

Egyes tűzálló anyagok felületének viselkedése az üvegolvadékban*)

Az üvegek olvasztását szükségszerűen edényben kell végrehajtani. Ennek az edénynek kétféle alakját alkalmazzák az üvegyártásban. Az olvasztás egy valószínű edényben történik, mely a kemencébe van helyezve; többé-kevésbé hengeres oldalfalú, sík fenekű, samott anyagú egytest fazék. A másik alak a *kádkemence*, ebben minden külön edény hiányzik, az üveg a kemence alsó részében van. A fazék összefüggő test lévén, az üvegnek nincs módjában belőle kifolyni, a kádkemencéből, melynek alsó falazata sok darabból, *kádkövekből* van felépítve, azért nem folyik ki az üveg, mert a kövek illesztésénél lévő hézagokban a külső felület hideg volta miatt megszilárdul.

Az olvadt üveg a vele érintkező falazatot megtámadja, és lassanként feloldja. Általában a fazekak élettartama 10—15 hét. Ennyi idő alatt olyan vékonyra fogy egy 8—10 cm-es fazék fala, hogy elhasad. A kád falazata egy évig tart.

A fazék anyaga samott, amelyet plasztikus tűzálló agyag és nem plasztikus durvább zúzott kiizzított agyag vagy agyagpala keverékéből készítenek. Az anyag végeredményben Al_2O_3 és SiO_2 -ből áll, a nagyobb Al_2O_3 tartalmú anyag bázikusabb. A kádkemencék kövei is részben ilyen anyagúak voltak. A samott anyagok — különösen kádkövekként alkalmazva — nem eléggé tartósak porózus szövetük miatt. Ezért újabban tömött vagy legalább is összefüggő porozitást nélkülöző folyós állapotban öntött kádköveket készítenek, melyek tartósabbak. Olvasztásuk igen magas olvadáspontjuk miatt elektromos kemencékben történik.

Tűzálló anyag üvegolvadékba kerülve az érintkező felület közelében általában megváltozik. Ez a szövet-változás mikroszkópos vizsgálattal feltárható.

A vizsgálat alá vont tűzálló anyagféleségek viselkedése 4 csoportba foglalható:

I. Nincs változás. (Krisztobalit anyagok.)

II. Az üveg nem hatol be a tűzálló anyag szövetébe, a felületen új szövetelem képződik. (Korund anyagok.)

III. Az üveg behatol az anyag szövetébe, új szövetelem nem képződik. (ZAC.)

IV. Az üveg a szövetbe behatol, és új szövetelem fejlődik. (Korhart, mu'llit, samott anyagok.)

*) 1936-ban Kőbányán, egy villaépület pincéjében Veress Zoltán műegyetemi tanárségéd színes üvegek készítéséhez kezdett hozzá. Kevés megtakarított tőkéjére alapozva, kezdetleges technikai körülmények között formált üvegszobrokat, vázakat az üveggereskedések számára. A művész üvegtárgyak készítése azonban sok kézimunkát igényelt, s ezt nem sokáig bírta. Ezért 1938-ban áttért a tűzálló üvegek kikísérletezésére és gyártására.

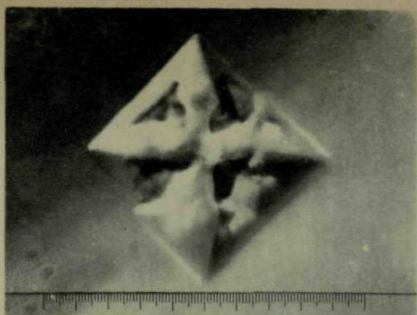
Ez a kísérlete olyan jelentős volt, hogy a tűzálló üvegek gyártása terén abban az időben európai monopóliummal rendelkező jénai Schott-cég rendkívül nagy összeget ajánlott fel számára azzal a feltétellel, hogy abbahagyja magyarországi kísérleteit, és Jénába költözve belép a cég kötelékébe. Az ajánlatot visszautasította s továbbfolytatta a kísérleteket minden állami támogatás nélkül és rendkívül mostoha technikai körülmények között.

A kőbányai szükségüzem kemencéjének fával való fűtése nagyon megrágrította a termelést, ugyanakkor a jénai tűzálló üvegszállítmányok a háború miatt kiestek, s a hiány pótlása a kis üzemre várt. Ezek az okok arra készítették Veress Zoltánt, hogy nagyobb méretű és olcsóbb energiaforrással rendelkező üzemnek keressen helyet az országban. Ebben a munkában már segítőtje is akadt. Egyik tanártársa megtakarított tőkéjével betársult hozzá. Újság-hirdetés alapján 1940 tavaszán kibérelték Karcag városától azt a kisebb épületet, amely leszerelt vasüzemként állt a berekfürdői mélyfúrás mellett. A mélyfúrás földgáza kihasználatlanul illant el 1927 óta. A bérlet a földgáz használatára is kiterjedt.

Az új, jobb körülmények megsokszorozták a termelést, amelyre egyébként kedvezően hatott az is, hogy a német tűzállóüveg-behozatal megszűnte növelte a keresletet, s ilyen üvegek gyártásával hazánkban más üzem nem foglalkozott. A nyersanyag nagyrészt hazai, kisebb részét pedig romániai forrásokból fedezték.

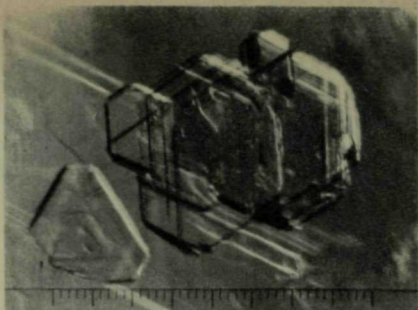
A háborús események következtében az üzem berendezésének nagyrésze tönkrement. A termelés folyamatosságának megőrzése érdekében ideiglenesen közhasználatú üvegtárgyakat (lámpaüveg, stb.) gyártottak az üzemben a felszabadulás után, majd ismét visszatértek a tűzálló üvegek készítéséhez.

Az 1949-ben történt államosítást követően az üzem átadta a tűzálló üvegek széria gyártását a Nagykanizsai Üvegyárnak, maga pedig — berekfürdői megtelepedése óta állandóan



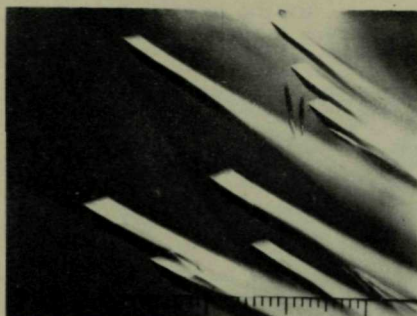
1.

Kristobalit oktaéder. Poliszintetikus iker (110) szerint.
800-szoros nagyítás. — Osztás: 1 μ



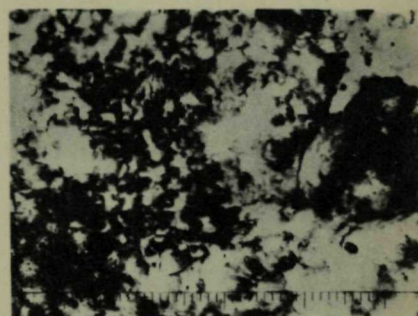
2.

Korund-kristályok, üvegből kiválva.
200-szoros nagyítás. — Osztás: 10 μ



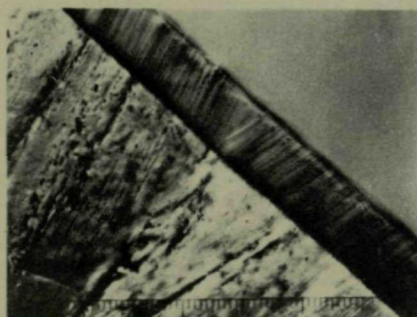
3.

Üvegből kivált mullit-tűk. A tűk vege nem kristálylap, hanem a csiszolati felületi síkja által metszett sík.
200-szoros nagyítás. — Osztás: 10 μ



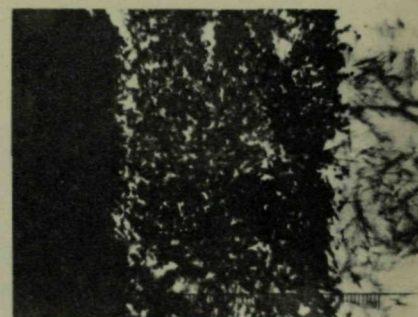
4.

Kristobalitosodott kádkő szövete.
200-szoros nagyítás. — Osztás: 10 μ



5.

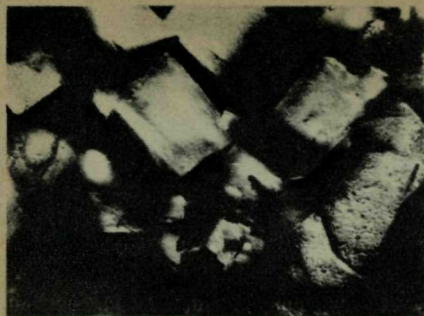
Korund-anyagú kádkő üveggel érintkező felülete. Az üvegrétegben mullit-kristályok fésűszerű elrendeződésben.
150-szeres nagyítás. — Osztás: 10 μ



6.

ZAC. Kádkő-üveg érintkező felületrétege. Baloldalt ép anyag, közepén az üveg behatolása folytán fellazult réteg. Jobboldalon üveg, melyben Zr-tartalmú kristályok vannak.
200-szoros nagyítás. — Osztás: 5 μ





7.

Korhart-anyag eredeti szövete. Mullit-tűk a főtengelyre közel merőleges metszetben, jobb alsó sarokban korund. A fekete anyag, melybe a világos kristályok vannak beágyazva, üveges, és Fe és Ti vegyületektől sötét.

150-szeres nagyítás. — Osztás: 10 μ



8.

Korhart-anyag üveggel érintkező rétege, melyben a mullit teljesen korundra cserélődött ki. A vékony fekete tűk rutil-kristályok. A korund-egyének üvegre ágyazottak.

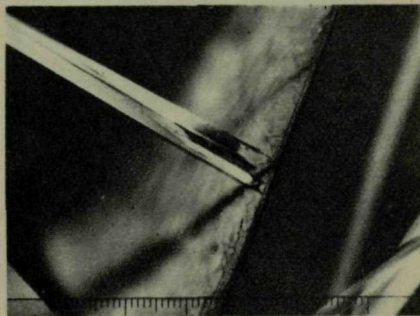
100-szeres nagyítás. — Osztás: 10 μ



9.

Mullit-anyagú kádkő üveggel érintkező rétege. A baloldal van az üvegtől távolabb, ahol a mullit-kristályok növekedésben vannak. Jobboldalt korundlemezek üvegre ágyazott halmaza.

100-szeres nagyítás. — Osztás: 10 μ



10.

Kádkemence-fenéken kristályosodott korund-lemez és mullit-tűk. A korund előbb kristályosodott, a mullit a korund közelében az üveg alumínium-oxidban való szegénysége folytán hiányosan fejlődött.

150-szeres nagyítás. — Osztás: 10 μ



11.

Savanyú fazékanyag üveg érintkező felülete. A mullit-tűk a felül látható üvegben oldódás útján elfogynak.

1000-szeres nagyítás. — Osztás: 1 μ

Célszerű a közel függőleges tűzálló falazatok vizsgálata, mért a keletkező kontakt termékek nem halmozódhatnak fel. Ezért mindig az olvasztott üveg hatástanak következményei rögzítődnek a függőleges falazaton. A fenékfalazat közelében felhalmozódhatnak egyes termékek, és a kontaktus változott üveganyag hatására alakul ki. Mély kádkemence fenékanyaga pedig alig mutat változást.

Az elterjedtebben használt kádkőnek és fazéknak alkalmazott tűzálló anyag SiO_2 , Al_2O_3 , vagy e két anyag vegyületéből áll. Üvegből kristályosodott alakban az 1., 2. és 3. fénykép ábrázolja ezeket az anyagokat.

SiO_2 *krisztobalit* (1. fénykép) szabályosan kristályosodik α módosulatként, 270 C-fok alatt β négyzetes módosulattá alakul tetemes összehúzódás közben. Rendszerint hiányosan fejlődik mint oktaéder, gyakoribb a lemezes kifejlődés; szintelen.

Al_2O_3 , *korund* (2. fénykép) ditrigonalis skalenoéderez lemezes kifejlődésű a bázislap szerint, a bázison kívül egyik protoromboéder lapjai is kifejlődnek. Oxidáló atmoszférában rózsaszín, redukáló közegben kékes színű a jelenlévő vasoxidtól. Optikailag negatív.

$3 \text{Al}_2\text{O}_3$, 2SiO_2 , *mullit* (3. fénykép) 72% Al_2O_3 -at tartalmaz, rombos négyszögletű rúd (110) lapokkal határolva, e lapokon kívül más forma nem fejlődik ki. Általában szintelen, a korhat anyagban pleokroos. Optikailag pozitív.

1. *Krisztobalit tűzálló anyag*. Kevésbé szennyezett kvarchomok olvasztása útján készült anyag, mely az üveg olvasztásához szükséges hőfokon krisztobalit-kristályok tömött halmazává alakul.

Az átalakulás 1200 C-fok felett megindul, a szennyeződésektől az átalakulás sebessége, sőt hőfoka is változik. Az amorf SiO_2 igen könnyen oldódik üvegben, míg a krisztobalit egyik, üvegben legkevésbé oldódó tűzállóanyag. A szövet teljesen rendezetlen a krisztobalitosodott anyagban (4. fénykép). Felületén a kontaktusban semmi változás nincs, sőt lassú lehűlés esetében sem fejlődnek krisztobalit kristályok a már meglévőkre. Ez a negatívum igen jellemző a kis oldhatóságára, a krisztobalit-falazattal érintkező üvegeknek nincs módjában annyira dúsulni SiO_2 -ben, hogy kristályosodhasson.

2. *Korund*. A vizsgált anyagok ömlesztett Al_2O_3 formába öntése után készültek. A szennyeződésektől függően szövetük változó. A liszták általában romboéder halmazok, a szennyezettebbek lemezes termetű egyénékből állanak. Viselkedésük 10% szennyezőségi azonos, mindaddig, míg más szövetelem, mint korund nincs jelen.

A korund-kristályok felületén mullitréteg képződik üveg kontaktusában (5. fénykép). A mullit-tűk az üvegbe lassú lehűléskor orientált helyzetben belenőnek. A mullit-kristályok a korund bázislap síkjában vannak valamelyik romboéder lappal párhuzamosan.

A krisztobalit és korund tűzálló anyagokra jellemző, hogy az üveg kontaktusában az üveg roncsoló hatására nem válhatnak le a szövetelemek, és nem kerülhetnek az üvegbe részecskék, csupán mechanikai leválással.

kísérletezett újabb üvegfajták előállításával — átalakult kísérleti üzememé. Ettől kezdve az állam minden támogatást megadott, ami a zavartalan kísérletezéshez, a tudományos munka további fejlődésének biztosításához szükséges volt. Több új épületet, kemencét emeltek, korszerű mérőműszereket és más felszerelést kapott a gyár.

A kísérleti üzem feladata az lett, hogy elméletileg kidolgozza az új üvegfajták technológiáját, a rendelkezésre álló méretek mellett ezek termelését biztosítsa, s elméleti és műszaki segítséget adjon az ilyen üvegeket nagyban gyártó üzemek számára. Ezenkívül az üzem foglalkozik az üvegyárakban előforduló technológiai és műszaki hibák okainak megállapításával és kiküszöbölésével is.

Az üzem népgazdasági jelentősége igen komoly. Biztosítja a magyar üvegyipar fejlődési lehetőségeit, segítséget nyújt a gyártmányok minőségének javításához. Fejlődésének méretelre jellemző, hogy a kezdetben bőséges földgáz-energia jelenleg már elégtelen, s pótlására villanykemencét kellett beállítani.

Az üzem kísérleteinek célja többirányú: a) új, eddig hazánkban nem gyártott üvegfajták kikísérletezése és előállítása (híradástechnikai üvegek), b) olyan nyersanyagok kikísérletezése, amelyek helyettesítik az eddig importált nyersanyagokat. Mindkét feladatot sikerrel oldotta meg az üzem, s jelenleg az itt készült üvegek komoly exportot jelentenek.

Veress Zoltán 1955-ben Kossuth-díjat kapott újabb, elsősorban híradástechnikai célokat szolgáló üvegfajták kikísérletezéséért, újfajta üvegtechnikai mérőműszerek szerkesztéséért, valamint eddigi kutatómunkájáért elismeréseként. Magyarországon elsőnek ő foglalkozott tűzálló üveg készítésével, s az üvegyártással kapcsolatos tudományos kutatásnak ma is egyetlen művelője az országban. Jelenleg a tűzálló és híradástechnikai üvegeken kívül biológiai szűrők kikísérletezésével foglalkozik. Ez nagymértékben elősegíti az antibiotikumok (penicillin) hazai előállítását. Veress Zoltán különleges ismerője a kristálykémianak. Ezen a téren nevét hazánk határain túl is jól ismerik.

A fenti cikk Veress Zoltán Kossuth-díjas egyik nagyjelentőségű kísérletének eredményeit ismerteti.

(Szerk.)

3. ZAC. Ömlesztett állapotban öntve formált tűzálló anyag. Összetétele:

SiO ₂ — — — — —	1,00	Al ₂ O ₃ — — — — —	61,30
TiO ₂ — — — — —	0,40	Fe ₂ O ₃ — — — — —	0,20
ZrO ₂ — — — — —	37,00		

Fehér opák anyag. Szövege kristályos lemezekből és üveges rétegből áll. Az üveg a szövetbe behatol, és azt fellazítja (6. fénykép). Az üvegből újra kristályosodhatnak a ZrO₂ tartalmú anyag, mely ikerlemezes orientálatlan szövetű lapok nélküli kristályokban válik ki. Az anyag szövetébe való üvegbehatolás az amorf üveges szövetelemezen keresztül történik.

Az amorf anyagban az ion-mozgékonyosság elég nagy ahhoz, hogy mintegy utat nyisson az üveg egyes ionjainak. A ZAC anyagából kristályos részletek bejutnak az olvasztott üvegbe.

4. Mullit alapú tűzálló anyagok. Mind az összetetten öntött, mind a kerámikusan készített félelégek üveg-kontaktusa hasonló.

A mullit-kristályok elbomlanak a kontaktus rétegében. A korhart anyagok szövege túlnyomóan mullit, közöttük itt-ott korund-lemez és Fe-Ti-vegyületektől sötétre színezett, kis mennyiségű üveges rész, mely mintegy kitölti a kristályok hézagait (7. fénykép).

A mullit rombos metszetű, rúd alakú kristályai kékes színűek pleokroosan. A főtengellyel párhuzamos síkban rezgő sugár kékes. A korund lemezek repedezettek, mert hőkiterjedésük nagyobb, mint a túlnyomó többségben lévő mullit-kristályoké, és lehülés közben összehúzódván törnek. A kontaktusban az üveges részeken az üveg behatol a szövetbe, a mullit fogy, és az üveg-oldalon a szövet csupán korund-kristályokból áll, melyek üvegbe vannak igen szorosan ágyazva. Nem közvetlenül az üveg-oldalon rutil-tűk is kristályosodhatnak (8. fénykép).

A mullit anyagú (Copers gyártmány) keramikus anyag (9. fénykép) kontaktus-rétegén ugyanez a folyamat jobban tanulmányozható, miután majdnem az egész kontaktus-réteg ábrázolva van. Jobb oldalon az üvegfolyadék felé esik itt az üveg, és az alapanyagban ritkábban elhelyezkedett korund-kristályok vannak. Az üvegtől távolodva a korund-kristályok sűrűsödnek, továbbá durvaszemcsés mullit üvegbe ágyazva alkotja a szövetet. Ez után következik (a képben nincs benne) az eredeti anyag igen apró, 1–3 mikronos mullitból álló szövege. A kerámikus mullit-kő porózus, így az üvegnek módjában van egyszerűen beáramlani a szövetbe, tehát a kontaktus-réteg itt is azonos szövetű az ömlesztetten öntött mullit anyagok szövetével.

Elterjedt vélemény, hogy a mullit incongruensen olvad 1810 C-fok hőnél, alkáliák jelenléte esetében pedig néhány száz C-fokkal alacsonyabb hőnél bomlik. Ez elfogadhatatlan nézet. Mullit-ömledék lehülve mullittá kristályosodik; ennek a tulajdonságának felhasználásával készülnek a korhart anyagok, melyeket ömledék-ként öntenek, és melyek mullit-kristályhalmazokból állanak.

A nagyrészt és teljesen mullit anyagok — üveg kontaktus-rétegének képe: belül, az üveggel érintkező helytől legtávolabb, a mullit-kristályok között kevés üveg van. Az üveg felé a szövetben nő az üvegmennyiség, a mullit-koncentráció csökken; a mullit-egyének azonban nagyobbak ezután, egyes korund-kristályok gyakran üvegudvarral körülvéve kristályosodnak, s a legkülső zóna csupán üvegbe ágyazott korund-kristályokból áll.

Ugyanazon kristályos anyag oldalhatóságában különbség van a kristály-nagyság függvényében.

A kisebb kristályt környező oldat koncentráltabb. A kádköveknek alkalmazott tűzálló anyagok hőingadozásnak vannak kitéve üzemünkben, tehát bennük az üvegbe ágyazott mullit-kristályok, melyek oldódnak, növekedni kényszerülnek. Üvegbe ágyazott mullit- és korundkristály esetében magasabb hőnél érvényesül a korund nagyobb rácsenergiája. A korund nő, a mullit oldódik, miközben az üvegben az alumínium-ionok a korund felé diffundálnak, végül a mullit elfogy. Hidegebb üvegben az ion-közlekedés nehezebbé válik, és a mullit kristályosodik. A mullit Al₂O₃-on kívül SiO₂-ot is tartalmaz, így kisebb Al₂O₃-koncentráció esetében is kristályosodhat.

A 10. fényképen ábrázolt mullit-tű később kristályosodott, mint a korund-lemez, a korund közelében kisebb Al₂O₃ koncentráció következtében a mullit-rúd hiányosan fejlett.

A mullit, üveg — mint közvetítő — nélkül, csupán hőhatásra nem bomlik olvadáspontjáig.

A kevés Al_2O_3 tartalmú samottok viselkedése eltér a mullit anyagok viselkedésétől a kontaktusban, amennyiben az Al_2O_3 -koncentráció kicsi ahhoz, hogy korund kristályosodhasson. Itt mindössze a mullit-kristályok növekedése megy végbe, ezzel együtt az üveg behatol a szövetbe, és csökkentti az Al_2O_3 tartalmát a köztes üvegben.

Így, különösen alacsonyabb üzemi hőnél, nem kristályosodik korund. A 11. fénykép egy savanyú fazék-fenek üveggontaktusáról készült; itt csupán kétféle szövetelem van jelen: üveg és mullit.

A két szélső határ között a samott Al_2O_3 tartalmától függően minden átmenet lehetséges.

A kontaktus-réteg üveg felé eső felületének viselkedése szabja meg a tűzálló anyag elhasználódásának, üvegben való oldódásának sebességét. Azok az anyagok a legellenállóbbak, melyeknek kontaktus-szövetében nincs üveg. A korhant anyagok tartósabbak a keramikus mullit anyagoknál. Az előbbieken a korund-kristályok a kontakt-rétegben lényegesen szorosabban illeszkednek, mint az utóbbiakban, ezért lassabban oldódnak.

Gyakori jelenség, hogy a tűzálló anyagokból származó részecskék az olvasztott üvegbe kerülnek, és a készáruban — mint üveggövek — selejtet okoznak. Mindazon tűzálló anyagokból, melyek kontaktus-rétegébe üvegbehatolás van, igen könnyen jutnak korund-kristályok az üvegoldvadékba; erre a mullit anyagú kád-gövek leghajlamosabbak. A kontakt hatás folytán az olvasztott üveggel közvetlenül üvegbe ágyazott korund-kristályok helyezkednek el.

Az olvasztott üveg diffúzió útján csökkentti a tűzálló anyag szövetében lévő üveg viszkozitását, így a korund-kristályok a falazatról az olvasztott üvegbe jutnak.

Olyan anyagoknál, melyekben nincs üvegbehatolás, ez nem lehetséges; csupán mechanikai behatolás folytán juthatnak részek az olvasztott üvegbe.

Savanyúbb samottanyag kontaktusában nem kristályosodik korund, csupán a mullit-kristályok növekednek. Falazatból származó mullit-kristályok — aránylag jó oldhatóságuk miatt — nem kerülnek az üvegbe.

A kontaktus-réteg makroszkópián is jól megfigyelhető a tűzálló anyag üveggel érintkező felületéhez közel merőleges törésfelületén, mint világos, majdnem fehér réteg a samott-anyagoknál. A mullit-anyagok kontaktus rétege rózsaszínű az ott kifejlődött, ferroxidtól festett korund-kristályoktól.

Veress Zoltán