

Üvegyapot termékek korrózióállóságának objektív megítélése

SZEMÁN JÓZSEF • jszeman@freemail.hu

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

Detached determination of glasscorrosion of glass wool

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

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

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

Az üvegről

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

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

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

Az üveg tulajdonságai

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

Szemán József

(1949) 1973-ban végzett a Veszprémi

Vegyipari Egyetemen, nehézüvegipari szak,

folyamatszabályozás ágazaton.

Munkahelyei: Salgótarjáni Kohászati Üzemek,

Nógrádi Szénbányák, Salgótarjáni Üvegyapot

Rt, jelenleg nyugdíjas. Publikációi: cikkek az

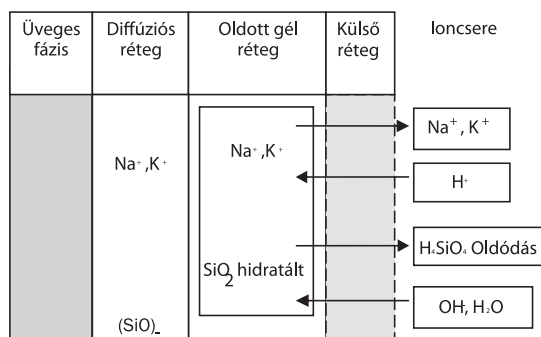
ÉPÍTŐANYAG-ban.

Az üveg oldódása

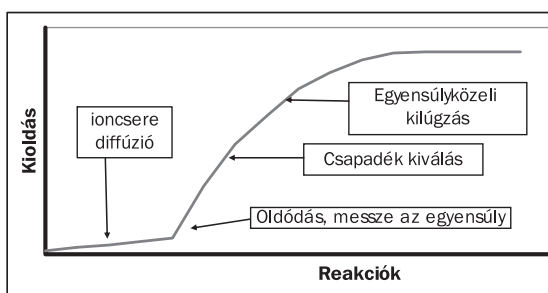
Zárt rendszerben az üveg víz hatására a következő folyamatok eredményeként oldódik. Az üvegoldódás folyamatait a sokalkotós üvegösszetétel (alkáliák, alkáli-földfémek, alumínium, bór, stb.) alapvetően befolyásolja. Három részfolyamat különíthető el:

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

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



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



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

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

Az üveg oldódás hatása

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A vezetőképesség és az oldott anyagok koncentrációja

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

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

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

A mérés

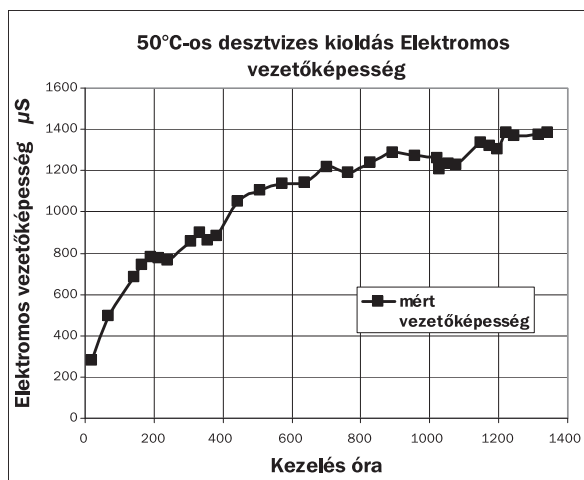
Az üzemi gyakorlatban is egyszerűen végrehajtható vizsgálatok kialakításához Wojnárovitsné [1] ajánlásait vettük figyelembe, és 1:60 minta: víz arányt és folyamatos kezelést alkalmaztunk. Teflon edénybe 300 ml desztillált vízbe 5,0 gramm kezeletlen üvegyapot termékmintát helyeztünk el úgy, hogy a víz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

A modell felállításához felhasznált üvegyapot termék oxidos összetétele m%:

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

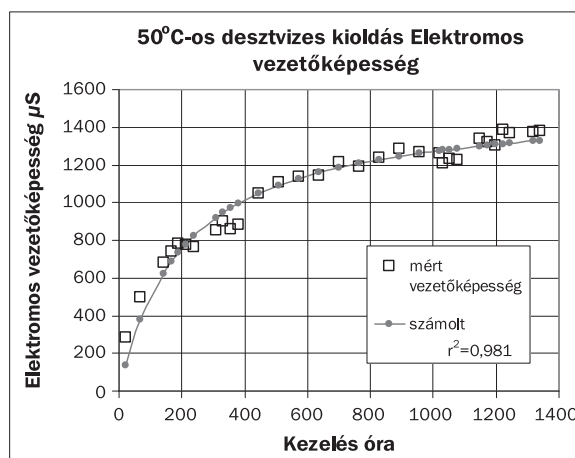
$$S_{\infty} = \frac{b}{a} \quad (3)$$

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

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

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

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



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

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

minta	Oxidus összetétel m%								Vezetőképesség (μS) óránál				
	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	B_2O_3	Fe_2O_3	50	100	200	400	S_{∞}
1	65,8	8,3	2,4	2,5	14,4	1,0	5,3	0,26	178	260	310	384	430
2	60,3	7,6	3,9	2,4	17,2	0,5	8,0	0,08	577	899	1247	1546	2034
3	60,2	7,5	4,0	2,4	17,0	0,9	7,9	0,07	694	1033	1366	1628	2015
4	59,4	7,9	4	2,1	17,8	0,3	8,4	0,11	532	820	1123	1397	1785
5	65,0	7,4	3,3	2,7	15,4	1,3	4,6	0,34	164	291	479	705	1336

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

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

Összefoglalás

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

Felhasznált irodalom

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