Üvegyipari Szakmai Konferencián elhangzott előadás alapján.

1. táblázat A Quarzal® főbb szennyezői
Table 1. Main contaminants of Quarzal®

A Quarzal® jellemzői

A Quarzal® tulajdonságait elsősorban a szuszpenzió szemcse-méret-megoszlása, előkészítése, valamint az égetés hőmérséklete (kb. 1100 °C) határozza meg. Magasabb égetési hőmérséklet kristályosodást okoz (az öntött szilika kristobalittá alakul), ami az alkotóelemek tönkretételét okozhatja (lásd alább is). Az 1. táblázat mutatja, hogy a Quarzal® fő szennyezője az alumínium, ugyanakkor a vas és a titán, melyek a több vegyértékűségük miatt befolyással vannak a hólyagképződésre, csak kis mennyiségben vannak jelen. Az összességében nagyon csekély szennyezőkkel a Quarzal®-t a kristobalittól olvadáspontjához (1723 °C) közeli hőmérsékleten is lehet alkalmazni. A 2. táblázat a két jelentősebb Quarzal® minőség jellemző tulajdonságait mutatja. A terméknek ezenkívül nagyon jó a hőállósága, amely az alacsony hőtágulási együttható (az öntött szilikához hasonlóan: $0,5 \times 10^{-6}$ 1/K) eredménye. A Quarzal® legfőbb sajátossága, hogy nagyon kis mértékben hajlamos üveghibák okozására. Az a hátránya, miszerint elég jól oldódik üvegolvadékokban, egyben előnyére is válik, mivel a szilika negatív hatások nélkül oldódik a szilikát-üvegolvadékokban. Összevetve a ZrO₂-tartalmú, üveggel érintkező tűzálló anyagokkal, a vizuális üveghibák (pl. kövek) előfordulási esélye sokkal kisebb. AZS-anyagok alkalmazása során egy ZrO₂-ban feldúsult reakció-fázis alakul ki, melyről részecskék (pl. hőmérséklet változtatás esetén elsősorban huzal) hajlamosak leválni. A Quarzal® előnyösen kombinálható platina ötvözetekkel is, és nagyon jól bevált hordozóanyagként nemesfém alkatrészekhez az üvegipar számára. Ezek az alkatrészek azon kívül, hogy jó mechanikai ellenállóképességgel rendelkeznek, vészhelyzetben is kiválóan működnek, azaz nem kell őket azonnal kicserélni.

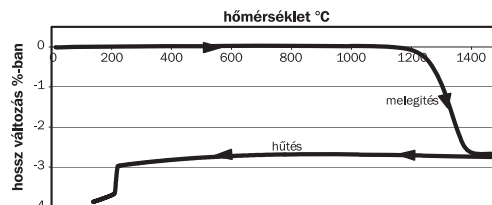
| | N típus | G típus |
|--|-------------------------|--------------------------|
| Tömegsűrűség (g/cm ³) | 1,9 | 2,0 |
| Látszólagos porozitás (térf. %) | 13,0 | 10,0 |
| Max. szemnagyság (mm) | 1,0 | 6,0 |
| Hajlító szilárdság (hideg) | 12,0 | 14,0 |
| Hajlító szilárdság (meleg) (900 °C) 24 óra után 1450 °C-on | 22 | 19 |
| Égetési zsugorodás T > 1250 °C (%) | < 4,5 | < 3,0 |
| Jellemző termékek | Vékony falú alkatrészek | Nagy méretű blokkok |
| Alkalmazások | Tégelyek Felépítmény | Üveggel érintkező elemek |

2. táblázat Quarzal® minőségek
Table 2. Quarzal® qualities

A Quarzal® viselkedése

A Quarzal®-ból készült alkatrészek viselkedése nagyban függ az üzemi hőmérséklettől. 1150 °C-nál alacsonyabb hőmérsékleten a Quarzal® megmarad az eredeti – azaz öntött szilika – állapotában. Következésképpen megmarad az öntött szilikára jellemző alacsony hőtágulási együttható és hasonlóképpen a kiváló hőállóság. 1150 °C-nál magasabb hőmérséklet és hosszú tartózkodási idő kristályosodást okoz, azaz az öntött szilika nagy hőmérsékleten stabil kristobalittá alakul. A térfogatváltozás elhanyagolható (3. táblázat). Azonban a kristályosodásnak megvan az a hátránya, hogy a kristobalittól polimorf transzformációt szenved. Üzemi hőmérsékletéről

szobahőmérsékletre történő hűtés közben, kb. 260 °C-nál, a nagy hőmérsékleten stabil kristobalitt alacsony hőmérsékleten stabilá alakul, ami egy 2–2,8%-os térfogatcsökkenéssel is együtt jár. Ez a térfogatváltozás feszültséget okoz, amely könnyen tönkreteszti a Quarzal® alkatrészt. Ez azt jelenti, hogy azokat a Quarzal® alkatrészeket, melyek egy bizonyos ideig 1150 °C-on működnek nem lehet lehűtés után újra felhasználni.



3. táblázat A Quarzal® jellemző zsugorodási viselkedése
Table 3. Characteristic shrinking behavior of Quarzal®

Felhasználási területek

1. Üveggel érintkező blokkok

Az üveggel érintkező anyagok kiválasztásának legfontosabb szempontjai a meghatározott körülményeknek megfelelő tartósság, az üveghibák okozására való hajlam kérdése, valamint a költségek. A Quarzal® jó alternatívának bizonyul alacsony alkáliatartalmú (<5%) üvegek esetén. Ilyen üvegeknél a Quarzal® olvasztókádak élettartama jó néhány év. A Quarzal® kádak alkalmasak a gyakori keverékváltoztatásokra is. Ilyenkor jelentkezik előnyként a kiváló hőállóság – függetlenül attól, hogy kialakult a kristobalitt vagy sem – valamint a blokkok felületéről hiányzó – vizuális hibákat okozó – reakció-fázis. Így az üvegösszetételt üveghibák megjelenése nélkül, nagyon gyorsan lehet változtatni.

A teljesen Quarzal®-ból épített kádaknál a zsugorodás az első pillanatban problémának tűnhet. Valóban, a kötések a meleg zónában megnyílnak, de ahogy azt a 1. ábra is mutatja, ezek nem okoznak szükségszerűen problémát.

Quarzal®-ból csatorna blokkok is készülhetnek a feederekben, különösen boroszilikát üvegek részére.



1. ábra Kemence 5 éves kampány után
Fig. 1. Kiln after a 5-year campaign

2. Keverők

A slikeröntéses technológia lehetővé teszi az egyszerű ill. bonyolultabb Quarzal® formák elkészítését, mi több, megfelelő mechanikai utómunkálatokkal keverőket és plungereket lehet könnyen gyártani (2. ábra). Ezeknek az alkatrészeknek nagy előnye a slikeröntött szilika anyagok által biztosított kiváló hőállóságuk. A keverők néhány óra alatt kicserélhetők. Az ellenállóképességet illetően pedig hosszú élettartam várható alacsony alkáli üvegekben, míg a magas alkália és az ólom erősen korrodálják ezeket az anyagokat.



2a. ábra Kis keverő
Fig. 2a. Small mixer



2b. ábra 2m hosszú keverő, keverési átmérő 400 mm
Fig. 2b. 2 m long, 400 mm diameter mixer

3. Boroszilikát üvegeknél alkalmazott cseppgyűrűk (szájdarabok)

Az alacsony alkáli tartalmú üvegek tipikus példája a Duran® üveg. Korábban az öblösüveg gyártásához használt Duran® üvegeknél nemesfém-ből gyártott cseppgyűrűket alkalmaztak. Manapság csaknem az összes cseppgyűrű Quarzal®-ból készül. A Quarzal® gyűrűk bevezetésének gátja volt a kezdetben fellépő hólyagosodási probléma. A bizonyos időközönként előforduló hólyagosodás oka az üveggel érintkező felület nyitott porozitása, viszont a hólyagosodást speciális anyagszerkezettel minimalizálni lehetett. A 3b. ábra egy szájdarabot mutat használat után. Látható, hogy a kb. 1250 °C-on alkalmazott alkatrész kopása elhanyagolható, ami több hónapnyi működést tesz lehetővé.



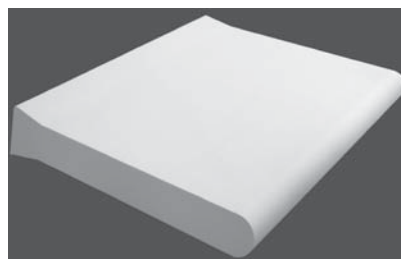
3a. ábra Quarzal® speciális cseppgyűrű
Fig. 3a. Special Quarzal® drop-ring



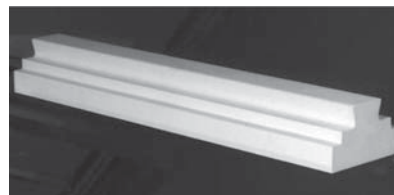
3b. ábra Quarzal® cseppgyűrű 12 heti használat után
Fig. 3b. Quarzal® drop-ring after 12 weeks of use

4. Fogyóeszközök

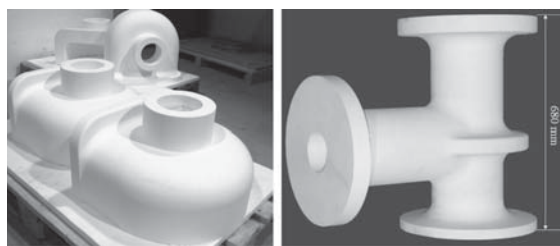
Ahogy korábban is említettük a Quarzal®-t kiváló hőlekedésszállító, valamint a nagyon kismértékű üveghiba okozó hajlama alkalmassá teszi arra, hogy az üvegformázási folyamatokban fogyóeszközként szerepeljen. A floatüveg gyártásban a tűzálló gátakhoz (4. ábra) kizárólag öntött szilikát használnak, de áthidaló elemek (5. ábra) is készülhetnek Quarzal®-ból.



4. ábra Tűzálló gát (tweel)
Fig. 4. Refractory barrier

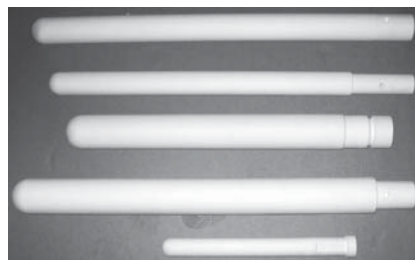


5. ábra Áthidaló elem
Fig. 5. Bridging element



6. ábra Különféle csészék
Fig. 6. Various dishes

A boroszilikát öblösüveg gyártásban előszeretettel használják a Quarzal®-t mint csészét (6. ábra), plungert (7. ábra) vagy égőkövet ill. csészefedő követ. A Quarzal® a jó hőlekedésszállító miatt üveg-olvasztó fazekaskemencék anyagaként is használható, mivel ezeknek a felfűtése nem úgy történik, mint az agyag esetében: itt nem szükséges a fazekat speciális felfűtő kemencében feltemperálni.



7. ábra Különböző méretű plungerek
Fig. 7. Plungers of different size

5. Egyéb alkalmazási lehetőségek

Az üveggel közvetlenül érintkező anyagként történő felhasználásán kívül a slikeröntött anyagokat többféle célra, pl. a síküveg gyártásban hűtőhengerként is fel lehet használni. A kiváló hőlekedésszállító miatt a Quarzal®-t égetési segédanyagokként – pl. síküveg hajlításánál vagy profil kialakításánál – is alkalmazzák. A nagy tisztasága miatt pedig speciális hőkezelések során (kalcinálás) vagy laboratóriumban burkolatokat és tégelyeket készítenek gyakran Quarzal®-ból.

60 éves ünnepi konferencia

TÓTH-ASZTALOS RÉKA • ügyvezető titkár

2009. szeptember 22-én, Budapesten tudományos-szakmai konferencia keretében emlékeztünk meg a Szilikátipari Tudományos Egyesület fennállásának 60. évfordulójáról. A Griff Hotelbe több mint 120 fő érkezett az ünnepi rendezvényre.



A konferenciát Egyesületünk elnöke, dr. Szépvölgyi János nyitotta meg.

A Nemzeti Fejlesztési és Gazdasági Minisztérium részéről **Dr. Szaló Péter** államtitkár úr és **Fegyverneky Sándor** főosztályvezető úr előadásukban tájékoztatást adtak az iparág helyzetéről, az ágazatot érintő eseményekről. A szeptember 15-i rendeletek az építőipari problémáira kívánnak megoldást nyújtani az engedélyezés, kivitelezés és ellenőrzés területén. A nem fizetés kiküszöbölésére szolgáló építetói fedezetkezelés az építetető és a fővállalkozó kivitelező között létrejött építési szerződés mindkét fél általi teljesítését segíti elő. Az intézkedés lényege, hogy egy független szerv ellenőrzi az építési szerződésben foglaltak betartását, ügyelve arra, nehogy láncartozás alakuljon ki. Az építőipari kivitelezésről szóló rendelet előírja azt is, hogy miképpen kell vizsgálni az irreálisan alacsony árat.

Ezt követően a Szakosztályok előadásait hallgathatták meg a résztvevők. Minden szakosztály beszámolt az adott ágazatot érintő, elmúlt tíz évben végbement változásokról, valamint képet adtak az iparágak pillanatnyi helyzetéről, kilátásairól.

A Beton Szakosztály részéről **Dr. Borosnyói Adorján** tartott előadást *A betonipar, technológia és tudomány fejlődése 1999–2008 között* címmel. Az elmúlt tíz év során a betonipar jelentős fejlődésen ment keresztül (pl. a hídépítés, betonútépítés, előregyártás, beton térkögyártás, transzportbeton-gyártás, adalékszeripar területén). A fejlesztések kiemelkedő elemei közé tartoznak a szálerősítésű betonok, nagyszilárdságú betonok, teherhordó könnyűbetonok, újrahasonosított adalékanyagok, öntömörödő betonok, a nem acél anyagú betétek alkalmazása.

Bocskay Balázs a Cement Szakosztály részéről tartott előadást *A cementipar fejlődése és a Cement Szakosztály tevékenysége az utóbbi évtizedben* címmel. Az elmúlt tíz év fejlődését az azt megelőző évek pozitív tendenciái határozták meg (termelés növekedése, a piacon kialakult egyensúly, a gyárak működésének magas színvonala, a nemzetközileg jelentős szakmai befektetők által képviselt tulajdonosi struktúra kialakulása). Az évtized folyamán kulcsfontosságú kérdésé vált a fenntartható fejlődés és a CO₂ emisszió csökkentése. Ezután a hallgatók tájékoztatást kaptak a Szakosztály céljairól és jövőbeli terveiről.

A Finomkerámia Szakosztály részéről **Schleiffer Ervin** tartott előadást *A finomkerámia gyártás helyzete Magyarországon* címmel. Visszatekintett az iparág múltjára, az „aranykornak” nevezhető 60-as, 70-es évekre, majd a rendszerváltás után ki-

alakult termelési-tulajdonosi szerkezetre. Ezután tájékoztatt az ágazatot meghatározó vállalatok helyzetéről és jövőbeli várakozásairól.

A Kő és Kavics Szakosztályból **Dr. Gálos Miklós** *Zúzottkő termékek minősége és minőségtanúsítása a kőiparban* című előadását hallgathatták meg. Az elmúlt tíz év technológiai fejlődésének meghatározó elemeit jelentették a bányauzemekben végzett fejlesztések, a feldolgozó üzemek technológiai fejlesztései, a minőségtanúsítási rendszerek kialakítása és üzemeltetése, üzemi gyártásellenőrzés, az együttműködés a felhasználó iparágakkal a termék-előírások szabályozási rendjében.

Dr. Kovács Károly a Szigetelő Szakosztály részéről adott elő *Egy nagy hagyományokkal rendelkező Szakosztály múltja, jelene és jövője* címmel. Bemutatta az iparágat érintő legfontosabb fejlődési fordulatokat, a Szakosztály kiemelkedő eseményeit, valamint tájékoztatót mindazon tagjairól, akik kiemelkedő munkájukkal segítették a Szakosztály munkáját, és tevékenységükért valamilyen kitüntetésben részesültek.

A Tégla és Cserép Szakosztály részéről **Kató Aladár** és **Bejczy Gábor** tartott előadást *A magyar téglá- és cserépipar technológiájának és termékskálájának fejlődése, különös tekintettel az elmúlt évtizedre* címmel. Röviden összefoglalták a téglá- és cserépipar történetét, bemutatták az iparágat érintő legfontosabb változásokat, a termékskála és a technológia fejlődését, a gyártás korszerűsödését (előkészítés, nyersgyártás, szárítás, égetés, vezérlés és árumozgatás terén).

A Üveg Szakosztály részéről **Lipták György** *A magyar üvepipar eredményei és kihívásai 1999–2009 között* című előadását hallgathatták meg. Összefoglalta az ágazat elmúlt tíz évének termelési, belföldi és export értékesítési adatait, majd bemutatta az iparág legfontosabb szereplőinek fejlődését. Ezután tájékoztatót a Szakosztály tevékenységéről, az évtized legtöbbet tárgyalt témáiról (alapanyagok, kemence, tűzálló anyagok, vizsgálatok).

Végül **Dr. Gömze A. László**, az *Építőanyag* folyóirat helyzetéről tájékoztatót, összefoglalta a lap elmúlt tíz évét, valamint az évtized végére bekövetkezett változásokat, új fejlődési irányokat.

A vendégek a helyszínen megkapták az *Építőanyag* folyóirat ünnepi számát, mely a konferencián elhangzott előadások írásos változatát tartalmazza.

A konferencia után egy ebéd keretében nyílt lehetőség kötetlenebb beszélgetésre a résztvevők között. A helyszínen készült fényképekből válogatás látható a lap ezen számában.

The manuscript must contain the followings: title; author's name, workplace, e-mail address; abstract, keywords; main text; acknowledgement (optional); references; figures, photos with notes; tables with notes; short biography (information on the scientific works of the authors).

The full manuscript should not be more than 6 pages including figures, photos and tables. Settings of the word document are: 3 cm margin up and down, 2,5 cm margin left and right. Paper size: A4. Letter size 10 pt, type: Times New Roman. Lines: simple, justified.

TITLE, AUTHOR

The title of the article should be short and objective.

Under the title the name of the author(s), workplace, e-mail address.

If the text originally was a presentation or poster at a conference, it should be marked.

ABSTRACT, KEYWORDS

The abstract is a short summary of the manuscript, about a half page size. The author should give keywords to the text, which are the most important elements of the article.

MAIN TEXT

Contains: materials and experimental procedure (or something similar), results and discussion (or something similar), conclusions.

REFERENCES

References are marked with numbers, e.g. [6], and a bibliography is made by the reference's order.

Examples:

Journals:

[6] Tóth, Gy. – Máté, B.: *Földtani tényezők bazaltbányák művelésénél*. Mélyépitéstudományi Szemle. XXIV. évf. 4. szám (2004), pp. 145-148.

Books:

[6] C. Barry Carter – M. Grant Norton.: *Ceramic Materials Science and Engineering*. Springer Science + Business Media, LLC; New York, 2007.

FIGURES, TABLES

All drawings, diagrams and photos are figures. The **text should contain references to all figures and tables**. This shows the place of the figure in the text. Please send all the figures in attached files, and not as a part of the text. **All figures and tables should have a title.**

Please note that the color of the journal is black-and-white. Colored figures should be as well understandable.

The figures should be: tiff, jpg or eps files, 300 dpi at least, photos are 600 dpi at least.

BIOGRAPHY

Max. 500 character size professional biography of the author(s).

CHECKING

The editing board checks the articles and informs the authors about suggested modifications. Since the author is responsible for the content of the article, the author is not liable to accept them.

CONTACT

Please send the manuscript in electronic format to the following e-mail address: femgomze@uni-miskolc.hu and info@szte.org.hu or by post: Scientific Society of the Silicate Industry, Budapest, Fő u. 68., H-1027, HUNGARY

We kindly ask the authors to give their e-mail address and phone number on behalf of the quick conciliation.

INHALT

- 102** Wirkung der Behandlungsdauer auf die ¹³⁷Cs-Fraktion, die aus der Mischung Zement – Ionenaustauschharz – Bentonit-Ton stammt
- 104** Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von Dissipationsvorgängen bei Hochtemperatur-Supraleitern, die zum System Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O gehören, durch Sonnenenergie synthetisiert wurden und stark anisotrop sind
- 109** Objektive Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit von Glasfaserprodukten
- 114** ELID (Electrolytic In-process Dressing) – Oberflächenabschluss-Technologie der progressiven Keramik in Nanometer-Größe
- 118** Wirkung der Kühlgeschwindigkeit und der Kühlungsart nach der Feuerbelastung auf die bleibende Druckfestigkeit des Betons
- 124** Bergbau-geologische Erfahrungen in der Sandgrube Pécsvárad
- 128** Merkmale und Verhalten von Quarzal-Produkten, oder ist das durch Schlickerguss hergestellte Silika in der Glasindustrie noch zeitgemäß

СОДЕРЖАНИЕ

- 102** Влияние времени службы на количество цезия¹³⁷ при обмене ионов цемента и композитных смолобentonитных глин
- 104** Исследование температурной зависимости диссипативных процессов в сильно анизотропных высокотемпературных сверхпроводников системы Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O, синтезированных с использованием солнечной энергии
- 109** Объективная оценка коррозионной стойкости изделий из стекловаты
- 114** Финишированная поверхностная обработка на наноуровне современной керамики ELID (electrolytic inprocess dressing)
- 118** Влияние скорости и метода охлаждения на остаточную прочность бетона после пожарных ситуаций
- 124** Минерологический обзор исследований в песчаном карьере Печварад
- 128** Характеристика и поведение изделий из Quarzal[®], и применяемы ли кремневые литые огнеупоры для современной стеклольной промышленности?

ELŐFIZETÉS

Fizessen elő az
ÉPÍTŐANYAG c. lapra!

Az előfizetés díja
1 évre **4000 Ft.**

Előfizetési szándékát kérjük
az alábbi elérhetőségek
egyikén jelezze:

Szilikátipari
Tudományos Egyesület

Telefon/fax:
06-1/201-9360

E-mail:
info@szte.org.hu

Előfizetési megrendelő letölthető
az Egyesület honlapjáról:
www.szte.org.hu