

MISKOLCI EGYETEM
Műszaki Anyagtudományi Kar
Kerámia-és Szilikátmérnöki Tanszék

KERÁMIATAN I.

gyakorlati segédlet

4. gyakorlat: Porcelán termékek mázazása, a máz lineáris
hőtágulási együtthatójának meghatározása

Összeállította: **Dr. Simon Andrea**
Géber Róbert

1. A gyakorlat célja

A gyakorlat során a hallgatók négy lépésre bontva megismerik a finomkerámia-ipari termékek gyártástechnológiai folyamatát, ehhez kapcsolódó számítási feladatokat végeznek el. A negyedik gyakorlaton a mázazás technológiáját, illetve a mázak lineáris hőtágulási együtthatójával kapcsolatos számításokat ismerhetik meg.

A laborgyakorlat helye: a Kerámia- és Szilikátmérnöki Tanszék Porotechnológiai Laboratóriumának oktatóterme.

A gyakorlathoz szükséges: számológép (*nem telefon*), periódusos rendszer, saját jegyzet.

2. Ajánlás

A gyakorlat másodéves **Anyagmérnök** BSc képzésben résztvevő nappali hallgatók tantervében szerepel a Kerámiatan I. című tantárgy keretein belül. A gyakorlat elvégzéséhez általános kémiai és matematikai ismeretek, továbbá a szilikátipari alapanyagok összetételének ismerete szükséges.

3. Elméleti alapok

A porcelán termékeket a zsengélessel készítik elő a következő technológiai lépésre, a mázazásra. A máz egy olyan bevonat, amely a termék felületén, az égetési folyamat alatt képződik. A máz funkciói:

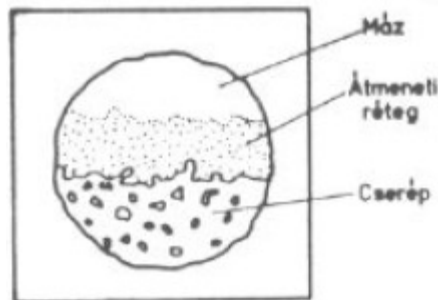
- jobb mechanikai tulajdonságok,
- esztétika,
- vegyi ellenállóképesség,
- felületmódosítás,
- értéknövelés.

A mázazáshoz tiszta felülettel rendelkező, porózus, nyers vagy zsengeált féltermék szükséges, amit néhány másodpercre a máziszapba merítenek. Ennyi idő alatt a cserép magába szívja az iszap nedvességtartalmát, miközben a szárazanyag a cserép felületére tapad. A kialakuló mázréteg vastagsága a cserép porozitásától, az iszap sűrűségétől és a merítés idejétől függ. A mázazás az alábbi módszerekkel mehet végbe:

- merítés,
- ráfolyatás,
- porlasztás,
- elektrosztatikus módszer,

- mázazás előtt viaszolás/utána szivacs.

A mázazott cserép szerkezetét az 1. ábra mutatja. A máz SiO_4 tetraéderekből álló, üveges fázist alkot. Az átmeneti rétegben a fel nem oldódott mázalkotók, és a cserép kristályos alkotói találhatóak. A máz és a cserép eltérő összetételéből és hőtágulásából adódó feszültségeknek az átmeneti rétegben kell kiegyenlítődniük.



1. ábra. Mázazott cserép szerkezet

A mázokat alkotó oxidokat Seger három csoportba sorolta:

- módosító oxidok: Na_2O , K_2O , CaO , MgO , PbO , ZnO ,
- átmeneti oxidok: Al_2O_3 , Fe_2O_3 ,
- rácsképző oxidok: SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 .

A Seger-képlet az oxidokat mólarányban tartalmazza, és a bázikus-savanyú-semleges oxidok arányát mutatja: $\text{RO} - m \text{R}_2\text{O}_3 - n \text{RO}_2$. A Seger-képletben balra kerülnek a módosító oxidok (R_2O vagy RO), középre a átmeneti oxidok (R_2O_3), jobbra pedig a rácsképző oxidok (RO_2) mólszámok. A módosító oxidok mólszám összegének minden esetben egynek kell lenni, amennyiben ez a feltétel nem teljesül, akkor arányosan a képletet egyre kell rendezni.

Az égetés során a hőmérséklet változásával az anyagok változtatják kiterjedésüket. Lineáris hőtágulásról akkor beszélünk, ha vizsgált test hosszához képest annak többi méretét, kiterjedését elhanyagolhatjuk. A lineáris hőtágulási együttható tehát a szilárd anyag hőmérsékletváltozásra adott hosszváltozásának a mértéke, melyet a következő összefüggéssel írhatunk le:

$$\alpha = \frac{1}{L} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T}; [\text{K}^{-1}] \quad (1)$$

ahol:

- α : lineáris hőtágulási együttható; $[\text{K}^{-1}]$
- L : a próbatest eredeti hossza; $[\text{mm}]$
- ΔL : a próbatest hosszváltozása; $[\text{mm}]$
- ΔT : a hőmérséklet változása; $[\text{K}]$

A kerámia cserép és máz az égetés során – eltérő fizikai tulajdonságaik (*cserép: szilárd, máz viszkózus folyadék*) miatt – egymástól eltérő módon viselkednek. Abban az esetben, ha a két alkotórész hőtágulási együtthatója nincs megfelelően megválasztva és összehangolva, akkor a késztermékben feszültség keletkezik. A máz és a kerámia cserép között feszültségmentes, ideális állapot nem jöhet létre, mivel a máz a cserép különböző mélységeiben eltérő kémiai, kristallográfiai és fizikai tulajdonságokkal rendelkezik.

A máz magas hőmérsékleten olvadék formájában van jelen a rendszerben. A hűlés kezdetekor a cserép összehúzódása nem okoz gondot, azonban alacsonyabb hőmérsékleten a máz is fokozatosan kezd megdermedni. Ettől kezdve a mindkét anyagnak már együtt kell zsugorodnia. Ha ez a feltétel nem teljesül, akkor a következő esetek következhetnek be:

- Ha a máz hőtágulási együtthatója nagyobb, mint a kerámia cserépé, akkor a máznak többet kellene zsugorodnia. Mivel ezt a cserép nem engedi, így a máz anyagában húzófeszültség alakul ki. Ha a húzófeszültség nagysága meghaladja a máz mechanikai szilárdsága és rugalmassága által még elviselt értéket, megszűnik a máz egyenletes felülete, folytonossága, és hajszáltrepedések jelennek meg a felületen.
- Ha a máz hőtágulási együtthatója kisebb, mint a kerámia cserépé, akkor lehűlés során a máz kevesebbet zsugorodik. Ennek következtében a máz anyagában nyomófeszültség, a cserépben pedig húzófeszültség alakul ki, amely miatt a máz lepattoghat.

A mázakat a nyomófeszültség domborúvá, a húzófeszültség pedig homorúvá görbíti.

A hajszáltrepedések, illetve lepattogzások megszüntetésének két lehetséges módja lehetséges:

1. A porcelán öntőmassza alkotórészeit kell megváltoztatni, a máz összetételét pedig változatlanul kell hagyni.
2. A máz összetételét kell megváltoztatni, a massza összetételét pedig változatlanul kell hagyni.

4.1. A lineáris hőtágulási együttható meghatározása számítással

Határozzuk meg az 1. Táblázatban megadott összetételű máz lineáris hőtágulási együtthatóját.

1. Táblázat. A máz oxidos összetétele és jellemzői

Oxid	Anyagmennyiség, mol	Hőtágulási együttható, $\cdot 10^{-7}$	Moláris tömeg, g/mol
MgO	0,195	0,1	40
CaO	0,578	5	56
K ₂ O	0,227	8,5	94
Al ₂ O ₃	0,392	0,5	102
SiO ₂	3,72	0,8	60

Mivel a máz lineáris hőtágulási együtthatójának számításához ismernünk kell a tömeg%-os összetételt, így elsőként a mázat alkotó oxidok tömegét kell meghatározni.

$$m = n \cdot M \quad (2)$$

MgO	$m_{\text{MgO}} = 0,195 \text{ mol} \cdot 40 \text{ g/mol} = 7,8 \text{ g}$
CaO	$M_{\text{CaO}} = 0,578 \text{ mol} \cdot 56 \text{ g/mol} = 32,4 \text{ g}$
K ₂ O	$M_{\text{K}_2\text{O}} = 0,227 \text{ mol} \cdot 94 \text{ g/mol} = 21,3 \text{ g}$
Al ₂ O ₃	$M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,392 \text{ mol} \cdot 102 \text{ g/mol} = 40 \text{ g}$
SiO ₂	$M_{\text{SiO}_2} = 3,72 \text{ mol} \cdot 60 \text{ g/mol} = 223,2 \text{ g}$
Σm	309,8 g

Most határozzuk meg a máz tömeg%-os összetételét.

MgO:	$7,8/309,8 \cdot 100 = 2,6\%$
CaO:	$32,4/309,8 \cdot 100 = 10,5\%$
K ₂ O:	$21,3/309,8 \cdot 100 = 6,9\%$
Al ₂ O ₃ :	$40/309,8 \cdot 100 = 12,9\%$
SiO ₂ :	$223,2/309,8 \cdot 100 = 72,2\%$

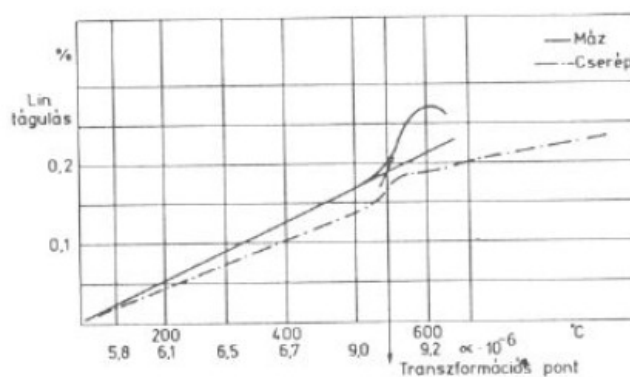
A máz lineáris hőtágulási együtthatója:

$$\alpha_{\text{máz}} = \frac{m_1 \cdot x_1 + m_2 \cdot x_2 + \dots + m_i \cdot x_i}{100} \quad (3)$$

$$\alpha_{\text{máz}} = \frac{(2,6 \cdot 0,1 + 10,5 \cdot 5 + 6,9 \cdot 8,5 + 12,9 \cdot 0,5 + 72,2 \cdot 0,8) \cdot 10^{-7}}{100} = 1,716 \cdot 10^{-7}$$

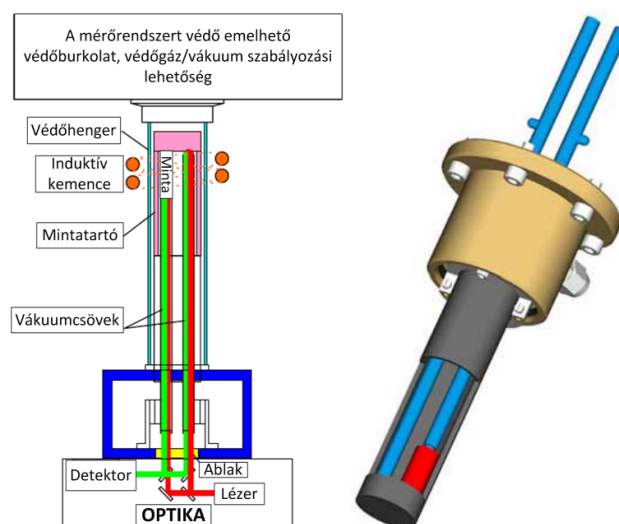
4.2. A lineáris hőtágulási együttható dilatációs meghatározása

A számítással kapott eredmények kissé eltérnek a méréssel meghatározható értékektől, ennek ellenére jól hasznosíthatók a gyakorlatban. Az eltérés egyrészt az illó mázalkotóknak, másrészt az átmeneti réteg kialakulásának¹ köszönhető. A hőtágulás méréséhez a dilatációs mintatartójába helyezett mintadarabot hevítik, közben rögzítik a minta hosszváltozását. Annak érdekében, hogy a máz és a cserép hőtágulását össze lehessen hasonlítani, mindkét anyag mérésére szükség van (2. ábra).



2. ábra. Máz és cserép dilatogramja

A legáltalánosabban használt dilatációs dilatációktól eltérően - melyek nyomórudas elven működnek - a gyakorlat során a kerámia próbatetek hőtágulási együtthatójának méréséhez a *Linseis L75* típusú lézer dilatációs dilatációt használjuk. A berendezés elvi működését és térbeli rajzát a 3. ábra szemlélteti.



3. ábra .A lézer dilatációs dilatáció működési elve

¹ A részleges oldódás miatt a máz kémiai összetétele megváltozik.

A mérés során egy maximálisan 20 mm hosszúságú és 7 mm átmérőjű kerámia próbatest mérésére van lehetőségünk. A minta egy mozgatható dugattyúval (vákuumcsővel) illeszthető a mérőegységbe. Az optikai egységből egy detektoron és egy ablakon át, a vákuumcsöveken keresztül érkezik a vizsgálatához használt lézersugár a minta felületére. A módszer előnye, hogy a minta hő hatására bekövetkező tágulása nagyon pontosan mérhető a lézersugár segítségével. A próbatest kiesését egy hőálló védőhenger akadályozza meg, a kívánt hőmérsékletet pedig indukciós kemence segítségével akár 1000 °C-ig is beállíthatjuk. A mérés során a hőtágulási együttható értékét differenciális módszerrel, egy etalonhoz hasonlítva határozzuk meg.

Irodalomjegyzék

- [1] Szilikátipari kézikönyv, főszerk. Dr. Tamás Ferenc, Műszaki Könyvkiadó, Bp., 1982
- [2] Somodi Zsuzsa, Pálffy András, Dr. Kámory Lajos: Finomkerámiaipari technológia, Budapest, 1984

1A		8A													
1	H	2A		3A		4A		5A		6A		7A		2	He
1.00794		4	Be	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	4.002602
3	Li	11	Na	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	18.9984032
6.941	9.012182	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	20.1797
22.989768	24.3050	19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	39.948
39.0983	40.078	37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	83.798
85.4678	87.62	55	Cs	56	Ba	57-71	Lanthanides	72	Hf	73	Ta	74	W	75	86
132.9054519	137.327	87	Fr	88	Ra	89-103	Actinides	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	118
[223]	[226]	101	La	102	Ce	103	Pr	104	Nd	105	Pm	106	Sm	107	118
		101	138.90547	140.116	140.90765	144.242	145	150.36	151.964	157.25	158.92535	162.500	164.93032	167.259	174.9668
		101	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	103
		101	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Lr
		101	[227]	232.03806	231.03688	238.02891	[237]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[252]	[257]	[262]
		101	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	71
		101	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Lu
		101	138.90547	140.116	140.90765	144.242	[145]	150.36	151.964	157.25	158.92535	162.500	164.93032	167.259	174.9668
		101	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	103
		101	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Lr
		101	[227]	232.03806	231.03688	238.02891	[237]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[252]	[257]	[262]
		101	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	71
		101	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Lu
		101	138.90547	140.116	140.90765	144.242	[145]	150.36	151.964	157.25	158.92535	162.500	164.93032	167.259	174.9668
		101	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	103
		101	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Lr
		101	[227]	232.03806	231.03688	238.02891	[237]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[252]	[257]	[262]
		101	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	71
		101	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Lu
		101	138.90547	140.116	140.90765	144.242	[145]	150.36	151.964	157.25	158.92535	162.500	164.93032	167.259	174.9668
		101	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	103
		101	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Lr
		101	[227]	232.03806	231.03688	238.02891	[237]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[252]	[257]	[262]
		101	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	71
		101	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Lu
		101	138.90547	140.116	140.90765	144.242	[145]	150.36	151.964	157.25	158.92535	162.500	164.93032	167.259	174.9668
		101	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	103
		101	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Lr
		101	[227]	232.03806	231.03688	238.02891	[237]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[252]	[257]	[262]
		101	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	71
		101	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Lu
		101	138.90547	140.116	140.90765	144.242	[145]	150.36	151.964	157.25	158.92535	162.500	164.93032	167.259	174.9668
		101	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	103
		101	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Lr
		101	[227]	232.03806	231.03688	238.02891	[237]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[252]	[257]	[262]

Lantanoidák

Aktinoidák