

Acélszálak tapadószilárdságának vizsgálata

HALVAX KATALIN • Széchenyi István Egyetem • halvax@sze.hu

MAJOROSNÉ LUBLÓY ÉVA • Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem • lubeva@web.de

Érkezett: 2012. 06. 27. • Received: 27. 06. 2012. <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2012.7>

Study of steel fiber bond strength

Today's the application field of steel fiber reinforced concrete are very wide. The main advantage of using steel fibers lies in their crack-bridging ability and after cracking, the tensile strength does not fall down to zero but stabilize at a nearly constant value. One promising area of using fiber reinforced concrete lies in steel fibers can enhance shear strength, so it can result a reduction in the amount of conventional shear reinforcement (stirrups). The bond strength between the fiber and the surrounding concrete plays an important role in the shear capacity, in the crack-bridging ability and in the residual tensile-strength also. We carried out fiber pull-out tests to study the relationship between fiber and concrete and to determine this parameter. In these tests different types of fibers are embedded into a cement based sample with different embedded length. The variable parameters of the experiment were: embedded length, fibers shape (hooked, crimped, anchored, hooked-falt-ended, flat-ended), tensile strength and surface coating of the fibers. During the test pull-out force and displacement are measured. From the given embedded length, fiber diameter and from the measured maximum pull-out force, we could calculate the bond strength. After evaluation of the experimental results, the followings were determined:

- from the different shapes, but with the same embedded length and same aspect ratio, the anchored fiber was the best in terms of bond strength, followed by the crimped and hooked fiber and finally the flat-ended;
- we studied the effect of the embedded length in case of crimped, hooked and anchored fiber, in all there cases found that the increase in the embedded length from 15 mm to 20 mm did not result a significant growth in bond strength;
- in case of hooked fiber the increase of tensile strength resulted a significant increase in bond strength which further increased by the surface coating.

After pull-out tests we examined the fibers. We found that the shape of fibers did not deformed in neither case, so the hooked and crimped fibers did not straightened which otherwise would have been happened based on other researchers previous experiments. This phenomenon can be attributed to the relatively small strength of the mortar we used. Therefore, further experiments are planned with a much stronger material for the more accurate test results.

Keywords: fiber reinforced concrete, steel fiber, bond strength, pull-out test

Kulcsszavak: szálerősítésű beton, acélszál, tapadószilárdság, szálkihúzó kísérlet

1. Bevezetés

Az acélszál erősítésű betonok felhasználása napjainkban egyre nagyobb teret hódít. Az acélszálak alkalmazásának egyik előnye a repedésáthidaló képességük. A rövid, kis átmérőjű szálak térben eloszolva egyenletesebb, háromdimenziójú erősítést tesznek lehetővé, ezáltal jobban szétosztják a repedéseket, csökken a repedéstágasság mértéke. Berepedés után pedig, a repedés megnyílását követően az acélszálak képesek húzóerőt átadni a két betonrész között. Ebből következik, hogy berepedés után a húzószilárdság nem esik le nullára, hanem egy közel konstans értéken állandósul, ez a maradó húzószilárdság. Az acélszálak felhasználásának egyik ígéretes területe a szálak, nyírási teherbírás növelő hatásának kihasználásában rejlik, ezáltal csökkenthetnénk a hagyományos nyírási vasalás (kengyelek) mennyiségét. Mind a nyírási teherbírás, mind a repedésáthidaló képesség és a maradó húzószilárdság tekintetében fontos tényező az acélszálak és az őket körülvevő beton között kialakuló felületi tapadás. Ezen paraméter meghatározására szálkihúzó kísérlet alkalmas, mely során egy acélszálát ágyaznak meghatározott hosszban általában cement alapú ágyazóanyagba, majd a szál próbatestből történő kihúzá-

Dr. LUBLÓY Éva

(1976) okl. építőmérnök (BME Építőmérnöki Kar 2002), adjunktus a BME Építőanyagok és Mérnökgeológia Tanszékén (2002). Fő érdeklődési területei: vasbetonszerkezetek viselkedése tűz hatására, tűzkarok mérnöki tanulságai. A *fi*b Magyar Tagozat tagja.

HALVAX Katalin

(1984) okl. építőmérnök (Széchenyi István Egyetem 2007), egyetemi tanársegéd a SZE Szerkezetépítési és Geotechnikai Tanszékén (2008). Fő érdeklődési területe: szálerősítésű betonok.

sa során az ehhez szükséges erőt és az elmozdulást rögzítik. Jelen cikkben elsőként a szakirodalomból néhány jellemző szálkihúzó kísérletet és azok tapasztalatait mutatjuk be.

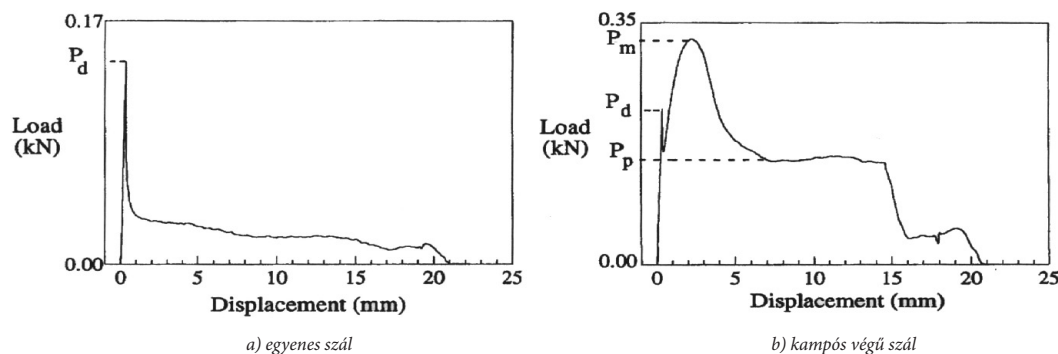
2. Szakirodalom

Az acélszálak és az őket körülvevő beton (ágyazóanyag) közötti tapadószilárdság (τ_f) fontos szerepet játszik a szálerősítéses betonok egyes jellemzőinek meghatározásában, ilyen például a nyírási teherbírás vagy a maradó húzószilárdság. A tapadószilárdság mértékét befolyásolja a szálak alakja, szilárdsága, a felületi bevonat (ha van), illetve az ágyazóanyag szilárdsága. A szálak és az ágyazóanyag közötti kapcsolat vizsgálatára és a tapadószilárdság meghatározásához szálkihúzó

kísérletekre van szükség (pull-out test). Ezen vizsgálatok során cement alapú próbatestbe ágyaznak be különböző hosszban, különböző alakú acélszálakat, majd ezek kihúzása során a szálkihúzó erőt és az elmozdulást (a szál kihúzóodásának mértéke a próbatestből) mérik. A következőkben három különböző alakú acélszállal (egyenes, kampós végű, hullámos) végzett szálkihúzó kísérletet és azok eredményeit mutatjuk be.

2.1. Egyenes és kampós végű acélszálak

Cement alapú anyagba ágyazott egyenes acélszál esetén a szálkihúzóerőt két fő tényező befolyásolja: az egyik az acélszál és az ágyazóanyag közti felületi tapadás, illetve ezen tapadás megszűnése, a szál megcsúszása, után pedig az ágyazóanyagban lévő lyuk oldalfala és a szál közötti súrlódás a szál kicsúszása során. A ténylegesen lejátszódó folyamatot közvetlenül megfigyelni nagyon nehéz, hiszen a cement alapú ágyazóanyag nem átlátszó. Ezért néhány kutató kísérletezett átlátszó polimer ágyazóanyaggal, hogy a szálkihúzóerőt láthatóvá válják [1]. Ezen kapcsolat azonban lényegesen különbözik a rideg cement és az acélszál közt kialakuló kapcsolattól, így ezen kísérletek, bár segítettek jobban megérteni, láthatóvá tenni a



1. ábra Egyenes a) és kampós végű b) acélszál jellemző erő-elmozdulás diagramja [1]
 Fig. 1. Typical load-displacement curves of straight a) and hooked b) fibers [1]

folyamatot, ténylegesen tapadószilárdság értéket nem szolgáltatnak. Más kutatók, a folyamat jobb megértése érdekében, a kihúzódnak után a próbatételben kialakult lyukat vizsgálták meg közelebbről [1]. Pompo et al. [1] pedig egy különleges, látványos módszerrel mutatták meg „belülről” a száلكihúzódnak folyamatát.

40×40×160 mm nagyságú, normál portland cementből készített, 0,5 víz/cement tényezőjű próbatételekbe ágyaztak be kampós végű és egyenes acélszálakat 21 mm-es beágyazási hosszal. Három különböző szálcarsúságú kampós végű acélszálakat használtak (Dramix ZC 50/0,5 ZC 60/0,8 ZC 60/1,0), melyekből, a kampós vég levágásával állították elő az egyenes szálakat. A szálak merőlegesek voltak az ágyazóanyag bedolgozásának irányára. A próbatételeket a készítést követően egy napig 100% páratartalmú helyen, majd ezt követően víz alatt tárolták. A próbatételek egy részét speciálisan vizsgálták. Ez azt jelenti, hogy a próbatételeket kettétörték, úgy, hogy a törési felület elmetszette a beágyazott szál síkját. Ezt követően egy üveglapot ragasztottak a felületre így videokamerával rögzíthették a száلكihúzódnak folyamatát. Az eredmények értékelése során összevetették a hagyományosan készített próbatételek vizsgálatából nyert erő-elmozdulás görbékét és az ugyanazon jellemzőkkel bíró speciálisan (üveglappal) készített próbatételekről készült videofelvételeket. Mindez lehetővé tette, hogy jobban megértsék az egyenes és a kampós végű acélszálak kihúzódnak folyamatát. A 1.a) ábrán egy hagyományosan készített egyenes acélszál tartalmú próbatétel jellemző erő-elmozdulás diagramja látható [1]. Az egyenes szál diagramja egy lineáris, egyenes szakasszal indul, ami a P_d maximális száلكihúzó erőig tart. Ez az a pont, amikor megszűnik a tapadás az acélszál és az ágyazóanyag között és kialakul egy repedés az érintkezési felületen. Ezt követően az erő hirtelen lecsökken amint a szál megcsúszik, és végül egy közel konstans értéken állandósul ami alatt a szál súrlódva csúszik kifelé az ágyazóanyagból. A folyamat végét természetesen a szál teljes kihúzódnak jelenti, ekkor az erő hirtelen nullára csökken. Kampós végű szálak esetében a kihúzódnak folyamata összetettebb (1.b) ábra). Pompo et al. megvizsgálva és összevetve az erő-elmozdulás diagramokat és a videofelvételeket a folyamatot négy fő részre osztotta [1]. Az első szakasz, az egyenes szállhoz hasonlóan, egy közel lineáris szakasz, amely a tapadás megszűnéséig tart. Ezt követően a szál megcsúszik, a száلكihúzó erőben egy hirtelen csökkenés tapasztalható, majd

egy átmeneti növekedés. A jelenséget a kampós vég képlékeny deformációja magyarázza. A képlékeny deformáció lejátszódnak (a szál kiegyenesedése) után már csak a súrlódás marad, mint egyetlen energiaelnyelő folyamat, ami a nem tökéletesen egyenes szál és a lyuk porózus felülete között játszódik le a szál folyamatos kihúzódnak során (ez a harmadik szakasz). Végül pedig az utolsó szakaszt az erő hirtelen nullára csökkenése jellemzi, amint a szál teljesen kihúzódnak a mátrixból.

Összefoglalva tehát, egy egyenes acélszál száلكihúzódnak folyamata a következő szakaszokra bontható:

- 1) lineáris szakasz a szál és az ágyazóanyag közti tapadás megszűnéséig,
- 2) közel konstans szakasz (szál és az ágyazóanyag közti súrlódás),
- 3) az erő hirtelen nullára csökkenése (a szál teljes kihúzódnak).

Az egyenes acélszálak esetén a két energia-elnyelő mechanizmus a felületi tapadás és a súrlódás a szál és az ágyazóanyag között.

Kampós végű acélszálak esetében pedig a következő szakaszokra bontható a száلكihúzódnak folyamata [1]:

- 1) lineáris szakasz a szál és az ágyazóanyag közti tapadás megszűnéséig,
- 2) a szál megcsúszása után a kampós vég képlékeny deformációja (kiegyenesedése),
- 3) közel konstans szakasz (a szál és az ágyazóanyag közti súrlódás),
- 4) az erő hirtelen nullára csökkenése, amit a szál teljesen kihúzódnak.

Kampós végű szálaknál tehát a felületi tapadáson és a súrlódáson felül a harmadik jelentős energia-elnyelő mechanizmus a kampós vég képlékeny deformációja.

2.2. Hullámos acélszálak

Chanvillard és Aitcin [2] hullámos acélszálakkal végeztek száلكihúzó kísérletet. A szálakat 100×200 mm-es beton próbatételbe ágyazták be három különböző beágyazási hosszal (egy két- és három-hullámnyi beágyazás). Három különböző víz-cement tényezővel dolgoztak ($v/c=0,3$ 0,5 0,7 nyomószilárdság: 78 MPa 49 MPa 29 MPa). A szálak a bedolgozás irányára merőleges, a próbatétel felületével 90° és 45°-os szöget zártak be. A kísérlet változó paramétereit tehát úgy választották meg,

hogyan vizsgálhatók a beágyazási hossz, a szálirány és a mátrix szilárdságának hatását a hullámos acélszálak kihúzóására. Az elvégzett szálkihúzó kísérletek során a következő két fő tönkremenetelt figyelték meg:

- a szálak és az ágyazóanyag közti felületi tapadás megszűnését követően a szálak súrlódva csúsztak kifelé az ágyazóanyagból (kihúzóási tönkremenetel), vagy
- a szálak elszakadtak még a tapadás megszűnése előtt (húzóási tönkremenetel).

A tönkremenetel módját a beágyazási hossz nagymértékben befolyásolta. A rövidebb, egy vagy két hullámnyi beágyazás esetén a szálak szinte minden esetben kihúzódtak függetlenül a beton minőségétől és a száliránytól. Hosszabb, három hullámnyi, beágyazás esetén azon szálak melyek merőlegesek voltak a felületre elszakadtak, 45°-os szög és alacsonyabb betonszilárdság (29 MPa) mellett kihúzódtak, míg nagyobb betonszilárdság (79 MPa) esetén csak kb. az 50%-uk.

A kihúzóási tönkremenetel kétféle módon játszódott le:

- a szál megtartotta eredeti alakját és az azt körülvevő beton roncsolódott a kihúzóási folyamat során, vagy,
- a beton nem roncsolódott, a szál viszont folyamatosan deformálódott a csúszás során, míg teljesen ki nem húzódtott a betonból, és a folyamat végén szinte kiegyenesedett.

A kutatók az utóbbi tönkremeneteli folyamatot (szálkiegyenesedés) a következőképpen írták le: kezdetben a szál még rugalmasan viselkedik, a szál és az ágyazóanyag alakváltozása megegyezik. A teher növelésével elsőként a repedési felület mindkét oldalán egy kis beton morzsolódik le. Ekkor még nem szűnik meg a tapadás a szál és a beton között, a szál pusztán néhány milliméter hosszban „szabaddá” válik. Az erő további növekedésével ez a szakasz kiegyenesedik. Ezzel egyidejűleg a szál elveszti a tapadását az egész hossza mentén, de amíg a lehorgonyzott vég meg nem mozdul csak néhány tízmilliméteres elmozdulás tapasztalható a repedés két oldala között. Végül a szál minden egyes része, a tapadás teljes megszűnése után, kifelé csúszik az ágyazóanyagból és folyamatosan deformálódik ahogy áthúzódik az eredeti alaknak megfelelő formájú alagúton. Ezen folyamatot, mely jelentős mennyiségű energia-elnyelődéssel jár, a szál folyamatos alakváltozása miatt, a kutatók „mechanical anchorage ≈ mechanikai lehorgonyzás”-nak hívják. Megjegyezték, hogy a maximális szálkihúzó erő nem feltétlenül akkor tapasztalható amikor megszűnik a tapadás a szál és az ágyazóanyag között, inkább amikor a szál elkezd csúszni. Ekkor az előbb említett mechanikai lehorgonyzás jelenségén túl súrlódás is megfigyelhető a szál és a betonfelület között.

Chanvillard és Aitcin a vizsgálati eredményeik alapján a következőket állapították meg:

- minél alacsonyabb a v/c tényező (minél nagyobb a beton szilárdsága) annál nagyobb a tönkremenetelt okozó erő, azonban,
- kihúzóási tönkremenetel esetén a szál és az ágyazóanyag közötti viselkedést döntően a beágyazási hossz és a szálak iránya határozza meg, a v/c tényező ebben csak kisebb szerepet játszik, vagyis a betonszilárdság csak kis mértékben befolyásolja a tapadószilárdságot.

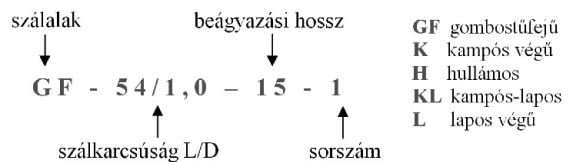
3. A kísérlet bemutatása

Az általunk végzett szálkihúzó kísérlet során Protherm M30 falazóhabarcsból készített próbatetekbe ágyasztunk be különböző alakú, szálkarcsúságú és szilárdságú acélszálakat különböző hosszban. A kísérlet változó paraméterei:

- beágyazási hossz (15, 20 mm),
- a szálak alakja (lásd 1. táblázat)
- a szálak szilárdsága (1100, 1150, 1450, 1800 és 1900 N/mm²) és
- a szálak felületi bevonata volt (bevonat nélkül ill. cink bevonattal).

Az 1. táblázatban láthatjuk összefoglalva a kísérlethez használt különböző acélszálak jellemzőit.

Henger alakú (4,6 cm átmérőjű, 3,0 cm magasságú) próbatetekbe ágyasztuk az acélszálakat, a bedolgozás irányára merőlegesen, a felülettel 90°-os szöget bezáróan. Két különböző beágyazási hosszt vizsgáltunk 15 illetve 20 mm-t. Az ágyazóanyagot illetően a falazóhabarcsához annyi vizet adtunk, hogy a víz-kötőanyag tényező $v/k=1,0$ volt. A próbatetek készítéséhez, zsaluzatként, műanyag PVC csővégzáró elemet használtunk, mely a 2. ábrán látható. Összesen 45 db próbatest készült, a próbatesteket a következő jelöléssel azonosítottuk:



2. ábra Próbatetek zsaluzata
Fig. 2. Specimens formwork



3. ábra Szálkihúzó berendezés
Fig. 3. Pull-out device

A száلكihúzó vizsgálatot a próbatesteken 28 napos korban végeztük, mely során a száلكihúzó erőt illetve az elmozdulást mértük erőmérő cella, valamint útadó segítségével. A 3. ábrán a száلكihúzó berendezés látható.

4. Kísérleti eredmények

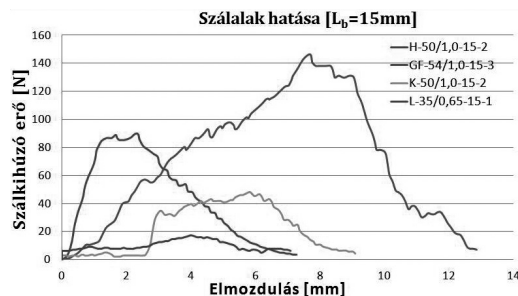
A száلكihúzó vizsgálat során a száلكihúzó erőt és az elmozdulást rögzítettük. Az elvégzett kísérletek célja az volt, hogy megvizsgáljuk a szál alakjának és a beágyazási hosszának a hatását a száلكihúzóadásra és a tapadószilárdságra. A kampós végű szál esetében megvizsgáltuk, hogyan befolyásolja a húzószilárdság nagysága, illetve a felületi cink bevonat a tapadószilárdság értékét. A mérések során rögzített maximális száلكihúzó erő (F_{max}), valamint a beágyazási hossz és a szálátmérő ismeretében számítottuk a szál és az azt körülvevő ágyazóanyag közti τ_i tapadószilárdságot.

4.1. Száلكalak hatása

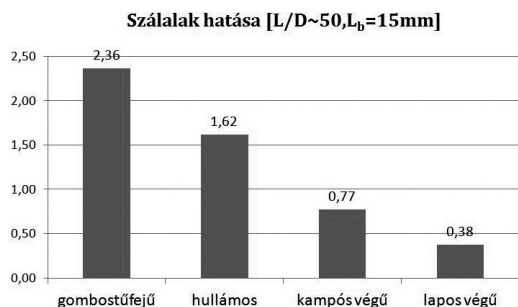
A 4. ábrán négy, különböző alakú, de azonos beágyazási hosszú (15 mm) acélszál jellemző erő-elmozdulás diagramját láthatjuk. A négy különböző acélszál száلكarcsúsága is közel azonos ($L/D=50, 53,85$ illetve 54). A mérési eredmények azt mutatták, hogy száلكalak tekintetében a gombostűfejű acélszál teljesíti a legjobban, ezen száلك esetében mértük a legnagyobb száلكihúzó erőt. Ezt követi a hullámos majd a kampós végű végül pedig a lapos végű acélszál.

Az 5. ábrán a mért maximális száلكihúzó erőből meghatározott tapadószilárdság jellemző értékeit láthatjuk (N/mm^2 dimenzióban). A diagramon összehasonlított száلكak mindegyike

15 mm-es hosszban volt beágyazva, száلكarcsúságuk pedig közel azonos $L/D \sim 50$. Az erő-elmozdulás diagramokkal összhangban a legnagyobb tapadószilárdságot a gombostűfejű szál érte el, ezt követi a hullámos, a kampós végű majd a lapos végű acélszál.



4. ábra Jellemző erő-elmozdulás diagramok különböző száلكalak esetén
Fig. 4. Typical load-displacement curves of different fiber shapes



5. ábra A tapadószilárdság átlagértékei különböző száلكalak esetén
Fig. 5. The average bond strength in case of different fiber shape

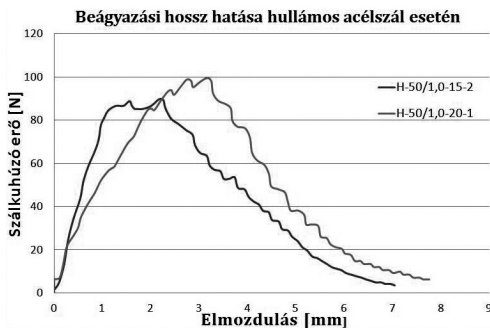
Szál típus	GF-54/1,0	H-50/1,0	H+-60/1,0	K-50/0,75	K++50/0,75	KZn-50/0,75	K-50/1,0	K-60/0,75	KL-60/0,9	L-35/0,65
L [mm]	54	50	60	50	50	50	50	60	60	35
D [mm]	1	1	1	0,75	0,75	0,75	1	0,75	0,9	0,65
L/D	54	50	60	~66,7	~66,7	~66,7	50	80	~66,7	~53,8
σ_n [N/mm^2]	1100	1100	1450	1100	1900	1800	1100	1100	1100	1150
f.b.	-	-	-	-	-	Zn	-	-	-	-

L: a szál hossza D: a szál átmérője L/D: száلكarcsúság σ_n : húzószilárdság f.b.: felületi bevonat

1. táblázat A száلكihúzó kísérlethez felhasznált acélszáلكak jellemzői
Table 1. Characteristics of steel fibers used for the pull-out tests

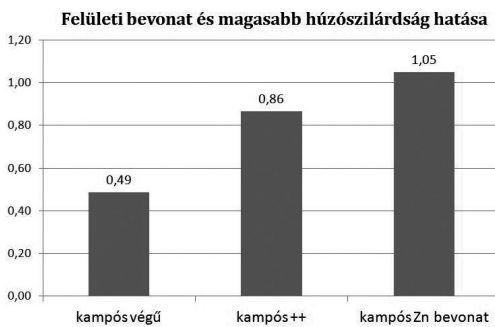
4.2. Beágyazási hossz hatása

A kísérlet során két különböző beágyazási hosszal dolgoztunk: 15 illetve 20 mm. A 6. ábrán láthatjuk, hogyan befolyásolta hullámos acélszál esetében a beágyazási hossz növekedése a mérési eredményeket. A nagyobb beágyazási hossz eredményezett ugyan némi növekedést a szálkihúzó erőben, de ezen növekedés nem számottevő. A diagramon látható esetben a beágyazási hossz 33,3%-os növekedése a maximális szálkihúzó erő 11%-os növekedését eredményezte csupán. A gombostűfejű szálak esetében a beágyazási hossz növekedése nem eredményezett növekedést a szálkihúzó erőben. Kampós végű szálaknál pedig 18%-os tapadószilárdság növekedést tapasztaltunk, ami szintén nem mondható számottevő mértékűnek.



6. ábra Jellemző erő-elmozdulás diagramok különböző hosszban beágyazott hullámos acélszál esetén

Fig. 6. Typical load-displacement curves of crimped fibers with different embedded length



7. ábra A tapadószilárdság átlagértékei eltérő húzószilárdságú és felületi bevonatú kampós végű acélszálak esetén

Fig. 7. Typical load-displacement curves of hooked fibers with different tensile strength and surface coating

4.3. Felületi bevonat és a húzószilárdság hatása

Kampós végű acélszálak esetében megvizsgáltuk, hogy háttással van-e a nagyobb húzószilárdság, illetve a felületi cink bevonat a szál és az ágyazóanyag közti felületi tapadószilárdság értékére. A 7. ábrán a tapadószilárdság átlagértékeit látjuk N/mm^2 dimenzióban három különböző száltípus esetében: „normál” kampós végű acélszál $1100 N/mm^2$ húzószilárdság értékkel, „kampós++”-al jelölt acélszál $1900 N/mm^2$ húzószilárdság értékkel, valamint felületi cink bevonattal ellátott kampós végű szál $1800 N/mm^2$ húzószilárdság értékkel. Mindegyik esetben a beágyazási hossz 15 mm volt, a száلكarcsúság pedig $L/D=66,7$. Az ábráról egyértelműen látható, hogy a húzószilárdság növekedésével jelentősen nőtt a tapadószilárdság értéke, a felületi cink bevonat pedig még további előnyt jelentett ezen szempontból. Azaz a legjobban a felületi cink bevonattal el-

látott szál teljesített, ez esetben a tapadószilárdság értéke a normál száléhoz képest 14%-al nagyobb volt.

5. Összefoglalás

Szálkihúzó kísérletben falazóhabarcs próbatetekbe acélszálakat ágyasztuk, a vizsgálat során a szálkihúzó erőt és az elmozdulást rögzítettük. A kísérletek célja az volt, hogy megvizsgáljuk a szálalak, a beágyazási hossz, a húzószilárdság, illetve a felületi bevonat hatását az acélszálak és az őket körülvevő ágyazóanyag közti tapadószilárdságra. Ezen utóbbi jellemzőt a maximális szálkihúzó erőből, a beágyazási hossz és a szálméret ismeretében számítottuk. A kísérleti eredmények értékelése után a következőket állapítottuk meg:

- a különböző alakú, de azonos beágyazási hosszú és közel azonos száلكarcsúsággal rendelkező szálak közül a tapadószilárdság szempontjából a gombostűfejű acélszál volt a legkedvezőbb, ezt követi a hullámos majd a kampós végű, végül pedig a lapos végű acélszál,
- a beágyazási hossz hatását hullámos, kampós végű és gombostűfejű szálak esetében vizsgáltuk, mindhárom esetben megállapítható, hogy a beágyazási hossz növekedése 15 mm-ről 20 mm-re nem eredményezett számottevő növekedést a tapadószilárdság értékében,
- kampós végű acélszálak esetében a szál húzószilárdságának növekedése jelentős növekedést eredményezett a tapadószilárdság értékében, melyet a cink felületi bevonat megléte még tovább növelt.

A szálkihúzó vizsgálat elvégzése után megvizsgáltuk a szálakat. Azt tapasztaltuk, hogy a szálak alakja egy esetben sem deformálódott, azaz a kampós végű szálak, illetve a hullámos szálak nem egyenesedtek ki a kihúzás során, ami egyébként várható lett volna más kutatók korábban végzett szálkihúzó vizsgálatainak tapasztalatai alapján. Ez a jelenség a viszonylag kis szilárdságú ágyazó anyagnak tulajdonítható. Ezért további kísérleteket tervezünk egy jóval erősebb ágyazó anyag felhasználásával a még pontosabb és a valóságot jobban leképező mérési eredmények érdekében.

6. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnénk köszönetet mondani az MG-Stahl Bt.-nek, aki a kísérlethez használt acélszálakat biztosította. A munka szakmai tartalma kapcsolódik a „Új tehetséggondozó programok és kutatások a Műegyetem tudományos műhelyeiben” c. projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását a TÁMOP-4.2.2.B-10/1--2010-0009 program támogatja.

Felhasznált irodalom

- [1] A. Pompo - P.R. Stupak - L. Nicolais - B. Marchese: *Analysis of steel fibre pull-out from a cement matrix using video photography*, Cement and Concrete Composites, Vol. 18, 1996, pp. 3-8.
- [2] Gilles Chanvillard – Pierre-Claude Aitcin: *Pull-out behavior of corrugated steel fibers*, Advanced Cement Based Materials, Vol. 4, 1996, pp. 28-41.

Ref.: <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2012.7>

Dr. Lublóy Éva – Halvax Katalin: *Acélszálak tapadószilárdságának vizsgálata*. Építőanyag, 64. évf. 3-4. szám (2012), 41-45. p.

DC conductivity of kaolin-based ceramics in the temperature range 20–600 °C

VIERA TRNOVCOVÁ ▪ Dpt. of Physics, Catholic University ▪ viera.trnovcova@ku.sk

RUDOLF PODOBA ▪ Dpt. of Physics, Faculty of Civil Engineering, Slovak University of Technology ▪ rudolf.podoba@stuba.sk

IGOR ŠTUBŇA ▪ Dpt. of Physics, Constantine the Philosopher University ▪ istubna@ukf.sk

Received: 16. 01. 2012. ▪ Érkezett: 2012. 01. 16. <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2012.8>

Electrical dc conductivity of kaolin and ceramic material consisting of 50 wt.% of kaolin and clay, 25 wt.% of quartz and 25 wt.% of feldspar was measured in the temperature range of 20–600 °C. At low temperatures (20–200 °C), charge carriers are H⁺ and OH⁻ ions released from defects located on crystal surfaces and polar water molecules in the pores. In this temperature region, the conduction activation energy is 0.3–0.35 eV. Upon releasing physically bound water, up to start of dehydroxylation at temperature ~450 °C, dc conductivity is determined by transport of Na⁺, Ca²⁺ and K⁺ ions. The conduction activation energy in this region is 1.03 eV. During dehydroxylation, the charge carriers associate into neutral complexes with OH⁻ ions, which are released from kaolinite lattice. The result is a temporary decrease in the dc conductivity. Temperature dependences of the dc conductivity show a slight anisotropy. Conductivity is higher in the direction parallel with the basic faces of kaolinite crystals. In fired ceramics, the glassy phase has a dominant influence on the dc conductivity, which is determined by the concentration and mobility of Na⁺ and K⁺ ions. The conduction activation energy is 0.78 eV. Above 300 °C, fired kaolin-based ceramics can be considered fast ionic conductors.

1. Introduction

Ceramic materials are widely used by households and the industrial sector for a variety purposes. Properties of each final ceramic product depend on its composition and method of preparation. Understanding physical and chemical changes during manufacturing of the ceramics, such as heat treatment (drying and firing) of kaolin-based ceramics, has practical applications for industry, making it an important focus of ceramic research. Experimental studies of these processes are usually performed by thermal analysis DTA, TGA, and TDA. Analysis using temperature dependences of electrical properties is rarely used.

The main part of the kaolin-based ceramics is kaolinite. Therefore, physical properties of green ceramic bodies are mainly determined (up to 1000 °C) by the changes which take place in kaolinite and/or metakaolinite. Two important processes take place in the temperature range 20–750 °C:

- Release of physically bound water is a low temperature process, which takes place at temperatures lower than 200 °C, as shown in the DTA and TGA curves in Fig. 1.
- Release of chemically bound water is linked with dehydroxylation of kaolinite in the temperature range from 400 to 750 °C [1]. Dehydroxylation is accompanied with a significant mass loss, see TGA curve in Fig. 1.

Both these processes are endothermic as confirmed by DTA minima at ~150 °C and ~620 °C in Fig. 1. The sharp exothermic maximum at ~1000 °C, see Fig. 1, belongs to a transformation of metakaolinite into spinel and mullite.

Electrical dc and ac conductivities of kaolin and kaolin-based ceramics were studied in [1–9] during the heating and cooling regimes, up to 600 °C. A short review of the results and conclusions concerning the dc conductivity of kaolin and vacuum extruded ceramic samples is the main topic of this review article.

Viera TRNOVCOVÁ

Graduated from Faculty of Electrical Engineering (1958). Then she worked at the Institute of Physics of the Slovak Academy of Sciences (1959–2000) where she obtained a PhD (CSc) degree (1969) from research on defect interaction, diffusion mechanisms, electrical and dielectrical properties of ionic crystals. Later she works as a leading researcher at Faculty of Materials Science and Technology of Slovak University of Technology, and, in the present, for Catholic University in Ružomberok. A field of research: structure and electrical and dielectrical properties of ionic crystals, ceramics, composites, and glasses.

Rudolf PODOBA

Graduated from Constantine the Philosopher University (2009), major Physics of Materials. In the present, he is a PhD student and assistant professor at Faculty of Civil Engineering of Slovak University of Technology. A field of research: building ceramics, raw materials, thermal analyses.

Igor ŠTUBŇA

Graduated from Sankt Peterburg Electrotechnical University (1965), major Electrophysics - semiconductors and dielectrics. PhD (CSc) degree he earned in Institute of Physics of the Slovak Academy of Sciences (Mechanical properties of electroceramics during dehydroxylation) in 1980. In the present, he is an associate professor at the Physics department of Constantine the Philosopher University. A field of research: mechanical and thermophysical properties of electroceramics and building ceramics.

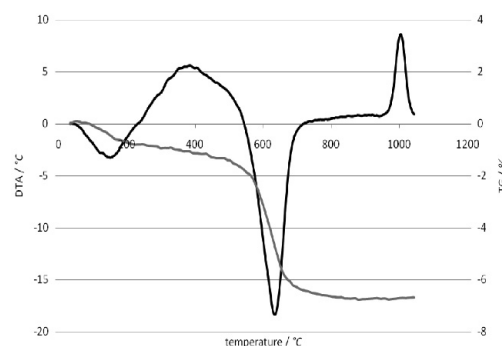


Fig. 1. DTA curve (black line) and TG curve (gray line) of quartz porcelain [1]
1. ábra A kvarc-porcelán DTA (fekete) és TG (szürke) görbéje [1] szerint

2. Experimental

For dc conductivity measurements, samples of a cylindrical shape were used. The samples were prepared from a plastic mass containing 20% of water by the laboratory extruder. After free air-drying, the samples had a radius of 11.5 mm and thickness of 2.5 mm up to 3.0 mm. The samples were prepared from a mixture of minerals used for manufacturing high voltage insulators. The composition of green samples was

- 50 wt.% of kaolin and clay, 25 wt.% of quartz and 25 wt.% of feldspar,
- 100 wt. % of kaolin.

Before electrical measurements, samples were heated with infrared bulb for 30 min at 60–80 °C to remove physically bound water. Then colloidal graphite electrodes were deposited

onto both bases of the sample. Afterwards, samples were shortly heated with an infrared bulb to dry colloidal graphite and prevent its penetration into the sample.

Measurement of the dc conductivity was performed using the volt-ampere method, where the dc source of voltage, dynamic electrometer RFT, VA-J-51 (Germany), and the sample create a simple serial circuit. The sample was located in a vertical furnace with a kanthal wire heating element fed from a temperature programmer which controlled the heating with a rate of 2.5 °C/min or 5 °C/min. Platinum electrodes were pressed against the sample with a helical spring to gain a reliable electrical contact. The maximum working temperature was ~600 °C. Temperature was measured with the chromel-alumel (type K) thermocouple. The disadvantage of graphite electrodes is their oxidation at temperatures above 400 °C according to equation $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$. To avoid this, measurements in the vacuum of 0.1 Pa were performed.

3. Results and discussion

3.1 The dc conductivity of kaolin

The dc conductivity of kaolin was measured in [1, 2, 4]. Two mechanisms of the dc electrical conductivity with slightly different activation energies were identified in the temperature range from 150 °C to 400 °C. Dc measurements during repeated heating and cooling cycles give results not significantly different from results obtained in the first measurement, Fig. 2.

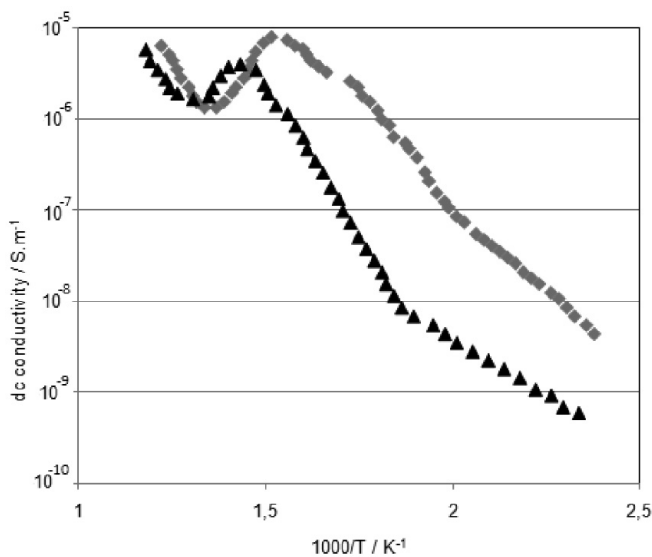


Fig. 2. Temperature dependence of the dc conductivity of Sedlec kaolin (gray points), and Podbořany kaolin (black points)

2. ábra A sedleci (szürke) és a podbořanyi (fekete) kaolin DC vezetési tényezője a hőmérséklet függvényében

An increase in the dc electrical conductivity at temperatures lower than 260 °C can be explained by superposition of deliberation of residual physically bound water (transport of H^+ and OH^- ions) and by migration of Ca^{2+} , Na^+ and K^+ ions. Above this temperature, up to the temperature of the onset of the dehydroxylation, an increase in conductivity is caused by migration of Ca^{2+} , Na^+ and K^+ ions. Their mobility increases with increasing temperature. During dehydroxylation, two

processes take place. The first process is a removal of OH^- groups from the kaolinite lattice which could increase the values of the measured dc conductivity. However, part of these ions associates with Na^+ , Ca^{2+} and K^+ ions, creating dipoles that do not contribute to the dc conductivity. This mechanism causes a temporary decrease in the dc conductivity. The second process is a reaction between deliberated OH^- groups according to equation $OH^- + OH^- \rightarrow H_2O + O^{2-}$ [10]. This reaction decreases the number of OH^- charge carriers. A temporary decrease in the dc conductivity is observed in the region of dehydroxylation. After its completion, an increase in the dc conductivity occurs as a consequence of the previously mentioned ion migration.

3.2 The dc conductivity of green quartz porcelain

Results of dc measurement performed on the sample with a green composition 50 wt.% of kaolin and clay, 25 wt.% of quartz and 25 wt.% of feldspar are published in [8]. According to the results shown as black points in Fig. 3, physically bound water is released at temperatures lower than 150 °C, which causes an almost stable conductivity $\sim 10^{-13}$ S/m from room temperature up to 150 °C, at the first measurement. The charge carriers are H^+ and OH^- ions released from defects located on the crystal surfaces and polar water molecules in the pores.

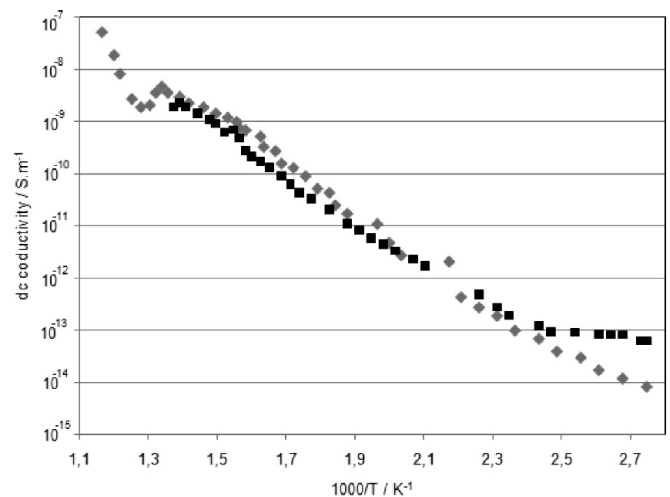


Fig. 3. Temperature dependence of dc conductivity of the green quartz porcelain sample. The first measurement after preheating at 110 °C – (black points), and repeated measurement – (gray points)

3. ábra Nyers kvarc-porcelán minta DC vezetési tényezője 110 °C-nál. Az első (fekete) és a megismételt (szürke) mérés eredményei

Above the temperature 150 °C, the dc conductivity is determined by motion of Na^+ , Ca^{2+} and K^+ ions. This process imitates Arrhenius-like temperature dependence with conduction activation energy of 1.03 eV, up to the start of dehydroxylation at the temperature ~ 450 °C. At the first measurement, heating and measurement were stopped before the onset of dehydroxylation.

After the first heating, the sample was subjected to a repeated heating, see gray points in Fig. 3. The character of low-temperature conductivity is different compared to the first heating; values of the dc conductivity at low temperatures are smaller. As H^+ and OH^- ions were mostly eliminated during the first heating, the conductivity results from motion of the Na^+ ,

Ca²⁺ and K⁺ charge carriers. The presence of these cations was confirmed by a chemical analysis.

In the dehydroxylation region, OH⁻ ions released from kaolinite lattice are also charge carriers. Between these ions, the reaction $\text{OH}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-}$ takes place, leading to a decrease in the concentration of OH⁻ ions. Part of these ions associates with Na⁺, Ca²⁺, and K⁺ ions, creating dipoles that do not contribute to the dc conductivity. Both mechanisms cause a temporary decrease in the dc conductivity.

3.3 Influence of the texture on conductivity

Recent studies have shown that anisometric thin kaolinite crystals, which represent the main part of unfired ceramics, get arranged upon extruding in a vacuum press, i.e. a technological texture is created [11–13]. The most pronounced texture is located in the surface layer of the blank, so the samples were taken from this place. Two kinds of the samples were prepared: 1) samples with the current density vector parallel to the axis of the blank (i.e. parallel to the direction of extruding), referred to as “samples with A-texture”, 2) samples with the current density vector parallel to the radius of the blank, referred to as „samples with R-texture”. The texture was detected using X-ray diffraction (powder diffractometer Philips, CuK_α radiation) [9]. The differences between the XRD patterns clearly confirm that thin quasi-hexagonal kaolinite platelets are predominantly perpendicular to the radius of the blank. These results are in a full agreement with the results obtained in [11, 13, 14]. The authors of [7, 9] have also observed that feldspar crystals are partially oriented and the quartz crystals are randomly oriented. Upon heating up to 600 °C, a dehydroxylation of samples with R-texture was completed. However, samples with A-texture contained some remains of kaolinite even after this thermal treatment. Therefore, retardation of the process of dehydroxylation in samples with the A-texture was confirmed [12]. We expect that dehydroxylation does not influence the occurrence of the technological texture. Actually, upon dehydroxylation, the shape of metakaolinite crystals is the same as that of initial kaolinite crystals because the dehydroxylation process takes place within kaolinite crystals [15, 16]. A conservation of the technological texture in dehydroxylated samples is implied also by the well preserved anisotropy of feldspar diffraction peaks (Fig. 4). Electron scanning microscopy proved that oriented anisometric pores contribute to both formation and conservation of the texture [13].

Results of the dc conductivity measurement in the textured dehydroxylated samples are presented in Fig. 5. The dc conductivity depends on concentration and mobility of delocalized H⁺, Na⁺, K⁺ and OH⁻ ions. Temperature dependence of the dc conductivity shows a significant anisotropy for both „as received” [9] samples and dehydroxylated ones (Fig. 5). This is understandable because the kaolinite and metakaolinite crystals have the same shape. The dc conductivity of the samples with the A-texture is higher than that of the samples with the R-texture over the whole temperature range of 20–600 °C. To avoid the effect of an unlike initial physically bounded water content in the samples, the samples were preheated at 150 °C before the conductivity measurement.

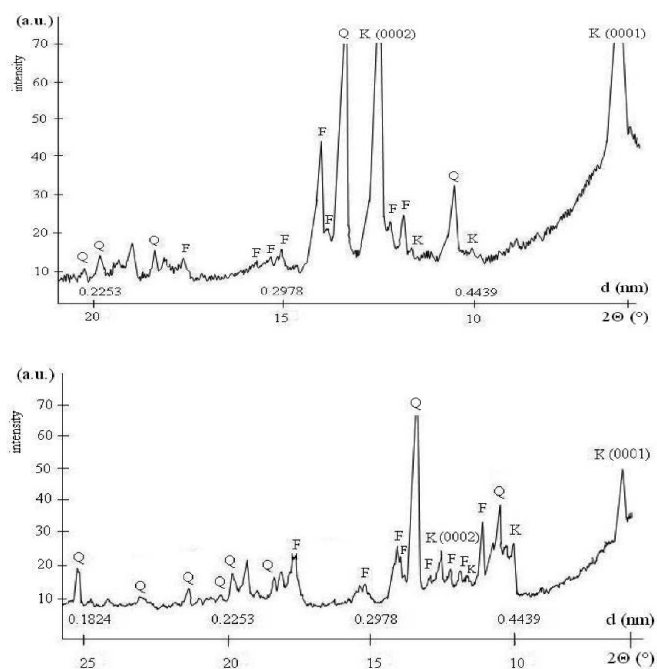


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of vacuum extruded ceramics with R-texture (upper picture), and A-texture (lower picture), where Q: quartz, F: feldspar, K: kaolinite

4. ábra Az R (felső kép) és az A (alsó kép) anyagszerkezetű, vákuumextrudált kerámiák röntgenképe, ahol Q: kvarc, F: földpát és K: kaolin

Temperature dependences of the dc conductivity can be broken down into three sections (Fig. 5). The section between 20 and 150 °C, with conduction activation energy $E_a = 0.3\text{--}0.35$ eV, has protons as dominant charge carriers. At higher temperatures, 150–420 °C, with conduction activation energy $E_a = 0.98$ eV, the dominant charge carriers are Na⁺ and K⁺ ions. These conduction activation energies are almost independent on the texture.

During dehydroxylation, over 420 °C, removal of the constituent water is accompanied with a temporary decrease of the dc conductivity for A-texture. The same result was obtained from the dc conductivity measurements of kaolin samples during dehydroxylation [1, 4]. This decrease of conductivity was not observed in temperature dependences of the ac conductivity [7, 9]. Therefore, we suppose that an association of free Na⁺ and K⁺ ions with liberated OH⁻ ions into dipole complexes takes place during dehydroxylation. These complexes do not contribute to the dc conductivity but they contribute to the ac conductivity due to a dielectric relaxation. The association process starts probably at lower temperatures because in this temperature range long-term annealing of samples decreases the dc conductivity. In samples with the A-texture, the temperature at the onset of this decrease is higher, and the process of dehydroxylation is completed at a higher temperature than in samples with the R-texture (Fig. 5). It confirms that the R-texture accelerates the process of dehydroxylation, analogously to an acceleration of the process of the physically bounded water removal by this texture. In dehydroxylated samples (using a linear heating up to 600 °C), the conduction activation energy increases and reaches values of 1.11 – 1.17 eV. However, the conductivity is changed only slightly, and the anisotropy of the conductivity remains.

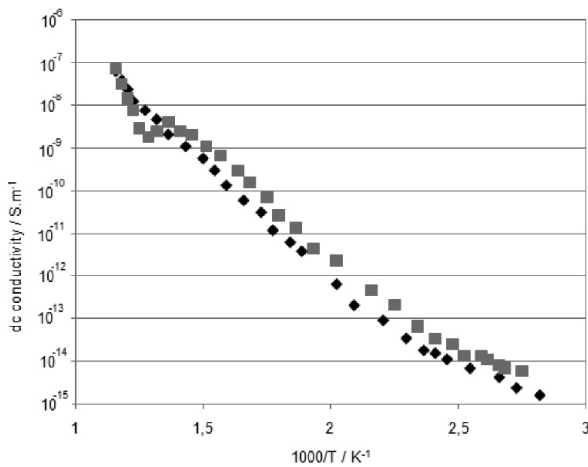


Fig. 5. The temperature dependence of the dc conductivity of vacuum extruded dehydroxylated samples with R-texture (black points) and A-texture (gray points)

5. ábra Az R (fekete) és az A (szürke) anyagszerkezetű, vákuumextrudált kerámia próbatetek DC vezetési tényezője a hőmérséklet függvényében

During high temperature sintering, a new multiphase system is created. The main part of the system is a glassy phase (about 65%). This phase has a dominant influence on electrical and dielectric properties of fired ceramics [15, 17]. These properties are determined by the concentration and mobility of Na^+ and K^+ ions in this phase. In the whole temperature range, the temperature dependence of the dc conductivity of the fired samples shows a unique migration mechanism with activation energy of 0.78 eV. After firing, the dc conductivity increases about 10^4 times [9, 7]. Enhancement of the dc conductivity is more pronounced for a longer firing [15]. Therefore, above 300 °C, the investigated fired ceramics can be considered fast ionic conductors.

Conclusion

Measurement of the dc conductivity is an effective tool in the experimental study of kaolin and kaolin-based ceramics. It was found:

- Charge carriers at low temperatures (20–200 °C) are mainly ions H^+ and OH^- ions released from defects located on the crystal surfaces and polar water molecules in the pores. The conduction activation energy of the dc conductivity is 0.3–0.35 eV.
- After completion of the release of the physically bound water, electrical conductivity is determined by motion of the Na^+ , Ca^{2+} and K^+ ions. This process is consistent with Arrhenius-like temperature dependence of the dc conductivity with conduction activation energy of 1.03 eV, up to the start of dehydroxylation at the temperature ~450 °C.
- During dehydroxylation, ions OH^- are released from the kaolinite lattice. Between these ions, a reaction $\text{OH}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-}$ leads to lowering of the concentration of OH^- ions. Some part of these ions combines with Na^+ , Ca^{2+} and K^+ creating dipoles which do not contribute to the dc conductivity. Both mechanisms cause a temporary lowering of the dc conductivity.

- Temperature dependences of the dc conductivity show a slight anisotropy due to the occurrence of technological texture. The texture is created mainly near the outer surface of the wet ceramic blank during extruding. The dc conductivity is higher in the direction parallel with the basic faces of the kaolinite crystals than in the direction perpendicular to these faces.
- During the high temperature sintering, a new multiphase system is created with a significant part of the glassy phase (about 65%). This phase has a dominant influence on the dc conductivity, which is determined by the concentration and mobility of Na^+ and K^+ ions in this phase. Activation energy of the dc conductivity is 0.78 eV. Above 300 °C, the fired kaolin-based ceramics can be considered as fast ionic conductors.

References

- Riedlmajer R. – Štubňa I. – Varga G.: *Termoelektrická a termodilatometrická analýza anglických kaolínov*. Silika, 2006, 119 – 121
- Štubňa I. – Kozík T.: *Elektrická vodivosť kaolínov v intervale teplôt 150–560 °C*, XIII. konferencia TERMANAL, Stará Lesná 1994, 120–121
- Kozík T. – Štubňa I. – Mariani E.: *Vplyv lisovacieho tlaku na teplotnú závislosť elektrickej vodivosti keramického materiálu*, IX. Konferencia TERMANAL, Vysoké Tatry 1982, 141 – 142
- Štubňa I. – Kozík T.: *Electric conductivity of kaolin in the temperature range 150–560 °C*. *Journal of Thermal Analysis*, 46, 1996, 607 – 610
- Kozík T. – Kalužný J. – Štubňa I. – Riedlmajer R.: *Elektrické vlastnosti a ich vzťah k režimu výpalu technického porcelánu*. In: Zb. konf. Výpal keramiky '97, Karlovy Vary 1997, 75 – 80
- Trnovcová, V. – Kozík, T. – Mariani, E. – Štubňa, I.: *Relaxácia elektrických vlastností elektroporcelánovej zmesi v teplotnom rozsahu 20–250 °C*. *Silikáty*, 32, 1988, 233–240
- Trnovcová V. – Kalužná M. – Furár I. – Hanic F. – Filanová J.: *Influence of technological texture on electrical properties of porcelain insulators*. In: 13th Int. Scientific Conf. CO-MAT-TECH, MTF STU, Trnava 2005, 2–11
- Kozík, T. – Trnovcová, V. – Mariani, E. – Štubňa, I. – Roháč, J.: *The temperature dependence of the electric conductivity of unfired porcelain mixture*. *Ceramics-Silikáty*, 36, 1992, 69 – 72
- Trnovcová, V. – Furár, I. – Hanic, F.: *Influence of technological texture on electrical properties of industrial ceramics*. *J. Physics and Chemistry of Solids*, 68, 2007, 1135–1139
- Drebushchak, V.A. – Mylnikova, L.N. – Drebushchak, T.N.: *The mass-loss diagram for the ancient ceramics*. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 104, 2011, 459–466
- Kalužná, M. – Vozár, L. – Gembarovič, J. – Kaprálik, I.: *The effect of texture on the thermal diffusivity of ceramic material*. *Ceramics-Silikáty*, 36, 1992, 15–19
- Luččinova, N.I. et al.: *Investigation of texture of the ceramic blank by thermographic methods*. *Steklo i keramika*, 1979, N12, 16–18
- Kalužná, M. – Kaprálik, I. – Štubňa, I.: *Závislosť rýchlosti ultrazvukového vlnenia v keramickom materiáli od textúry a teploty výpalu*. *Sklár a keramik*, 37, 1987, 291–294
- Štubňa, I.: *Vplyv textúry na mechanické a termofyzikálne vlastnosti vákuovo lisovanej elektrokeramiky*. *Sklár a keramik*, 49, 1999, 197–202
- Wang, X. – Xiao P.: *Characterisation of clay sintering process using impedance spectroscopy*. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 22, 2002, 471–478
- Štubňa, I. – Varga, G. – Trník, A.: *Investigation of kaolinite dehydroxylation is still interesting*. *Építőanyag*, 58, 2006, 6–9
- Štubňa, I. – Trnovcová, V.: *The effect of texture on thermal expansion of extruded ceramics*. *Ceramics - Silikáty*, 42, 1998, 21–24

Ref.: <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2012.8>

Viera Trnovcová – Rudolf Podoba – Igor Štubňa: *DC conductivity of kaolin-based ceramics in the temperature range 20–600 °C*. *Építőanyag*, 64. évf. 3–4. szám (2012), 46–49. p.

Csúszóréteg kialakulása agyagkeverékek extrudálásakor

KOCSERHA István ■ Miskolci Egyetem, Kerámia- és Szilikátmérnöki Intézeti Tanszék
 ■ femputyu@uni-miskolc.hu

GÖMZE A. LÁSZLÓ ■ Miskolci Egyetem, Kerámia- és Szilikátmérnöki Intézeti Tanszék
 ■ femgomze@uni-miskolc.hu

Érkezett: 2012. 10. 06. ■ Received: 06. 10. 2012. <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2012.9>

Examination of slipping layer during extrusion of clay-based compounds

The production of heavy-clay products demands a huge amount of plastic ceramic pastes. During extrusion the clay-compound flow through the extrusion die and this flow mainly show plug flow with extensive wall slip. The viscosity and the thickness of the slipping layer were investigated in this study. Brick-clay from Malyi (Hungary) deposit was applied as a raw material. Clay was characterised by XRPD, BET, SEM and granulometry. By the help of sedimentation of clay minerals content of the clay ($d < 2\mu\text{m}$), the viscosity of suspension with different water content were measured by means of rotational viscosimeter. Based on thickness calculating process from former studies, it was integrated with measurement of viscosity. The thickness values were calculated from viscosity data and from data of former measurements with capillary reometer. The thickness of the slip layer showed a tendency to reach a limit value by increasing the extrusion speed.

Bevezetés

A hagyományos égetett téglafalazóelemek gyártása igényli a legnagyobb mennyiségű plasztikus kerámia massa előállítását és alakadását. A gyártáshoz felhasználnak számos adalékanyagot, amelyek bekeverésével a gyártáshoz használt agyag valamilyen kedvezőtlen tulajdonsága befolyásolható és/vagy az égetett téglatermék valamely tulajdonsága javítható. Ezek az adalékok legtöbbször más iparágból származó hulladékanyagok [1, 2, 3, 4]. Nagyszámú tanulmány vizsgálja [2–10] az adalékanyagok és a téglatermékek egyes fizikai tulajdonságai (mint szilárdság vagy porozitás stb.) között fennálló kapcsolatot, ugyanakkor közülük csak kevés foglalkozik az agyag-adalékanyag keverék reológiai viselkedésével. Agyagkeverékekkel végzett sűrűlódási és a reológiai vizsgálatok során kapott eredmények kimutatták, hogy nemcsak az agyag, de az egyes agyagkeverékek is Bingham folyadékként viselkednek [11, 12]; azonban az is beigazolódott, hogy a szerszámfal és a vizsgált agyagkeverékek között kialakul egy agyagszuszpenzióból álló vékony réteg [12–15]. Ebből következően az agyagok és az agyagkeverékek extrudálás közbeni viselkedését (a keverék extrudálhatóságát, struktúrálódás, belső feszültségek) nem csak a nyírás, hanem a massa és a fal között kiépülő réteg vastagsága is meghatározza. Ezen tanulmány az extrudálás során kialakuló réteg vizsgálatát és a rétegvastagság egy lehetséges számítási eljárását mutatja be.

Elméleti háttér, vizsgálati módszer

Az agyagot alkotó szemcsék közötti hézagok az extrudálás során, a tömörítés hatására teljesen telítődnek a vízzel az agyagszemcsékkel alkotott szuszpenziójával, majd a nyomás további növekedése miatt megindul a nedvesség felületre történő kiáramlása. Ekkor a szilárd szemcsék mintegy szűrőként viselkednek, így a szuszpenzió átmosódik a „szűrőn” és a felületre vándorolva egy viszkozitással és vastagsággal jellemezhető csúszóréteget képez. Az így létrejött réteg vastagságától függ a nyírás és a csúszás aránya [16, 17]. A ko-

KOCSERHA István, PhD

1999-ben szerzett gépészmérnöki oklevelet.

Jelenleg adjunktusként dolgozik a Miskolci Egyetem, Kerámia- és Szilikátmérnöki Intézeti Tanszékén. PhD oklevelét 2011-ben védte meg, „Adalékanyagok hatása téglaiipari termékek extrudálására” címmel. 2012-ben a Tudomány Napja alkalmából Tudományos díj kitüntetésben részesült.

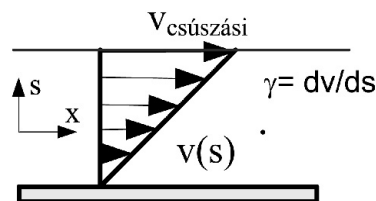
László A. GÖMZE

is head of Department of Ceramics and Silicate Engineering in the University of Miskolc since 1999. He has got scientific degree „Candidate of Technical and Engineering Sciences” at Moscow University M. I. S. I. in 1985, and has a wide range of experiments both in engineering and research works at different companies and in teaching of students at universities. Finishing the Civil Engineering University of Moscow (Russia) in 1973, L. A. Gómze started his working activity as structural engineering at the design department in Hungarian firm Building Ceramics (Épületkerámia) in Budapest. In 1986 he was already the managing director of the famous Hungarian porcelain manufactory HOLLÓHÁZA. Leaving Hollóháza in 1990 he used to work as

associated professor at University of Miskolc. Laszlo A. Gómze is member of several Hungarian and international organization in fields of ceramics, material sciences and chemistry. He is member of „Kerpely Antal Doctoral School” of material sciences and technologies. Since 1996 he has successfully supervised several PhD students in fields of ceramics and ceramic matrix composites.

rábbi vizsgálatok [13] során tapasztalt réteg azonban nemcsak agyag-víz rendszer esetén alakulhat ki. Ilyen réteg kialakulhat a különböző műszaki kerámia masszák extrudálásakor [17], gyógyszeripari keverékek gyártásakor [18], különböző oldatok [19], cementpépek, betonok [20] csővezetékben történő áramlásakor; valamint az élelmiszeripari reológiában [21] és a polimerek [22] alakításakor is. Ezen rétegek vizsgálatához a hagyományos reológiai eljárások mellett, az orvosi gyakorlatban használt mágneses rezonancián (MR) alapuló leképezési eljárásokat is alkalmaznak [23], azonban ezek a vizsgálatok gyakran bonyolultak és a kapott eredmények sokszor nem egyértelműek.

A réteg kialakulása tehát az agyagok és keramikuss masszák esetén a folyékony fázis reológiai viselkedésétől, a szilárd alkotók szemcseméret eloszlásától és morfológiai jellegétől függ [16]. A téglagyagok esetén, ez a nedvesség- és agyagvány-tartalom, valamint a jelenlevő nem plasztikus összetevők anyagának és mennyiségének függvénye.



1. ábra A felületi csúszóréteg felépítésének elvi vázlata
 Fig. 1. Schematic view of slipping layer

Gracyk és Gleissle [24] alumínium-oxid masszák kapilláris reométerrel történő vizsgálatokkor azt találták, hogy bár a mérési eredményük kizárólag dugós áramlást mutatott, a nyírófeszültség mégis függött a kapillárisoknak sugarától.

Oligoklász	Mikroklín	Kalcit	Dolomit	Kvarc	Muszkovit	Illit	Montmorillonit	Kaolin	Rtg amorf
5,4%	4,4%	1,2%	0,9%	31,1%	15,3%	23,1%	7,9%	4,2%	6,4%
Granulometria	$d_{0,1}$	$d_{0,5}$	$d_{0,9}$	Fajl. felület BET (μm)		$d < 2$	$2 < d < 5$	$5 < d < 15$	$15 < d < 45$
(μm)	1,9	11,9	50,8	(m ² /g)		~37	~48	~34	~15

1. táblázat A vizsgált agyag jellemzői
Table 1. Properties of the clay

Mivel a kapilláris átmérője a rétegvastagsághoz képest elhanyagolható mértékű, így a csúszási sebességet (v_{cs}) és a kialakuló réteg vastagságot (s), az (1) összefüggés szerint arányosnak vették. Amikor a sebesség-gradienst a rétegben lineárisnak feltételezzük az 1. ábrán látható módon, akkor a newtoni folyadékok viselkedését leíró (2) kifejezés érvényesül.

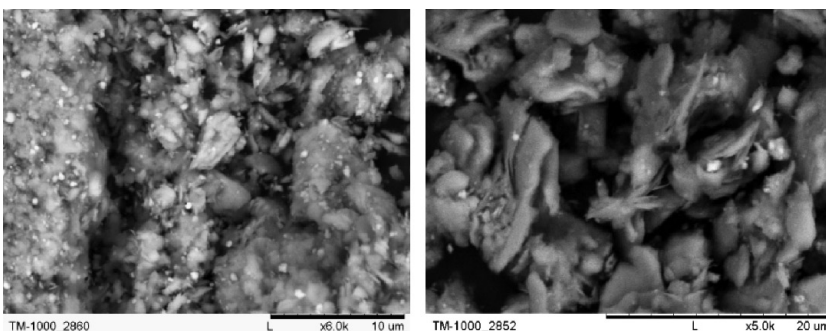
Az (1) és a (2) kifejezéseket egyenlővé téve bevezettek egy mérőszámot az ún. relatív csúszóréteg vastagságot (3). Az s_r paraméterrel tulajdonképpen a réteg felépülésének mértékét – a kiáramló szuszpenzió mennyiségét jellemezték. A nagyobb s_r érték jelzi a rétegvastagság növekedését, és a réteg viszkozitásának csökkenését. A módszert többek között Khan [25] is alkalmazta alumínium-oxid por és különböző plasztifikátor anyagok vizsgálatához.

$$\frac{v_{cs}}{s} \approx \dot{\gamma}_s \quad (1) \quad \frac{\tau}{\dot{\gamma}_s} = \eta_s \quad (2) \quad s_r = \frac{s}{\eta_s} = \frac{v_{cs}}{\tau} \quad (3)$$

ahol $\dot{\gamma}_s$: a rétegben fellépő sebességgradiens, [1/s];
 η_s : a réteg viszkozitása, [Pas];
 τ : nyírófeszültség, [Pa].

Vizsgálataink során a fentiek felhasználásával agyag valamint agyag-adalékanyag keverékek esetén kialakuló réteg vastagságát jellemeztük, de a fenti eljárást kiegészítve. Amennyiben a (3) összefüggésben szereplő réteg viszkozitás mérhető, akkor az „s” rétegvastagság számolhatóvá válik, hiszen a v_{cs} értéke a reológiai mérésekből ismert [11, 12], illetve meghatározható. A csúszóréteg vizsgálatához ezen keverékek sűrűlátsági vizsgálataiból indultunk ki [12, 15], az alábbi mérésekkel feltevésekkel:

- a réteget a $d < 2 \mu\text{m}$ szemcseméret tartományban lévő ásványokból agyagsuszpenzió, vagy agyagsuszpenzió és orientáldott anizotróp szemcsék alkotják;
- a réteg a keverékektől függően változó nedvességtartalommal rendelkezik;
- a réteg vastagsága változik a nyomás növekedésével, de a réteg folytonos.



2. ábra A $d < 2 \mu\text{m}$ és a $5 < d < 15 \mu\text{m}$ szemcsék SEM felvétele
Fig. 2. Morphology of the fraction of $d < 2 \mu\text{m}$ and $5 < d < 15 \mu\text{m}$

Az irodalmak [16, 26] a csúszóréteg vastagságára általában néhány μm vastagságot feltételeznek. Egy egyszerű számítással, amelyben a rétegvastagságot 1 μm és 5 μm értékben feltételezve, valamint a reológiai mérések során eredményül [11, 12] kapott csúszási sebességet felhasználva, a (3) összefüggés alapján a rétegben kialakuló nyírási sebességgradiens az alábbiak szerint alakul:

$$v_{cs} \approx v_{ext} = 100 \text{ mm/s}$$

$$s_1 = 1 \mu\text{m} \quad \rightarrow \quad \dot{\gamma}_{s1} = 100/0,001 = 100000 \text{ 1/s}$$

$$s_2 = 5 \mu\text{m} \quad \rightarrow \quad \dot{\gamma}_{s2} = 100/0,005 = 20000 \text{ 1/s}$$

A rétegben tehát 10000 1/s feletti sebesség-gradiens értékek léphetnek fel, ezért viszkozitásának méréséhez eddig a tartományig kell a sebességgradiens értékét kiterjeszteni. Ebben a mérési tartományban a kapilláris reométer az alkalmas berendezés, de folyékony agyagsuszpenzió esetén ez nem használható. Rotációs reométer segítségével azonban a réteg viszkozitása mérhetővé válik, ha a fenti feltételeket figyelembe vesszük.

Anyagok és mérési módszerek

A vizsgálatokhoz nagy képlékenységű agyag került felhasználásra, amely a Mályi Téglá Kft. agyagbányájából származott. Az ott fellelhető három – szürke, kék és sárga – agyag közül a sárga agyag a legképlékenyebb. Az Atterberg-féle vizsgálatot elvégezve, a sárga agyag képlékenységi száma 21,9-re adódott, ami alapján a nagy képlékenységű agyagok közé sorolható. Az agyagkeverékek elkészítése előtt az agyagot jellemeztük az alakítástechnológia szempontjából lényeges tulajdonságokkal, XRD vizsgálattal meghatároztuk az agyag ásványi összetételét (Bruker D8 ADVANCE, Rietveld analízis), valamint szemcseméret eloszlását (Horiba LA950). Ülepítéssel frakciókra ($d > 106 \mu\text{m}$; $63 \mu\text{m} < d < 106 \mu\text{m}$; $45 \mu\text{m} < d < 63 \mu\text{m}$; $15 \mu\text{m} < d < 45 \mu\text{m}$; $5 \mu\text{m} < d < 15 \mu\text{m}$; $2 \mu\text{m} < d < 5 \mu\text{m}$; $d < 2 \mu\text{m}$) választottuk szét az agyagot, majd meghatároztuk fajlagos felületét (Micrometrics Tristar3000) és morfológiáját (Hitachi TM1000 SEM). Az agyag 41,6%-a plasztikus összetevő, ami magába foglalja az amorf tartalmat is (1. táblázat). A 31,1% szabad kvarctartalom mellett 9,8% földpát és 2,1% föld alkáli karbonát van jelen. Az alakítástechnológiai szempontból fontos anizotróp morfológiájú muszkovit mennyisége 15,3%.

A négy ülepített frakció nagy BET értéke mutatja, hogy a szubmikronos agyagásvány szemcsék az ülepítés során felragadtak a nagyobb szemcsékre. Az 2. ábra két frakció jellegzetes morfológiai képét mutatja be.

A vizsgált agyagból ülepítéssel leválasztott $d < 2 \mu\text{m}$ szemcseméretű frakciót felhasználva egy alacsonyabb és magasabb nedvességtartalmú agyagsuszpenzió került elkészítésre: $w_1 = 28\%$; $w_2 = 50\%$ nedvességtartalommal.

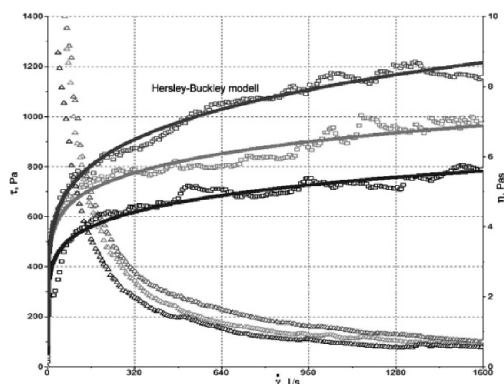
A 28%-os még masszaserű, míg az 50% nedvességtartalmú már nagyon folyós jelleggel bírt. A keverékek viszkozitásának meghatározása a 3. ábrán látható HAAKE RS80 rotációs viszkoziméterrel történt, CP 2Ti típusú 25 mm átmérővel rendelkező mérőfejjel. A rotációs reométeren 0,1 mm résméret mellett, állandó 23 °C-os hőmérsékletet és az alkalmazható maximális 1600 1/s nyírási sebesség-gradiens érték került beállításra, egyenletes sebességfelfutás mellett.



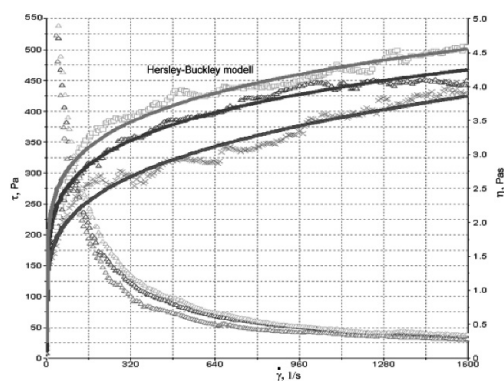
3. ábra Az RS80 reométer és a CP 2Ti 25mm mérőfej
Fig. 3. RS80 Rheometer with CP2Ti 25mm

Mérési eredmények

Az agyagszuszpenziók mérései háromszor kerültek ismétlésre, új anyag feltételével. Az eredményül kapott nyírófeszültség és viszkozitás görbéket a 4. ábra foglalja össze, míg a kiátlagolt görbék az 5. ábrán láthatóak.

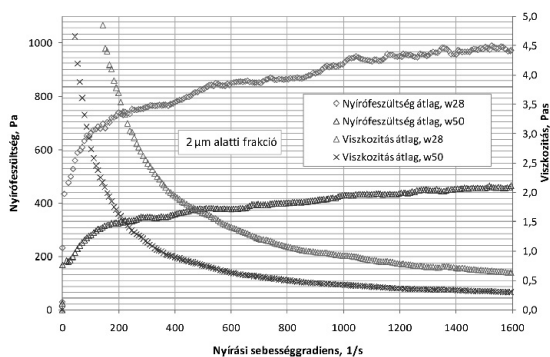


a.)



b.)

4. ábra A 2 µm alatti frakcióra kapott eredmények w = 28% (a.) és w = 50%-os (b.) nedvességtartalom esetén
Fig. 4. Flow curves of d < 2 µm suspension with moisture content of w=28% and w = 50%



5. ábra A 2 µm alatti frakcióra kapott kiátlagolt folyási görbe w = 28% és w = 50%-os nedvességtartalom esetén

Fig. 5. Overage flow curves of d < 2 µm suspension with moisture content of w = 28% and w = 50%

A viszkozitás mérésének eredményeit a 2. táblázat foglalja össze. Az 5. ábra segítségével megállapítható, hogy a d < 2 µm frakcióból képzett szuszpenzió viszkozitás értékei 1500 1/s feletti sebesség-gradiens tartományban egy állandó értékhez tartanak. A mérések eredményi szerint a d < 2 µm frakció viszkozitás értékei 1 Pas alatt van, a vizsgált nedvességtartalom esetén, így tehát a réteg viszkozitása a víz viszkozitása (0,001 Pas) és kb. 0,64 Pas között változhat. A viszkozitás ezen értékét (a szuszpenzió összenyomhatatlanságát feltételezve) nagy sebesség-gradiens esetén is állandónak tekintve, kiterjeszthetjük azt az 10000 1/s feletti tartományokra is.

Frakció	Nedvességtartalom w, %	Viszkozitás 1000 1/s felett η, Pas
d < 2 µm	28	0,64
d < 2 µm	50	0,27

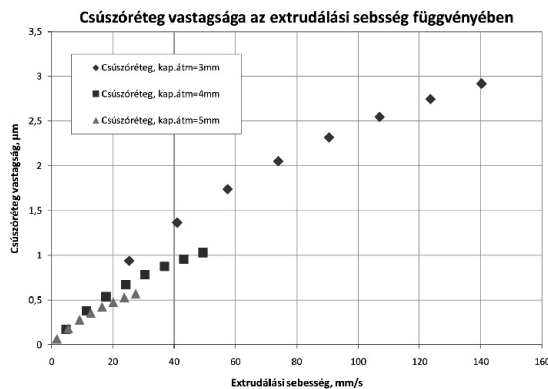
2. táblázat A frakciók viszkozitás értékei
Table 2. Viscosity of fractions

A rotációs reometriai méréssel meghatározott viszkozitás értékeket felhasználva, a (3) összefüggés segítségével az „s” rétegvastagság számolhatóvá válik. A (3) összefüggésben felhasználjuk a kapilláris reométerrel végzett vizsgálatok során [11, 12] meghatározott, extrudálási sebességtől függő csúszási sebesség és nyírófeszültség értékeket, d = 3; d = 4; és d = 5mm átmérőjű kapillárisok esetén. A számolt csúszóréteg vastagságát az extrudálási sebesség függvényében ábrázolva, a 6. ábrán bemutatott görbéket kapjuk.

Agyagok és agyag-adalékanyag keverékek extrudáláskor kialakul egy állandósult nyomásállapot, mely azonos előkészítettség, azaz azonos nedvességtartalom és ásványi összetétel eloszlás esetén, a fentebb bemutatott módon viselkedik. Az extrudálási sebesség növekedésével, nő az extrudálási nyomás, amely tovább segíti a vizes szuszpenzió felületre áramlását. A 6. ábrából megállapítható, hogy a réteg vastagsága növekszik az extrudálási sebesség növelésével, de az is megfigyelhető, hogy a vastagság értéke egy összetételtől, nedvességtartalomtól és az extrudálási nyomástól függő értékhez tart.

A korábbi vizsgálatok [11] igazolták az adalékmentes és az adalékolt agyagkeverékek hasonló viselkedését. Ebből következően a réteg vastagságának változása tendenciájában

azonos értékben különböző eredményt ad agyagkeverékek (pórusképző és soványító adalékokkal készült keverékek) esetében is.



6. ábra A csúszóréteg vastagságának változása az extrudálási sebesség függvényében $w = 20\%$ -os nedvességtartalmú adalékmentes agyag esetén

Fig. 6. Change in the thickness of slipping layer as the function of extrusion speed (pure clay with moisture content of $w = 20\%$)

Az eredmények azt is kimutatták, hogy a vizsgált agyag, $2 \mu\text{m}$ alatti szemcsefrakciója reológiai szempontból a Herschley-Buckley féle modell (4) szerint írható fel mindkét vizsgált nedvességtartalom esetén. A modell együtthatóit a 3. táblázat tartalmazza.

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (4)$$

	τ_0	K	n	r^2
	Pa	Pas		
$w=28\%$	76,20	259,40	0,166	0,94
$w=50\%$	37,74	96,22	0,179	0,96

3. táblázat A modell együtthatói
Table 3. Parameters of model

Összefoglalás

A tanulmány a kerámia masszák, ezen belül a hagyományos tégl- és cserépipari termékek extrudálása során, az extrudátum felületén kialakuló csúszóréteg vizsgálatával foglalkozik. A réteget a felületre áramlott agyagszuszpenzió alkotja, mely víz és az agyag $2 \mu\text{m}$ alatti frakciójából áll. A réteg jellemzését kapilláris reométer és rotációs viszkoziméter együttes alkalmazásával sikerült elérni. Meghatároztuk a felületi agyagszuszpenzió viszkozitását, valamint a rétegben kialakuló nyírási sebességgradiens mértékét. Irodalmi forrásokban megtalálható relatív rétegvastagság számítását továbbgondolva meghatároztuk a réteg felépülésének feltételeit valamint jellegét adalékmentes 20% nedvességtartalmú és nagy képlékenységgű agyag tekintetében.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak a Mályi Téglagyárnak az agyag, valamint a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 projekt támogatásáért.

Felhasznált irodalom

- [1] V. Ducman – T. Kopar: *The influence of different waste additions to clay-product mixtures*; Materials and technology 41/6, (2007), pp. 289–293
- [2] K. Junge: *Additives in the brick and tile industry*; Ziegelindustrie International 12, (2000), pp.25–39
- [3] Kutassy L.: *Különleges hulladék anyagok felhasználása a durvakeramia iparban*; Építőanyag, 9. (1982).
- [4] Z. Xuanye: *The use of residual materials in the Chinese brick and tile industry*; Ziegelindustrie International 4, (2003), pp.22–27
- [5] M. Sveda: *The influence of sawdust on the physical properties of clay body*; Ziegelindustrie International 11,(2000), pp.29–35
- [6] M. J. Murray – R. M. Liversidge: *The use of cubic shaped sawdust in heavy clay products*; Ceramurgia International 4/3, (1978), pp.119–124
- [7] Bánhidi V. – Gömze A. L.: *Improvement of insulation properties of conventional brick products*; Materials science forum 589, (2008). p. 1–6.
- [8] Bohlmann: *Reduction of mixing water with additives – a contribution to energy cost saving*; Ziegelindustrie International 1–2,(1998), pp.35–40
- [9] W. Hoffmann – H. Berger: *Rheology of a heavy clay extrusion body*; Ziegelindustrie International 4, (2001), pp.24–34
- [10] F. Freiman – K. Ullerman – M. Lang – M. Schroll – W. Krcmar: *Pore-forming agents put to the test – maize meal extrudate in comparison with Styropor*; Ziegelindustrie International 7, (2004), pp.14–19
- [11] Kocserha István: *Agyag-adalékanyag keverékek reológiai vizsgálata*, Anyagmérnöki Tudományok; A Miskolci Egyetem közleménye ISSN 2063-6784, 37.kötet, 1.szám, (2012) pp. 199–210
- [12] Kocserha István: *Adalékanyagok hatása téglaiipari termékek extrudálására*; Doktori értekezés, Miskolci Egyetem, (2011)
- [13] Kocserha – L.A. Gömze: *Friction properties of clay compounds*; Applied Clay Science, Elsevier, Vol.48/3, (2010), pp. 425–430,
- [14] C. Djelal: *Designing and perfecting a tribometer for the study of friction of a concentrated clay-water mixture against a metallic surface*; Materials and Structures 34, (2001), pp.51–58
- [15] I. Kocserha – L.A. Gömze – F. Kristály – R. Géber – B. Györfly: *Effect of organic additives on friction properties of clay based compounds*; Material Science Forum, Vol.729, (2013), pp403–408
- [16] J.J. Benbow – J. Bridgwater: *Paste Flow and Extrusion*; Clarendon Press, 1993
- [17] J.J. Benbow – S. Blackburn – H. Mills. *The effects of liquid-phase rheology on the extrusion behaviour of paste*; Journal of Materials Science 33, (1998), pp.5827–5833.
- [18] S.L. Rough – J. Bridgwater – D.I. Wilson: *Effects of liquid phase migration on extrusion of microcrystalline cellulose pastes*; International Journal of Pharmaceutics 204, (2000), pp.117–126
- [19] L. Chen – Y. Duan – C. Zhao – L. Yang: *Rheological behavior and wall slip of concentrated coal water slurry in pipe flows*; Chemical Engineering and Processing 48, (2009), pp.1241–1248
- [20] R. Alfani – N. Grizzuti – G.L. Guerrini – G. Lezzi: *The use of the capillary rheometer for the rheological evaluation of extrudable cement-based materials*; Rheologica Acta 46, (2007), pp.703–709
- [21] C. I. Hicks – H. See: *The rheological characterization of bread dough using capillary rheometry*. Rheologica Acta 49, (2010), pp.719–732
- [22] Y.C. Lam – Z.Y. Wang – X. Chen – S.C. Joshi: *Wall slip of concentrated suspension melts in capillary flows*; Powder Technology 177, (2007), pp.162–169.
- [23] J. Götz – W. Kreibich – M. Peciar: *Extrusion of pastes with a piston extruder for the determination of the local solid and fluid concentration, the local porosity and saturation and displacement profiles by means of NMR imaging*; Rheologica Acta 41(1-2), (2002), pp.134–143.
- [24] J. Graczyk – W. Gleissle: *Rheology of extrudable alumina paste*; In: C. Galassi, Editor, Euro-Ceramics IV, Vol. 2, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., Italy (1995) pp.63–70.
- [25] A.U. Khan – B.J. Briscoe – P.F. Luckham: *Evaluation of slip in capillary extrusion of ceramic pastes*; Journal of the European Ceramic Society 21, (2002), pp.2893–2900
- [26] W. Gleissle – J. Graczyk: *Rheology and Extrudability of Ceramic Composites*. Extrusion in Ceramics; Springer-Verlag. (2007), pp.175–187

Ref.: <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2012.9>

Kocserha István – Gömze A. László: *Csúszóréteg kialakulása agyagkeverékek extrudálásakor*. Építőanyag, 64. évf. 3–4. szám (2012), 50–53. p.

Matematikai módszerek használhatóságának vizsgálata a floatüveg-gyártásban

NAGY ÁRPÁD ■ Miskolci Egyetem ■ nagyarpad85@gmail.com

PARÓCZAI CSILLA ■ Guardian Orosháza Kft. ■ cparoczai@guardian.com

SIMON ANDREA ■ Miskolci Egyetem ■ femandi@uni-miskolc.hu

Érkezett: 2012. 11. 09. ■ Received: 09. 11. 2012. <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2012.10>

Analyzing the usability of mathematical methods in float glass manufacturing

Statistic methods can be used in the glass industry to search for correlations and estimations, but a large number of accurate data required. In this case, calculations still give us a theoretical estimation. Although these methods can not describe the whole technological process because of it's complexity, but they are suitable to help technologists in their work by revealing such relationships that can hardly be observed in practice. What is more, they help us to estimate the expected impacts of the technological interventions, making it easier to assess the impact of a decision on the quality of the glass. Results have to be checked in each case by graphically or practical experience, taking into account the effect of outliers. If all conditions are met, an efficient method can be obtained to assist technologists' work.

Keywords: float glass, mathematic methods, correlation, linear regression, optimization, data processing

1. Bevezetés

A mai modern termelési egységek, gyárak működése el sem képzelhető számítógépes adatgyűjtő és rögzítő berendezések nélkül. Ezek a berendezések jelentősen megkönnyítik a mérnökök és technológusok munkáját, pedig még korántsem használtunk ki minden bennük rejlő lehetőséget. Ebből adódóan vizsgálataink, számításaink arra irányultak, hogy a rendelkezésre álló gyártási adatokat hogyan lehetne a jelenleginél hatékonyabban feldolgozni.

Mivel igen nagyszámú adat feldolgozásáról van szó, ezért kézenfekvő a matematikához, azon belül is a statisztika ágához nyúlni. Tehát először azt vizsgáltuk, milyen matematikai számítások jöhetnek szóba a gyártás hatékonyabbá tételéhez, továbbá ezek a módszerek a gyakorlatban hogyan alkalmazhatók. Munkánkat a Guardian Orosháza Kft. segítette a gyártási adatok megadásával, így a példaszámításokat is a float üveg gyártás folyamatára írtuk fel.

A matematikai leírás első lépése a műveletek egyszerűsítése: a paramétereket nem komplex rendszerként, hanem egyenként vizsgáltuk, mintha hatásuk egyedül érvényesülne a teljes gyártási folyamatban. Ez a megközelítés a probléma megoldásában nagy segítséget jelent, ugyanis egy egyszerűbb matematikai modell elkészítésével, majd fejlesztésével pontosabb előrejelzéseket készíthetünk: megbecsülhetjük az adott paraméterek mellett jelentkező hibák számát, illetve az előre nem várt technológiai változások hatását a késztermék minőségére.

2. Matematikai módszerek alkalmazhatóságának vizsgálata

2. 1. Korreláció számítások

A bonyolult technológiai eljárások során – mint amilyen a síküveg gyártás is – nehéz minden tőlünk függő és független technológiai paramétert egyszerre figyelembe venni, és ezek

változásának hatását előre jelezni. A korreláció alkalmazásával a gyártási paraméterek közti lineáris összefüggések felírhatóak. Kutatásunkban a hibák százalékos eloszlását vizsgáltuk, minden esetben csak a nagyméretű, egyik minőségi osztályban sem megengedett, tehát a veszteséget leginkább növelő hibákat vettük figyelembe.

Legyen $U(x_1, y_1)$ kétdimenziós adattömb. Az r korrelációs együttható a változók együtt változásáról ad felvilágosítást, ha x_1 nagyobb mint x_2 megmutatja, hogy y_1 milyen valószínűséggel lesz nagyobb mint y_2 [1]. A két változó közötti (lineáris) kapcsolat szorosságát mérő szám a korrelációs együttható (normált kovariancia), melyet az alábbi összefüggéssel határozzunk meg:

$$r(x, y) = \frac{cov(x, y)}{\sqrt{\sigma^2(x) * \sigma^2(y)}}, r_n = \frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x}) * (y_k - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2 * \sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2}} \quad (1)$$

Az „ r ” értéke -1 és 1 között változhat. $r=|1|$ esetén teljes korrelációról beszélünk, míg ha $r=0$, akkor a két változó lineárisan független egymástól.

A korreláció erőssége lehet:

- $0 < |r| < 0,4$: gyenge korreláció,
- $0,4 < |r| < 0,7$: közepes korreláció,
- $0,7 < |r| < 1$: erős korreláció.

Az „ r ” előjele a kapcsolat irányáról ad tájékoztatást: ha r pozitív, akkor a két adathalmaz egymással egyenes arányosságban áll, negatív r esetén pedig fordítottan arányosak [1].

A korreláció-számítás jól programozható, így könnyen beépíthető a már meglévő adatfeldolgozási rendszerekbe, és alkalmas egy-egy paraméterváltozás hatásának kimutatására. Kutatásunkban a felhasznált üvegcserep mennyiségének a síküveg hibaszámainak százalékos eloszlására gyakorolt hatását vizsgáltuk.

NAGY ÁRPÁD

Guardian ösztöndíjas végzős hallgató a Miskolci Egyetem Szilikát-technológiai szakirányán. Egyetemi tanulmányai során több díjazott TDK dolgozatot készített. Jelen publikáció is egy ilyen tudományos diákköri dolgozat eredményeként született.

PARÓCZAI Csilla

2004-ben szerzett anyagmérnöki oklevelet a Miskolci Egyetem Kerámia- és Szilikátmérnöki Tanszékén, ahol tanulmányait 2007-ig folytatta mint PhD hallgató. Jelenleg a Guardian Orosháza Kft munkatársa. Kutatási eredményeiről eddig mintegy 20 tanulmányt publikált hazai és külföldi szakmai folyóiratokban és konferencia kiadványokban.

SIMON Andrea

2005-ben szerzett anyagmérnöki oklevelet a Miskolci Egyetem Kerámia- és Szilikátmérnöki Tanszékén, ahol 2008-tól dolgozik. PhD értekezését 2010-ben védte meg. Kutatási eredményeiről rendszeresen beszámol a különböző hazai és nemzetközi szakmai folyóiratokban és konferencia kiadványokban. Jelenleg mint egyetemi adjunktus az Üvegipari technológiák és a Kerámia mázak BSc tantárgyak tárgygyőzője.

Bottom Seed	Body Seed	Top Seed	Open Bottom	Open Top	SO ₃ bubble	Big bottom bubble	Silica Batch	Tridymite Dentric
-0,1465	-0,2957	-0,4013	-0,3609	-0,5695	-0,4505	-0,4289	-0,6063	-0,4221
ZrO ₂ Dentrictic	Alumina Silica	Top Tin/ Tin ball	Cristobalite	Cold Glass	Metal	AZS	Clear knot	Cord
-0,0786	-0,5567	-0,3641	-0,3170	-0,1092	-0,1444	-0,4190	0,3591	0,3447

1. táblázat Napi cserépfelhasználás és az üveghibák korrelációs együtthatói ($|r| > 0,4$ dőlttel kiemelve)
Table 1. Daily use of cullet and glass defect correlation coefficient ($|r| > 0.4$ is highlighted by italic style)

Cserépmennyiség/ keverék (kg)	Top Seed (%)	Open Top (%)	SO ₃ bubble (%)	Big bottom bubble (%)	Silica Batch (%)	Tridymite Dentric (%)	AZS (%)	Alumina Silica (%)	Chrome Nodular (%)
630	15,47	5,15	2,57	21,43	41,33	4,42	5,04	5,25	2,71
655	7,14	3,50	1,50	25,19	51,60	3,05	0,00	3,96	1,50
680	11,17	2,00	0,79	12,93	43,40	0,65	0,12	2,75	0,84
700	6,73	0,60	0,00	12,21	21,87	1,33	0,00	0,66	0,24
725	6,58	0,45	0,00	16,93	20,48	0,56	0,00	0,28	0,15
750	4,21	0,37	0,03	10,21	12,99	0,28	0,01	0,43	0,11
800 ¹	0,00	0,00	0,00	7,00	5,00	0,00	0,00	0,00	0,00

¹ A 800 kg cserép mennyiség a keverékben ritkán használt, ezért a felhasznált adatok száma 10-nél kevesebb, így nem reprezentatívak.

2. táblázat Adott cserép mennyiség [kg] mellett jelentkező százalékos hiba arányok átlaga
Table 2. Cullet volume [kg] and average percent of defects

Az összefüggések kereséséhez az adatok korrelációs együtthatóit használtuk fel (1. táblázat):

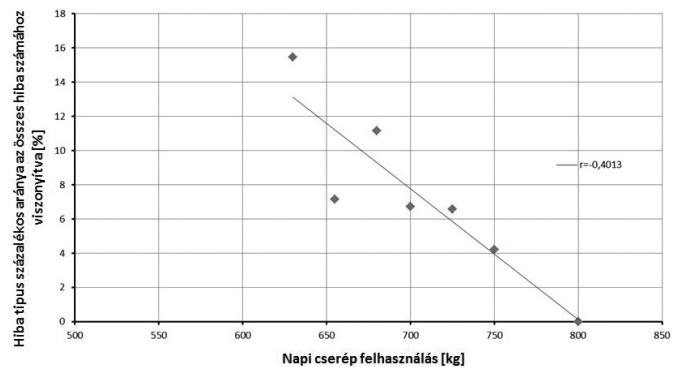
- x adattömb: A napi cserép felhasználás [kg];
- y adattömb: A minőséget leginkább rontó, nagyméretű hibák megoszlásának százalékos aránya.

A hibákat optikai vizsgálatokkal azonosítják, e vizsgálatok többsége polárszűrővel felszerelt mikroszkóppal történik, mely segítségével láthatóvá válik a hiba körüli feszültség nagysága és jellege is.

A „Bottom-Body-Top Seed” hibák alsó, középső és felső buborékokat jelölnek. Az „Open Bottom” és „Open Top” hibák nyitott alsó és felső gázbuborékok. Az „SO₃ Bubble” a szulfát buborékokat jelzi, ezek színükben és összetételükben is eltérnek az előbb említettektől, míg a „Big Bottom Bubble”-t mérete, és keletkezési helye különbözteti meg a többi buborékoktól. A Silica Batch alapanyag keverék zárvány az üvegben, ez általában valamely összetevőben dúsult keverék, ami így nem tudott olvadék fázisba kerülni. A szilícium-dioxid több módosulatában fordulhat elő az üvegben. Tridymit dentridek formájában lehet jelen („Tridymite Dentric”), krisztoballit esetén a hiba neve egyszerűen „Cristobalite”. A tűzálló anyag kopása okozza legtöbbször a „ZrO₂ Dentrictic” és az „AZS” (alumina-zirconia-silica) hibákat. Fémes anyagok szennyezése esetén „Metal” hibáról beszélünk, kivétel az alumínium, amely „Alumina Silica” hibát okoz. Az ón fürdő mennyezetére kondenzált majd az üvegtáblára ráhulló finom szennyeződés okozza a „TopTin/Tin ball” hibákat. A „Clear Knot”, „Cord” és „Cold Glass” az üvegben nem tökéletesen oldódott üveges inhomogenitásokat jelölnek, képződési helyük és alakjuk különbözteti meg őket egymástól.

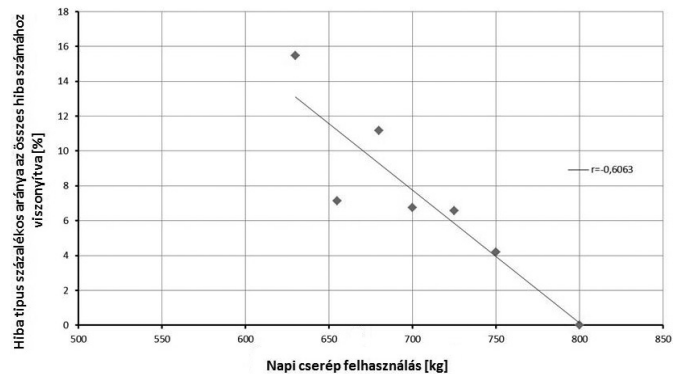
Az 1. táblázatból látható, hogy „r” majdnem minden esetben kisebb, mint 0, tehát az összes cserép mennyisége csökkenti a nagyméretű hibák százalékos arányát, egyedül a „Clear Knot” és a „Cord” típusú hibák előfordulási aránya emelkedik meg ebben az esetben. Mivel a korrelációs együttható érzékeny a kiugró adatokra, ezért ellenőrzés szükséges grafikus ábrá-

zólással, ennek elvégzéséhez az adott cserép mennyiséghez tartozó hibaszámok százalékos arányát vettük alapul (2. táblázat). A legalább közepes korrelációt mutató hibák százalékos arányainak átlagait táblázatba foglalva, majd grafikusán ábrázolva, elvégeztük az ellenőrzést (1–4. ábra).



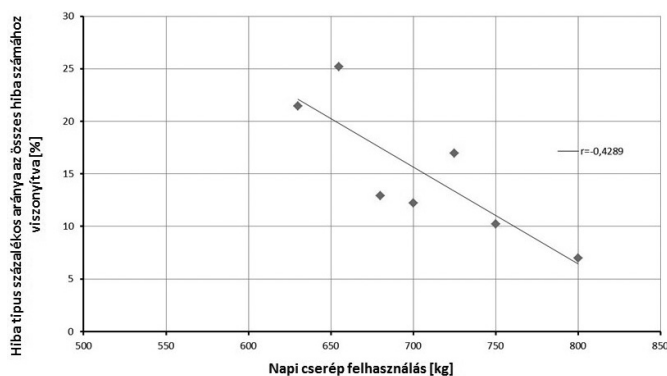
1. ábra „Top Seed” hibák százalékos aránya a keverék cserépmennyiségének függvényében

Fig. 1. Percent of „Top Seed” defects in function cullet amount



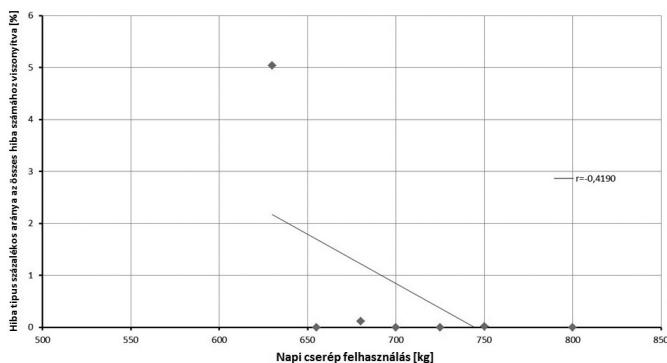
2. ábra „Silica Batch” hibák százalékos aránya a keverék cserépmennyiségének függvényében

Fig. 2. Percent of „Silica Batch” defects in function cullet amount



3. ábra „Big Bottom Bubble” hibák százalékos aránya a keverék cserépmennyiségének függvényében

Fig. 3. Percent of „Big Bottom Bubble” defects in function cullet amount



4. ábra „AZS” hibák százalékos aránya a keverék cserépmennyiségének függvényében

Fig. 4. Percent of „AZS” defects in function cullet amount

Az 1–4. ábrákból látható, hogy az ellenőrzés mindenképp szükséges, hiszen az „AZS” hibáknál egy kiugró érték látható, ennek köszönhető a magas korreláció, a többi adatot figyelembe véve semmilyen tendencia nem fedezhető fel. A többi adathalmaznál viszont jól megfigyelhető az „r” által jelzett kapcsolat.

A legerősebb korreláció a „Silica Satch” hibáknál fedezhető fel, mivel ez a hibafajta főként meg nem olvadt alapanyagból keletkezik [2], és az ásványi alapanyagok aránya a cserép tömegének növekedésével csökken, ezért a hibák aránya is csökkenést mutat.

2.2. Korreláció mátrix

Természetesen a gyakorlatban nem egy-egy paraméter hatását szeretnénk vizsgálni a rendszerre, hanem lehetőleg a legtöbb paramétert figyelni egyszerre. Megfelelően nagyszámú adat esetén a korrelációs együtthatók mátrixba foglalhatóak. A mátrix folyamatos adatgyűjtés esetén egyre pontosabbá válik, a véletlenszerű kiugrásokra egyre kevésbé lesz érzékeny, így használatával olyan technológia összefüggéseket lehet feltérképezni, melyek a technológiai folyamatban nem vagy csak nagyon nehezen ismerhetők fel. Az előző módszerhez hasonlóan könnyen programozható és beépíthető az adatfeldolgozó rendszerekbe.

A korrelációs mátrix a változók páronkénti (lineáris) kapcsolatának az erősségét adja meg:

$$\bar{R} := \begin{matrix} r(x_1, y_1) & r(x_1, y_2) & r(x_1, y_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ r(x_n, y_1) & r(x_n, y_2) & r(x_n, y_n) \end{matrix} \quad (2)$$

Az általunk elkészített mátrix oszlopai a jellemző üveghibákat, sorai az alábbi kiválasztott paramétereket tartalmazzák:

- a nyersanyagok mennyisége a keverékben,
- a kemence egyes jellemző hőmérsékletei,
- az önfürdő jellemző hőmérsékletei,
- az üveg vastagsága.

Az elkészült mátrixban (3. táblázat) félkövér betűkkel vannak kiemelve az erősebb korrelációt mutató adatok. A kiértékelés során már nem szabad kizárólag számokra hagyatkozni, vizsgálni kell az egyes adatok fizikai jelentését is, hiszen például a kemence hőfokai nyilvánvalóan kapcsolatban állnak egymással, így ha az egyik hőfok hatással van valamelyik hibára, akkor a többi hőfok adat is kapcsolatot fog mutatni az adott hibával, ezek egyenkénti vizsgálata nem szükséges [3].

2.3. Lineáris regresszió

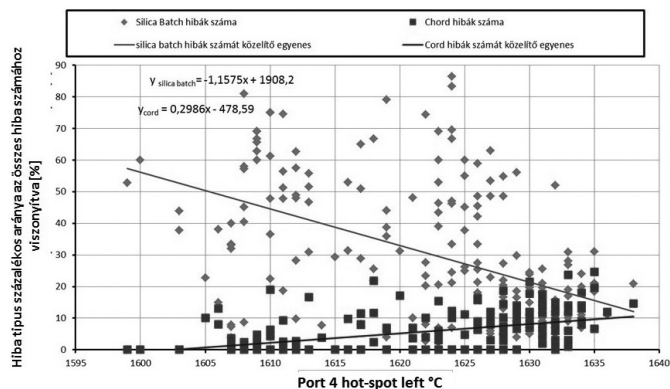
A megtalált lineáris kapcsolat leírásához használhatunk lineáris regressziót. Regresszió számítással függvénykapcsolatot keresünk az x és y tapasztalati úton megfigyelt mennyiségek között, azaz keressük az y=f(x) regressziós függvényt [1].

A legegyszerűbb egyváltozós függvénykapcsolat a lineáris regresszió. Keressük meg az (x_i(m), y_i(m)) (i=1,2,...,n) mérési pontpárookra legjobban illeszkedő egyenest és határozzuk meg az egyenletét [1]:

$$y = m * X + a \quad (3)$$

$$m = r_{xy} \frac{\sigma_y}{\sigma_x}, a = \bar{y} - m * \bar{X} \quad (4)$$

A lineáris regresszióval kapott értékeknek a gyártás során több felhasználási lehetősége van. A közelítő egyenes meredeksége a kapcsolat érzékenysége utal, nagy szám esetén kis paraméterváltoztatás is nagy változást okoz, míg kis szám esetében kevésbé érzékeny az adott hiba az adott paraméterre [1]. Az „a” érték a lehetséges elméleti 0 hibaszámról ad felvilágosítást, ha ez az érték pozitív, nincs elméleti 0 hibát okozó technológiai paraméter, amennyiben az „a” értéke negatív, létezik elméleti 0 hiba érték. A közelítő egyenes nem jelez pontos értékeket, csupán várható sávokat ad meg, ahol az adott y érték jelentkezhet [1].



5. ábra „Hot-Spot left” hőmérséklet hatása a „Silica Batch” és a „Chord” hibákra

Fig. 5. Effect of „Hot-Spot left” temperature on the „Silica Batch” and „Chord” defects

	Bottom Seed	Body Seed	Top Seed	Open Bottom	Open Top	SO ₃ bubble	Big bottom bubble	Silica Batch	Tridymite Dentrictic	AZS	Clear knot	Cord	ZrO ₂ Dentrictic	Alumina Silica	Chrome Nodular
Sand	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Soda Ash	-0,08	-0,05	-0,10	-0,04	-0,11	-0,06	-0,22	-0,27	-0,20	-0,04	-0,16	-0,09	0,19	-0,16	-0,10
Dolomite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Caustic soda	0,08	0,05	0,10	0,04	0,11	0,06	0,21	0,27	0,19	0,04	0,15	0,09	-0,19	0,16	0,10
Salt cake	-0,02	0,08	-0,09	-0,16	-0,19	-0,02	-0,23	-0,12	-0,06	-0,18	0,37	0,19	-0,18	-0,10	-0,02
Ep Dust	-0,19	-0,23	-0,33	-0,29	-0,28	-0,30	0,11	-0,25	0,00	0,03	0,24	0,38	0,04	-0,21	-0,29
Carbon	-0,07	0,00	-0,24	-0,26	-0,30	-0,15	-0,15	-0,20	-0,11	-0,21	0,47	0,34	-0,25	-0,19	-0,12
Lime Stone	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Internal cullet	0,20	0,12	0,21	0,26	0,20	0,06	-0,18	0,05	0,15	0,20	-0,38	-0,25	-0,04	-0,13	0,02
External Cullet	-0,22	-0,16	-0,27	-0,32	-0,30	-0,14	0,08	-0,17	-0,22	-0,27	0,45	0,32	0,02	0,02	-0,10
Port 4 Hot-Spot Left	-0,07	-0,31	-0,21	-0,16	-0,30	-0,25	-0,06	-0,53	-0,02	-0,03	0,31	0,50	-0,01	-0,38	-0,34
Port 4 Hot-Spot Right	-0,12	-0,23	-0,25	0,05	-0,32	-0,19	0,18	0,01	-0,09	-0,04	-0,01	0,43	-0,01	-0,33	-0,33
Top Checkers Left	-0,17	-0,28	-0,37	-0,33	-0,47	-0,36	-0,32	-0,63	-0,32	-0,29	0,34	0,33	0,00	-0,48	-0,37
Top Checkers Right	-0,14	-0,27	-0,30	-0,26	-0,41	-0,34	-0,23	-0,58	-0,17	-0,18	0,34	0,43	0,01	-0,47	-0,37
WE1 Pyro	-0,05	-0,09	-0,08	-0,03	-0,06	-0,16	0,22	-0,15	0,16	0,09	0,36	0,46	-0,02	-0,14	-0,26
Refiner Glass (Waist Pyro)	-0,12	-0,28	-0,34	-0,24	-0,42	-0,33	-0,23	-0,59	-0,20	-0,21	0,41	0,49	0,01	-0,49	-0,42
Waist-Arch Optical	-0,09	-0,26	-0,29	-0,21	-0,41	-0,36	-0,21	-0,56	-0,19	-0,20	0,39	0,49	-0,03	-0,46	-0,41
Canal Temp	-0,14	-0,25	-0,33	-0,25	-0,39	-0,32	-0,30	-0,57	-0,26	-0,19	0,24	0,28	0,08	-0,45	-0,32
Bay 4 Glass Temp	0,10	-0,15	0,08	0,10	0,07	0,09	0,16	-0,10	-0,06	-0,28	0,27	0,26	0,07	0,03	0,03
Exit Temp	0,18	-0,09	0,16	0,15	0,17	0,15	0,08	-0,18	0,00	-0,28	0,18	0,11	0,08	0,08	0,18
Glass Thickness Target (mm)	-0,36	0,06	-0,33	-0,31	-0,25	-0,07	0,06	0,25	0,00	0,21	-0,11	-0,11	-0,08	-0,08	-0,22

3. táblázat Korreláció mátrix
Table 3. Correlation matrix

Amennyiben egy paraméterre több más paraméter is hatással van, a lineáris regresszióval kapott egyenesek segítségével számolhatunk elméleti optimumot. Például a korreláció mátrixban is látható „Hot Spot left” optimumát kerestük a „Silica Batch” és a „Chord” hibák arányának minimalizására. A „Cord” hibák esetén $r=0,5$ tehát elméletileg a hőfok növelése emeli a hibák megjelenésének valószínűségét. Ha a két hiba típust egy diagramon ábrázoljuk (5. ábra) és az összefüggést közelítő egyenesekkel leírjuk, akkor lehetőség van az optimális elméleti hőmérséklet megkeresésére, a két hiba arányát minimalizálva.

A „Hot-Spot” elméleti ideális hőmérséklete a „Silica Batch” és a „Chord” hibák számának szempontjából:

- „Silica Bach” hibák számának változását leíró egyenes egyenlete:

$$Y = -1,1575x + 1908,2 \quad (5)$$

- „Cord” hibák számának változását leíró egyenes egyenlete:

$$Y = 0,2986x - 478,59 \quad (6)$$

- Optimum hőfok:

$$-1,1575X + 1908,2 = 0,2986X - 478,59 \quad (7)$$

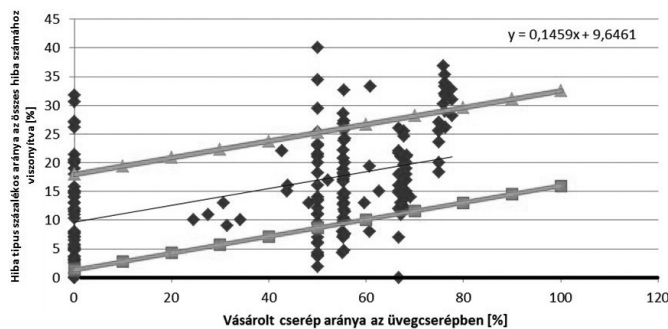
Tehát $X = 1639$ °C.

A módszer használható, egy-egy nem várt esemény, vagy tudatos technológiai változás későbbi hatásának megbecslésére is. Példaként a vásárolt cserép és a „Clear Knot” hibaszám összefüggésére próbáltunk becslést készíteni. A számoláshoz tegyük fel, hogy a számítást megelőző 6 hónapban nem volt a vásárolt cserép aránya az összes cseréphez viszonyítva 55% felett, és ezen időszaktól rendelkezésre állnak a vásárolt cserép százalékos mennyiségének, és a „Clear Knot” hibák arányának az adatai. Elsőként meghatározzuk, hogy 66% vásárolt cserép-adagolás mellett milyen „Clear Knot” hiba arány várható.

A számoláshoz először is lineáris regressziót végzünk az 55%-ig rendelkezésre álló adatokból (6. ábra), majd kiszámoljuk az adatok szórását. Ezután x helyére behelyettesítjük azt a technológiai értéket, melynél kíváncsiak vagyunk a hiba arányára az összes hibaszámhoz képest és a szórást figyelembe véve megkapjuk a várható hiba arányok becsült értékeit.

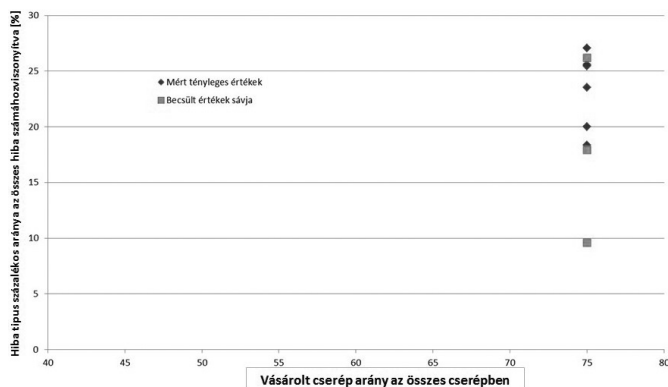
Lineáris regresszióval kapott egyenes egyenlete:
 $y = 0,0996 \cdot X + 10,436$ (8)

Adatok szórásának értéke: $\sigma = 8,2937$.



6. ábra „Clear Knot” hibák becslése lineáris regresszióval
 Fig. 6. Estimating the ratio of „Clear Knot” defects by linear regression

Az ellenőrzéshez a 66% vásárolt cseréparány mellett keletkezett „Clear Knot” hibák arányát, valamint a kiszámolt becslés sávját ábrázoltuk grafikusán (7. ábra). A sávon belüli tényleges értékek számát elosztva az összes érték számával, megkapjuk a becslés pontosságát.



7. ábra 66% vásárolt cseréparány mellett keletkezett „Clear Knot” hibák arányának előrejelzése
 Fig. 7. Forecasting the ratio of „Clear Knot” defects using 66% internal cullet

Látható, hogy a nyolc értékből csupán kettő esett a becsült sávon kívülre, ez 75%-os pontosságot jelent, ám ez elég kevésnek mondható. Az értékek egynegyede a becslésen kívül helyezkedik el, de ne feledkezzünk meg arról, hogy csupán hat havi adat állt rendelkezésre. A gyakorlatban használható eredményekhez ennél több adat szükséges.

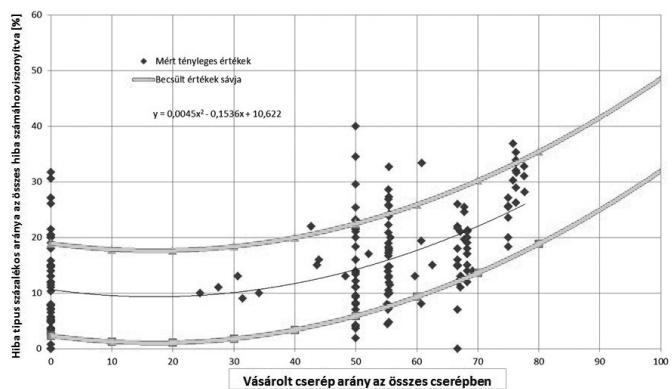
2.4. Nemlineáris regresszió

Nemlineáris regresszió számítást akkor alkalmazunk, ha az adatokra legjobban illeszkedő függvény nem lineáris. Gyakran használjuk a polinomok (pl. hatványfüggvények) szerinti ki-egyenlítést [1]. A számítások elvégzésére több módszer is ismert, ebben a kutatásban a Microsoft Excel beépített algoritmusát használtuk.

A kapott közelítő polinom képlete:
 $y = 0,0045x^2 - 0,1536x + 10,622$ (9)

A szórás értéke: $\sigma = 8,2937$

A kapott sávot grafikusán szemléltetjük (8. ábra) az adott hiba százalékos arányainak értékeivel.



8. ábra „Clear Knot” hibák becslése nem lineáris regresszióval
 Fig. 8. Estimating the ratio of „Clear Knot” defects by non-linear regression

Látható, hogy ez a közelítés magasabb vásárolt cserép arányánál, jobban közelíti a tényleges értékeket, míg kisebb értékeknél alulbecsüli a hibák arányát. A becslések készítésénél nem szabad elfelejtenünk, hogy egyik technológiai paraméter sem határoz meg önmagában egy-egy hibaszámot [3].

3. Összefoglalás

A float üvegyártás során a késztermék minőségét számos paraméter befolyásolja. Az adatokat monitoring rendszer segítségével rögzítik, de ezek nagy része a gyártás során csak ellenőrzésre szolgál. Sokkal több információ szerezhető a statisztikában jól ismert eljárások bevezetésével. Vizsgálataink során olyan algoritmusokat kerestünk, melyek könnyen beilleszthetők a jelenlegi informatikai rendszerekbe, és képesek „értelmezni” a napi akár több ezer adatot is. Mint azt bemutattuk, a korrelancia mátrix, a lineáris-, és nem lineáris regresszió használata a gyakorlatban is többlet információt szolgáltat és segít a gyártási folyamatok optimalizálásában.

A publikáció „A felsőoktatás minőségének javítása kiválósági központok fejlesztésére alapozva a Miskolci Egyetem stratégiai kutatási területein (TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001) projekt támogatásával készült.

Felhasznált irodalom

[1] Dr. Szabó Norbert Péter: *Bevezetés a Geostatistikába*, Miskolci Egyetem 2012, elektronikus jegyzet, http://www.uni-miskolc.hu/~geofiz/Bevezetes_a_geostatistikaba.pdf
 [2] Miloslav Bartuska et al.: *Glass Defects*, Glass service INC. 2001, ISBN 978-80-7252-217-0
 [3] Shelby J. E.: *Introduction Glass Science and Technology*, Royal Society of Chemistry 2005, ISBN 0-854040-639-9

Ref.: <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2012.10>
 Nagy Árpád – Paróczai Csilla – Simon Andrea: *Matematikai módszerek használhatóságának vizsgálata a floatüveg-gyártásban*. Építőanyag, 64. évf. 3-4. szám (2012), 54-58. p.

Hőmérséklet hatása a polimerbeton mechanikai tulajdonságaira

NÉMETH ORSOLYA ILONA ■ BME Hidak és Szerkezetek Tanszék ■ nemethorsolyailona@gmail.com
MAJOROSNÉ LUBLÓY ÉVA ■ BME Építőanyagok és Mérnökgeológia Tanszék ■ lubeva@web.de
FARKAS GYÖRGY ■ BME Hidak és Szerkezetek Tanszék ■ farkas@vbt.bme.hu

Érkezett: 2012. 02. 13. ■ Received: 13. 02. 2012. <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2012.11>

The effect of thermal load in mechanical properties of a polymer concrete

The polymer concrete is defined as a concrete in which the binding material is some kind of polymer. Consequently, the mechanical properties and the possible applications are essentially influenced by the change of temperature and the load caused by fire. In our study we introduce the changes caused by thermal load in mechanical properties of a polymer concrete having given composition. During the tests, we subjected the polymer concrete specimen of given composition to load in four stages (20 °C, 100 °C, 200 °C, 300 °C), then we determined the residual flexural strength, compression strength and modulus of elasticity. The changes occurring as a result of thermal load were compared to the measured strength values of the traditional concrete.

Keywords: polymer concrete, thermal load, fire-resisting

Kulcsszavak: polimerbeton, hőterhelés, tűzállóság

1. Bevezetés

A polimerbeton olyan kompozit anyag, melynek fő összetevői a polimer, mint kötőanyag (hőre lágyuló vagy hőre keményedő) és az adalékanyag (általában kvarckavics). A kompozit vizet és hidrátált cementet nem tartalmaz.

A polimerbetonok a receptúrától függően egyedülálló tulajdonságokkal rendelkeznek. Szerkezeti alkalmazás esetében a polimerbetonok a szilárdságuk, merevségük, tartósságuk miatt jelentős előnnyel rendelkeznek az egyéb alternatívákkal szemben. További előnye lehet a gyors szilárdulás, a kis vízáteresztő képesség és a nagyfokú kémiai ellenálló képesség.

Az alkalmazási lehetőségek és a teljesítőképesség függ az adott kötőanyagtól és az adalékanyagtól, valamint annak szemeloszlásától. Felhasználási területe nagyon széles, például:

1. Hagyományos cementbeton felületek javítóanyaga;
2. Csúszásálló védőburkolat és kopófelület kialakítása betonon;
3. Szerkezeti és dekorációs panelek;
4. Szennyvízcsovek, földalatti szerelvények, aknák és folyókák anyaga.

Mindezek miatt a különböző szilárdsági tulajdonságok megismerése nagyon fontos. A kutatás célja a polimerbetonok magas hőmérsékleten való viselkedésének vizsgálata.

2. Polimerbeton tűzállósága

A polimerbeton kötőanyaga szerves anyagokból áll össze, melyek hővel szembeni ellenállása jóval kisebb, mint a szervesetlen anyagoké (pl. kő, cement és fém). Magas hőmérséklet hatására a polimerbetonok szilárdságuk nagy részét gyorsan elvesztik, mivel a hőmérséklet hatására a gyanta degradálódása és végső soron szilárdságvesztése következik be [1].

A polimer betonek fizikai tulajdonságai már kis hőmérséklet-emelkedés hatására is hirtelen változást mutatnak. Azt a hőmérsékletet, ahol a polimer a rideg, üvegszerű állapotból egy sokkal rugalmasabb, plasztikus állapotba megy át, üvegesedési

hőmérsékletnek nevezik (T_g). Az üvegesedési hőmérséklet széles skálán mozoghat és végleges állapotban a polimer molekuláris struktúrájától függ. A polimerbetonokban általában felhasznált polimer üvegesedési hőmérséklete 10–200°C-ig terjed. Az üzemi hőmérsékletnek való ellenállást a használt polimer biztosítja [2].

Néhány gyanta tulajdonságai drámaian megváltoznak, ha a hőmérséklet eléri, megközelíti vagy meghaladja a gyanta lágyulási hőmérsékletét (HDT – heat distortion temperature). Ezen a hőmérsékleten a gyanta puhulni, teher hatására deformálódni, esetleg folyani kezd. A polimerbeton előállításakor a várható szilárdsági értékeket a várt üzemi hőmérsékletnél alacsonyabb és magasabb hőmérsékletre is meg kell adni. Szerkezeti alkalmazás esetén a várható legmagasabb külső hőmérsékletnek a lágyulási hőmérséklet alatt kell lennie. Amennyiben a teljesítmény magasabb hőmérséklet mellett is elvárható, akkor a várható hőmérsékletet is magába foglaló hőmérséklet-tartományban való részletes vizsgálat javasolt [2]. Ezért fontosnak érezzük a polimerbetonok emelkedett és magas hőmérsékleten való vizsgálatát.

A polimerbeton keverékek nem ellenállóak a tűzzel szemben, amennyiben gyantatartalmuk 10% vagy annál nagyobb. A legtöbb 10%-nál nagyobb gyantatartalmú polimerbeton tűz gátló adalékot igényel, amennyiben a gyúlékonyság megakadályozása elvárásként merül fel [2]. Ettől természetesen a tűzzel szemben még nem lesz ellenálló az adott polimerbeton.

3. Alkalmazott anyagok

A polimerbetonok tulajdonságait elsősorban a receptúra összetétele, a kötőanyag típusa és mennyisége befolyásolja. A vizsgálatok során használt polimerbeton összetételét, illetve a referenciaként bemutatott cement kötőanyagú betonok összetételét [3] az 1. táblázat tartalmazza. A továbbiakban „polimerbeton” alatt a táblázatban megadott összetételű kompozit anyag értendő.

NÉMETH Orsolya

Okl. építőmérnök (BME Építőmérnöki Kar 2010), BME Hidak és Szerkezetek Tanszék doktorandusza. Fő érdeklődési területei: polimerbeton tulajdonságai és felhasználása. A *fib* Magyar Tagozat tagja.

Dr. LUBLÓY Éva

(1976) okl. építőmérnök (BME Építőmérnöki kar 2002), adjunktus a BME Építőanyagok és Mérnökgeológia Tanszékén (2002). Fő érdeklődési területei: vasbetonszerkezetek viselkedése tűz hatására, tűzkarok mérnöki tanulságai. A *fib* Magyar Tagozat tagja.

Dr. FARKAS György

Okl. építőmérnök (1971), egyetemi tanár a BME Hidak és Szerkezetek Tanszékén (2000). A *fib* Magyar Tagozat tanácsadó testület elnöke, MMK elnökség tagja, Magyar Mérnökakadémia tagja. Fő érdeklődési területei: vasbetonszerkezetek, feszített vasbetonszerkezetek.

„UP” polimerbeton		Cement beton	
		Mix 1 (kg/m ³)	Mix 2 (kg/m ³)
Kötőanyag	16% POLIMAL 144-01 telítetlen poliészter	350 cement	445 cement
Víz	0	151	144
Adalékanyag 0–2 mm	38% osztályozott szárított kvarc kavics	912	818
Adalékanyag 2–4 mm	38% osztályozott kvarc homok		
Adalékanyag 4–8 mm	0	485	363
Adalékanyag 8–16 mm	0	544	636
Egyéb összetevők	3% Trigonox 44 B katalizátor	1,4 képlékenyítő	8,9 képlékenyítő
	CO-1 Cobalt iniciátor		
	5% Calcium-Carbonate		

1. táblázat Az alkalmazott betonösszetétel
Table 1. The components of the concretes

4. Kísérleti módszerek és eredmények

4.1 Derivatográfias mérés

A derivatográfus mérés egy szimultán termoanalitikai módszer, mely egyidejűleg hoz létre TG (termogravimetriás), DTA (differenciál termoanalízis) és DTG (derivatív termogravimetriás) jelet. A minta kis mennyiségét megporítva, inert anyagú (korund vagy platina) tégelybe helyeztük, kemencetérben egyenletes felfűtési sebességgel (ún. dinamikus üzemmódban) kiizzítottuk. Eközben analitikai mérleg mérte a minta tömegében bekövetkező változásokat (TG-görbe), valamint termoelemek mérték a mintában bekövetkező entalpiaváltozásokat egy inert anyag kemencetérbeli hőmérsékletéhez képest (DTA-görbe). A TG-görbe első deriváltját, a DTG-görbét analóg módon állítja elő a készülék, mely a tömegváltozással járó folyamatok helyét és mértékét határozza meg a hőmérséklet skálán. A fenti három görbét, valamint a hőmérséklet (T °C) jelet is tartalmazó, mérési idő (t min) függvényében felvett vizsgálati eredményt derivatogramnak nevezük. A derivatogram megjeleníthető a hőmérséklet (T °C) függvényében is [4].

A mérésekhez a Derivatograph Q-1500 D készüléket használtuk (1. ábra). A derivatográfias mérés paraméterei a következők voltak:

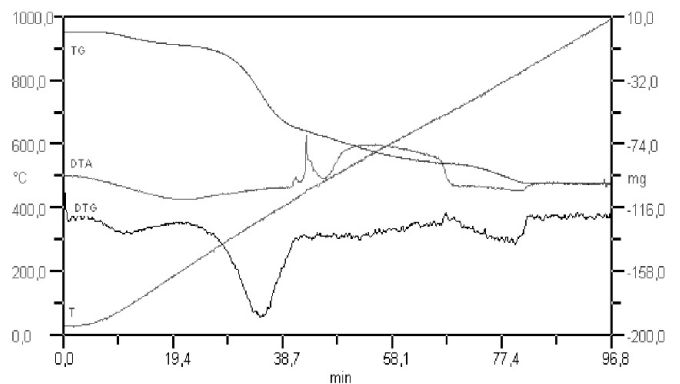
- referencia anyag: alumíniumoxid,
- felfűtési sebesség: 10 °C/perc,
- hőmérsékleti tartomány: 20–1000 °C,
- bemért mintatömeg: 200 mg,
- TG-érzékenység: 50 mg,
- korund tégely.

A derivatográfus vizsgálat eredményei a 2. ábrán láthatók. A DTA-és DTG-görbékről leolvasható, hogy a polimerbeton kötőanyaga 200 °C és 450 °C között lágyulási folyamaton

megy keresztül, részben hőbomlást (pirolízist) szenved, illetve ég. A jelenség tömegváltozással zajlik le. A folyamatokat a polimerbeton kis mennyiségű kalcium-karbonát tartalmának hőbomlása zárja le, mely 680 °C és 860 °C megy végbe.



1. ábra A derivatográf
Fig. 1. The Derivatograph



2. ábra A polimerbetonról készült derivatogram
Fig. 2. The derivatogram about the polymer concrete

4.2 Tűzállósági vizsgálat

A magas hőmérsékleten történő, illetve a hőhatás utáni vizsgálatoknál lényeges kérdés a hőterhelés sebessége és módja. Irodalmi, illetve szabványban rögzített adatok alapján többféle tűzgörbét alkalmaznak a kísérletek során. Jelen esetben a magasépítési épületekre, csarnokokra alkalmazható tűzgörbéhez közeli felfűtési görbét használtunk. A vizsgálatokat közvetlen



3. ábra A próbatetek égése
Fig. 3. The burning of the test pieces

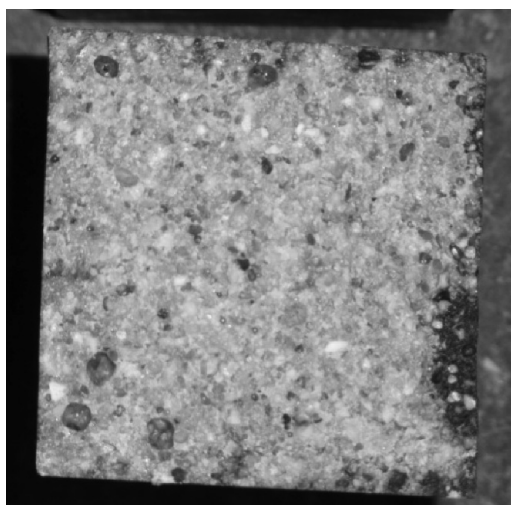
lángthatás alkalmazása nélkül végeztük el. A próbatetek szilárdságát lehűlés után szobahőmérsékleten vizsgáltuk.

4.2.1 Szemrevételezés

A hőterhelés után a próbateteket szemrevételeztük.

400 °C-os hőterhelés alatt a próbatetek gyújtóhatás nélkül meggyulladtak és a szabadban tovább égtek (3. ábra), amíg el nem szenesedtek. Ez a viselkedés hasonlít a fához, azonban, ha a fát a kemencéből kivesszük, akkor a szabadban egy idő után magától elalszik. Ezt a viselkedést a kialakuló elszenesedett rétegnek köszönhetjük. A műanyag kötőanyagú beton esetén a műanyag égése elegendő energiát biztosít az égés fennmaradásához.

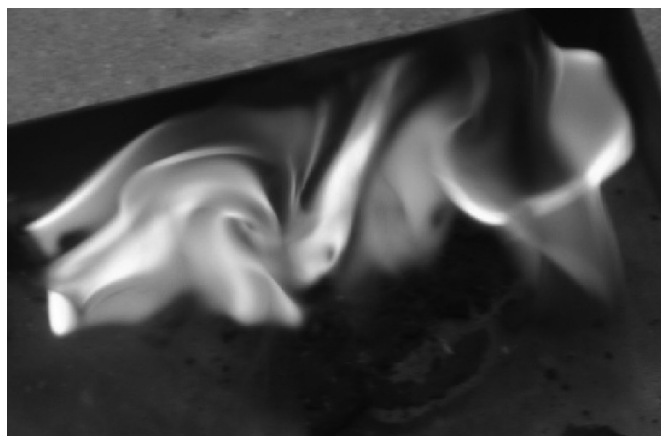
200 °C, illetve 300 °C-os hőterhelés hatására a külső réteg elszíneződött a fához hasonlóan. A belső réteg elszíneződése a két órás hőterhelés során nem következett be (4. ábra).



4. ábra A külső réteg elszíneződése
Fig. 4. The discoloration of the coat

4.2.2 Nyomószilárdság vizsgálat

A próbakockák él hosszúsága – figyelembe véve az adalékanyag maximális szemnagyságát és a szabvány előírásait – 150 mm volt. A próbakockákat hőterhelés, majd lehűlés után ALPHA 3-3000S típusú törőgépen törtük el. Az alkalmazott

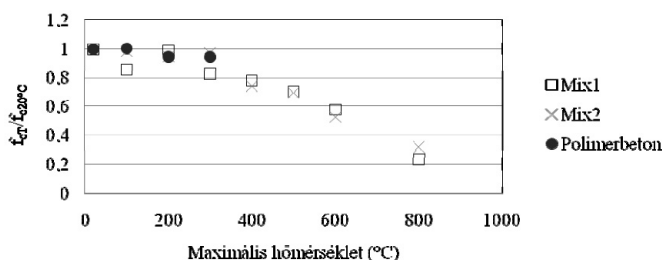


hőlépcsők 20 °C, 100 °C, 200 °C és 300 °C voltak. A törőgép terhelési sebessége 11,4 kN/s volt.

20 °C-on a következő nyomószilárdságokat mértük: Mix1 64 N/mm², Mix2 89 N/mm², Polimerbeton: 98,7 N/mm².

A nyomószilárdság relatív maradó értékeit az 5. ábrán adjuk meg. Az 5. ábra alapján megállapíthatjuk, hogy:

- a polimerbeton szilárdságcsökkenésének mértéke nem haladja meg 300 °C-os hőterhelésig a vele megegyező szilárdságú beton szilárdságcsökkenését;
- 300 °C-nál a szilárdságcsökkenés mértéke az alacsonyabb szilárdságú beton (Mix1) esetén nagyobb volt, mint a polimerbeton esetén;
- 300 °C felett a polimerbeton nagy lánggal égett egészen addig, míg el nem szenesedett, gyakorlatilag a szilárdsága 0 N/mm²-nek tekinthető.



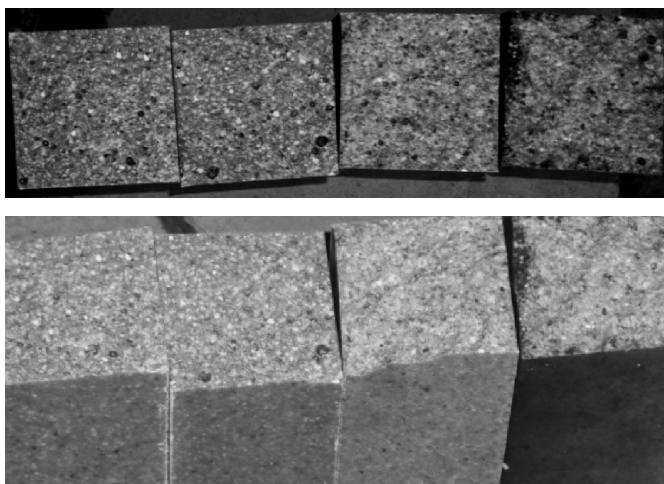
5. ábra A relatív maradó nyomószilárdság alakulása a hőmérséklet függvényében [3] (minden pont 3 mérési eredmény átlaga)

Fig. 5. The relative residual values of the compressive strength depend on temperature [3] (all point is an average of three measurement results)

4.2.3 Hajlító-húzószilárdság vizsgálat

A hajlító-húzószilárdságot 70×70×250 mm-es hasábokon mértük. A hasábokat hőterhelés, majd lehűlés után hárompontos hajlító-húzószilárdság vizsgálat során a szabványos VPM géppel 11,4 kN/s sebességgel tönkremenetelig terheltek. A támaszok távolsága 200 mm volt. A polimerbeton hajlító-húzószilárdságának értéke szobahőmérsékleten 28,5 N/mm². A törési felületről fényképet készítettünk minden eltört próbatest esetén.

A 6. ábrán a próbateteket láthatjuk a hőterhelés és törés után. Jól látszik, hogy a 200 °C, illetve 300 °C-os hőterhelés hatására a próbatetek elszíneződtek. A hőmérséklet emelke-

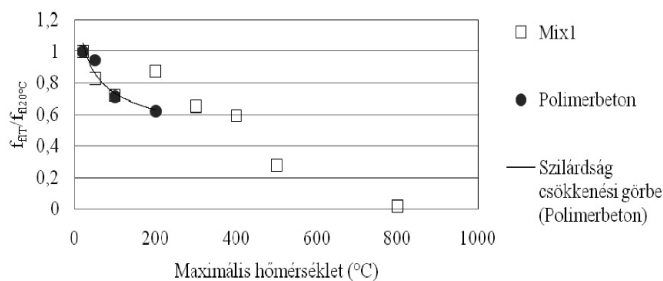


6. ábra A polimerbeton próbatetek hajlításra való tönkremenetele
Fig. 6. The test pieces after the flexural strength test

désének hatására a próbatetek elszíneződésének mértéke is változott, egyre sötétebbek lettek, ami a polimer kémiai átalakulására utal.

A hajlító-húzó szilárdság relatív maradó értékeit a 7. ábrán adjuk meg. A 7. ábra alapján megállapíthatjuk, hogy:

- a polimerbeton hajlító-húzószilárdság-csökkenésének mértéke nagyobb mint a nyomószilárdság-csökkenés mértéke, hasonlóan a betonéhoz;
- a polimerbeton hajlító-húzószilárdság-csökkenésének mértéke meghaladja 300 °C-os hőterhelésig a beton szilárdságcsökkenését.



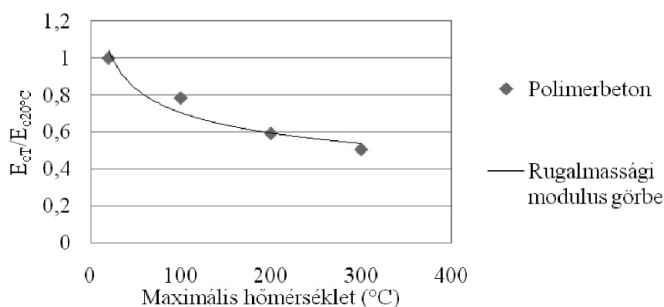
7. ábra A relatív maradó hajlító-húzószilárdság a hőmérséklet függvényében
Fig. 7. The relative residual values of the flexural strength depend on temperature

4.2.4 Rugalmassági modulus vizsgálata

70×70×350 mm-es hasábokon végeztük a rugalmassági modulus értékének meghatározását. A hasábokat a korábban már ismertetett lépcsők szerint hőterheltük, majd lehűlés után a várható törőerő harmadáig terheltük és rögzítettük az erőelmozdulás értékpárokkal. Az ezekből számított relatív maradó rugalmassági modulus értékeit a 8. ábrán mutatjuk be. A rugalmassági modulus értéke szobahőmérsékleten 19400 N/mm².

A 8. ábra alapján megállapíthatjuk, hogy:

- a polimerbeton rugalmassági modulus csökkenésének mértéke nagyobb, mint a nyomószilárdság csökkenés mértéke, hasonlóan a betonéhoz;
- a polimerbeton hajlító-húzószilárdság-csökkenésének és a rugalmassági modulus csökkenésnek tendenciája hasonló.



8. ábra A relatív maradó rugalmassági modulus a hőmérséklet függvényében
Fig. 8. The relative residual values of the modulus of elasticity depend on temperature

5. Összefoglalás

A jelen cikkben a polimerbetonok magas hőmérsékleten való viselkedésével foglalkoztunk. A polimerbetonok magas hőmérsékleten való viselkedésének megismerésére kísérleteket végeztünk. A vizsgálatok eredményei alapján levonható következtetések az alábbiak:

- A polimerbeton szilárdságcsökkenésének mértéke nem haladja meg 300 °C-os hőterhelésig a vele megegyező szilárdságú beton szilárdságcsökkenését.
- A rugalmassági modulus és a hajlító-húzószilárdság polimerbetonok esetén viszont már 300 °C-ig jelentős csökkenést mutat.
- A beton rugalmassági modulusa és a hajlító-húzószilárdság ezen a hőmérsékleti tartományon kisebb mértékben csökken.

A fentiek alapján megállapíthatjuk, hogy a polimerbeton tűzállósága még nem megoldott, kutatásainkat ebben az irányban folytatjuk.

Köszönetnyilvánítás

A munka szakmai tartalma kapcsolódik a „Új tehetséggondozó programok és kutatások a Műegyetem tudományos műhelyeiben” c. projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását a TÁMOP-4.2.2.B-10/1--2010-0009 program támogatja.

Felhasznált irodalom

- [1] A. Balaga - J.J. Beaudoin: *CBD-242. Polymer Concrete*, Division of Building Research, National Research Council Canada, Canadian Building Digest, 1985
- [2] *ACI 548.6R-96: Polymer Concrete - Structural Applications State-of-the Art Report*, 1996
- [3] Balázs, Gy. L.- Lublőy, É.: *Concrete at high temperature*, The Third International fib Congress incorporating the PCI Annual Convention and Bridge Conference, Washington D.C., United States, May 29-June 2, 2010
- [4] Kopecskó K.: *Gőzölés hatása a cement kilinkerásványainak kloridion megkötő képességére*. PhD értekezés, 2006, Budapest

Ref.: <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2012.11>

Németh Orsolya Ilona – Majorosné Lublőy Éva – Farkas György:
Hőmérséklet hatása a polimerbeton mechanikai tulajdonságaira.
Építőanyag, 64. évf. 3–4. szám (2012), 60–63. p.

Typical defects on automobile windscreens at the interfaces of silver coatings, copper filaments and glasses

LÁSZLÓ A. GÖMZE ▪ Department of Ceramics and Silicate Engineering, University of Miskolc
▪ femgomze@uni-miskolc.hu

LUDMILA N. GÖMZE ▪ IGREX Engineering Service Ltd. ▪ igrex2009@yandex.ru

ISTVÁN KOCSEKHA ▪ Department of Ceramics and Silicate Engineering - University of Miskolc
▪ fempityu@uni-miskolc.hu

RÓBERT GÉBER ▪ Department of Ceramics and Silicate Engineering - University of Miskolc
Érkezett: 2012. 11. 08. ▪ Received: 08. 11. 2012. <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2012.12>

The consequences of defects in the micro- and nanostructures of fixing thin film coating layers or heating filaments and glasses at their interfaces can cause strong reduction of efficiency of automobile windscreen heating. To avoid this undesirable efficiency fall in heating of automobile windscreens, the layered fixing thin films, the conductive coatings, heater filaments, copper clips and glasses must have excellent adhesive strength at their interfaces and as good as possible material structures in micro and nano-scales.

During the investigation of micro and nanostructures as well as adhesive and scratch strength of fixing thin films, silver coatings and copper heating filaments several typical defects were observed by the authors. These typical defects are interruptions, cracks, bubbles, micro and nano pores, non-permanent thicknesses and diameters and gaps between the surfaces of coatings and glass.

To examine the material structures and adhesive strength of thin film coatings and heating filaments on glass automobile windscreens optical digital mechanical scratch tester, scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry were used. Digital image analysis was applied to microscopy results to enhance the results of transformation.

Keywords: coating, copper, filament, glass, interface, scratch, strengths

1. Introduction

In automotive industry the efficiency of windscreen heating are very strong depends not only on used material compositions, geometrical parameters and continuities of heater filaments, but on the defaults at their interfaces of fixing thin film coatings, copper clips and glass screens [1, 2]. To measure, characterize and evaluate the material structure and the adhesive strength of different coatings at the interfaces the scanning electron microscopy (SEM) [3, 4] and scratch test [5, 6, 7, 8, 9] are the most popular techniques. In spite of the popularity, the results of scratch tests are strong depended on many extrinsic and intrinsic parameters of tested materials and used equipment [10, 11].

The aims of this work are to understand the properties of such a hetero-modulus and hetero-viscous complex materials, including adhesive strength and microstructures at the interfaces of glasses and thin film coatings made from one or more layers and their influences on the quality of fixing of heater filaments and copper clips to the glass surfaces of heated automobile windscreens.

2. Experimental

In this research work of hetero-modulus, hetero-viscous complex materials, automobile windscreens were used from different European and Japanese cars. To examine the material structures and adhesive strength of the thin film coatings of flux materials and silver heating filaments and their interfaces with the copper clips and glass beds Hitachi TM-1000 scanning

László A. GÖMZE

is head of Department of Ceramics and Silicate Engineering in the University of Miskolc since 1999. He has got scientific degree „Candidate of Technical and Engineering Sciences” at Moscow University M. I. S. I. in 1985, and has a wide range of experiments both in engineering and research works at different companies and in teaching of students at universities. Finishing the Civil Engineering University of Moscow (Russia) in 1973, L. A. Gómze started his working activity as structural engineering at the design department in Hungarian firm Building Ceramics (Épületkerámia) in Budapest. In 1986 he was already the managing director of the famous Hungarian porcelain manufactory HOLLÓHÁZA. Leaving Hollóháza in 1990 he used to work as associated professor at University of Miskolc. Laszlo A. Gómze is member of several Hungarian and international organization in fields of ceramics, material sciences and chemistry. He is member of „Kerpely Antal Doctoral School” of material sciences and technologies. Since 1996 he has successfully supervised several PhD students in fields of ceramics and ceramic matrix composites.

Ludmila N. GÖMZE

is the managing director of engineering service firm IGREX Ltd. Finishing the Civil Engineering University of Moscow (Russia) in 1974 she started her working activity as structural engineer at Hungarian design institution VIZITERV in Budapest. Further she continued her job as designer engineer at firm KEVITERV in city Miskolc. In her working experiments she met with the problems of productions and technologies of ceramic items at the porcelain manufactory HOLLÓHÁZA in 1987. Since then she has a wide range experiments in examination, research and development of new material compositions and technologies both of traditional and high-tech structural ceramics as well as of ceramic matrix composites. The research works of Ludmilla N. Gómze are presented in several research reports, conference publications and 5 scientific articles in different German and Hungarian journals.

KOCSEKHA István, PhD

1999-ben szerzett gépészmérnöki oklevelet. Jelenleg adjunktusként dolgozik a Miskolci Egyetem, Kerámia- és Szilikátmérnöki Intézeti Tanszékén. PhD oklevelét 2011-ben védte meg. „Adalékanyagok hatása téglaiipari termékek extrudálására” címmel. 2012-ben a Tudomány Napja alkalmából Tudományos díj kitüntetésben részesült.

GÉBER Róbert

2007-ben a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karán diplomázott szilikástechnológus anyagmérnökként. Jelenleg a Miskolci Egyetem Kerámia- és Szilikátmérnöki Tanszék tudományos segédmunkatársa. Kutatási témája a különböző összetételű aszfaltkeverékek és azok alapanyagainak anyagszerkezeti, valamint reológiai tulajdonságainak vizsgálata, amelyből 2012-ben elkészítette Ph.D. értekezését.

electron microscope and ST-3001 optical scratch tester (*Fig. 1.*) were used. To examine material structures on scanning electron microscopy the specimens were ‘cutted out’ from windscreens by surfaces of 15 mm × 15 mm and for optical scratch test by surfaces of 60 mm × 30 mm.

The principle of the used optical scratch tester ST-3001 (Tear Coatings Ltd, UK) is shown in *Fig. 2.* Simple pass scratch test was used with linear velocity of 10 mm/min from 1 N up to 20 N under continuous loading rate of 40 N/min. A spheroconical diamond indenter with tip radius 200 μm was used as the scratching indenter. The tests were carried out under dry and unlubricated conditions.

Hitachi TM-1000 Scanning Electronmicroscope

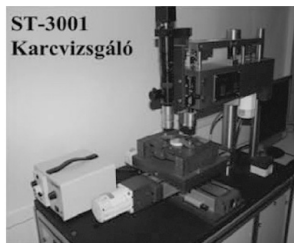


Fig. 1. Testing instruments

1. ábra Az alkalmazott vizsgálati berendezések

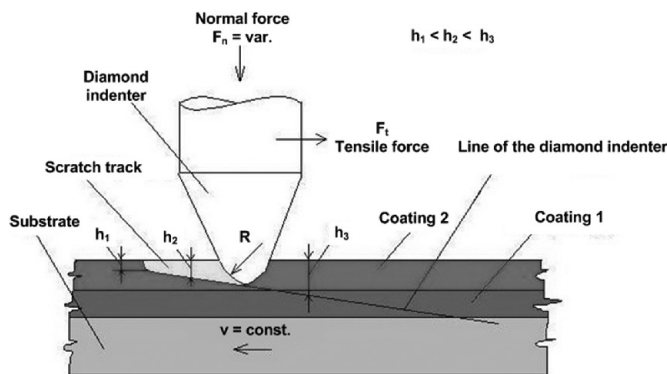


Fig. 2. The principle of the used optical scratch test

2. ábra Az alkalmazott optikai karvizsgáló készülék működési elve [7]

3. Results and discussion

On the surfaces of the thin film silver heater filaments there are several typical defects, including deficiency and absence of silver, as well as holes, intercrystalline and transcrystalline cracks, open pores and air bubbles (Fig. 3.). The typical defects in the material structures of copper clips are shown in Fig. 4. and the typical defects at the interfaces of bedding flux coatings and the silver heater filaments are shown in Fig. 5.

These defects on surfaces, interfaces, and material structures can considerably reduce the efficiency of heating on windscreens and increase the losses of local electric currents. There are several technical and technological reasons that can be found to explain the shown defects in material structures. Sum of them are the bad preparation of used 'raw materials' before coatings, bad spraying, layering and fixing methods and techniques of coating process, not adequate heating and sintering curves after coatings and not good enough wetting and bedding properties of used fluxes. Because of the bad wetting properties of fluxes on the interfaces of fluxes and silver coating films discontinuity, gaps and bubbles can be observed in Fig. 5. A typical optical photo of scratch line through silver coating film bed and copper filament is shown in Fig. 6.

4. Summary

On the basis of investigation silver thin film coatings and copper filaments of different European and Asian automobile windscreens we can summarize our main results by the followings:

- Several defects can be observed in material structures and at the interfaces of thin film coatings of heated automobile windscreens.

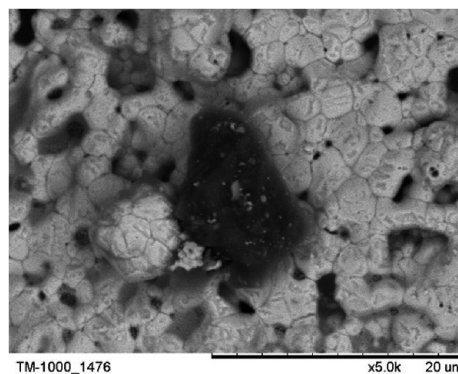


Fig. 3. Typical defects in microstructures of silver thin films

3. ábra Az ezüst vékonyréteg bevonatok mikroszerkezetének tipikus hibái



Fig. 4. Typical defects on surface of copper filaments

4. ábra Az üvegfelületre felvitt réz fűtőszálak felületének tipikus hibái

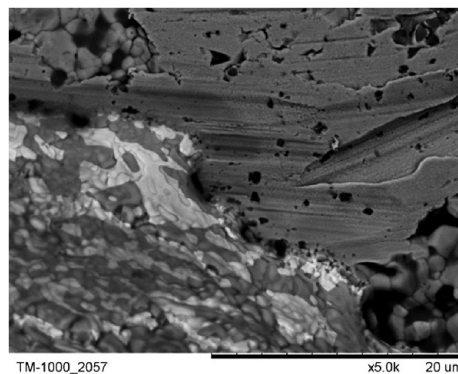


Fig. 5. Typical defects at interfaces of silver thin films and flux beds

5. ábra Tipikus hibák az ezüst vékonyréteg bevonatok és a beágyazó flux határfelületén



Fig. 6. Typical scratch track line through silver thin films and copper filaments

6. ábra Tipikus karcsom az ezüst vékonyréteg bevonaton a réz fűtőszállal

- Wetting properties of fluxes strongly influence on bedding of silver heater filaments and copper clips.
- On the surfaces of copper clips submicron and nanocrystals of copper-oxides can be appeared.
- The materials of used fluxes playing determinative role in bedding of thin film coatings to glass surfaces of heated automobile windscreens.

The material structure of thin film heating filament coatings on automobile windscreens strong depend on used spraying methods and heat treatments. The quality of interfaces can be influenced by temperature gradients and heating times.

Acknowledgement

The Authors would like to acknowledge to IGREX Engineering Service Ltd. and to TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 project for their support.

References

- [1] László A. Gömze – Ludmila N. Gömze – István Kocserha: *Proceedings of the 8th International Conference on Coatings on Glass and Plastics* pp. 233-237 (2010)
- [2] O. N. Sidelnikova – G. A. Pozdnakov – A. N. Salanov: *Proceedings of the 8th International Conference on Coatings on Glass and Plastics* pp. 285-291 (2010)
- [3] N. R. Puskas: *Proceedings of MicroCAD 2007, Section D*, pp. 85-90 (2007).
- [4] Z. H. Xie – M. Hoffman – P. Munroe – R. Singh – A. Bendavid – J. Martin: *Journal of Material Research*, Vol. 22, pp. 2312-2318 (2007)
- [5] H. Zaidi – A. Djamai – K.J. Chin – T. Mathia: *Tribology International*, Vol. 39. Issue 2., pp. 124-128 (2006)
- [6] L. A. Gömze: *Proceedings of MicroCAD 2003, Section B*, pp. 45-52 (2003).
- [7] N. Puskas: *Epitoanyag*, Vol. 55., pp.50-54 (2003)
- [8] S.J. Bull – E.G. Berasetegni: *Tribology International*, Vol. 39., Issue 2. pp. 99-114 (2006)
- [9] G. Subhash – W. Zhang: *Wear*, Vol. 252. No. 1-2. pp. 123-134 (2002)
- [10] S. Kataria – N. Kumar – S. Dash – A.K. Tyagi: *Advances in Tribology*, doi: 10, 1155/2009/648075 (2009)
- [11] L. Rebecca – L. De Rosa – S. R. Wagner: *The Journal of Adhesion*; Vol. 78. Issue 2. pp. 113 – 127 (2002)

Ref.: <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2012.12>

László A. Gömze – Ludmila N. Gömze – István Kocserha – Róbert Géber: *Typical defects on automobile windscreens at the interfaces of silver coatings, copper filaments and glasses*. *Építőanyag*, 64. évf. 3-4. szám (2012), 64-66. p.

Gépkocsi szélvédők üveg, ezüstbevonat és réz fűtőszál határfelületeinek tipikus hibái

Jelen munkájukban a szerzők bemutatják azokat a tipikus anyagszerkezeti és tapadási – kötési – hibákat, amelyek a különböző gépkocsi szélvédőüvegek réz fűtőszálainál a beágyazó flux, az ezüst bevonatfilm és az üveg alaptest határfelületeinél alakulnak ki a nem megfelelő bevonatolási technológia eredményeként. Vizsgálataik során feltárták azokat a nem-kívánatos anyagszerkezeti hibákat is, mint a felhólyagosodás, buborékképződés, anyagszakadás és instabil, egyenetlen rétegvastagság.



A BAU 2013. január 14. és 19. között kerül megrendezésre a Messe München területén. A BAU 180 000 m²-en mutat be építészeti megoldásokat, anyagokat és rendszereket a kereskedelmi, lakás- és belsőépítészeti ágazat számára, meglévő és új építményekhez. A kiállítók kb. 40 országból érkeznek, a külföldi kiállítók részaránya 25% körül várható. A BAU látogatóinak legnagyobb táborát a szakiparosok alkotják, a tervezők, mérnökök és építészek részvétele pedig egyre jelentősebb.

A BAU 2013 négy központi témája

Fenntarthatóság: Ez a kifejezés mára már a korszerű és felelős építkezés fő fogalmává vált. A látogatók a standok között járva léptenyomon találkozhatnak a fenntarthatóság kritériumainak megfelelő termékekkel és anyagokkal. A fenntartható építkezés és tervezés lesz a központi témája a keretprogramok rendezvényeinek is.

Többgenerációs építkezés: A többgenerációs építkezés gondolata egyre fontosabb szerepet kap Németországban és egész Európában. Ez alatt az életterek olyan kialakítását és felszerelését kell érteni, amely valamennyi korosztály számára elegendő helyet és teret biztosít. A témakörrel a látogatók a BAU 2013 számos rendezvényén találkozhatnak.

Energia 2.0: Európa energiafogyasztásának mintegy 40%-át az épületek fűtése teszi ki. Ezért az energiahatékonyság már évek óta kiemelt téma. A BAU kiállításon számos előadás és különbemutató keretében foglalkozunk az épületek és egész városnegyedek energiaellátásának jövőjével, és az ehhez kapcsolódó technológiai újításokkal.

Városfejlesztés a XXI. században: Napjainkban a lakosság fele városokban él. 2050-re már a Föld akkori 9,3 milliárd lakosának 75%-a lesz városlakó. Ez hatalmas kihívást jelent mind az infrastruktúra és a mobilitás, mind pedig a biztonság és az energiaellátás szempontjából. Ezért a BAU 2013 kiállításon azzal a kérdéssel is foglalkozunk, hogy milyen lesz az élet a jövő városában.

Ízelítő a BAU 2013 fórumaiból és különbemutatóiból:

Intelligens városok: „A holnap városa”

Egyre fokozódó városiasodás, növekvő éghajlati változékonyság, energiafordulat, növekvő erőforrás-felhasználás és demográfiai változások – ezekkel a globális kihívásokkal kell ma szembenéznünk. A Fraunhofer-Allianz Bau olyan termék- és rendszermegoldásokat mutat be, amelyek alkalmasak a „holnap városainak”, azaz élhető és fenntartható, így jövőképes városok építésére.

„Egyetemes tervezés”

Az egyetemes tervezés az építőipari szakma, és ezen belül különösen az épületelem-gyártók számára a jövő nagy feladataként körvonalazódik. Az egyetemes tervezés koncepciójának lényege olyan termékek létrehozása, amelyek az emberek lehető legnagyobb csoportja számára könnyen alkalmazhatók és kezelhetők.

„Az építéset jövője”

A fórumon a világ legkülönbözőbb tájairól érkező neves tervezők, építészek és építőmérnökök projektpéldák kapcsán vázolják fel az építés és a tervezés jövőjét.

A BAU 2013 vásárról minden információ megtalálható a <http://www.bau-muenchen.com> oldalon.

Égés-késleltető szerrel kezelt faanyag vizsgálata

ENCZEL DÁVID • BME • enczeld@gmail.com

LUBLÓY ÉVA • BME • lubeva@web.de

BÓDI ISTVÁN • BME • bodi@vbt.bme.hu

Érkezett: 2012. 11. 21. • Received: 21. 11. 2012. <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2012.13>

Fire protection of wood with intumescent coatings and impregnation

Wood is a combustible substance, therefore the fire protection is important to solve. It is possible with claddings, intumescent coatings and impregnation. The MSZ EN 1995-1-2 ([1]) does not allow to calculate with them, although today many types of intumescent coatings and impregnation are available that can provide 15 or even 30 minutes of fire protection, as well the usual fire resistance rating of wood of "D" or "C" can be upgraded to "B" [5].

Within the analysis of 5 types of fire protection paint we used 3 types of wood and their behavior was examined in laboratory experiments. By finding the best wood type we tried to choose the most commonly used species, and their densities should be different. We choose spruce (360 kg/m³), European black pine (540 kg/m³) and oak (650 kg/m³).

During the measurements we used unprotected specimens as reference. We tested 4 types of intumescent coatings and one type of impregnation. During the experiments, only intact specimens were used, knowing that the knots, the resin and the inclusions can affect the experiments.

Keywords: wood, fire, intumescent coatings, impregnation

Kulcsszavak: fa, tűz, tűzvédőszer

Bevezetés

A tűzvédelem egyre nagyobb szerepet kap napjainkban, az egyre szigorúbb tűzvédelmi előírások teljesítése egyre nehezebb feladat a mérnökök számára. Különösen nehéz a tűzvédelmi előírásokat fa anyagú szerkezetek esetén betartanunk. Az MSZ EN 1995-1-2 [1] fa esetén nem engedi a tűzvédő festékek és égés-késleltető szerek figyelembe vételét a tűzállóság számításánál, pedig ma már számos tűzvédő festék típus van forgalomban, melyekkel megnövelhető a tűzállóság. A cikk keretein belül arra keressük a választ, hogy milyen hatékonyak a tűzvédő festékek, pációk a fa tűz elleni védelme során?

Fa viselkedése magas hőmérsékleten

„Tűzhatás alatt a faanyag magasabb hőmérsékleten jelentős kémiai és fizikai átalakuláson megy át. A faanyag égése kevert kémiai folyamat, ami hőbomlással és a parázssal égéssel egyaránt megmutatkozik. A hőbomlás (pirolízis) során éghető gázok fejlődnek, melyek a fa felületéhez közel lobbanhatnak lángra – ez a látható láng – míg a parázslás felületi izzást jelent.

A faanyag nedvességtartalma 100 °C-ig eltávozik. Testsűrűségtől függően a 100–200°C közti tartományban lassú felületi elszéneseződés figyelhető meg. Az elszéneseedett réteg (kéreg) alatt megkezdődik a termikus bomlás, amikor gyúlékony gázok távoznak a fából. A fában (200–250°C) elérése után, a felszabaduló éghető gázok külső gyújtóhatásra a fa felületéhez közel egy pillanatra lángra lobbannak. Az eltávozott gázok folytonos égése a 250–300°C tartományában következik be. A fa öngyulladására 330 °C-ra tehető, ekkor a hőbomlással távozott gázok külön gyújtóhatás nélkül, meggyulladnak és folyamatosan égnak. 600–700°C környékén a fafelület már csak parázssal ég, ennek égés-terméke, a faszén látható izzás közben a tűzben” [3].

ENCZEL Dávid

(1987) okl. építőmérnök (BME Építőmérnöki Kar, 2011), 2011-től MSc képzés, diplomamunkáját 2012 őszén kezdte el írni Faanyagok tűzvédelme témakörben. 2011-ben kezdte meg tanulmányait a BME Építésmérnöki karán Tűzvédelmi szakmérnök szakon.

Dr. LUBLÓY Éva

(1976) okl. építőmérnök (BME Építőmérnöki Kar 2002), adjunktus a BME Építőanyagok és Mérnökgeológia Tanszékén (2002). Fő érdeklődési területei: vasbetonszerkezetek viselkedése tűz hatására, tűzkárok mérnöki tanulságai. A *fib* Magyar Tagozat tagja.

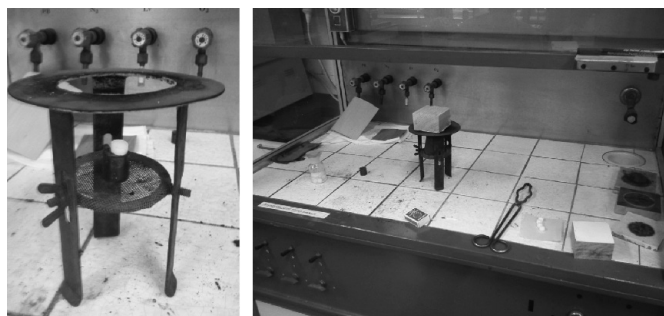
Dr. BÓDI István

Okl. építőmérnök, (Szerkezetépítő Szak) BME (1978), Mérnöki matematikai szakmérnök, BME, (1982), Műszaki doktor (Tartók elmélete) (1983), Felsőfokú műszaki értékbecslő, BME, (1997), Ph.D. doktori fokozat, BME (1997). Fő érdeklődési területei: vasbeton-, és feszített vasbetonszerkezetek modellezése, építmények tartószerkezeteinek megerősítési módszerei, nagyszilárdságú és különleges betonok alkalmazása, rugalmasan ágyazott ívszerkezetek stabilitása, héjszerkezetek és peremtartók kapcsolata, mérnöki faszervezetek kapcsolatainak modellezése.

A fentiek tudatában olyan kezelési módszerek lehetségesek, melyek akadályozzák az égést, pl. az égés feltételei közül egy vagy több kizárásával vagy szigetelő réteg képzésével.

Kísérleti terv

A kísérlet során a fa próbatestek kezelt oldalát égettük meg 1-1 gramm hexametilén-tetramin pasztilla elégetésével. A vizsgálatokat MSZ 9607-1:1983 (Égés-késleltető szerrel kezelt fa- és fahelyettesítő anyagok vizsgálata. Az égés-késleltetés hatékonyságának vizsgálata és minősítése Lindner-módszer alapján) szerint végeztük el (1. ábra).



1. ábra: Kísérleti eszközök és elrendezés égés-késleltetés hatásának vizsgálatához
Fig. 1. Test methodes

	pác	festék 1	festék 2	festék 3	festék 4	védelem nélkül
lucfenyő	4 db	4 db	4 db	4 db	4 db	4 db
borovifenyő	4 db	4 db	4 db	4 db	4 db	4 db
tölgy	4 db	4 db	4 db	4 db	4 db	4 db

1. táblázat Kísérleti mátrix
1. table Test parameters

A kísérlet után kiszámítottuk az égetéskor bekövetkező tömegvesztéséget a kísérlet előtt és után mért tömegek segítségével.

A kísérletekhez 4x12 próbatestet használtunk. A kísérleti mátrix az 1. táblázatban látható.

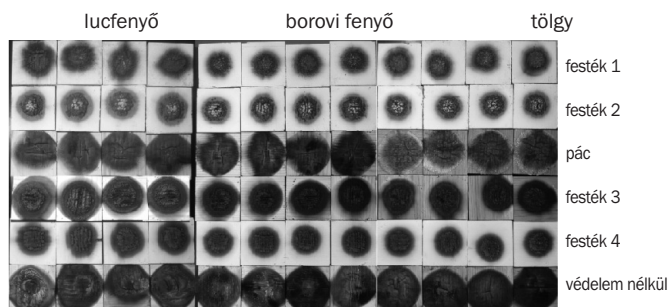
A próbatesteket egy-egy 150x150x45mm oldalméretű mintadarabból készítettük, melynek egy oldalát egy alkalommal festettük, majd 4 felé vágtuk, így a „próbatétel-négyesek” egyforma felületkezelésűek lettek. A próbatestek 74x74x45 mm oldalhosszúságúak voltak.

A mérésektől a következő kérdésekre vártunk választ:

- különböző fatípusok ugyanúgy viselkednek-e;
- különböző festékek ugyanúgy viselkednek-e;
- a festékek hatékonyságának kimutatható-e a kezelt és kezeletlen mintadarabok összehasonlításával;
- a tömegvesztés és a sűrűség/tömörség összefüggése kimutatható-e;
- a festékek hatékonyságának és a sűrűség/tömörség között van-e összefüggés?

Kísérleti eredmények

Az 2. ábra mutatja a próbatesteket az égés után. Az 1–4. oszlopokban a lucfenyő, az 5–8. oszlopokban a borovifenyő és a 9–12. oszlopokban a tölgy próbatesteket láthatjuk.



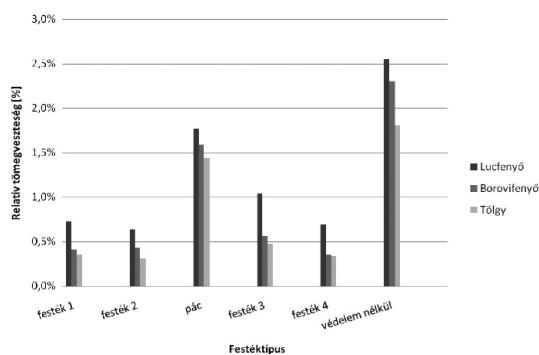
2. ábra Próbatestek égetés után
Fig. 2 The specimens after the fire-test

A kezelőszerek rendre fentről lefelé:

- festék 1,
- festék 2,
- pác,
- festék 3,
- festék 4,
- védelem nélkül.

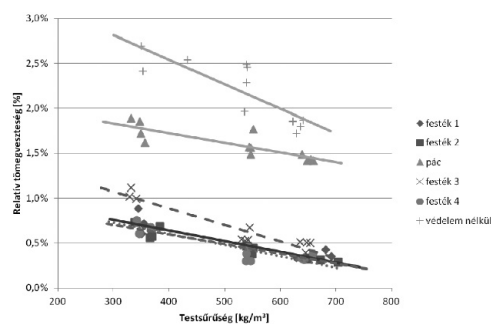
Az égetés előtt és az égetés után mért tömegek alapján kiszámoltuk a tömegvesztéséget, majd ezt összehasonlítva a próbatétel eredeti tömegével a relatív tömegvesztéséget. Az ugyanazon csoportba tartozó próbatestek átlagolt relatív tömegvesztéségeit a 3. ábra mutatja.

A grafikonról leolvasható, hogy a legnagyobb relatív tömegvesztés a védelem nélküli valamint a páccal kezelt próbatestek esetében következett be. A festékkel kezelt mintáknál nagyságrendileg ugyanakkora relatív tömegvesztéséget jelentkezett.



3. ábra Átlagos relatív tömegvesztések az egyes csoportokban
Fig. 3. The average of relative loss of mass

Jól látszik továbbá, hogy a legnagyobb tömegvesztés minden csoportban a lucfenyőnél (360 kg/m²) következett be, ezt követte a borovifenyő (540 kg/m²) és legkisebb veszteség a tölgynél (650 kg/m²) volt, ezért a relatív tömegvesztéseket a sűrűség függvényében ábrázoltuk (4. ábra).



4. ábra Relatív tömegvesztések a sűrűség függvényében
Fig. 4. The relative loss of mass as a function of density

A 4. ábráról látszik, hogy a testsűrűség és a relatív tömegvesztés között közelítően lineáris kapcsolat van, tehát nagyobb sűrűség esetén kisebb, kisebb sűrűség esetén nagyobb a veszteség.

A diagramon jól elkülönül három oszlop. Ezek a három különböző fajfa jellemző testsűrűségének értéke körül csoportosulnak, és jól látszik, hogy a szórás viszonylag kicsi. Itt meg kell jegyezni, hogy a csoport 72 db próbatételje közül kettőt ki kellett zárni más égés jellege miatt. Ennek oka valószínűleg göcs vagy gyantáság lehetett.

A közelítő egyenesek meredekségéből arra következtethetünk, hogy a kis testsűrűségű faanyagoknál a tűzvédő festékek és páccok hatása nagyobb, mint a nagy testsűrűségűeknél. Ennek oka, hogy a védőszer könnyebben és mélyebben beszívárog a fa pórusaiba és megakadályozza a pirolízis gázainak felszínre áramlását, emellett megakadályozza az oxigén felülethez jutását és így az égést is. Az erre alkalmas védőfestékek kitágulnak, habosodnak, így szigetelő réteget képeznek a fa felületén.

Megállapítások

A vizsgálatunk során 5 különböző tűzvédő felületkezelőszert 3 fajta faanyagon alkalmaztunk, és a viselkedésüket laboratóriumi kísérletek során vizsgáltuk. A faanyag kiválasztásánál ügyeltünk arra, hogy az építőiparban gyakran használt fafajokat vizsgáljuk, és ezek sűrűsége lehetőleg eltérő legyen.

A választásunk lucfenyőre (360 kg/m³), borovifenyőre (540 kg/m³) és tölgyre (650 kg/m³) esett.

A mérések során referenciaként kezelés nélküli próbatesteket vizsgáltunk. Az általunk választott felületkezelő szerek között egy pácot és 4 különböző festéket vizsgáltunk. A kísérletek során csak anyaghiba nélküli próbatesteket használtunk, tudva azt, hogy a göcsök, a gyanta és a zárványok a kísérleteket befolyásolhatják. A mérési eredményeink alapján a következő megállapításokat tesszük:

- **a fa relatív tömegvesztése és sűrűsége között lineáris kapcsolat van.** Ez igaz mind a védelem nélküli, mind pedig favédőszerrel kezelt faanyagra. Bár az előbbi relatív tömegvesztése jóval nagyobb, mint az utóbbié, de az arányosság mindegyik esetben kimutatható.

Ennek több oka is van. A legfontosabb ok, hogy a kis testsűrűségű fa porózusabb szerkezetű, mint a nagyobb sűrűségű, így több pórus található benne, amiken keresztül könnyebben felszínre kerülnek a pirolízis során keletkező gázok. Ezen kívül a kis sűrűség mellé kisebb fajlagos hőkapacitás tartozik, tehát gyorsabban felmelegszik és gyorsabban éri el azt a hőmérsékletet, amin létrejöhét a pirolízis folyamata. A nagyobb sűrűséghez jobb hőszigetelő képesség és kisebb porozitás tartozik, így az égés nehezebben kezdődik meg.

- **A védőszer hatékonyága nagyobb a kis testsűrűségű faanyagoknál.** Ennek oka, hogy a védőszer könnyebben és mélyebben beszívárog a fa pórusaiba, és megakadályozza a pirolízis gázainak

felszínre áramlását, emellett megakadályozza az oxigén felülethez jutását és így az égést is. Az erre alkalmas védőfestékek kitágulnak, habosodnak, így szigetelő réteget képeznek a fa felületén.

- A páccal kezelt faanyag kevésbé védett a tűzzel szemben, mint a habosodó festékkel kezelt.

Ez azt jelenti, hogy tűzvédő páccok segítségével a beégési sebesség puhafák esetében 30%-kal, keményfák esetében 20%-kal, tűzvédő festékek segítségével pedig puhafák esetében 50%-kal, keményfák esetében 40%-kal csökkenthető.

Köszönetnyilvánítás

Köszönjük Szitányiné Siklósi Magdolna konzulens segítségét és tanácsait, valamint az ÉMI Nonprofit Kft. segítségét, hogy a kísérleti eszközöket biztosította.

Felhasznált irodalom

- [1] MSZ EN 1995-1-2: Faszerkezetek tervezése, Általános szabályok. Szerkezetek tervezése tűzhatásra
- [2] 28-2011 (IX. 6.) BM rendelet (OTSZ) (2011) OTSZ 5. rész: Építmények tűzvédelmi követelményei, Építmények tűzvédelme (ingyenesen letölthető www.magyarorszag.hu/honlaprol)
- [3] Balázs L. Gy. – Horváth L. – Kulcsár B. – Lublós É. – Maros J. – Mészöly T. – Sas V. – Takács L. – Vigh L.: *Szerkezetek tervezése tűzterherre az MSZ EN szerint (beton, vasbeton, acél, fa)*, Magyar Mérnökkamara Tartószerkezeti Tagozat (Oktatási segédlet), 2010.

Ref.: <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2012.13>

Enczel Dávid – Lublós Éva – Bódi István: *Égéskeleltető szerrel kezelt faanyag vizsgálata*. Építőanyag, 64. évf. 3–4. szám (2012), 68–70. p.

ic-cmtp2 – THE 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPETITIVE MATERIALS AND TECHNOLOGY PROCESSES

Miskolc-Lillafüred, Hungary, October 8–12, 2012.

The aims of the 2nd International Conference on Competitive Materials and Technology Processes (ic-cmtp2) were the followings:

- Promote new methods and results of scientific research in the fields of material, biological, environmental and technology sciences;
- Change information between the fundamental theoretical and applied sciences as well as technical and technological implementations;
- Promote the communication between the scientists of different nations, countries and continents.

Among the major fields of interest were materials with extreme physical, chemical, biological, medical, thermal, mechanical properties and dynamic strength; including their crystalline and nano structures, phase transformations as well as methods of their technological processes, tests and measurements. Multidisciplinary applications of materials science and technological problems encountered in sectors like metals, ceramics, glasses, thin films, aerospace, automotive and marine industries, electronics, energy, construction materials, medicine, bio, and environmental sciences. There were received more than 250 contributions to the organization committee of the conference ic-cmtp2 from 36 countries of Asia, Europe, Africa, North and South America. Finally from them 185 contributions were presented on conference in Miskolc-Lillafüred (Hungary) in October 8-12, 2012. Together with joint authors in the 15 sessions of ic-cmtp2 have participated more than 500 scientists and there were presented 9 plenary, 108 oral and 68 short oral lectures.

In the 5 days “full program” have participated 142 scientists and more than 50% of them have arrived from countries of Asia including Japan, Asian part of Russia, China, Korea, Taiwan, India, Kazakhstan, Armenia, Tadjikistan and Azerbaijan. Thanking also to editor Dipl. Ing. Rosemary Vocht-Miels and to the scientific journals refractory WORLDFORUM and to cfi – ceramic forum international approximately 45% of the full program” participants had arrived from Europe including countries like Germany, Latvia, Romania, European part of Russia, Poland, Portugal, Finland, Lithuania, France, United Kingdom and Hungary.

Prof. Dr. László A. Gömze
chair of conference ic-cmtp2
<http://www.ic-cmtp2.eu>