

Det här verket har digitaliserats vid Göteborgs universitetsbibliotek. Alla tryckta texter är OCR-tolkade till maskinläsbar text. Det betyder att du kan söka och kopiera texten från dokumentet. Vissa äldre dokument med dåligt tryck kan vara svåra att OCR-tolka korrekt vilket medför att den OCR-tolkade texten kan innehålla fel och därför bör man visuellt jämföra med verkets bilder för att avgöra vad som är riktigt.

This work has been digitized at Gothenburg University Library. All printed texts have been OCR-processed and converted to machine readable text. This means that you can search and copy text from the document. Some early printed books are hard to OCR-process correctly and the text may contain errors, so one should always visually compare it with the images to determine what is correct.



DOKTORSAVHANDLINGAR
VID
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Nr 2

INAKTIVA GASERS INVERKAN PÅ KERA-
MISKA PRODUKTERS ÅLDNING I FUKTIG
LUFT SPECIELLT MED HÄNSYN TILL
UPPKOMSTEN AV GLASYRSPRICKOR

AV

F. SANDFORD



G Ö T E B O R G 1 9 4 6

CHALMERS TEKNISKA
HÖGSKOLAS BIBLIOTEK

Chalmers Tekniska
Högskolas Bibliotek

T

822

INAKTIVA GASERS INVERKAN PÅ KERA-
MISKA PRODUKTERS ÅLDNING I FUKTIG
LUFT SPECIELLT MED HÄNSYN TILL
UPPKOMSTEN AV GLASYRSPRICKOR

AV

F. SANDFORD

AKADEMISK AVHANDLING

SOM MED TILLSTÅND AV CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
FÖR TEKNOLOGIE DOKTORSGRADS VINNANDE TILL
OFFENTLIG GRANSKNING FRAMLÄGGES Å FÖRELÄSNINGS-
SALEN VID INSTITUTIONEN FÖR VÄG- OCH VATTENBYGG-
NAD, NYA CHALMERS, GIBRALTARGATAN 5 C, GÖTEBORG,
LÖRDAGEN DEN 25 MAJ 1946 KL. 10 F. M.

GÖTEBORG 1946
ELANDERS BOKTRYCKERI AKTIEBOLAG

CHALMERS TEKNISKA
HÖGSKOLAS BIBLIOTEK

MOXMA
1943

862A

DOKTORSAVHANDLINGAR
VID
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Nr 2

INAKTIVA GASERS INVERKAN PÅ KERA=
MISKA PRODUKTERS ÅLDNING I FUKTIG
LUFT SPECIELLT MED HÄNSYN TILL
UPPKOMSTEN AV GLASYRSPRICKOR

AV

F. SANDFORD



GÖTEBORG 1946
ELANDERS BOKTRYCKERI AKTIEBOLAG

CHALMERS TEKNISKA
HÖGSKOLAS BIBLIOTEK

FÖRORD

Föreliggande arbete har utförts på Inst. f. silikatkemisk forskning, vars föreståndare, Prof. Dr. J. A. HEDVALL, jag tackar för det stora intresse, han visat för dessa undersökningars utförande.

Undersökningarna ha till vissa delar möjliggjorts genom ekonomiskt understöd från A.-B. Gustavsbergs Porslinsfabrik samt genom stipendium ur Gustav Werners donationsfond utdelat av Göteborgs Kungl. Vetenskaps- och Vitterhetssamhälle.

Jag vill här även framföra ett tack till Elanders Boktryckeri Aktiebolag, som trots försvårade arbetsomständigheter utfört tryckningen av detta arbete med en rekordartad snabbhet.

Göteborg i maj 1946.

Folke Sandford.

Innehållsförteckning

	Sid.
Förord	3
I. Tidigare undersökningar	7
1. Inledning	7
2. Begreppet åldring	9
3. Anpassningen mellan skärv och glasyr	10
4. Vattensvällningen hos skärven	17
5. De brända, keramiska råmaterialens åldring under inverkan av luftens fuktighet	18
6. Massasammansättningens betydelse för skärvens åldring	21
7. Bränningens betydelse för skärvens åldring	24
8. Ugnsatmosfärens inverkan på produkternas egenskaper	25
II. Uppgiften	30
III. Utgångsmaterialen	34
IV. Försökens utförande	38
1. Bestämning av sorptionsisotermerna	40
2. Bestämning av porositeten	41
3. Bestämning av genomsläppligheten	41
4. Bestämning av viktsökningen och förlängningen i autoklav	42
5. Bestämning av förlängningen i starkt fuktig luft	43
6. Bestämning av termiska utvidgningen	43
7. Bestämning av böjhållfastheten	43
8. Bestämning av slagböjhållfastheten	43
V. Teoretiskt angående sorptionsisotermerna	44
VI. Försöksresultaten	51
1. Sorptionsisotermerna	51
a) för lera och kaolin	54
b) för massorna	67
2. Porositeten	78
3. Genomsläppligheten	84
4. Viktsökningen och förlängningen i autoklav	84
5. Förlängningen i starkt fuktig luft	93
6. Termiska utvidgningen	94
7. Böjhållfastheten	98
8. Slagböjhållfastheten	99
9. Mikroskopiska undersökningen	100

	Sid.
VII. Diskussion av försöksresultaten	102
1. Sorptionsisotermerna	102
2. Porositeten, genomsläppligheten, förlängningen och viktsökningen i autoklav samt förlängningen i starkt fuktig luft	113
3. Termiska utvidgningen, böjhållfastheten och slagböjhållfastheten	115
4. Mikroskopiska undersökningen	118
VIII. Försöksresultatens betydelse för praktiken	121
IX. Sammanfattning av försöksresultaten	125
Summary	126

I. Tidigare undersökningar

1. Inledning

En av de praktiskt viktigaste egenskaperna hos keramiska produkter är deras beständighet mot vatten i form av vätska eller ånga. Det är känt sedan gammalt, att en porös, glaserad vara efter något års lagring mycket ofta företer s. k. »spit-out», om den brännes i dekorugn vid en temperatur i trakten av glasyrens mjukningstemperatur.¹⁾ Detta fenomen yttrar sig så, att glasyrytan vid dekorugsbränningen blir översållad med små, ytterst tunnväggiga glasyrbubblor av ett knappnålshuvuds storlek. Stryker man med handen över en sådan glasyryta, rivs bubblorna sönder, och ytan kännes sträv som ett sandpapper.

Redan tidigt var man på det klara med att »spit-out»-fenomenet förorsakas av en gasutveckling i skärven, varigenom den i sitt mjukningsintervall befintliga glasyren blåses upp i tunnväggiga bubblor. Angående orsaken till gasutvecklingen äro emellertid meningarna delade. Många forskare anse sig ha bevisat, att i skärven under glattugsbränningen avskilda, osynligt små kolpartiklar vid förbränning i den oxiderande dekorugsatmosfären giva upphov till de gaser, som förorsaka »spit-out»-fenomenet; andra ha iakttagit, att skärven vid upphettning efter en längre tids lagring i luft avger vattenånga.²⁾ Faktum är, att »spit-out»-fenomenet alltid uppträder vid dekorbränning av under en längre tid lagrat gods i markerat större omfattning än vid dekorbränning av färskt glattgods, då »spit-out» oftast inte alls förekommer. Iakttagelser, som av författaren gjorts vid en större fabrik för fajanstillverkning, ge vid handen, att risken för »spit-out» ökar nästan proportionellt mot glattgodsets lagringstid och att de vid dekorbränningen avgivna gaserna bestå till övervägande del av vattenånga.

Det är emellertid inte enbart porös skärv, som besitter förmågan

¹⁾ J. W. MELLOR, *Trans. ceram. Soc.* 35 (1936), s. 1 och 355.

²⁾ *Bureau of Standards, J. FRANKLIN Inst.* 214 (1932), s. 474.

att binda luftens vattenånga. Författaren har iakttagit, att benäktade gods, som hade en ålder av c:a 50 år, vid upphettning i dekorugn förvandlats till en pimpstensartad produkt. De från godset avgivna gaserna utgöras av praktiskt taget enbart vattenånga. — Gamla glasföremål äro ofta »blinda» i stor utsträckning beroende på inverkan av luftfuktigheten.¹⁾

Beträffande keramiska produkter är det ganska naturligt, att risken för vattenångangrepp är störst för porösa sådana, enär dessa förete en ansenlig angreppsytta. Vattenupptagningen har till följd en större eller mindre svällning av skärven.²⁾ *Blir svällningen så stor, att glasyren utsättes för dragspänningar av tillräcklig storlek, uppstå glasyrsprickor, vilkas bekämpande utgör ett vitalt problem inom fabrikationen av glaserade, porösa produkter.*

Den erfarna keramikern vet, att en riktigt sammansatt och rätt behandlad massa kan ge en mot vattenånga ganska resistent skärv. Rågodsbränningen är av avgörande betydelse för skärvens egenskaper överhuvud taget och särskilt för dess vattenbeständighet.³⁾ Såväl bränntemperaturen som bränntiden ha ägnats stor uppmärksamhet av olika forskare och erbjuda knappast några större tekniska problem. Man vet med stor exakthet, hur de skola anpassas, för att ett gott resultat skall erhållas. Däremot har man inte ägnat något större intresse åt atmosfären i ugnen under bränningen. Med avseende på förbränningsförloppet betydelse för bränsleekonomin iakttagas naturligtvis att ugnsatmosfären hålles vid lämplig sammansättning.⁴⁾ För fältspatäktade porslin fordras under vissa avsnitt av bränningen reducerande atmosfär för svavelreningens skull,⁵⁾ samt för att godset skall bli vitt.⁶⁾ Vid klinkerfabrikationen⁷⁾ använder man sig av reducerande ugnsatmosfär för att få till stånd en vid lägre temperatur försiggående sintring, genom att trevärt järn överföres till tvåvärt, som ger mera lättsmälta silikater än sådana innehållande trevärt järn. *Det är sålunda de rent kemiska effekterna av atmosfärens inverkan, som man hittills beaktat. På senare tid har emellertid av*

¹⁾ J. A. HEDVALL o. R. JAGITSCH, Chalmers Tekn. Högskolas Handl. (1943), nr. 19.

²⁾ H. G. SCHURECHT, J. Amer. ceram. Soc. 11 (1928), s. 271.

³⁾ Jfr. t. ex. L. R. BARRET, Trans. ceram. Soc. 36 (1937), s. 201.

⁴⁾ W. STEGER, Wärmewirtschaft in der keram. Ind., (Dresden u. Leipzig 1927).

⁵⁾ Sulfiter och sulfider sönderdelas lättare av kiselsyra än sulfater.

⁶⁾ R. RIEKE o. W. FAUST, Ber. dtsh. keram. Ges. 10 (1929), s. 567.

⁷⁾ A. E. J. VICKERS o. L. F. THEOBALD, Trans. ceram. Soc. 24 (1924/5), s. 93.

flera forskare¹⁾ visats, att även i vanlig kemisk bemärkelse inaktiva gaser inverka på de i dem upphettade ämnenas egenskaper. Så t. ex. är kvarts, som upphettats i syre, mera reaktiv än sådan, som upphettats i kväve, trots att någon reaktion i vanlig mening icke kan ske mellan kvarts och syre respektive kväve. *Det är av största intresse att få klarhet i de »inaktiva» gasernas betydelse för keramiska produkters vattenresistens, d. v. s. deras förmåga att motstå den »åldring», som de genomgå vid lagring i fuktig luft och som t. ex. kan ha till följd, att de glasyrspricka och bliva odugliga.*

2. Begreppet åldring

Begreppet *åldring* användes ursprungligen om de förändringar, som i samband med vattenavgivning försiggå i geler och som slutligen ha till följd att stabila kristallina produkter bildas.²⁾ (Så t. ex. avger kiselsyregel vatten och övergår så småningom till kristallin SiO_2) Såsom åldringsprocesser i strängt teoretisk bemärkelse betecknas även rekristallisationen och avglasningen, d. v. s. processer genom vilka instabila, energirika produkter utan att ändra sin kemiska sammansättning övergå till stabila sådana.

I praktiken använder man dessutom ofta beteckningen *åldring* om alla de sakta försiggående förändringar, som gentemot vatten instabila keramiska produkter undergå vid lagring i fuktig luft; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tar t. ex. med stor begärlighet upp vatten, varvid bildas mer eller mindre väl definierade bevattningsprodukter.^{3) 4)} Glasprodukter bli, om de under lång tid utsättas för fuktangrepp, »blinda» genom den hydrolytiska sönderdelning, som glaset under vattnets inverkan genomgår.⁵⁾ *I fortsättningen av detta arbete kommer ordet åldring att användas även såsom beteckning för de hydratiseringsfenomen, som keramiskt material är utsatt för under inverkan av fuktig luft.*

¹⁾ J. A. HEDVALL, IVA 1 (1942) — G. HÜTTIG, S. CASSIRER-BANO o. E. STROTZER, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. 42 (1936), s. 306. W. JANDER o. W. STAMM, Z. anorg. allg. Chem. 190 (1930), s. 65. K. FISCHBECK, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40 (1934), s. 384.

²⁾ Jfr. R. FRICKE, Kolloid-Z. 69 (1934), s. 312.

³⁾ G. HÜTTIG, Zeitschr. f. anorg. allg. Chem. 214 (1933), Hf. 3.

⁴⁾ F. SANDFORD, Chalmers Tekn. Högskolas Handl. (1944), nr. 36, s. 29.

⁵⁾ J. A. HEDVALL o. R. JAGITSCH, l. c.

3. Anpassningen mellan skärv och glasyr

* Den keramiska skärven förses ofta med en glasyr, som har till uppgift att förläna föremålen en glansig, lätt rengörbar yta. Vid porös skärv förhindrar glasyren dessutom vätskor av olika slag att tränga in i skärvens porer. Färgade glasyrer användas även i dekorationssyfte.

Keramiska glasyrer äro glas av speciell sammansättning, vilka äro betydligt mera lättsmälta än den skärv, på vilken de skola anbringas. Sammansättningen kan variera inom mycket vida gränser. Det finns glasyrer, som bestå av endast två oxidkomponenter men även sådana, som äro uppbyggda av upp till 10 eller flera oxider. Gemensamt för alla glasyrer torde vara, att de innehålla SiO_2 såsom sur komponent.¹⁾

Här är icke platsen för beskrivning av de otaliga i praktiken förekommande glasyrtyperna med efter deras sammansättning varierande speciella egenskaper. Det gives emellertid vissa allmänna egenskaper, som principiellt gå igen för alla glasyrer, nämligen deras förmåga att förete infrusna jämvikter och i samband därmed att uppvisa med avkylningshastigheten varierande egenskaper, av vilka den termiska utvidningen är av avgörande betydelse för bedömningen av en glasyrs förmåga att sitta sprickfritt på en given skärv. Genom de undersökningar, som utförts av ENGLISH och TURNER,²⁾ har det blivit möjligt att ur de ingående oxidkomponenternas partiella utvidningskoefficienter beräkna utvidningskoefficienten för glasyrer såsom en additiv egenskap inom ett ganska brett sammansättningsområde.

TABELL 1.

Partiella kubiska utvidningskoefficienter enligt ENGLISH o. TURNER.

Na_2O	$12,96 \times 10^{-7}$
K_2O	$11,7 \times 10^{-7}$
CaO	$4,89 \times 10^{-7}$
BaO	$4,2 \times 10^{-7}$
PbO	$3,2 \times 10^{-7}$
ZnO	$0,21 \times 10^{-7}$
MgO	$1,35 \times 10^{-7}$
ZrO_2	$0,69 \times 10^{-7}$
Al_2O_3	$0,42 \times 10^{-7}$
SiO_2	$0,15 \times 10^{-7}$
B_2O_3	$-1,98 \times 10^{-7}$

¹⁾ H. A. SEGER, Gesammelte Schriften (Berlin 1908).

²⁾ S. ENGLISH o. W. E. S. TURNER, J. Amer. ceram. Soc. 10 (1927), s. 551.

Tabellvärdena gälla för normalt sammansatta glasyrer. Skulle t. ex. B_2O_3 överstiga 15 % i en glasyr, byter dess partiella volymutvidgningskoefficient tecken. Man får sålunda ställa sig kritisk mot de i tabellen angivna värdena vid beräkning av abnormt sammansatta glasyrer och framför allt vid beräkning av s. k. mattglasyrer, i vilka glasyren föreligger i till stor del kristallin form.

De värden på utvidgningskoefficienter, som låta sig beräknas med hjälp av ENGLISH och TURNERS partiella koefficienter, äro medelutvidgningskoefficienter mellan 0° och glasyrens mjukningstemperatur. Detta medelvärde är emellertid inte alltid tillräckligt upplysande. Glasyrernas utvidgningsförlopp är nämligen icke lineärt beroende av temperaturen mer än till en viss gräns, utöver vilken avvikelser förekommer i ena eller andra riktningen beroende på glasyrens termiska förhistoria. Figur 1 visar på ett särdeles överskådligt sätt i princip en glasyrs utvidgning såsom funktion av temperaturen

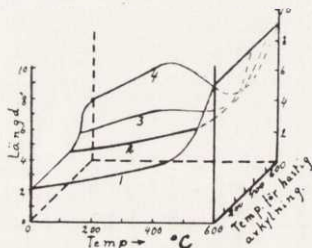


Fig. 1.

och avkylningshastigheten.¹⁾ Om man utgår från fyra stycken vid 600° lika långa stavar av en glasyr samt låter stav nr 1 svalna sakta ända ned till $0^\circ C$ så erhålles, om denna stav ånyo upphettas till 600° , ett utvidgningsförlopp, som angives av kurva 1 i figuren. På analogt sätt erhålles kurvorna 2 och 3 för stavar, som fått sakta svalna till respektive 400 och 500° och därifrån plötsligt avkylts till 0° . Kurva 4 gäller för plötslig avkyllning från 600° till 0° .

Av kurva 4 fig. 1 framgår, att en hastigt avkyld glasyr företer en helt annan medelutvidgningskoefficient mellan 0° och 600° än en sakta avkyld sådan. Men det är inte nog härmed. Vid 300° antager den hastigt kylda glasyren negativ utvidgningskoefficient till omkring 500° , varefter koefficienten åter blir positiv. Den sakta kylda glasyrens utvidgningskoefficient är positiv med en stark stigning ca. 100° under mjukningstemperaturen. Mellan dessa båda ytterlighetsförlopp finnas givetvis mellanstadier, som representeras av t. ex. kurva 2 och 3.

TAMMANN²⁾ och hans skola ha på ett synnerligen ingående sätt bearbetat anomalifenomenen hos glas. Inom transformationsinter-

¹⁾ A. WEYL, Bulletin Amer. ceram. Soc. 18 (1939), nr. 11, s. 416.

²⁾ G. TAMMANN, Der Glaszustand, (Leipzig 1932); Der Aggregatzustand, (Leipzig 1932).

vallet ändras diskontinuerligt samtliga glasets egenskaper såsom utvidgningskoefficient, viskositet, dielektricitetskonstant, elektrisk ledningsförmåga m. fl. Transformationsintervallens läge är emellertid inte någon materialkonstant utan varierar med glasets förhistoria.¹⁾ BERGER²⁾ har visat, att den diskontinuerliga förändringen, som glasets egenskaper genomgå i transformationsintervallet är följden av en dissociation av glasets molekyllkomplex. Mot varje temperatur svarar en viss dissociationsjämvikt, som hinner att ställa in sig, om glaset kyls sakta från transformationsintervallet. Vid rask avsväl-

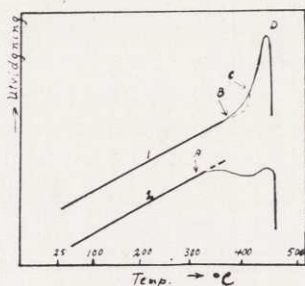


Fig. 2.

ning hinna ej dissociationsjämvikterna att inställa sig utan frysa inne på ett högre dissociationsstadium. Upphettas ett hastigt avkyllt glas, företer det transformationseffekter vid betydligt lägre temperatur än ett sakta avkyllt. Detta förhållande framgår av fig. 1, kurva 1 jfr. 4 samt av fig. 2, som innehåller utvidgningskurvorna för sakta respektive raskt avkyld glasyr.³⁾ Vid B resp. A på de båda kurvorna börjar glasens s. k. kritiska intervall, från och med vilken

glasens molekyllkomplex besitta sådan rörlighet, att de kunna dissocieras eller aggregeras beroende på omständigheterna. Den sakta kylda glasen dissocieras i tilltagande grad i det kritiska intervallet, och utvidgningen tilltar diskontinuerligt, tills glasen i punkt D fig. 2 på grund av mjukning börjar sammantryckas. I den raskt avkylda glasen föreliggå infrusna jämvikter. Redan vid punkt A i fig. 2 är rörligheten för partiklarna i en sådan glasyr så stor, att det infrusna tillståndet kan börja övergå till jämviktstillståndet, vilket i detta fall uppnås genom en aggregation i glasen med påföljd, att glasen krymper och ger upphov till det minimum på utvidgningskurvan, vilket är betecknande för glasyrer, som raskt avkyllts.

Enligt undersökningar av SALMANG och VON STÖSSER⁴⁾ har det visat sig, att hastigt avkyllt glas är mindre resistent mot kemiska angrepp än sakta avkyllt. Det hastigt avkylda glaset är sålunda

¹⁾ H. SALMANG o. F. GEREIS, *Naturwiss.* 21 (1933), s. 393; J. A. HEDVALL o. F. SANDFORD, *Glastechn. Ber.* 20 (1942), s. 262.

²⁾ E. BERGER, *Glastechn. Ber.* 5 (1928), s. 395 ff.

³⁾ W. STEGER, *Ber. dtsch. keram. Ges.* 11 (1931), s. 139.

⁴⁾ H. SALMANG o. K. VON STÖSSER, *Glastechn. Ber.* 8 (1930), s. 474—478.

aktivt, d. v. s. mera energirikt än det sakta avkylda, och det har därför möjlighet att åldras, om omständigheterna härför äro gynnsamma. Hastigt avkyllt, energirikt glas övergår då till det sakta avkylda glasets energifattigare tillstånd, vilket i sin tur kan efterföljas av avglasning.

Det är inte endast glasyrer och glas överhuvud taget, som äro till sina egenskaper beroende av avkylningsförhållandena utan givetvis även keramisk skärv och särskilt sådan med hög glashalt, d. v. s. äkta

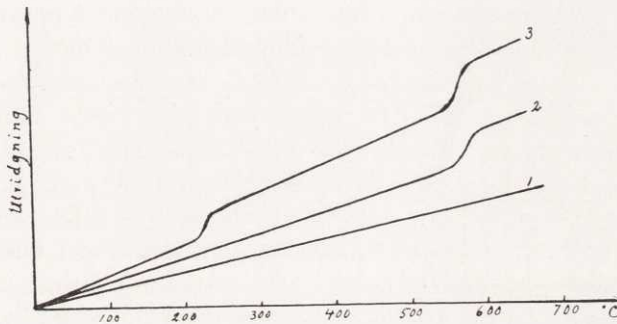


Fig. 3.

skärv och stengods. Så har SINGER¹⁾ iakttagit, att stengods, som i sin användning utsättes för upprepade upphettningar, åldras. SINGER fann att stengodsets glasfas var säte för åldringen. Genom att på konstgjord väg låta denna gå av stapeln vid bränningen genom att bromsa upp avsvalningshastigheten inom det temperaturområde, där glasfasen har sitt transformationsintervall, erhöles en stabilare produkt. Såväl glasig som porös skärv äro vad utvidningsförloppet beträffar beroende av avsvalningshastigheten men icke i tillnärmelsevis så hög grad som glasyrerna. En tätbränd skärv har ett utvidningsförlopp, som är ganska nära lineärt,²⁾ under det att porös skärv oftast företer en av de i densamma ingående ej avreagerade rationella beståndsdelarna beroende utvidningskurva. Fig. 3 visar schematiskt utvidningskurvorna för en tätbränd (1) och två porösa massor (2, 3). De båda porösa massorna ha samma rationella sammansättning dock med den skillnaden, att kvartsen i den ena (2) är ersatt med kalcinerad flinta (kristobalit) i den andra (3). Man kan tydligt kon-

¹⁾ F. SINGER, Ber. dtsch. keram. Ges. 10 (1929), s. 269.

²⁾ A. KANZ, Mitt. Forsch.-Inst. verein. Stahlwerke, Dortmund 2 (1931), s. 77.

statera kvartsens och kristobaliten utvidgningsknyckar vid 575° och 230° respektive.¹⁾

För att en glasyr skall sitta sprickfritt på en skärv, borde skärv och glasyr ha samma utvidgningsförlopp. Detta är praktiskt taget aldrig möjligt att åstadkomma. Man vet emellertid, att draghållfastheten för glasyrerna äro åtskilliga gånger mindre än deras tryckhållfasthet. Det är därför olämpligt att riskera, att glasyren kommer under dragning, och för den skull beräknas alltid²⁾ glasyren så, att den kommer att stå under lagom tryck. Av fig. 3 framgår tre olika typer på utvidgningsförlopp, som ofta förekomma i praktiken: den täta massans med låg utvidgningskoefficient och den porösa massans med hög utvidgningskoefficient och starkt markerade knyckar på utvidgningskurvorna. De porösa massorna förses vanligen med lättsmälta glasyrer, vilkas mjukningstemperaturer ligga lägre än massornas kvartsknyckar, vilka därigenom inte förorsaka direkta svårigheter på glasyranpassningen. Däremot är kristobalitknycken vid 230° särdeles störande i utvidgningsavseende och bör undvikas i massor, som utsätts för upprepad upphettning till över 200° .

Förutsättningen för att glasyren skall komma att stå under tryck är givetvis, att den har mindre medelutvidgningskoefficient än skärven. Blir skärvens utvidgningskoefficient alltför stor i förhållande till glasyrens, kan det inträffa, att skärvens draghållfasthet överskrides, och följden blir, att det glaserade föremålet brister, vilket dock ej alltför ofta händer i praktiken. Däremot är det ganska vanligt att påträffa glaserade föremål, som ha glasyren under för högt tryck. Om ett sådant föremål utsättes för svagt slåg e. d. spränges glasyren av i tunna flisor särskilt i trakten av hörn och kanter.

Beträffande spänningarna i en glaserad skärv kan alltså följande förhållanden förekomma.

1. Glasyren står under dragning. Risk för glasyrsprickor föreligger.
2. Glasyren sitter spänningsfritt på skärven. Risk föreligger, att glasyren brister genom dragspänningar, om skärven upphettas.
3. Glasyren står under tryck, skärven under dragning. Under detta förhållande kan en sprickfri glasyr, som tål ordinära temperaturväxlingar, erhållas under förutsättning att tryckpåkänningarna i glasyren äro lagom stora.

¹⁾ A. ZWETSH o. W. BÜCKING, Ber. dtsch. keram. Ges. 11 (1930), s. 270.

²⁾ Om man vill åstadkomma krackelerade glasyrer för prydnadsföremål, låter man naturligtvis avsiktligt glasyren komma under dragspänning.

Såsom ovan nämnts är det möjligt att med ganska god precision beräkna utvidgningskoefficienten för glasyrer av given sammansättning med hjälp av de partiella kubiska utvidgningskoefficienterna. För den keramiska skärven låter sig emellertid inte utvidgningskoefficienten beräknas additivt ur de i densamma ingående komponenterna, men den erfarne keramikern har inte större svårighet att rent kvalitativt bedöma skärvens utvidgningsförhållanden med hjälp av dess rationella sammansättning. I litteraturen har ofta behandlats inverkan av olika massakomponenter på skärvens egenskaper. Så har STEGER¹⁾ ingående undersökt utvidgningsförhållandena för sand- och kalkhaltiga massor. KRAUSE²⁾ har studerat inverkan av kalk på för fajansfabrikation avsedda leror samt tillsammans med JÄKEL³⁾ och KEETMAN⁴⁾ inverkan av talk- resp. magnesit på kaoliner och leror. SEGER⁵⁾ och HARKORT⁶⁾ ha påvisat malfinhetens betydelse för skärvens utvidgningskoefficient. Ju mera finmalen kvartsen i en porös massa är, desto högre blir dennas utvidgningskoefficient, RIEKE och SCHADE⁷⁾ ha undersökt inverkan på fältspat, marmor och magnesit på värmeutvidgningsförloppet m. m. för fajansmassor.

Om man vill ha ett säkert värde på en skärvs utvidgningsförlopp, måste man i varje speciellt fall göra en utvidgningsbestämning på densamma med tillhjälp av t. ex. STEGERS¹⁾ apparat, som naturligtvis även kan användas för bestämning av utvidgningsförhållandena för glasyrer.

Även om en skärv förses med en i utvidgningsavseende passande glasyr, är det, enligt vad som ovan påpekats i samband med fig. 2 och 3, naturligtvis omöjligt att få anpassningen lika god vid olika temperaturer, och under praktiskt taget inga omständigheter är det möjligt, att få glasyren att sitta spänningsfritt,⁸⁾ mer än inom ett mycket snävt temperaturintervall. Av skäl, som ovan beskrivits (sid. 14) bör en glasyr stå under tryck, vilket har till följd, att en riktigt komponerad glaserad skärv aldrig är spänningsfri vid rumstemperatur. Det är i allmänhet inte möjligt att med hjälp av utvidgningskurvorna för skärv och glasyr bestämma kvantitativt de

¹⁾ W. STEGER, Ber. dtsch. keram. Ges. 13 (1932), s. 412.

²⁾ O. KRAUSE, Ber. dtsch. keram. Ges. 11 (1930), s. 379—394.

³⁾ O. KRAUSE o. E. JÄKEL, Ber. dtsch. keram. Ges. 15 (1934), s. 485—500.

⁴⁾ O. KRAUSE o. E. KEETMAN, Ber. dtsch. keram. Ges. 12 (1931), s. 99—117.

⁵⁾ H. A. SEGER, Ges. Schriften, 2 Aufl. (Berlin 1908), s. 499.

⁶⁾ H. HARKORT, Ber. dtsch. keram. Ges. 9 (1928), s. 476.

⁷⁾ R. RIEKE o. W. SCHADE, Ber. dtsch. keram. Ges. 13 (1932), s. 329—356.

⁸⁾ Jfr. t. ex. H. W. WEBB, Trans. ceram. Soc. 38 (1939), s. 75.

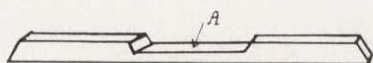


Fig. 4.

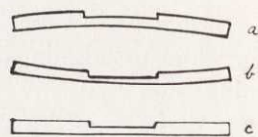


Fig. 5.

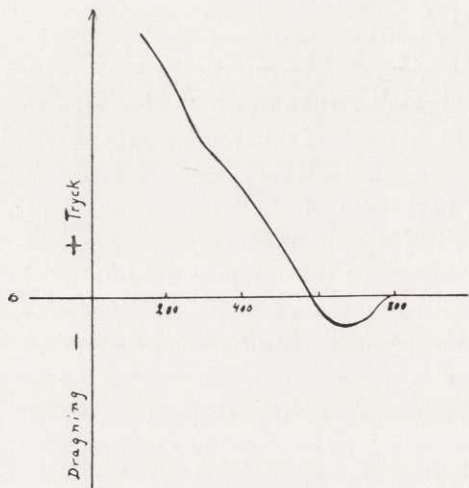


Fig. 6.

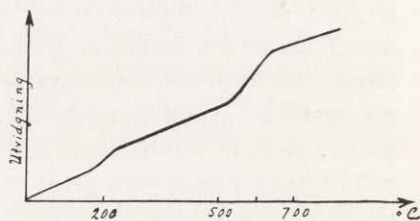


Fig. 7.

spänningar, som komma att föreligga mellan dessa efter glasyrens påbränning. Vid bränningen angriper nämligen glasyren skärven mer eller mindre under bildandet av ett mellanskikt, som kan förändra spänningarna mellan skärv och glasyr i hög grad. Det är därför nödvändigt att direkt bestämma dessa spänningar vid olika temperaturer.

Synnerligen viktiga för klarläggandet av spänningarna i glaserade produkter äro de undersökningar, som utförts av STEGER¹⁾ på provkroppar enligt figur 4. Ytan A glaseras, i övrigt är staven oglaserad.

Fig. 5 visar schematiskt hur staven ser ut, om den är försedd med en under tryck stående glasyr (a); en under dragning stående glasyr (b) samt en spänningsfritt sittande glasyr (c).

Fastspännas stavarna i ena ändan samt anbringas i en ugn så, att den glaserade delen kan upphettas, kommer den fria ändan av staven att förflytta sig med temperaturen i ugnen så att staven, då glasyren är mjuk, kommer att antaga det utseende, som framgår av fig. 5 c, och som anger, att ingen spänning föreligger mellan skärv och glasyr. Såsom mått på spänningen mellan skärv och glasyr har STEGER tagit den fria stavändans avvikelse från det spänningsfria

¹⁾ W. STEGER, Ber. dtsch. keram. Ges. 9 (1928), s. 203; 11 (1930), s. 124.

läget och med positivt förtecknen representerat sådana värden, som ange att glasyren står under tryck, med negativt sådana, som ange dragspänningar i glasyren. Fig. 6 visar spänningsförhållandena mellan skärv och glasyr för en fajansskärv, vars utvid-

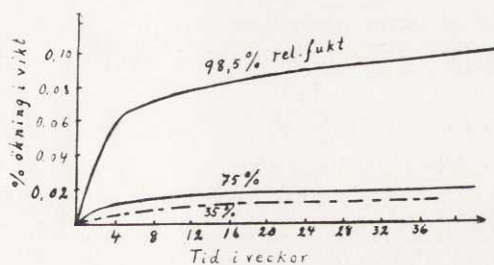


Fig. 8.

ningsförlopp framgår av fig. 7. Man ser tydligt, att kristobalit- och kvartsknyckarna på skärvens utvidningskurva gå igen i spänningskurvan. Kvartsknycken är så stor, att glasyren strax innan mjukningstemperaturen står under dragning (jfr sid. 14).

4. Vattentöjningen hos skärven

Om skärv och glasyr anpassas riktigt i utvidningsavseende, så företer vanligen den färska produkten en sprickfri glasyr, som tål upphettning till 175 à 200° och hastig avkylning till rumstemperatur. Efter något års lagring — ibland ännu tidigare — kan det för poröst gods inträffa, att produkten företer glasyrsprickor. Under lagringen har alltså sådana förändringar skett, att glasyren kommit under dragspänning och brustit. BLEININGER¹⁾ har påvisat, att porös skärv besitter förmåga att binda vatten. I de flesta fall har vattenupptagningen till följd en volymsökning av skärven, vilket kan medföra glasyrsprickor.²⁾ SCHURECHT³⁾ konstaterade, att den skärvsvällning, som erhöles efter en längre tids lagring, kunde åstadkommas inom loppet av någon timme, om skärven behandlades med vattenånga i autoklav vid förhöjt tryck, t. ex. 10 atö.

Det är sålunda tydligt, att keramisk skärv och speciellt porös sådan är instabil gentemot vatten. Skärven åldras i fuktig luft och denna åldring kan medföra, att skärven genom svällning drar sönder den därpå anbragta glasyren. BARRET⁴⁾ har visat, att det av skärven upptagna vattnet icke går att avlägsna genom torkning vid 100°. Dessa undersökningar visa emellertid inte endast, att vattnet bindes

¹⁾ A. V. BLEININGER, J. Amer. ceram. Soc. 10 (1927), s. 535.

²⁾ H. SPURRIER, J. Amer. ceram. Soc. 10 (1927), s. 686.

³⁾ H. G. SCHURECHT, J. Amer. ceram. Soc. 11 (1928), s. 271—277.

⁴⁾ L. R. BARRET, Trans. ceram. Soc. 36 (1937), s. 212 f.

vid skärven utan dessutom att det bindes på sådant sätt, att vid varje temperatur över 100° den vattenhaltiga skärven efter någon tid antar konstant vikt. Det vid en högre temperatur utdrivna vattnet kan således inte härstamma från ofullständig avvattning vid en lägre temperatur.

Beträffande den hastighet, med vilken vatten bindes vid keramisk skärv, har undersökningar utförts av RIGBY.¹⁾ Fig. 8 visar enligt RIGBY vattenupptagningsförloppet för en eldfast sten vid rumstemperatur och ett totaltryck av 1 atmosfär. Stenens skenbara porositet var 24,5 %.

Den påfallande stora vattenupptagningen vid 98,5 %:s relativ fuktighet förklarar RIGBY vara en följd av kapillärkondensation i provkroppens porer.

WOOD och HIND²⁾ skilja mellan »delayed crazing» och »immediate crazing» och konstatera, att en under tryck stående glasyr efter upphettning i vattenånga i autoklav ofta företer dragspänningar, förorsakade av skärvens svällning. Ett särdeles elegant sätt att prova spänningsförhållandena i en glasyr är att använda sig av det s. k. dornprovet (punsh test). Slår man med ett moderat slag ett dornmärke i en glasyr, erhåller man allt efter spänningarnas art följande utseende på märkena.

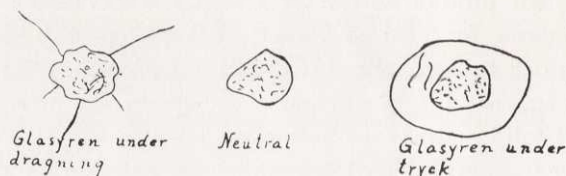


Fig. 9.

5. De brända keramiska råmaterialens åldring under inverkan av luftens fuktighet

Då bekämpandet av glasyrsprickor är ett ständigt aktuellt problem inom fabrikationen av poröst, glaserat gods, är det naturligt, att åtskilliga forskare sysslat med detta problem. Innan de egentliga massorna behandlas må givas en kort redogörelse för vad man vet om massakomponenternas, lersubstansens, fältspatens och kvartsens resistens mot vatten efter upphettning till olika temperatur.

¹⁾ G. R. RIGBY, Trans. ceram. Soc. 38 (1939), s. 411.

²⁾ F. T. WOOD och S. R. HIND, Trans. ceram. Soc. 38 (1939), s. 435.

Kaolinprodukters vattenupptagningsförmåga.

BARRETT¹⁾ har undersökt ett antal stengodslerors förmåga att låta sig rehydratiseras. Lerorna ha bränts vid olika temperaturer mellan 700 och 1200° samt därefter behandlats med mättad vattenånga 21 timmar i autoklav vid 10,5 atö. Resultatet framgår schematiskt av fig. 10. På ordinatan är avsatt mängden vatten, som den i autoklaven behandlade brända leran håller efter torkning till konstant vikt vid 100°, exklusive det vatten leran eventuellt innehöll i bränt tillstånd före autoklavbehandlingen.

Kurvan genomlöper ett minimum ungefär vid temperaturen för begynnande mullitbildning. Aktiviteten stiger därefter något för att kulminera vid c:a 1100°. Den högsta rehydratiseringsförmågan besitter leran som naturligt är, då den befinner sig i aktivt metakaolinstadium. Strax över 800° vidtager en kraftig rekristallisation av metakaolinkomponenterna, varigenom aktiviteten faller. Stegningen i aktivitet mellan 1000° och

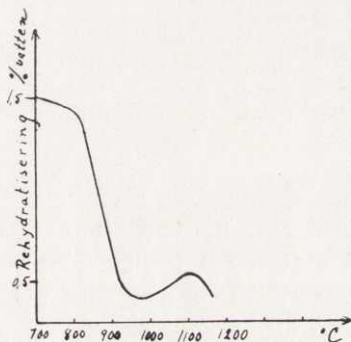


Fig. 10.

1100° kan delvis bero på förekomsten av aktiva reaktionsprodukter t. ex. mullit med ofullständigt utbildat gitter.²⁾ Vid temperaturer över 1100° sker omvandlingen av ännu kvarvarande γ - Al_2O_3 till α - Al_2O_3 med ganska stor hastighet, samtidigt som de aktiva mellanstadierna försvinna, varigenom vattenbindningsförmågan faller.

Till liknande resultat har SCHACHTSCHABEL³⁾ tidigare kommit. Han konstaterar, att vid 700° glödgat kaolin upptar vatten till samma halt som i det icke glödgade preparatet. Avvattningsförsök visa dock, att bevattningsprodukten avger sitt vatten vid betydligt lägre temperatur än det ursprungliga kaolinet. Detta tyder på att kaolingittret inte hunnit att utbildas, vilket röntgenografiska undersökningar bekräftar.³⁾

Upphettas en hydratiserad produkt, avger den det upptagna vattnet mer eller mindre fullständigt beroende på upphettningstemperaturen. Det fria vattnet eller porvattnet avgår vid 100° och 2 mm:s

¹⁾ L. R. BARRETT, Trans. ceram. Soc. 36 (1937), s. 201.

²⁾ Jfr. HÜTTIGS »aktiva mellanstadier» i J. A. HEDVALL, Reaktionsfäihigkeit fester Stoffe (Leipzig 1938), s. 152.

³⁾ P. SCHACHTSCHABEL, Chem. d. Erde 4 (1930), s. 395—419.

tryck. Vid högre temperatur avlägsnas även det »bundna» vattnet till ett mot upphettningstemperaturen svarande fixt värde. Tabell 2 anger enligt BARRETT¹⁾ vattenförlusten i % för en rehydratiserad lera vid upphettning.

TABELL 2.

Vatten, som avgår vid 100° och 2 mm.	Bränntemp. 705°		Bränntemp. 1214°	
	2,5	2,5	< 0,02	< 0,02
Efter 6 tim. vid				
200°	0,23	0,21	0,146	0,147
300°	0,53	0,48	0,403	0,452
350°	0,74	0,68	—	—
400°	0,15	1,06	—	—

Spatens vattenupptagningsförmåga.

Det är för varje keramiker bekant, att finmalen fältspat löser sig i vatten till tydligt alkalisk reaktion. TAMM²⁾ samt CORRENS och VON ENGELHARDT³⁾ ha utfört ingående undersökningar av spatens sätt att lösa sig i vatten av olika surhetsgrad. Det visade sig därvid, att fältspaten sänder sina komponenter i lösning såsom joner (K^+ , Al^{+++}). Den fullständiga hydrolysis, som man tidigare ansåg föregå spatens »lösning» i vatten genom vilken en gelblandning av aluminiumhydroxider och kiselasyrehydrater först skulle bildas,⁴⁾ anses numera vara en felaktig uppfattning.

Förutom förmågan att lösa sig i vatten ha fältspaterna stor tendens att i sig lösa vatten. Särskilt i fältspatglas är vatten lätt lösligt såsom BADGER⁵⁾ visat. Upphettas fältspat över 100°, börjar vatten avgå, och mellan 800° och 900° utdrives nästan hela vattenmängden.⁶⁾ Det är detta inneslutna vatten samt en del lösta gaser, som äro bidragande till den mjölkighet, som fältspatglas vanligen företer.

Kvartsens och kristobalitens vattenupptagningsförmåga.

Om en suspension av finmalen kvarts eller kalcinerad flinta i vatten får stå orörd en tid, avsätter sig den fasta substansen såsom en

¹⁾ L. R. BARRETT, l. c. s. 211.

²⁾ O. TAMM, Chem. d. Erde 4 (1930), s. 420—430.

³⁾ C. W. CORRENS o. W. VON ENGELHARDT; Naturwiss. 26 (1938), s. 137.

⁴⁾ E. RAMANN, Zbl. f. Mineral. 1921, s. 233—241, 266—272.

⁵⁾ A. E. BADGER, J. Amer. ceram. Soc. 16 (1933), s. 107—117.

⁶⁾ G. R. SHELTON o. H. H. HOLSCHER; Bur. Stand. J. Res. 8 (1932); s. 347.

utomordentligt hård kaka.¹⁾ Detta förhållande kan inte förklaras såsom en hopfiltning av kvarts- resp. flintpartiklarna, enär dessa liksom glas ha ett mussligt brott. Tydligen ha partiklarna samman kittats med på deras yta befintlig kiselsyregel. Försättes suspensionen med en syra, inträder en koagulering under det att alkali gör suspensionen mera hållbar.²⁾ Det är således ett faktum, att kvarts och flinta har förmåga att binda vatten under gelbildning.

Kvantitativa undersökningar av »lösligheten» av kvarts och flinta i vatten och utspädd sodalösning efter behandling med vatten i autoklav ha utförts av HEDVALL och WEILER,³⁾ som visat, att kvarts och flinta, som behandlats i autoklav 1 tim. vid 10 atö (188°), äro »olösliga» i 5% sodalösning. Ökas reaktionstiden i autoklaven till 8 resp. 20 timmar, erhållas de resultat, som framgå av tabell 3.

TABELL 3.

Behandling av kvarts och flinta i autoklav med rent vatten vid 10 atö (188°).

Försöksmaterial	Efter 8 timmars behandling utlöst SiO ₂ -mängd i % med		Efter 20 timmars behandling utlöst SiO ₂ -mängd i % med		
	kok. vatten	kok. 5 %-ig sodalösn.	kok. vatten	kok. 5 %-ig sodalösn.	
Kvarts {	IV	0,80	0,85	0,85	—
	V	1,27	1,35	1,70	1,90
Flinta {	IV	0,99	1,00	0,95	—
	V	1,33	1,39	1,92	2,0

IV = korndiametern i medeltal 70 μ .

V = genom sikt 6400 maskor/cm² passerat material.

6. Massasammansättningens betydelse för skärvens åldring

Då de ordinära, keramiska massorna rationellt sett innehålla ler-substans, fältspat och kvarts såsom huvudbeståndsdelar, är det naturligt, att dessa beståndsdelars partiella egenskaper beträffande beständigheten mot vatten mer eller mindre gå igen i den färdiga skärven. Under bränningen ha dock de olika komponenterna reagerat med varandra, varigenom reaktionsprodukter med speciella egenskaper uppstått. Ju längre förglasningen av skärven drivits, desto mer avvika i allmänhet skärvens egenskaper från utgångsmaterialens.

¹⁾ M. ROSENOW, Diss. Hannover 1911, s. 47.

²⁾ E. W. SCRIPTURE, J. Amer. ceram. Soc. 10 (1927), s. 238.

³⁾ J. A. HEDVALL o. O. WEILER, Z. anorg. allg. Chem. 239 (1938), s. 295.

I porös skärv återfinner man därför mycket ofta de ingående komponenternas egenskaper på ett mera markant sätt.

Såsom ovan nämnts har SCHACHTSCHABEL¹⁾ (sid. 19) konstaterat, att kaolin, som glödgs vid 700°, kan i autoklav bringas att binda vatten till samma halt som före glödningen men att detta vatten går lättare att avlägsna än det ursprungliga konstitutionsvattnet. Återbildning av lersubstansen äger inte rum enligt BOEGE²⁾ och JUNG.³⁾ Såväl metakaolin som därav vid lägre temperatur bildad γ -Al₂O₃ upptaga vatten med stor begärlighet. En porös skärv måste därför för att förete god resistens mot vatten vara bränd till så hög temperatur, att γ -Al₂O₃ antingen är överförd till α -Al₂O₃ eller bringats att försvinna såsom γ -Al₂O₃ genom reaktion med övriga massabeståndsdelar. I allmänhet gäller att en normalt sammansatt skärv, som inte bränts till fullständig täthet, företer med avseende på vattenbeständigheten egenskaper, som till väsentlig del härstamma från den i massan ingående lersubstansens sönderdelningsprodukter, eftersom dessa äro betydligt mera reaktiva gentemot vatten än övriga komponenter.⁴⁾

Fältpaten har i porösa massor en ogynnsam effekt på vattenresistensen hos porös skärv, om den ingår i onödigt stor mängd. KEPPELER och PANGELS⁵⁾ ha konstaterat, att fältpathalten och porositeten äro avgörande för fajansmassornas vattensvällning.

Tidigare trodde man sig ha konstaterat, att kalcinerad flinta (kristobalit) i en fajansmassa motverkar uppkomsten av glasyrsprickor.⁶⁾ Iakttagelsen är riktig så till vida, att dylika massor vid α - β kristobalitomvandlingen vid 200° förete en stark kontraktion, som kan ha till följd, att glasyren kommer under tryck i stället för dragning. Att inte glasyren på en sådan massa tål upphettningar till omkring 220° och hastig avkylning därifrån säger sig självt. Emellertid besitter en kristobalithaltig skärv merendels betydligt mindre resistens mot vatten än en kvartshaltig sådan.⁷⁾ Den kalcinerade flintan bör därför så långt som möjligt uteslutas i fajansmassor. Dock ser man fortfarande i litteraturen forskare, som föreslå flintan såsom ett botemedel mot glasyrsprickor.⁸⁾

¹⁾ P. SCHACHTSCHABEL, Chem. d. Erde 4 (1930), s. 395—419.

²⁾ H. BOEGE, Chem. d. Erde 3 (1927/28), s. 348.

³⁾ H. JUNG, Chem. d. Erde 7 (1932), s. 119.

⁴⁾ Jämför A. W. BLEININGER, J. Amer. ceram. Soc. 10 (1927), s. 535.

⁵⁾ G. KEPPELER, o. G. PANGELS, Sprechsaal 66 (1933), s. 625—628.

⁶⁾ J. MECKWITZ, Diss. Dresden 1930, s. 22 f.

⁷⁾ Enligt av författaren gjorda erfarenheter.

⁸⁾ Jämför t. ex. O. KRAUSE o. W. SCHMIDT, Sprechsaal (1942), nr. 9/10.

Fajansmassorna innehålla ofta större eller mindre mängd kalk och magnesia, enär dessa komponenter visat sig ha en i vissa fall gynnsam inverkan på skärvens egenskaper. Så t. ex. vet man, att en porös skärv, som är benägen att ge upphov till glasyrsprickor, kan bli fri från denna egenskap om den försättes med 1 à 2 % kalk. Orsaken till denna kalkens gynnsamma effekt har varit föremål för många undersökningar, vilkas resultat dock ofta varit motsäggande. Givet är att kalken genom sin närvaro underlättar kvartsens omvandling till kristobalit. Medelutvidgningskoefficienten för skärven blir härigenom större, och utsikterna att få glasyren under tryck växa.¹⁾ Emellertid är uppkomsten av glasyrsprickor genom skärvens åldring i fuktig luft fenomenologiskt av helt annan art än uppkomsten av glasyrsprickor genom bristande anpassning i den *termiska* utvidgningen mellan skärv och glasyr. Skärsvällningen är en följd av en reaktion mellan skärven och vatten. Undersökningar ha visat, att skärven genom kalktillsats blir mera vattenbeständig. GANSSSEN²⁾ har konstaterat, att en med kalk glödgad alkalipermutit ger ett kalkalumosilikat med mycket liten basutbytesförmåga, som i vissa fall t. o. m. helt kan utebli. Kalkalumosilikaterna visa i motsats till alkalialumosilikaterna föga benägenhet att hydratiseras. Det är liknande företeelser, som enligt KEPPELER³⁾ äro orsaken till att kalktillsats ger en med vatten föga svällande fajansskärv. På ungefär samma sätt verkar magnesia.

Den gynnsamma effekt, som fältspaten enligt KEPPELER och PANGELS har på fajansskärven låter sig också väl förklaras med hjälp av GANSSSENS undersökningar: alkalipermutiterna äro benägna att hydratiseras och att därigenom åstadkomma en kraftig skärsvällning.

Tekniskt betonade undersökningar av keramiska massors vattentöjning ha utförts av STEGER,⁴⁾ TRAUTMANN,⁵⁾ RIGBY,⁶⁾ WOOD och HIND,⁷⁾ GELLER och CREAMER,⁸⁾ KRAUSE och SCHMIDT,⁹⁾ WEBB¹⁰⁾ och MELLOR.¹¹⁾

1) W. STEGER, Ber. dtsch. keram. Ges. 13 (1932), s. 412.

2) R. GANSSSEN, Chem.-Ztg. 28 (1907), s. 355—366.

3) G. KEPPELER o. R. PANGELS, Sprechsaal (1937), nr. 37.

4) W. STEGER, Ber. dtsch. keram. Ges. 15 (1934), s. 73.

5) K. TRAUTMANN, Ber. dtsch. keram. Ges. 13 (1932), s. 316.

6) G. R. RIBBY, Trans. ceram. Soc. 1939, s. 411.

7) F. T. WOOD o. S. R. HIND, Trans. ceram. Soc. 1939, s. 435.

8) R. F. GELLER o. A. S. CREAMER, J. Amer. ceram. Soc. 24 (1941), s. 74.

9) O. KRAUSE o. W. SCHMIDT, Sprechsaal 1942, nr. 5/6, s. 31.

10) H. W. WEBB, Trans. ceram. Soc. 38 (1939), s. 75.

11) J. W. MELLOR, Trans. ceram. Soc. 36 (1937), s. 443.

Genom dessa forskares arbeten har det klarlagts, att speciellt den porösa, keramiska skärven åldras under inverkan av luftens fuktighet. Följden av denna åldring är en svällning av skärven, varigenom den därpå sittande glasyren kan bringas att brista, även om skärv och glasyr i färskt tillstånd äro riktigt avstämnda i förhållande till varandra i värmeutvidgningsavseende.

Det har konstaterats, att den töjning, som skärven undergår under loppet av ett år eller mera, kan erhållas genom behandling av skärven i autoklav med vattenånga under någon timma vid ett tryck av t. ex. 10 atö. (Se sidan 17). En glaserad skärv, som tål autoklavbehandling vid 10 atö, 1 timma anses i allmänhet vara säker mot glasyr-sprickor. Skulle skärven genom autoklavbehandlingen ge upphov till glasyrsprickor, har man att förvissa sig om, huruvida dessa uppkommit genom rent termiska utvidningseffekter, eller om de äro orsakade av skärvens vattentöjning.

7. Bränningens betydelse för skärvens åldring

En riktigt sammansatt skärv fordrar riktig behandling för att ge förstklassig produkt. Speciellt betydelsefull är bränningsproceduren. Såväl bränntemperatur som bränntid ha ägnats mycken uppmärksamhet i litteraturen, och i praktiken har man vanligen med stor exakthet anpassat dem så, att gott resultat erhålles.

Vid de undersökningar angående skärvsvällningens natur, som utförts av de på sidan 23 citerade forskarna, har konstaterats, att skärvens *porositet* är av stor betydelse för vattenbindningsförmågan och det termiska utvidningsförloppet. I praktiken anser man sig därför ofta med hjälp av en porositetsbestämning kunna avgöra, om en skärv är riktigt bränd eller ej.

Avsvalningshastighetens betydelse för produktens beskaffenhet beaktas inte alltid i tillräcklig grad. Vid modern tunnelugnsdrift, där avsvalningshastigheten är låg och väl reglerad, torde intet ytterligare vara att åstadkomma till kvalitetens förbättring genom minskning av avsvalningshastigheten. Sker bränningen i rundugn, äro förhållandena annorlunda. I och med att ugnen är färdigbränd, anser mängen, att det enda problem som återstår är att få ugnen att kallna så fort som möjligt, ett betraktelsesätt, som enligt på senare tid gjorda undersökningar, är fullständigt förkastligt. I en diskussion med anledning av ett föredrag av TUSCHHOFF¹⁾ yttrade DETMER

¹⁾ E. TUSCHHOFF, Ber. dtsch. keram. Ges. 1936, Hf. 7.

följande: . . . »Im allgemeinen wird auf die Abkühlperiode viel zu wenig Wert gelegt und doch spielt die Abkühlung eine Rolle sowohl bei fein- wie auch bei grobkeramischen Waren. . . . So gelang es mir allein durch geeignete Abkühlung, die Durchschlagsfestigkeit von unglasiertem Porzellan von etwa 30 kV/mm auf 50 kV/mm zu erhöhen. . . . während der Abkühlperiode sind offenbar weitgehende Strukturänderungen im Scherben (nicht Spannungen zwischen Scherben und Glasur) eingetreten.»

I detta sammanhang må nämnas, att de åldringsfenomen, som förmärkas hos porslin och stengods, som utsättes för upprepade upphettningar, enligt SINGER¹⁾ kunna undvikas, om produkten genom rätt vald avsvalningshastighet erhåller lämplig värmebehandling.

8. Ugnsatmosfärens inverkan på produkternas egenskaper

Vad beträffar ugnsatmosfären har denna varit föremål för intresse från rent värmeteknisk synpunkt, och i moderna ugnar är brännförloppet kontrollerbart i alla avseenden. STEGER har i sin monografi »Wärmewirtschaft in der keramischen Industrie» (Dresden u. Leipzig 1927) givit keramikern en värdefull handbok vad beträffar ekonomiska spörsmål i samband med brännprocessen.

Från keramisk synpunkt är det merendels omöjligt att reglera ugnsatmosfären på det för bränsleekonomien bästa sättet. Somliga produkter måste brännas starkt oxiderande, andra reducerande för att erhålla önskade egenskaper. Se t. ex. måste fältspatäktä porslin under vissa avsnitt av bränningsförloppet utsättas för reducerande eld, för att godset skall bli vitt samt för att i massan befintligt sulfat skall sönderdelas. Vissa järnoxidhaltiga klinker brännas reducerande, varigenom produkten sintrar vid lägre temperatur, än om atmosfären varit oxiderande. Många färger och glasyrer äro särdeles beroende av ugnsatmosfären. PFAFF²⁾ konstaterade, att porslinsglasyrer utvecklades felfritt i N₂ och luft medan de blevo blåsiga i H₂, O₂ och CO, under det att WATTS³⁾ ansåg att O₂ var outhärligt för erhållande av en felfri glasyr. Särskilt skadlig verkan på glasyrer har SO₂ enligt undersökningar av bl. a. STEGER⁴⁾.

I praktiken har det ofta i samband med bränningen kunnat iakt-

¹⁾ F. SINGER, Ber. dtsch. keram. Ges. 10 (1929), s. 269.

²⁾ A. PFAFF, Ber. dtsch. keram. Ges. 6 (1925), s. 42.

³⁾ A. P. WATTS, J. Amer. ceram. Soc. 14 (1931), s. 460.

⁴⁾ W. STEGER, Ber. dtsch. keram. Ges. 1940, s. 228.

tagas en del fenomen, som ytligt sett förefalla egendomliga. Så t. ex. är det bekant, att en välskött keramisk fabrik helst har sitt kolupplag under tak. Med vatten, särskilt snö och is, bemängda kol betraktas nämligen med rätta såsom riskabla för bränningsprocessens riktiga genomförande på grund av de skenbara överhettningar, som de åstadkomma. Det är ganska vanligt, att till oduglighet deformerat gods uppträder vid bränning med våta kol.

Går man emellertid fenomenet närmare in på livet, finner man, att våta kol åtminstone icke alltid behöva förorsaka förhöjd förbränningstemperatur i ugnen, trots att man bör vänta sig, att i eldstaden genom vattensönderdelning bildas vätgas, som ger kort och het flamma. Mätes temperaturen i ugnen med termoelement finner man emellertid, att de våta kolen snarare ha en nedkylande effekt på ugnen, trots att i ugnen befintliga segerkäglor tyda på motsatsen. Det våta kolets effekt är i ett sådant fall inte en följd av förhöjd temperatur.

En mycket erfaren keramiker har berättat för författaren, att han kunde bemästra vissa fel på fältspatäktta porslin genom att gjuta vatten under rosterna till ugnseldstäderna. Metoden hade han kommit på av en slump och kunde inte själv på något sätt förstå, varför den medförde önskat resultat. Allmänt känt torde även vara, att t. ex. en glasyr merendels kräver betydligt högre temperatur för att smälta ut ordentligt, då den brännes i luft i elektrisk ugn, än då den brännes i kol- eller gaseldad ugn. — Den karakteristiska lyster, som en glasyr får i vanlig ugnsatmosfär låter sig ofta nog ej erhållas i elektriskt upphettad ugn.

Det är på grund av dessa och liknande erfarenheter klart, att ugnsatmosfären inverkar på reaktionsförloppet i bränngodset inte blott rent kemiskt såsom t. ex. genom att oxidera respektive reducera i bränngodset ingående oxider utan även genom processer, som i vanlig kemisk bemärkelse ej äro att betrakta såsom reaktioner mellan ugnsgaserna och bränngodset.

Att en gas utan att deltaga i en kemisk reaktion kan ha ett avsevärt inflytande på den verkliga kemiska omsättningsförmågan mellan två fasta ämnen har på ett övertygande sätt påvisats av HEDVALL¹⁾ och medarbetare. Om kvarts, kristobalit och aluminiumoxid, som behandlats vid olika temperaturer i O₂ och N₂, blandas med CaO och

¹⁾ J. A. HEDVALL o. O. RUNEHAGEN; Naturwiss. 28 (1940), s. 429.

J. A. HEDVALL o. O. RUNEHAGEN; IVA. 1942 (Stockholm), 48.

J. A. HEDVALL o. O. RUNEHAGEN; Glastechn. Ber. 20 (1942), s. 34—42.

om denna blandning får reagera vid en lämplig temperatur, så visar det sig, att den i O_2 förupphettade oxiden är mera reaktiv än den kvävgasbehandlade. Fig. 11 och 12 ange grafiskt den effekt, d. v. s. differens i omsatt CaO -mängd i %, som erhålles vid reaktion mellan CaO och i O_2 , luft och N_2 respektive upphettad kvarts och $\alpha-Al_2O_3$. Man ser, att maximal effekt erhålles vid en gasbehandlingstemperatur av 1000° samt att O_2 -behandlat preparat är mycket mera reaktivt än luft- resp. N_2 -behandlat. Att SiO_2 resp. Al_2O_3 skulle ha ändrat

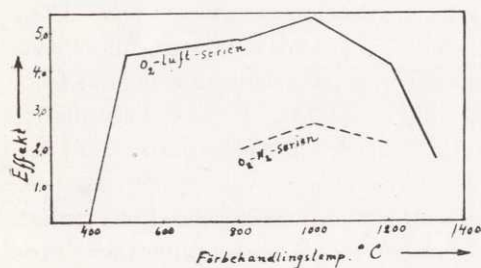


Fig. 11.

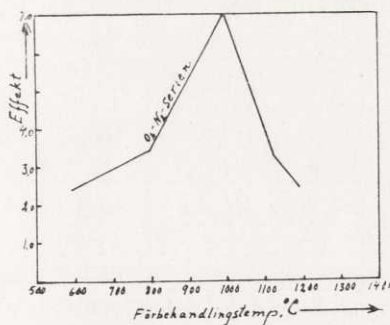


Fig. 12.

Fig. 11. Reaktionen $SiO_2 + 2CaO$. Förbehandling: 2 tim. i O_2 därefter 1 tim. i N_2 — jämfört med 3 tim. i luft. 3 tim. i O_2 — jämfört med 3 tim. i N_2 . Reaktionstemperatur: 1000° . Reaktionstid: 60 min. Reaktionsmedium: luft.

Fig. 12. — Reaktionen $\alpha-Al_2O_3 + CaO$. Förbehandling: 3 tim. i O_2 . — jämfört med 3 tim. i N_2 . Reaktionstemperatur: 1000° . Reaktionstid: 60 min. Reaktionsmedium: luft.

karaktär genom kemisk reaktion med förbehandlingsgasen (O_2 , N_2 och luft) är i detta fall fullständigt uteslutet. (Jfr. sid. 30 f.).

Det är emellertid inte bara den kemiska omsättningsförmågan, som ändras genom gasinflytande, utan även t. ex. rekristallisationsförmågan, adsorptionsförmågan och omvandlingshastigheten, vilket visats i arbeten utförda av HÜTTIG¹⁾ och medarbetare. Så har t. ex. metakaolin, som erhållits genom upphettning av kaolin i olika gaser under i övrigt jämförbara omständigheter, en med förbehandlingsgasen varierande lösbarhet av Al_2O_3 -komponenten i saltsyra, såsom fig. 13 visar.²⁾ Ordnas gaserna efter fallande lösbarhet av Al_2O_3 erhålles: HCl , NO_2 , O_2 , N_2 och H_2O . En särställning intar dock vattenånga i detta fall, eftersom den faktiskt är reaktionspartner i

¹⁾ G. HÜTTIG, Sammanfattning i Z. angew. Chem. 53 (1940), s. 35.

²⁾ G. HÜTTIG o. E. HERRMANN. Ber. dtsh. keram. Ges. 21 (1941), s. 429—411.

kaolinsönderfallet och genom sin närvaro förskjuter avvattningstemperaturen uppåt. Den rena gaseffekten visar sig emellertid däri, att maximala lösbarheten för i vattenånga framställt metakaolin uppnår annat värde än för övriga gaser.

Klorvätets lösbarhetsbefordrande effekt betraktar HÜTTIG¹⁾ såsom en följd av dess relativt stora affinitet till Al_2O_3 , varigenom Al_2O_3 lösgöres från bindningen i kaolingittret. Påfallande är också det luckra tillstånd, vilket de i saltsyra framställda preparaten förete vid omkring 600° . Upphettas preparaten till högre temperatur, erhålla de samma volymvikt som de i luft framställda.

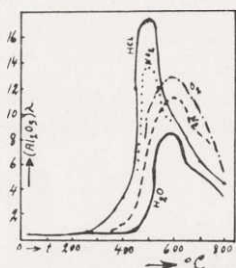


Fig. 13.

Inverkan av ugnsatmosfärerna O_2 , N_2 , CO_2 , 10 % CO + 90 % N_2 samt H_2O -ånga under två timmars upphettning på åldringsförmågan i fuktig luft av $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, kvarts, kristobalit, seglera, kaolin och fältspat ha undersökts av författaren,²⁾ varvid det visat sig, att de olika gaserna utöva en tydlig gaseffekt enligt HEDVALL-HÜTTIG³⁾ på i dem upphettade preparat.

Hittills utförda, keramiskt betonade undersökningar av ugnsatmosfärens betydelse för produktens egenskaper ha huvudsakligen behandlat ugnsgasernas rent kemiska effekter i form av oxidation och reduktion av massakomponenterna. (Beträffande glasyrer ha dock rent kvalitativt undersökts inverkan av t. ex. N_2 , O_2 , H_2 o. s. v. såsom ovan på sidan 25 nämnts.) Så ha KRAUSE och KEETMANN⁴⁾ samt KRAUSE och JÄKEL⁵⁾ i sina omfattande undersökningar av den keramiska brännprocessen även behandlat ugnsatmosfärens inverkan från synpunkten oxiderande—reducerande. I senare arbeten har KRAUSE⁶⁾ tillsammans med SCHMIDT bland annat undersökt vattentöjningens beroende av ugnsatmosfären och därvid använt sig av N_2 , dels ren och dels försatt med olika mängder CO samt vattenånga. Resultatet framgår av tabell 4. Massa 1 är kalkfri, massa 2, 3 och 4 ha stigande kalkhalt i nämnd ordning.

¹⁾ G. HÜTTIG o. E. HERRMANN, *Kolloid-Z.* 92 (1940), s. 33.

²⁾ F. SANDFORD, *Chalmers Tekn. Högskolas Handl.* (1944), nr. 36.

³⁾ J. A. HEDVALL, l. c., s. 31. G. HÜTTIG, l. c., s. 33.

⁴⁾ O. KRAUSE o. E. KEETMANN, *Zur Kenntnis der keram. Brennvorgänge*, (Coburg 1937).

⁵⁾ O. KRAUSE o. E. JÄKEL, *Zur Kenntnis der keram. Brennvorgänge*, (Coburg 1937).

⁶⁾ O. KRAUSE o. W. SCHMIDT, *Sprechsaal* (1942), nr. 5/6 s. 36.

TABELL 4.

Vattentöjningen såsom funktion av bränntemperatur och ugnsatmosfär samt »gonande» bränning.

600 minuter vid	1000°	1100°	1200°
<i>Massa 1.</i>			
100 % N ₂ , torr	1,16 ⁰ / ₀₀	0,93 ⁰ / ₀₀	0,89 ⁰ / ₀₀
2 % CO, torr	1,75 ⁰ / ₀₀	0,90 ⁰ / ₀₀	0,74 ⁰ / ₀₀
2 % CO, fuktig	1,70 ⁰ / ₀₀	0,99 ⁰ / ₀₀	0,78 ⁰ / ₀₀
2 % CO, torr, goning	— ⁰ / ₀₀	0,98 ⁰ / ₀₀	0,74 ⁰ / ₀₀
<i>Massa 2.</i>			
100 % N ₂ , torr	0,75 ⁰ / ₀₀	0,48 ⁰ / ₀₀	0,71 ⁰ / ₀₀
2 % CO, torr	0,68 ⁰ / ₀₀	0,67 ⁰ / ₀₀	0,71 ⁰ / ₀₀
2 % CO, fuktig	0,80 ⁰ / ₀₀	0,71 ⁰ / ₀₀	0,74 ⁰ / ₀₀
2 % CO torr, goning	— ⁰ / ₀₀	0,70 ⁰ / ₀₀	0,80 ⁰ / ₀₀
<i>Massa 3.</i>			
100 % N ₂ , torr	0,28 ⁰ / ₀₀	0,38 ⁰ / ₀₀	0,62 ⁰ / ₀₀
2 % CO, torr	0,38 ⁰ / ₀₀	0,68 ⁰ / ₀₀	0,33 ⁰ / ₀₀
2 % CO, fuktig	0,39 ⁰ / ₀₀	0,72 ⁰ / ₀₀	0,31 ⁰ / ₀₀
2 % CO torr, goning	— ⁰ / ₀₀	0,69 ⁰ / ₀₀	0,38 ⁰ / ₀₀
<i>Massa 4.</i>			
100 % N ₂ , torr	0,09 ⁰ / ₀₀	0,34 ⁰ / ₀₀	0,11 ⁰ / ₀₀
2 % CO, torr	0,37 ⁰ / ₀₀	0,51 ⁰ / ₀₀	— ⁰ / ₀₀
2 % CO, fuktig	0,39 ⁰ / ₀₀	0,54 ⁰ / ₀₀	— ⁰ / ₀₀
2 % CO torr, goning	— ⁰ / ₀₀	0,47 ⁰ / ₀₀	— ⁰ / ₀₀

Vid 1000° är svällningen för massa 1 i reducerande atmosfär betydligt större än i neutral, under det att vid 1100° och 1200° praktiskt taget ingen skillnad kan iakttagas. Fuktig ugnsatmosfär har intet inflytande jämfört med reduktionen.

För massa 2 visa sig vid 1000° och 1200° endast små skillnader, under det att vid 1100° i reducerande atmosfär en större svällning föreligger än i neutral.

Massorna 3 och 4 förete vid 1000° och 1100° även denna bild, massa 3 däremot vid 1200° i reducerande atmosfär mindre svällning. Fuktig atmosfär och »gonande» bränning äro utan inflytande på svällningsförhållandena.

Svällningen avtar med stigande kalkhalt och förhöjd bränntemperatur samt till en viss gräns med förlängd bränntid. Överskrides en bestämd bränntid, tilltar åter svällningen.

II. Uppgiften

Keramiskt betonade undersökningar av ugnsatmosfärens inverkan på keramiska produkters egenskaper sett från den av HEDVALL och HÜTTIG angivna synpunkten, att gaser utan att delta i en reaktion dock inverka på den bildade produktens egenskaper, förefalla hittills icke ha blivit utförda. Då keramiska produkter och råmaterial ofta innehålla oxidkomponenter (t. ex. Fe_2O_3), som lätt låta sig reduceras och oxideras, är det inte alltid möjligt att avgöra, om atmosfärens inverkan varit av kemisk art (oxidation—reduktion) eller varit en ren gaseffekt enligt HEDVALL-HÜTTIG. I praktiken överlagra dessa båda effekter varandra i de flesta fall. Starkt järnoxidhaltiga produkter äro givetvis särdeles känsliga för reduktion-oxidation, under det att vitbrännande material föga låta sig påverkas av reducerande gaser i rent kemiskt avseende.

Några experimentella fakta angående inaktiva gasers inverkan på oxidiska materials aktivitet

Enligt undersökningar av HEDVALL och RUNEHAGEN¹⁾ samt HEDVALL och GÜNTHER²⁾ har det visat sig, att utbytet vid reaktionen mellan kvartsglas och kalk kan uttryckas med en exponentiell ekvation av formen:

$$U = C \cdot e^{-\frac{q}{RT}}$$

där C är en temperaturoberoende struktur- och kornfördelningsfaktor. I fig. 14 är denna ekvation i grafisk representation tillämpad på reaktionen mellan i olika gaser förbehandlat kvartsglas och kalk. Man ser av kurvornas parallellitet, att temperaturkoefficienten q för reaktionerna mellan kalken och de olika gasbehandlade kvartsglaspreparaten är densamma, medan konstanten C varierar med den gas, som använts vid förbehandlingen. Om q betraktas som reaktionens

¹⁾ J. A. HEDVALL o. O. RUNEHAGEN, Naturwiss. 28 (1940), s. 429.

²⁾ J. A. HEDVALL o. T. GÜNTHER, K. Vet. Akad., Ark. f. kemi, min. o. geol. (Stockholm) A 17 (1943), nr. 1.

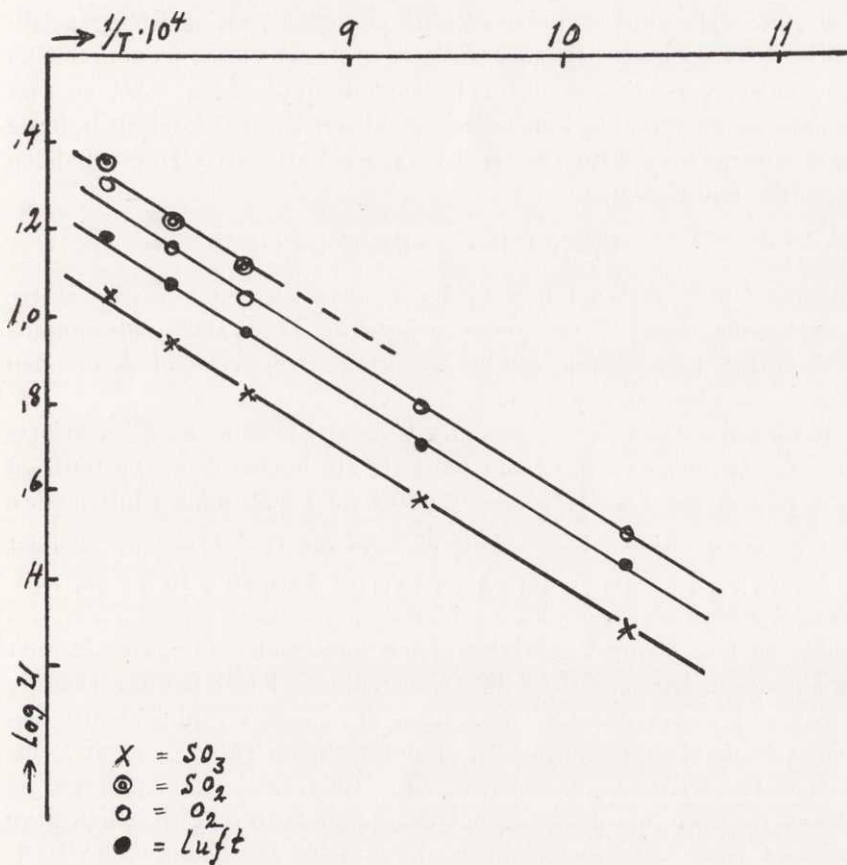


Fig. 14.

aktiveringsenergi, skulle gasbehandlingen sålunda inte medföra någon ändring av reaktionernas *art*. Däremot röner struktur- och kornfördelningskonstanten *C* inflytande av gasbehandlingen.

Vid undersökningen av adsorptionsförmågan för Fe₂O₃, som gasbehandlats med N₂ resp. O₂ har HEDVALL och GÜNTHER¹⁾ konstaterat, att gasbehandlingen inverkar vid lägre temperaturer huvudsakligen på rekristallisationsförmågan, under det att vid temperaturer över 950° C även åldringens *art* påverkas, dvs. *q*-värdet för temperaturer över och under 950° är olika.

HEDVALL påpekar, att de stora differenserna i omsättningsmängd för i olika gaser behandlade preparat näppeligen kunna förklaras

¹⁾ J. A. HEDVALL, o. T. GÜNTHER, l. c.

enbart som en följd av rekristallisationen eller ändring i fasgränstillståndet. Man måste fastmer antaga, att gasen löses i det oxidiska materialet, vars gitterstruktur härigenom uppluckras. Att en fast lösning av en förening i en annan verkligen har till följd en höjning av den förras reaktivitet, har HEDVALL och ANDERSSON¹⁾ första gången visat för reaktionen:



Legeras PbCl_2 med 0,1 mol-% BaCl_2 , erhåller den avsevärt större reaktionsförmåga. I ett annat arbete av HEDVALL²⁾ tillsammans med HEDIN konstateras, att kristobaliten reaktivitet ökas, om den bringas att lösa små mängder Fe_2O_3 .³⁾

Inverkan av olika gaser på omsättningar i fast fas ha även utförts av JANDER och STAMM,⁴⁾ som påvisat, att närvaron av vattenånga ökar procentuella omsättningen jämfört med reaktioner i luft mellan fasta ämnen på så sätt, att i ekvationen $U = C \cdot e^{-\frac{q}{RT}}$ endast C-värdet ändras, under det att aktiveringsvärmets q håller sig konstant.

Att en fast kropp kan verka såsom katalysator för gasreaktioner är allmänt bekant. I det fall att en reaktion i fast fas påverkas av den gas, i vilken den försiggår, utan att gasen i vanlig kemisk bemärkelse deltar i reaktionen, är det tydligen gasen, som är katalysator för den fasta fasens reaktion. Gasformiga katalysatorer ha liksom fasta sådana inte endast hastighetsbefordrande inverkan utan påverka även reaktionsförloppet i kvalitativt avseende, såsom HÜTTIG och HERRMANN⁵⁾ påvisat för i olika gaser upphettat kaolin. Detta är ganska förståeligt, om man betänker, att varje katalytisk reaktion är en kemisk-energetisk samverkan mellan adsorbens och adsorbat, varigenom tillståndet förändras hos dem båda.⁶⁾ Man har således all anledning vänta sig, att processer av såväl fysikalisk som kemisk art förlöpa både kvantitativt och kvalitativt olika, om ett material upphettas under lika förhållanden i respektive två gaser, som gentemot den fasta substansen förete olika adsorberbarhet.

¹⁾ J. A. HEDVALL o. W. ANDERSSON, *Z. anorg. allg. Chem.* 193 (1930), s. 29.

²⁾ J. A. HEDVALL o. R. HEDIN, *Z. Elektrochem. angew. physik. chem.* 40 (1934), s. 301.

³⁾ Jfr. J. A. HEDVALL, *Reaktionsfähigkeit fester Stoffe*, (Leipzig 1938), s. 133.

⁴⁾ W. JANDER o. W. STAMM, *Z. anorg. allg. Chem.* 190 (1930), s. 65.

⁵⁾ G. HÜTTIG o. E. HERRMANN, *Kolloid-Z.* 92 (1940), ht. 1.

⁶⁾ Jfr. t. ex. J. A. HEDVALL, *Tekn. tidskrift* 1942, ht. 32, Kemi 8.

Uppgiften för föreliggande arbete har varit att undersöka ugnsatmosfärens inverkan speciellt med hänsyn till gaseffekter, som icke äro av i vanlig mening kemisk art, på åldringsförmågan hos keramisk skärv i fuktig luft speciellt med hänsyn till uppkomsten av glasyrspäckor. Denna åldring, som är ett av de största problemen vid framställning av glaserade porösa produkter, behärskar man visserligen ganska bra såsom funktion av massasammansättning, bränntemperatur och bränntid men däremot icke såsom funktion av ugnsatmosfärens katalytiska inverkan enligt HEDVALL-HÜTTIG.

Det bör i detta sammanhang påpekas, att föreliggande undersökningar icke syftat till en fenomenologisk utredning eller till en bestämning av gasernas upplösning i skärven utan till tekniskt betonade resultat. De keramiska produkterna utgöra i allmänhet mycket komplicerade system och äro därför olämpliga såsom försöksobjekt vid rent fenomenologiskt betonade undersökningar. Författaren ämnar emellertid att på starkt förenklade system utföra mera teoretiskt betonade undersökningar.

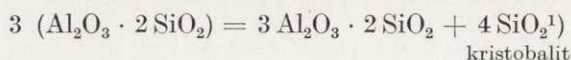
Undersökningarna ha utförts på så sätt, att de i olika gaser brända keramiska massorna studerats med avseende på:

- 1) Sorptionsisotermerna för vattenånga vid 25°.
- 2) Porositeten.
- 3) Genomsläppligheten.
- 4) Viktsökningen och förlängningen vid behandling med vattenånga i autoklav vid ett ångtryck av 10 kg/cm².
- 5) Förlängningen i luft av 94,3 % fukthalt.
- 6) Termiska utvidgningen.
- 7) Böjhållfastheten.
- 8) Slagböjhållfastheten.

Sorptionsisotermerna samt vikts- och längdökningen för skärven giva direkt besked om åldringsförmågan, som även är en funktion av porositeten och genomsläppligheten. Termiska utvidgningen och mekaniska hållfastheten äro av väsentlig betydelse för uppkomsten av glasyrspäckor i samband med skärvens åldring.

III. Utgångsmaterialen

De ordinära, keramiska massorna bestå rationellt sett till huvudsaklig del av lersubstans, kvarts och fältspat. Kvartsen införes i allmänhet såsom gångkvarts eller sand, mera sällan såsom kristobalit (kalcinerad flinta). Vid bränningen sönderdelas kaolinet, varvid bildas metakaolin, vars komponenter, Al_2O_3 och SiO_2 dels reagera med övriga massbeståndsdelar samtidigt som de med varandra bilda mullit, dels bibehållas såsom Al_2O_3 och SiO_2 i de kristallmodifikation, som temperaturen medger. Vid temperaturer under 1000° föreligger Al_2O_3 till stor del i form av den gentemot vatten särdeles reaktiva $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, som vid högre temperaturer övergår till stabil $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Kiselsyrekomponenten omvandlas vid högre temperaturer till kristobalit, som även bildas samtidigt med mullit enligt reaktionen:



Hög flussmedelhalt i massan eller bränning till höga temperaturer har merendels till följd, att såväl kristobaliten som aluminiumoxiden försvinna under bildning av silikater och aluminater.

Kalifältspat smälter inkongruent vid 1170° under sönderfall i leucit och kiselsyrerik smälta.²⁾ Modifikationsomvandlingar äro ej bekanta. Fältspat användes i keramiska massor såsom flussmedel men är såsom sådant inte verksamt under ca 1100° .

En ordinär keramisk skärv kan alltså beroende på bränntemperatur, bränntid och rationell sammansättning innehålla större eller mindre mängd av följande oxider och föreningar därav:

1. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
2. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.
3. SiO_2 såsom kvarts.
4. » » kristobalit.
5. Lersubstansens reaktionsprodukter.

¹⁾ H. SALMANG, Die Keramik, (Berlin 1933), s. 82.

²⁾ W. EITEL, Physikalische Chemie der Silikate, (Leipzig 1941), s. 394.

6. Fältspatens smältprodukter.
7. Glas och kristallina produkter bildade genom reaktioner och smältprocesser mellan massans olika beståndsdelar.

Samtliga de nämnda produkterna bidraga till att bibringa skärven dess egenskaper. Komponenterna 1 t. o. m. 6 ha tidigare var för sig undersökts med avseende på sin aktivitet gentemot vattenånga efter upphettning 2 timmar i ugnsatmosfärerna O_2 , N_2 , CO_2 , 10 % $CO + 90$ % N_2 samt H_2O -ånga¹⁾.

Föreliggande arbete omfattar undersökningar av tre olika keramiska massor av respektive typen vitreous china, flintporcelain och kalkflintporcelain, vilka bränts i ugnsatmosfärerna O_2 , N_2 , CO_2 , 10 % $CO + 90$ % N_2 , H_2O -ånga och luft respektive.

Dessutom ha utförts undersökningar av seglera och kaolin upphettade i olika ugnsatmosfärer under 5 tim. i avsikt att konstatera, om gaseffekterna vid längre upphettningstider voro olika dem vid 2-timmarsupphettningarna i tidigare undersökningar.¹⁾ HEDVALL²⁾ och medarbetare ha t. ex. visat, att i O_2 och N_2 respektive upphettad kvarts vid högre upphettningstemperaturer företer en utjämning av den differens i reaktionsförmågan, som de i O_2 respektive N_2 upphettade preparaten visa vid måttliga upphettningstemperaturer. Det kan därför tänkas, att även en förlängd upphettningstid har en dylik utjämnande verkan på gaseffekten.

De keramiska massorna ha följande rationella sammansättning:

Vitreous china-massan:

Lersubstans	48%	därav 30% intagen som kaolin och 18% som seglera
Kvarts	23%	
Fältspat ...	29%	
	<u>100%</u>	

Flintporcelinsmassan:

Lersubstans	45%	därav 25% intagen som kaolin och 20% som seglera
Kvarts	40%	
Fältspat ...	15%	
	<u>100%</u>	

¹⁾ F. SANDFORD, Chalmers Tekn. Högskolas Handl. (1944), nr. 36.

²⁾ J. A. HEDVALL, IVA Stockholm, (1942), s. 48.

Kalkflintporslinsmassan:

Lersubstans	41%	däruv 21% intagen som kaolin och 20% som seglera
Kvarts	37%	
Fältspat	12%	
Krita	10%	
	<u>100%</u>	

Lersubstansen i massorna har införts i form av seglera och kaolin av nedan angivna sammansättning:

Kvartsen har införts i form av gängkvarts, och krita har hållit 98,0 % CaCO_3 .

Den använda fältspatens sammansättning framgår av följande analys:

SiO_2	64,87 %
Al_2O_3	19,74 %
Fe_2O_3	0,14 %
CaO	Spår
MgO	»
K_2O	11,00 %
Na_2O	3,93 %
Glödn.förl.	0,20 %
	<u>99,88 %</u>

Samtliga hårda material ha malts till passage genom sikt 6400 maskor/cm².

Seglerans analys är:

Kemisk analys		Rationell analys	
SiO_2	55,32 %	Lersubstans (+ glim-	
Al_2O_3	28,97 %	mer)	81,0 %
TiO_2	1,86 %	Kvarts	8,3 %
Fe_2O_3	1,51 %	Fältspat	10,7 %
CaO	0,32 %		<u>100,0 %</u>
MgO	0,11 %		
$\text{K}_2(\text{Na}_2)\text{O}$	1,88 %		
SO_3	0,08 %		
Glödn.förl.	9,95 %		
	<u>100,00 %</u>		

Kaolinets analys är:

Kemisk analys		Rationell analys	
SiO ₂	45,90 %	Lersubstans	95,6 %
Al ₂ O ₃	40,30 %	Kvarts	1,1 %
Fe ₂ O ₃	0,20 %	Fältspat	3,3 %
Alkali	0,10 %		<hr/> 100,0 %
Glödn.förl.	13,55 %		
	<hr/> 100,05 %		

IV. Försökens utförande

Resultaten av de undersökningar av inflytandet av bränntemperatur, bränntid och ugnsatmosfär, som finnas tillgängliga i litteraturen, äro ofta motsägande, vilket ofta beror på de stora svårigheter beträffande reproducerbarheten, som dylika undersökningar äro förknippade med. Dessa svårigheter kunna till huvudsaklig del undvikas genom att

1. väl definierade utgångsmaterial användas
2. reproducerbart och noggrant angivet temperaturförlopp vid bränningen iakttagas. (Upphettning- och avsvalningshastighetens betydelse ha ofta förbisetts.)
3. ugnsatmosfären är väl definierad.

Dessa förutsättningar ha beaktats noggrant vid utförandet av nedan beskrivna undersökningar.

Den använda apparaturen för upphettningarna framgår schematiskt av fig. 15.

De olika atmosfärer, i vilka upphettningarna skett, ha varit N_2 , O_2 , CO_2 , 10 % CO + 90 % N_2 , *luft och H_2O* , av vilka N_2 , O_2 och CO_2 tagits från bomb, under det att CO framställts av myrsyra och vattenångan genom kokning av vatten. Före inträdet i ugnen ha gaserna torkats med svavelsyra och klorkalcium. Kvävgasen har dessutom befriats från O_2 genom tvättning med natriumhydrosulfit ($Na_2S_2O_4$) och reaktion med glödande koppar. Vattenångan har inletts direkt i ugnen från en fraktionskolv, varvid dess strömningshastighet mätts genom det antal droppar, som kondenserades i en vid utloppsändan på ugnsröret anbragt kylare. Gasernas strömningshastighet har mätts med en gashastighetsmätare enligt RISENFELD. Gas- och ånghastigheten har i samtliga försök varit 5,0 liter/timme, och upphettningen har skett vid atmosfärstryck.

Upphettningstemperaturerna ha varit 1000, 1100 och 1200° för

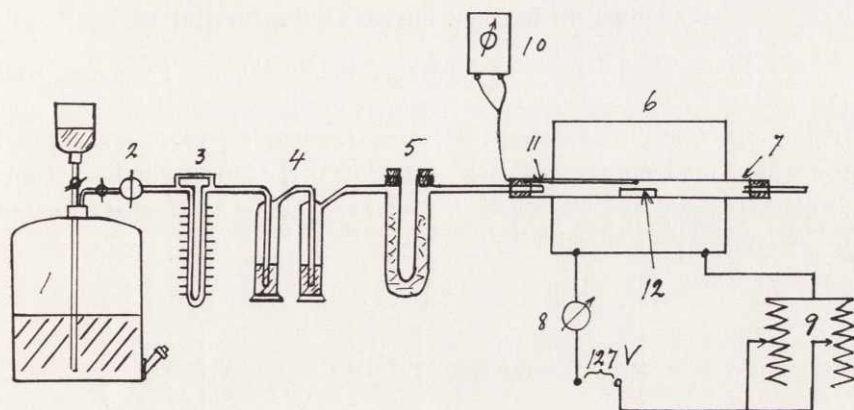


Fig. 15. 1. Gasometer. 2. Nålventil för gashastighetsreglering. 3. Gashastighetsmätare enligt RISENFELD. 4. Tvättflaskor för rening och torkning av gasen. 5. U-rör med klorkalcium för torkning. 6. Ugn elektriskt upphettad med hjälp av siltstavar. 7. Gastätt ugnsrums. 8. Ampèremeter för kontroll av strömstyrkan genom ugnen. 9. Regleringsmotstånd. 10. Millivoltmeter med fallbygelregulator för automatisk reglering av temperaturen i ugnsrummet. 11. Termoelement av Pt-PtRh. 12. Provkroppen.

massorna samt 800, 1000 och 1200° för kaolinet och segleran. För gasblandningen 10 % CO + 90 % N₂ har dock ej utförts någon upphettning vid 800°, enär vid denna temperatur risk föreligger för kolavskiljning i preparatet. Stor vikt har lagts vid att upphettning- och avsvälningförloppet varit lika för samtliga försök. Topptemperaturen har hållits konstant inom tillfredsställande gränser, ± 5°. Preparaten ha svalnat i respektive gaser. Vid vattenångebehandlingen skedde svalningen från 800° i torr luft. *Upphettningstiden* har varit 5 timmar vid topptemperaturen. Provkropparna ha haft storleken 10×10×100, 40×40×10 samt 2×2×60 mm. För sorptionsisotermbestämningarna ha massorna bränts i pulverform.

Efter avkylning till ungefär 100° ha provkropparna och preparaten överförts till exsickatorer med torr luft för att efter avsvälning till rumstemperatur undersökas. De pulverformiga preparaten, som sintrat något vid upphettningen, ha rivits till en finhet motsvarande sikt 2500 maskor/cm². Denna rivning har högst tagit 10 à 15 minuter, varunder preparatet varit avskilt från den omgivande rumsluften med en gummiblåsa. Det kan därför anses uteslutet, att det upptagit vatten under denna behandling.

1. Bestämning av sorptionsisotermerna

De sålunda gasbehandlade substanserna ha invägs i vägglas, som placerats i exsickatorer, där luften med hjälp av svavelsyrelösningar hållits vid bestämd fukthalt. Exsickatorerna ha varit placerade i termostat med en temperatur av $25^\circ \pm 0,1$. De använda vattenångetrycken framgå av tabell 5, som även anger sammansättningen på svavelsyrelösningarna.¹⁾

TABELL 5.

Vikts-% H ₂ SO ₄	Vattenångetryck mm Hg vid 25°
65,00	2,2
60,00	4,0
50,00	8,5
45,00	10,9
35,00	15,8
30,00	17,8
25,00	19,4
20,00	20,8
10,00	22,4

Mättningsstrycket för vatten vid 25° = 23.756 mm Hg.

Med några dygns mellanrum ha vägglasen med preparaten vägts, varvid noga iakttagits, att locken påsatts så, att de slutit absolut tätt, samt att vägglasen hunnit komma i jämvikt med luftfukten i rummet, innan vägningen börjat. I varje exsickator har funnits ett »blindglas» med hjälp av vars viktsvariationer, korrigerings av preparatens vikt kunnat ske. Det visade sig, såsom man kunde förmoda, att vägglasens egenvikt kan varieras avsevärt med den för tillfället rådande relativa fuktigheten i lokalen, dock så att ett exakt värde på vägglasvikten i varje fall inställer sig. Likaså är egenvikten för glaskärlen beroende av det vattenångetryck, som de stå under i exsickatorn. Undersökning har visat, att dessa viktsvariationer äro lika för samtliga i exsickatorn befintliga vägglas, varför det ansetts tillräckligt att medtaga endast ett »blindglas».

Efter det att preparaten vid ett visst vattenångetryck nått jämviktsläget, d. v. s. förete konstant vikt under 15—20 dygn eller mera, ha de överförts till närmast högre tryck. Det är sålunda möj-

¹⁾ International Critical Tables III, s. 303.

ligt att få ett samband mellan vattenångetrycket och det därmed i jämvikt befintliga preparatets vattenhalt.

Då preparaten nått jämviktsläget vid högsta ångtrycket, som ligger ungefär 1,35 mm. under mättningsstrycket, ha de flyttats till närmast lägre tryck o. s. v. för att slutligen överföras till en exsickator med fullständigt torr luft, vilken åstadkommit med hjälp av P_2O_5 . Genom detta avvattningsförlopp kan man göra sig en föreställning om hur starkt det av preparaten upptagna vattnet bundits.

Den tid, som behövs för jämviktens erhållande, vid de olika ångtrycken, varierar mellan 5 och 25 à 30 dygn. Längst tid behövs vid de högsta ångtrycken, kortast vid de medelmåttiga. Vid det högsta ångtrycket är det svårt att erhålla alldeles exakta värden på vattenupptagningen beroende på att kapillärkondensationen är mycket känslig för temperaturvariationer i termostaten. Det behövs inte mer än helt obetydliga variationer i ångtrycket för att ändra kvantiteten kapillärkondensat rätt mycket. (Mera härom nedan.)

I detta sammanhang må påpekas, att exsickatorerna innehållit så mycket svavelsyrelösning, att ångtrycket under försökets gång varit konstant.

Representeras preparatets upptagna vattenmängd såsom funktion av motsvarande jämviktstryck erhålles de s. k. bevattnings- och avvattningsisotermerna.

2. Bestämning av porositeten

Porositeten hos provkropparna har bestämts på så sätt, att de vid 110° torkade kropparna efter vägning nedförts i en vakuumexsickator, som därefter under 30 minuter evakuerats med vattensug. Sedan har vatten sakta fått insugas i exsickatorn, tills alla provkropparna helt täckts därmed, varpå vakuumsugningen upphört. Det hela har fått stå 12 timmar, och därefter ha provkropparna avtorkats med en fuktig, väl urvriden duk samt vägts. Viktsökningen har omräknats i % av den torra provkroppens vikt, varvid man erhållit ett mått på volymen av kroppens öppna, d. v. s. utifrån tillgängliga porsystem.

3. Bestämning av genomsläppligheten

Den anordning, som använts för bestämning av genomsläppligheten för luft, framgår principiellt av fig. 16, där C är provkroppen ($40 \times 40 \times 10$ mm) samt D gummipackningar, som täta mellan provkroppen

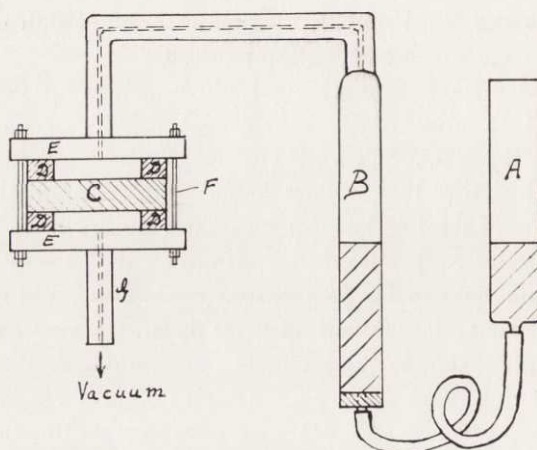


Fig. 16.

och de båda metallsköldarna E. Med hjälp av bultarna F skruvas sköldarna samman, så att fullständig tätning erhålles. Provkroppen är på utåt riktade kanterna överdragen med paraffin. Sedan vakuumpumpen påsatts vid G, kommer således luft från B att passera genom provkroppen. Behållaren A höjes successivt, så att lufttrycket i B ständigt är konstant. Sedan vakuumpumpningen pågått en stund, avläses volymen av luften i B, samtidigt som ett stoppur igångsättes, och efter lämpligt vald tid stannas stoppuret, samtidigt som vätskenivån i B åter avläses. Då plattans tjocklek, dess fria yta i apparaten och den per tidsenhet genomgångna luftmängden vid känd tryckdifferens således äro bekanta, kan genomsläpplighetskoefficienten för provkroppen lätt beräknas och angivas såsom

$$\frac{\text{cm}^3 \times \text{cm}}{\text{cm}^2 \times \text{sek.} \times \text{atm.}}$$

4. Bestämning av viktsökningen och förlängningen hos provkropparna vid behandling med vattenånga i autoklav

De vid 110° torkade provkropparna ha vägts respektive mätts samt därefter behandlats i autoklav med vattenånga av 10 atö under 1 timma. Efter torkning vid 110° under exakt 24 timmar ha provkropparna ånyo vägts och mätts och deras vikts- resp. längdökning ha omräknats i % på provkropparnas ursprungliga vikt resp. längd.

5. Bestämning av förlängningen hos provkropparna i luft av 94,3 % fukthalt

Provkropparna $10 \times 10 \times 100$ mm ha efter mätning placerats i exsickatorer med fuktig luft av 22,4 mm vattenångtryck och vid temperaturen $25,0^\circ$. Efter 300 dygn avbröts försöket, och förlängningen av provkropparna mättes utan föregående torkning. Resultatet har angivits i % av provkropparnas ursprungliga längd.

6. Bestämning av termiska utvidningskoefficienten

Termiska utvidningskoefficienten har bestämts med hjälp av STEGERS apparat.¹⁾ Provkropparnas längd har varit ca 60 mm, och temperaturstegringen i ugnen ca 3° /minut. Förlängningen har omräknats i % på provkropparnas ursprungliga längd.

7. Bestämning av böjhållfastheten

Provkropparna ha haft storleken $10 \times 10 \times 100$ mm, och upplagts på två eggar 80 mm från varandra. Mitt emellan dessa eggar har provkroppen belastats successivt via en tredje egg, tills brott inträtt.

8. Bestämning av slagböjhållfastheten

Provkroppar av storleken $10 \times 10 \times 100$ mm ha anbringats mot två plana underlag, vars fria kanter varit 50 mm från varandra. Mitt emellan underlagen har provkroppen utsatts för slag av en pendelhammare, tills brott inträtt. Mellan varje hammarslag har en ökning i slagarbetet på 0,25 kgcm skett.

¹⁾ W. STEGER, Ber. dtsch. keram. Ges. 8 (1927), s. 35.

V. Teoretiskt angående sorptionsisotermerna

Man vet, att en konkav vätskeyta företer lägre ångtryck¹⁾ än en plan eller konvex sådan och att ångtrycket är lägre ju mindre krökningensradien är. Följden härav är, att ångor kondenseras i ett system av fina kapillärer vid ångtryck, som kunna ligga ganska mycket under frågavarande ångas mättningsstryck, dvs. tryck över plan vätskeyta.

Upptagandet av gaser och ångor i ämnen med kapillärstruktur, t. ex. aktiva kol, zeoliter m. fl. omfattar, om man bortser från kemiska reaktioner mellan adsorbens och adsorbendum, två varandra överlagrande processer:¹⁾

1. den av specifika ytan beroende adsorptionen
2. kapillärkondensationen.

Vid svårkondenserbara gaser överväger 1; vid lättkondenserbara sådana och höga partialtryck är 2 dominerande.

Det rena adsorptionsförloppet enligt 1 kan i enklare fall återgivas med *Langmuirs* ekvation:²⁾

$$n = \frac{abp}{1 + bp}$$

där a och b äro konstanter med bestämd fysikalisk betydelse så tillvida, att a är ett mått på antalet adsorberande ställen och b ett mått på dessa ställens kvalitet. Den adsorberade mängden är betecknad med n och jämviktstrycket för adsorbendum med p.

Omformas denna ekvation erhålles:

$$\frac{p}{n} = \frac{p}{a} + \frac{1}{ab}$$

varav lätt inses, att grafisk representation av denna ekvation med

$\frac{p}{n}$ som ordinata och p som abscissa ger en rät linje, om verkligen

¹⁾ P. KUBELKA, *Kolloid-Z.* 55 (1931), s. 129.

²⁾ J. LANGMUIR, *J. Amer. chem. Soc.* 40 (1918), s. 1361.

äkta adsorption föreligger. Ekvationen gäller dock endast inom ett rätt begränsat intervall vid låga tryck. Om det föreligger flera till kvantitet och kvalitet olika adsorberande ställen antar ekvationen enligt LANGMUIR följande utseende:

$$n = p \left(\frac{a_1 b_1}{1 + b_1 p} + \frac{a_2 b_2}{1 + b_2 p} + \dots \right).$$

Representeras denna ekvation grafiskt på ovan angivet sätt, erhålles ej längre någon rät linje utan en krökt kurva.

Enligt THOMSON¹⁾ har man för kapillärkondensationen följande formel:

$$\varrho = \frac{2 \sigma M}{s RT \ln \frac{p_s}{p}}$$

Vätskemeniskens krökningsradie	= ϱ
Vätskans molvikt	= M
» ytpänning	= σ
» spec. vikt	= s
» ångtryck över plan yta	= p_s
» » » krökt »	= p
Randvinkeln	= φ

Förutsätter man, att kapillärtvärsnittet är cirkulärt, är diametern $D = 2 \varrho$ vid fullständig vätning²⁾ eller $D = 2 \varrho \cos \varphi$ vid ofullständig. Härav följer:

$$D = 2 \varrho \cos \varphi = \frac{4 \sigma M \cos \varphi}{s RT \ln \frac{p_s}{p}}$$

eller omformat för $T = 298^\circ$ abs. ($t = 25^\circ$ C), D i $m \mu$; σ i $\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$
och $R = 8,316 \times 10^7 \frac{\text{erg}}{^\circ\text{C}}$

$$D_{m\mu} = 7,012 \times 10^{-4} \frac{M \sigma}{s} \cdot \frac{\cos \varphi}{\log \frac{p_s}{p}}$$

¹⁾ Se H. FREUNDLICH, Kapillarchemie I s. 54 f., 4:de uppl. samt

K. E. ZIMENS, Poröse Stoffe, Chalmers Tekn. Högskolas Handl. (1944), nr. 40, s. 31.

²⁾ Då randvinkeln $\varphi = 0$, säges vätningen vara fullständig.

För såväl σ som s måste de värden, som härska under förhållandena i kapillärer, insättas, om teoretiskt riktigt resultat skola erhållas. För tekniska undersökningar under ovan angivna villkor kan man i allmänhet nöja sig med att sätta $7,012 \times 10^{-4} \frac{M\sigma}{s} = \text{konstant}$. Vätes kapillärväggarna fullständigt av den kondenserade vätskan, kan φ sättas $= 0$ och $\cos \varphi = 1$. För så starkt hydrofila kapillärsystem som leror och kaoliner samt överhuvud taget för keramiskt material kan, om adsorbendum är vatten, $\cos \varphi$ utan vidare sättas till 1, vilket däremot ej kan ske för hydrofoba substanser såsom t. ex. aktivt kol.

Med hjälp av THOMSONS formel har man möjlighet att beräkna volymen av kapillärerna i ett system under förutsättning, att dessa approximativt äro cirkulära och att randvinkeln kan sättas till 0 eller dess värde bestämmas.

Vid alla kapillärvolymbestämningar enligt denna metod har man att räkna med en del felkällor. Så t. ex. är den kapillärvolym, som beräknas med hjälp av den sorberade vikten kondensat, något för hög, enär spec. vikten för det i kapillärerna befintliga kondensatet är högre än normalt. Volymen blir mera för hög, ju mindre kapillärernas diameter är allt efter storleken på kompressionskoefficienten för kondensatet. Vidare måste beaktas, att de beräknade värdena på kapillärdiameterarna äro lika mycket för små som tjockleken av den adsorberade »vätskehinnan». Kapillärer, vars diameter endast är ett fåtal gånger större än diametern på kondensatets molekyler, låta sig därför endast med stor osäkerhet bestämmas.^{1) 2)}

Då kapillärkondensation till och med vid så hög mätningsgrad på ångan som t. ex. 99 % endast förekommer i de fina, ganska skarpt avgränsade kapillärer, som stå på gränsen till mikroskopisk synlighet³⁾ (med diametern $< 0,3 \mu$) är det tydligt, att kondensatet icke låter sig utan vidare iakttagas. Mängden kondensat i provkroppen bestämmas vanligen genom vägning. Dock måste man förvissa sig om att den viktsökning, som kan konstateras, verkligen härrör från kondensat och inte från t. ex. av provkroppen kemiskt bundet vat-

¹⁾ Jfr. t. ex. A. HÜCKEL, Adsorption und Kapillarkondensation (Leipzig 1928), s. 280.

²⁾ Jfr. t. ex. K. E. ZIMENS, Poröse Stoffe, Chalmers Tekn. Högskolas Handl. (1944), nr. 40, s. 37.

³⁾ Inses lätt med hjälp av THOMSONS formel.

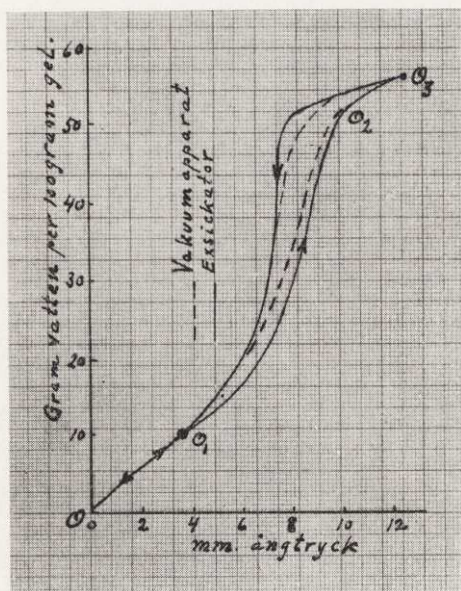


Fig. 17.

ten. Beviset för att kapillärkondensation verkligen föreligger består i att man vid beräkning av kapillärvolymer erhåller samma värde på denna oberoende av vilken ånga, som kondenserats i kapillärerna. Så har visat sig vara fallet för kondensat av eter, klorpikrin, vattenånga och kolsyra i aktiva kol.¹⁾ samt för alkohol, benzol och vatten i kiselsyregel.²⁾

För vatten av 25° låter sig THOMSONS formel (sidan 45) överföras till

$$D_{m\mu} = \frac{0,911^3}{\log \frac{p_s}{p}}$$

under förutsättning att $\varphi = 0$ och att

$$\sigma_{25} = 71,97 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$$

$$s_{25} = 0,99707$$

¹⁾ P. KUBELKA O. MÜLLER, Kolloid-Z. 58 (1932), s. 289.

²⁾ J. S. ANDERSON, Zeitschr. physik. Chem. 88 (1914), s. 191 f.

³⁾ Beträffande betydelsen av p och p_s se sidan 45.

För etylalkohol erhålles:

$$D_{m\mu} = \frac{0,898}{\log \frac{p_s}{p}}$$

för $\varphi = 0$ och

$$\sigma_{25} = 21,85 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$$

$$s_{25} = 0,7851$$

Figur 17 återger sorptionsförloppet av vatten i kiselsyregel enligt ANDERSON.¹⁾ Den heldragna kurvan representerar nämnda förlopp i luft; den streckade förloppet i vakuum. Pilarna ange bevattnings- resp. avvattningsförloppet. Som synes föreligger en hysteresis, som är störst om luft varit närvarande under försöket. Detta skulle enligt ANDERSON tyda på att luftblåsor i kapillärerna verka förhindrande på vattenavgivningen. Under punkten 0_1 , som anger begynnande kapillärkondensation, är förloppet reversibelt och representerar den rena adsorptionen på kapillärernas väggar.²⁾ Punkten 0_2 anger att kapillärerna äro fyllda med vätska med konkav yta, vars utbildning till plan sådan representeras av kurvdelen $0_2 0_3$.

Förloppet $0 0_1$ följer huvudsakligen de vanliga adsorptionslagarna (LANGMUIR, FREUNDLICH), under det att förloppet $0_1 0_2 0_3$ representeras av THOMSONS ekvation för kapillärkondensationen. LINDAU³⁾ har gjort en kritisk granskning av övergångsintervallet mellan ren adsorption och kapillärkondensation (alltså området i trakten av punkten 0_1 i fig. 17) och föreslår, att beteckningen kapillärkondensation användes endast för den del av isotermin, som följer THOMSONS ekvation. I övergångsintervallet föreligger nämligen enligt POLANYI huvudsakligen adsorption, och trots att adsorbatet även här är att beteckna såsom vätska, får inte kapillärkondensation anses föreligga, eftersom inte THOMSONS ekvation gäller inom detta intervall.

I fortsättningen av detta arbete förutsättes att kapillärkondensation icke föreligger vid ångtryck, som äro mindre än det mot punkten 0_1 i fig. 17 svarande trycket. Under förutsättning att inga kemiska

¹⁾ J. S. ANDERSON, Zeitschr. physik. Chem. 88 (1914), s. 202.

²⁾ K. E. ZIMENS, Poröse Stoffe, Chalmers Tekn. Högskolas Handl. (1944), nr 40, s. 33.

³⁾ C. LINDAU, Kolloid-Z. 60 (1932) s. 253.

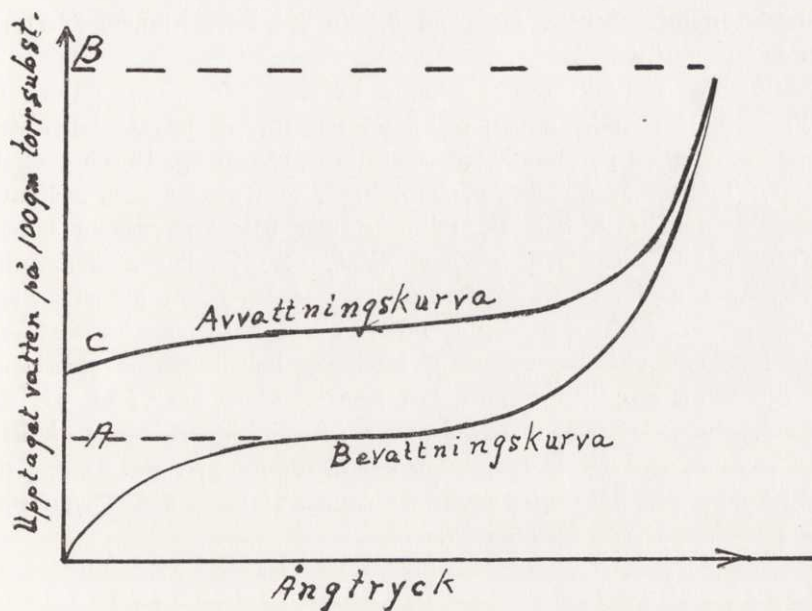


Fig. 18.

reaktioner äga rum mellan adsorbendum och adsorbens representerar alltså isotermer mellan trycket 0 och det mot punkten 0_1 svarande trycket den rena adsorptionen enligt LANGMUIR under det att isotermdelen mellan 0_1 och 0_3 anger kapillärkondensationen enligt THOMSON. Om kemisk reaktion mellan adsorbendum och adsorbens äger rum (irreversibla isotermer) kan man dock lätt särskilja de områden på isotermerna, där *adsorption + kemisk reaktion* och *kapillärkondensation + kemisk reaktion* respektive förekomma. Det förra området kallas i detta arbete området för *adsorption*, det senare området för *kapillärkondensation*.

Den i fig. 17 återgivna isotermer förändras ej i princip, om vattenången ersättes med benzol eller alkohol som adsorbendum. Härav har ANDERSON dragit den slutsatsen, att kemiska föreningar mellan adsorbendum och gel inte föreligga.

Till liknande resultat beträffande isotermerens utseende har KUBELKA¹⁾ kommit för sorption av vattenånga i aktiva kol. Att en kemisk förening mellan vatten och kol skulle bildas i kapillärerna kan anses vara uteslutet, och hysteresisfenomenen måste alltså bero på rent fysikaliska företeelser, förorsakade av t. ex. i kapillärerna

¹⁾ P. KUBELKA, Kolloid-Z. 55 (1931), s. 129.

innesluten luft eller av att randvinkeln vid bevattningen är större än vid avvattningen.

Användes som adsorbens sådana kapillärsystem som t. ex. vid 800° — 1000° brända leror¹⁾ och kaoliner, företer bevattningsisotermen vanligen en påfallande irreversibilitet, såsom fig. 18 schematiskt visar. Tydligt är att den vattenmängd, som svarar mot ordinatalängden mellan A och B, icke är att beteckna såsom enbart kapillärkondensat. Den irreversibilitet, som föreligger mellan bevattnings- och avvattningsförlopp, ger besked om att adsorbendum genom kemisk reaktion bundits vid adsorbens så fast, att det inte ens vid ångtrycket 0 låter sig helt avlägsnas.²⁾ *Då det är genom att mer eller mindre fast kemiskt binda eller i sig upplösa vatten, som keramiska material under inverkan av fuktighet åldras i den mening, som denna beteckning här användes (jfr. sid. 9), ge deras bevattnings- och avvattningsisotemer en klar bild av åldringsförloppet både kvalitativt och kvantitativt.*

¹⁾ Se sidan 19 f.

²⁾ Jfr. t. ex. L. WILLSTÄTTER o. H. KRAUT, Ber. dtsch. chem. Ges. 57 (1924), del 2, s. 1082.

VI. Försöksresultaten

1. Sorptionsisotermerna

Samtliga nedan angivna sorptionsisotermer ha såsom ordinata per 100 gram glödgad substans upptagen vattenmängd (n) i gram och såsom abskissa vattenångans partialtryck (p) i mm. Hg.¹⁾ Temperaturen har i samtliga sorptionsförsök varit 25° C. Heldragna kurvor äro bevattningskurvor, streckade avvattningskurvor, utom då annat särskilt anges.

Den av ett preparat upptagna vattenmängden är en funktion av

- a) preparatets affinitet till vatten.
- b) preparatets ytutbredning.
- c) preparatets mikrokapillärvolym.
- d) vattenångtrycket.

En ändring av vattenupptagningsförmågan hos ett preparat är sålunda följden av en ändring av en eller flera av de nämnda faktorerna. Då ett pulvers absoluta yta inte låter sig med tillräcklig noggrannhet bestämmas, har det inte varit möjligt att inom isotermernas område för adsorption avgöra, om en ändring i vattenupptagningsförmågan varit en följd av en desaktivering av preparatet eller av en ytförminskning av detsamma genom rekristallisationseffekter eller om båda fenomenen samtidigt inverkat.

Inom kapillärkondensationsområdet är det möjligt att bestämma kapillärvolymen med hjälp av t. ex. alkohol. Såsom framgår av t. ex. fig. 19, sid. 52 äro emellertid isotermerna för sorberad vattenånga ofta mer eller mindre irreversibla inom kondensationsområdet, vilket tyder på att en del av det i detta område upptagna vattnet icke föreligger som vätska utan bundits vid preparatet. Med hjälp av den i kondensationsområdet upptagna vattenmängden och den med alkohol bestämda kapillärvolymen vore det möjligt att avgöra, om en ändring i vattenupptagningen hos ett preparat beror på en aktivi-

¹⁾ Dock med undantag för figurerna 65 och 66, där den sorberade vätskemängden uttryckes i cm³.

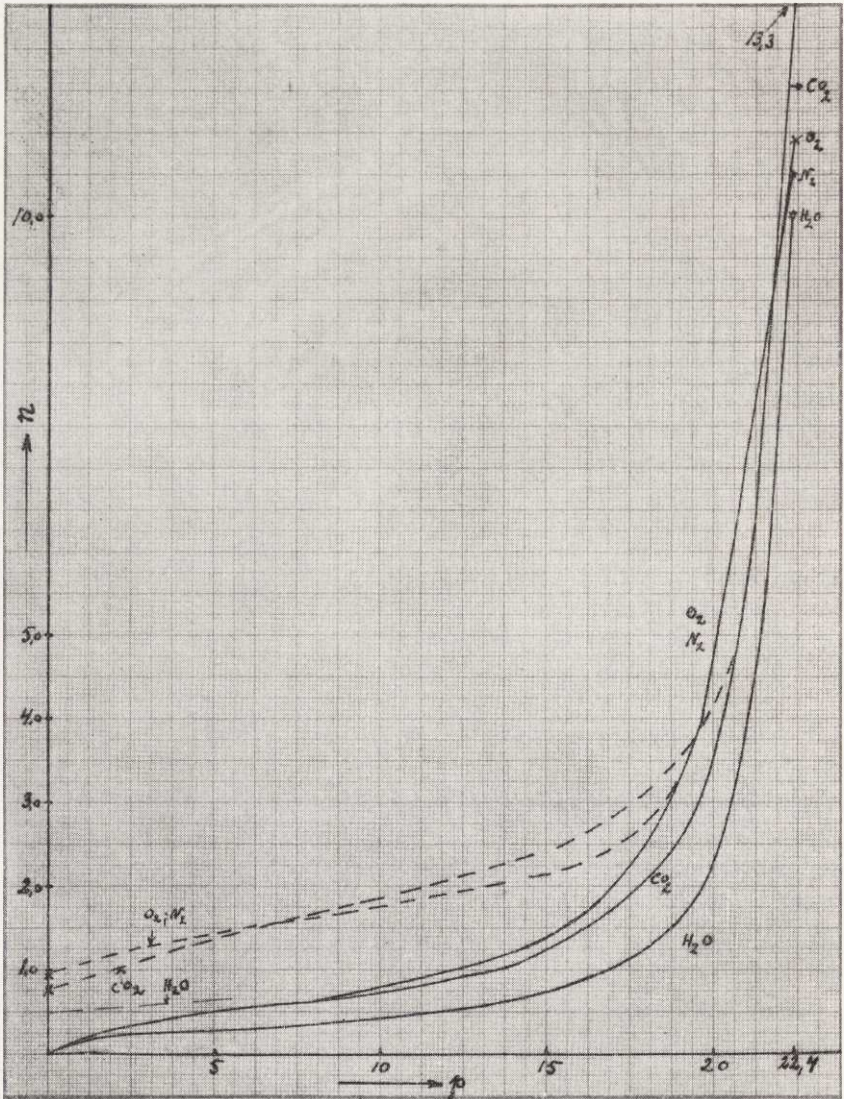


Fig. 19. Sorptionsisotermerna för seglera, bränd vid 800° under 5 timmar.

tetsändring eller på en ändring av kapillärvolymen eller bådadera. Då emellertid en keramisk produkts åldringsförmåga i fuktig luft är en funktion av produktens angreppsytta och kemiska resistens mot vattenångor, inses lätt, att denna kombinerade funktion direkt angives av vattenångisotermerna. *Uttrycken aktivering och desaktivering*

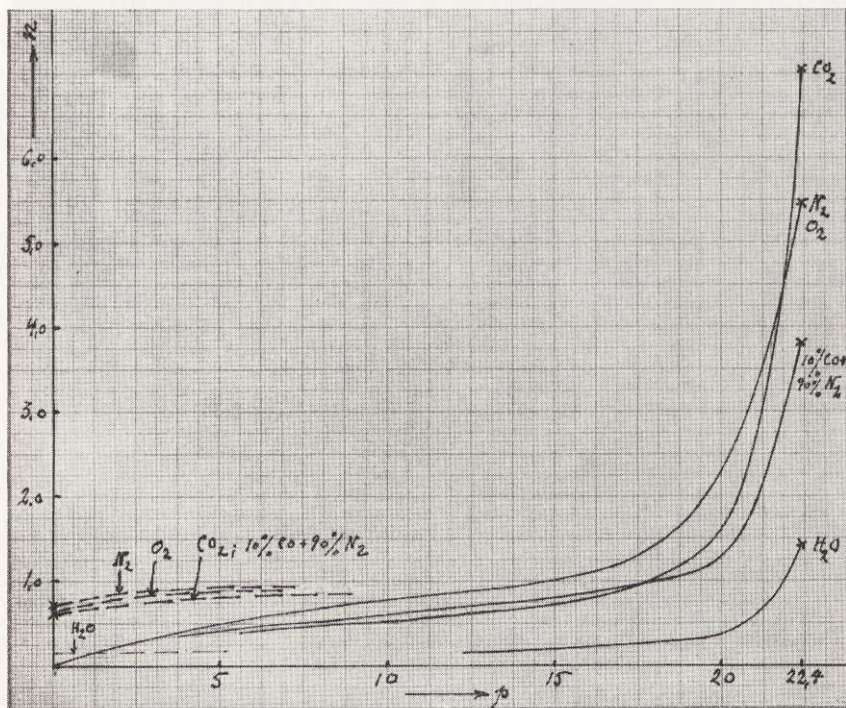


Fig. 20. Sorptionsisotermer för seglera, bränd vid 1000° under 5 timmar.

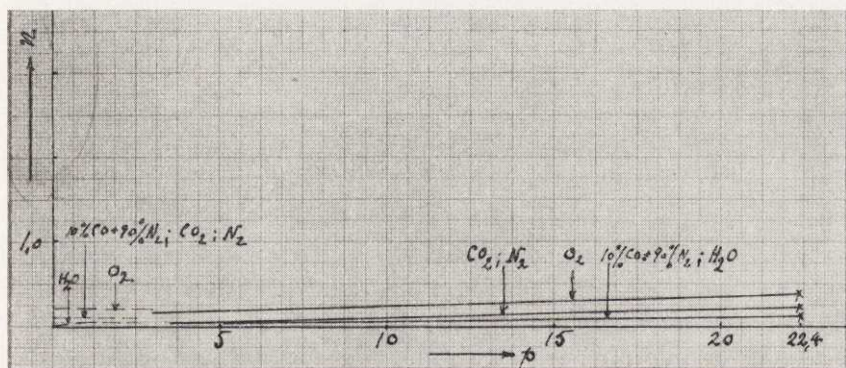


Fig. 21. Sorptionsisotermer för seglera, bränd vid 1200° under 5 timmar.

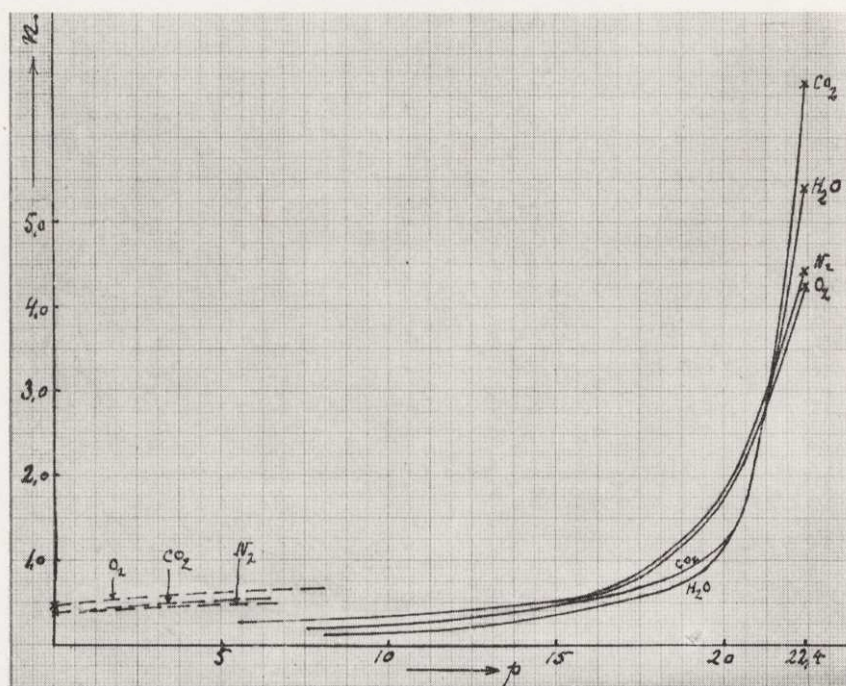


Fig. 22. Sorptionsisotermerna för kaolin, bränt vid 800° under 5 timmar.

äro därför i fortsättningen av detta arbete liktydiga med ökning respektive minskning i vattenupptagningsförmågan hos preparatet oberoende av om denna beror på ytutbredningsförändring eller ändring i kemisk resistens hos preparatet. Såsom mått på preparatens aktivitet har valts den i isotermernas kondensationsområde upptagna vattenmängden. Såsom gräns mellan adsorptions- och kondensationsområde har valts isotermernas inflexionspunkt.

a) Sorptionsisotermerna för segleran och kaolinet.

Såsom framgår av fig. 19, 20, 21, 22, 23 och 24, är H₂O-atmosfären för 800° och 1000° den mest desaktiverande för segleran, under det att kaolinet vid 800° blir betydligt mindre aktivt i O₂- och N₂-atmosfär för att vid 1000° åter bli mest desaktiverat i H₂O-atmosfär. Vid 1200° brända prov äro av låg aktivitet för samtliga ugnsatmosfärer, och skillnaden i aktivitet gentemot vattenånga är ganska liten. Påfallande är det höga toppvärdet på isotermerna för i CO₂-atmosfär

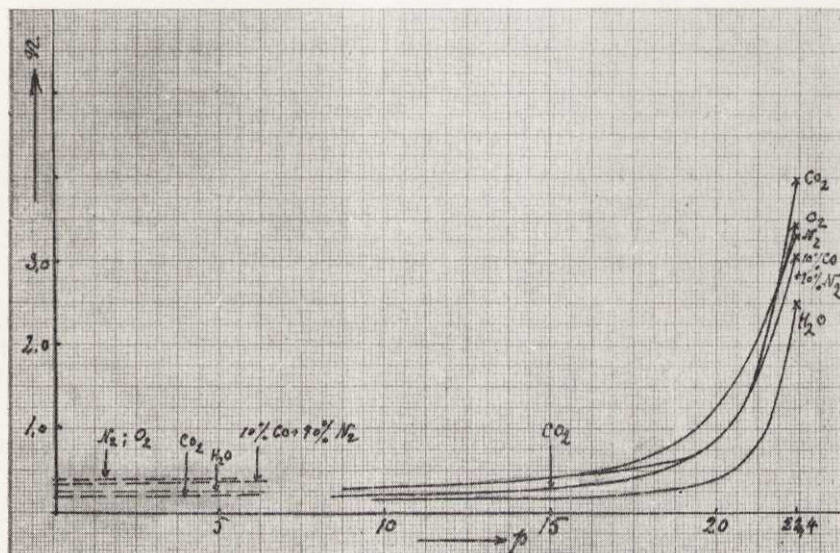


Fig. 23. Sorptionsisotermer för seglera, bränd vid 1000° under 5 timmar.

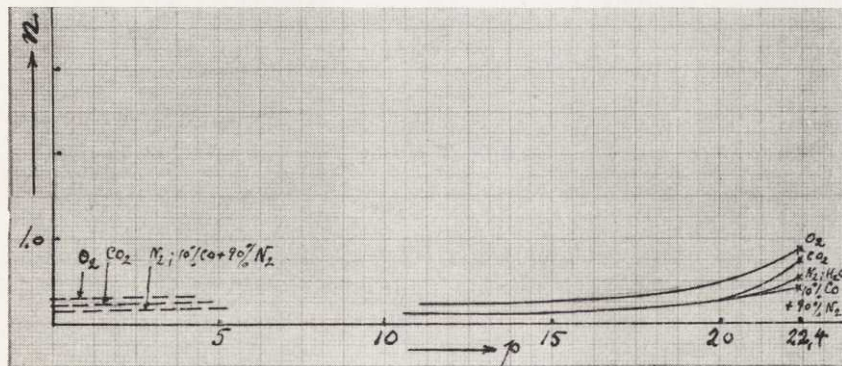


Fig. 24. Sorptionsisotermer för seglera, bränd vid 1200° under 5 timmar.

vid 800° och 1000° brända prov, samtidigt som dessa vid lägre vattenångtryck endast äro medelmåttigt aktiva.

Ordningsföljden för stigande desaktiverande effekt hos gaserna är vid 5-timmarsförsöken följande:

Seglera bränd vid 800°: CO₂, O₂, N₂ och H₂O
 » » » 1000°: CO₂, O₂ = N₂, CO+N₂ och H₂O
 » » » 1200°: Differenserna små.

Kaolin bränt vid 800°: CO₂, H₂O, N₂ och O₂
 » » » 1000°: CO₂, O₂, N₂, CO+N₂ och H₂O
 » » » 1200°: CO₂=O₂, N₂=H₂O samt CO+N₂ (Differenserna äro små).

Vid 2-timmarsförsöken erhöles vid tidigare undersökningar¹⁾ följande stigande ordningsföljd för de olika ugnsatmosfärernas desaktiverande effekt:

Seglera, förbehandlad vid 800°: CO₂, O₂, N₂ och H₂O
 » » » 1000°: CO₂, O₂, N₂, CO+N₂ och H₂O
 » » » 1200°: Differenserna små.

Kaolin, förbehandlat vid 800°: CO₂, O₂, N₂ och H₂O
 » » » 1000°: CO₂, O₂, CO+N₂, N₂ och H₂O
 » » » 1200°: CO₂, CO+N₂, O₂, N₂ och H₂O.

Av särskilt intresse är i detta sammanhang en jämförelse mellan preparat av seglera och kaolin, som bränts 2 respektive 5 timmar i de olika ugnsatmosfärerna. Denna jämförelse framgår av figurerna 25 t. o. m. 34.

I N₂ vid 800° och 1000° brända preparat förete efter 5 timmars bränning högre aktivitet än efter 2 timmars. Vid 1200° är skillnaden i aktivitet helt obetydlig mellan 2- och 5-timmars försöken. (Fig. 25 och 30).

De i O₂-atmosfär vid 800° och 1000° brända proven äro däremot mindre aktiva efter 5 timmars bränning än efter 2 timmars. Kaolinet, som bränts 5 timmar vid 1200° i O₂, är även mindre aktivt än det, som bränts 2 timmar under samma omständigheter, under det att segleran praktiskt taget icke förete någon skillnad i aktivitet vid 1200° för 2- och 5-timmarsförsöken. (Fig. 26 och 31).

¹⁾ F. SANDFORD, Chalmers Tekn. Högskolas Handl. (1944), nr. 36, s. 25.

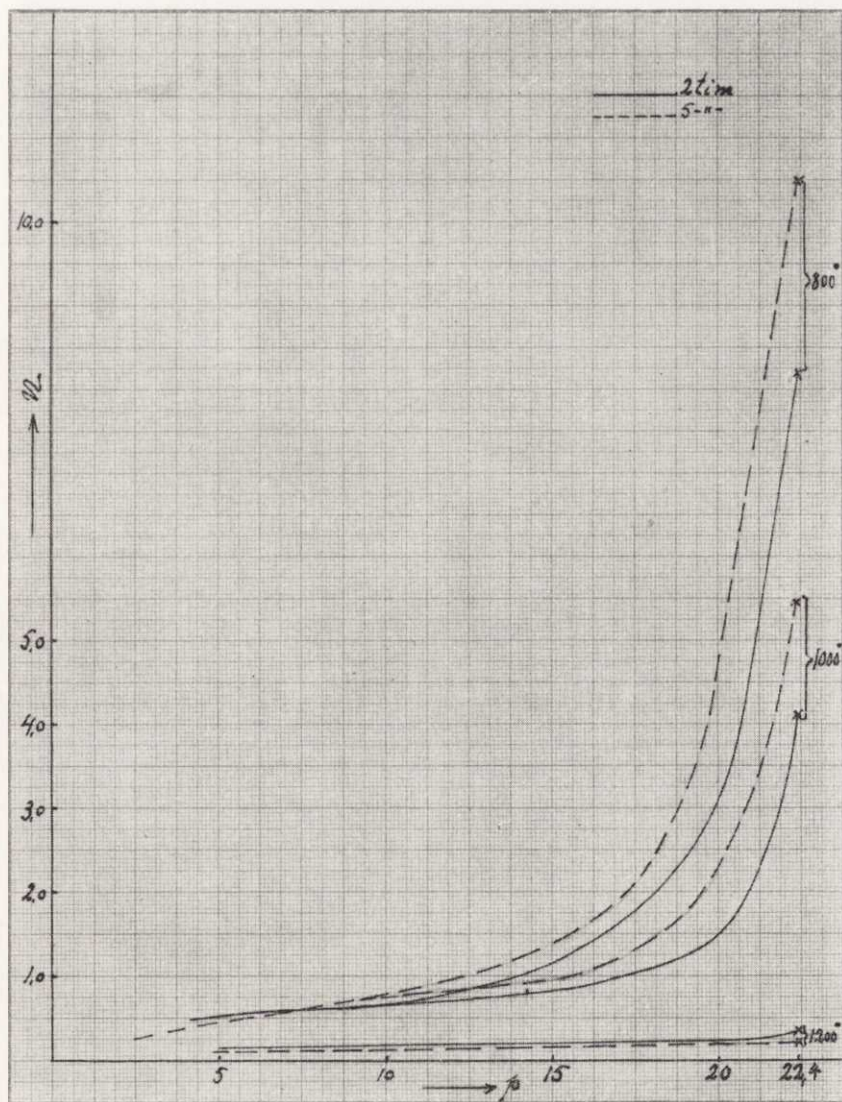


Fig. 25. Sorptionsisotermer för seglera, bränd i N₂ under 2 resp. 5 timmar.

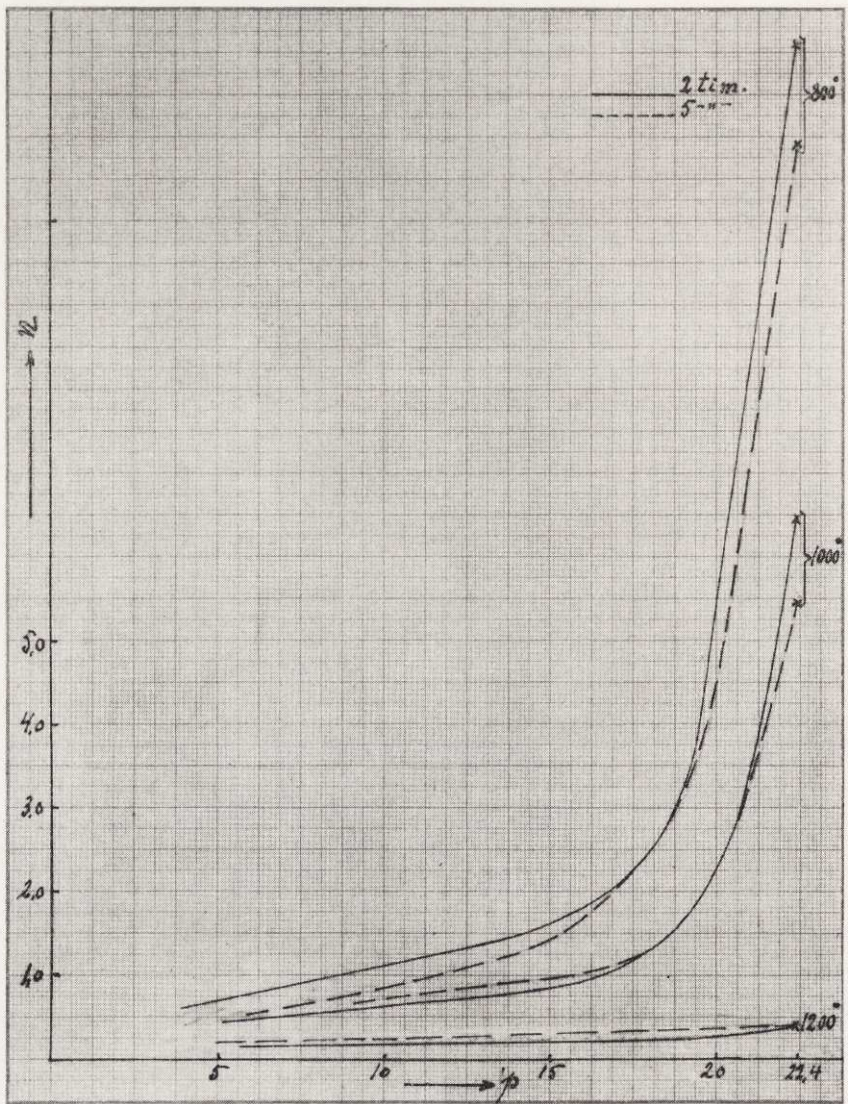


Fig. 26. Sorptionsisotemer för seglera, bränd i O_2 under 2 resp. 5 timmar.

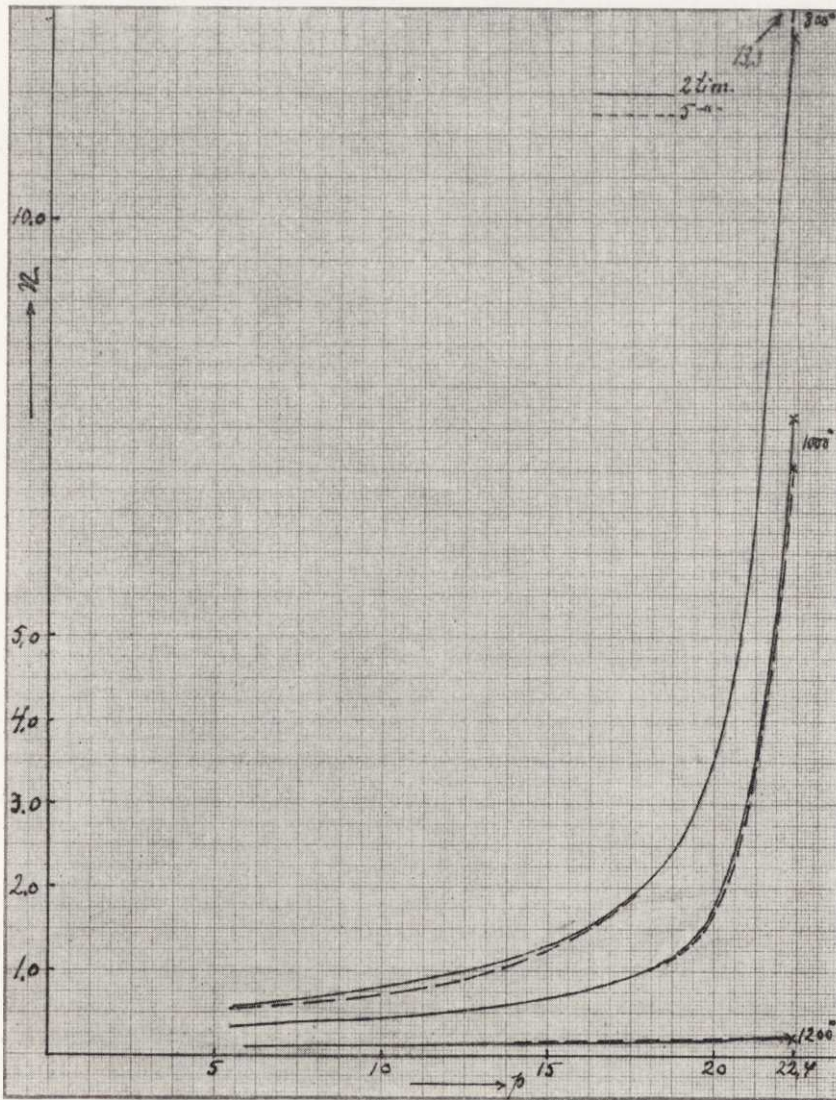


Fig. 27. Sorptionsisotemer för seglera, bränd i CO₂ under 2 resp. 5 timmar.

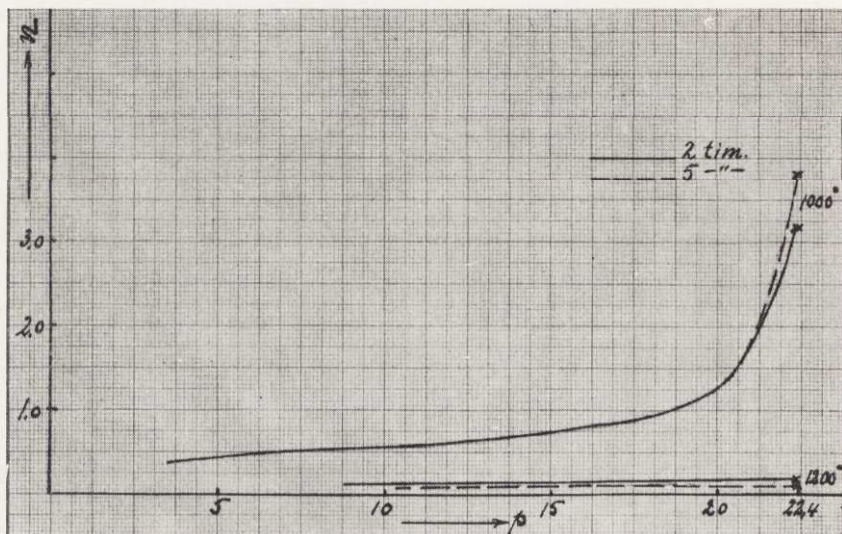


Fig. 28. Sorptionsisotermerna för seglera, bränd i 10 % CO + 90 % N₂ under 2 resp. 5 timmar.

Jämföres sorptionsisotermerna för i CO₂-atmosfär under 2 resp. 5 timmar brända preparat, så finner man, att vid 800° brända prov äro mera aktiva efter en bränntid av 5 timmar än efter 2 timmar. Vid 1000° är förhållandet omvänt, under det att vid 1200° leran icke företer någon skillnad mellan 5- och 2-timmarsförsöken, medan kaolinet vid denna temperatur är avsevärt mindre aktivt i 5-timmarsförsöket. (Fig. 27 och 32).

CO-atmosfären (10 % CO + 90 % N₂) ger vid 1000° för segleran högre aktivitet vid 5-timmarsförsöket och för kaolin under samma omständigheter lägre aktivitet än vid 2-timmarsförsöket. Vid 1200° är för segleran skillnaden för 2- och 5-timmarsförsöken obetydlig och aktiviteten mycket liten. Kaolinet däremot är väsentligt mindre aktivt efter 5 timmars bränning vid denna temperatur. (Fig. 28 och 33).

H₂O-ångatmosfären ger vid 800° avsevärt mera aktiva preparat efter en bränntid av 5 timmar än efter 2 timmar. Vid 1000° är skillnaden i aktivitet betydligt mindre, men fortfarande ger 5-timmars försöket preparat med högre aktivitet. Sker bränningen vid 1200° är det föga skillnad i aktivitet för de olika bränntiderna. (Fig. 29 och 34).

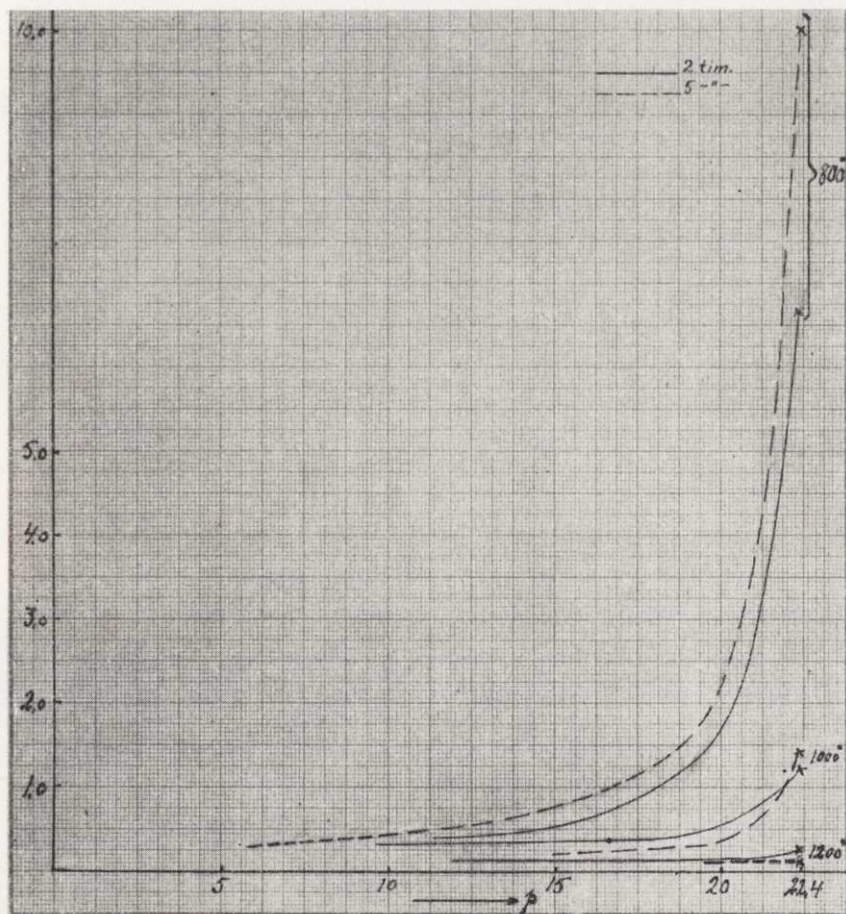


Fig. 29. Sorptionsisotermer för seglera, bränd i H_2O -ånga under 2 resp. 5 timmar.

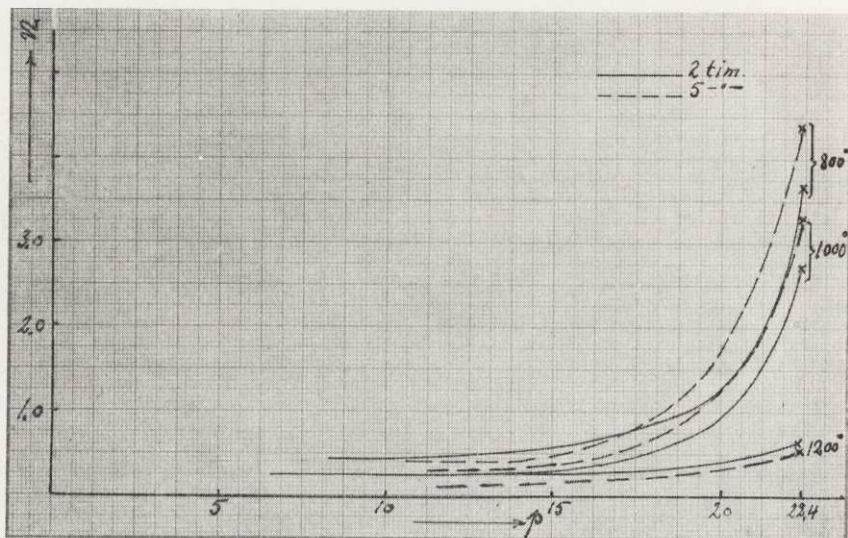


Fig. 30. Sorptionsisotermier för kaolin, bränt i N_2 under 2 resp. 5 timmar.

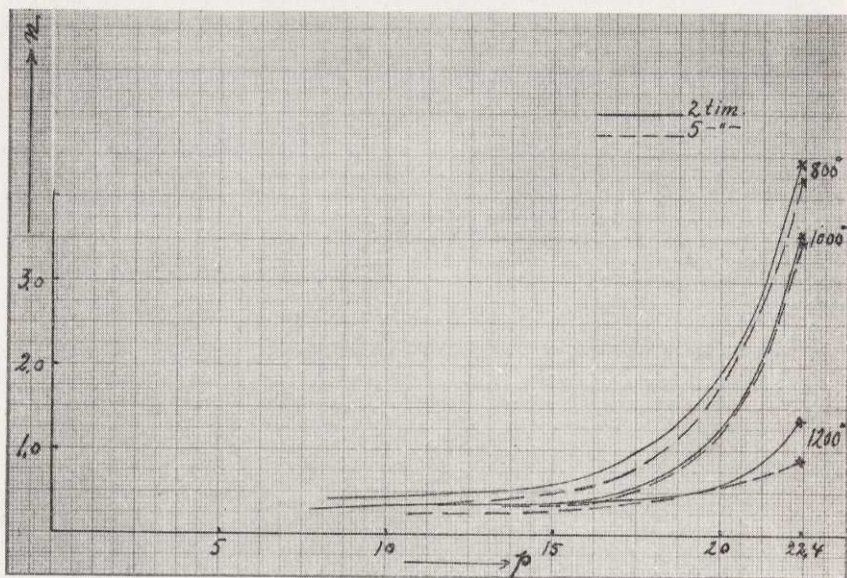


Fig. 31. Sorptionsisotermier för kaolin, bränt i O_2 under 2 resp. 5 timmar.

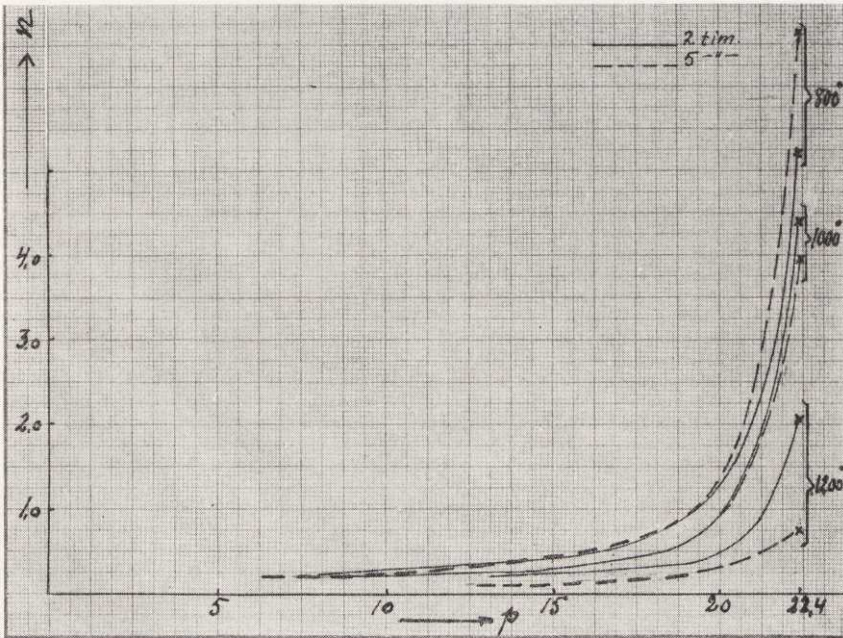


Fig. 32. Sorptionsisotermer för kaolin, bränt i CO₂ under 2 resp. 5 timmar.

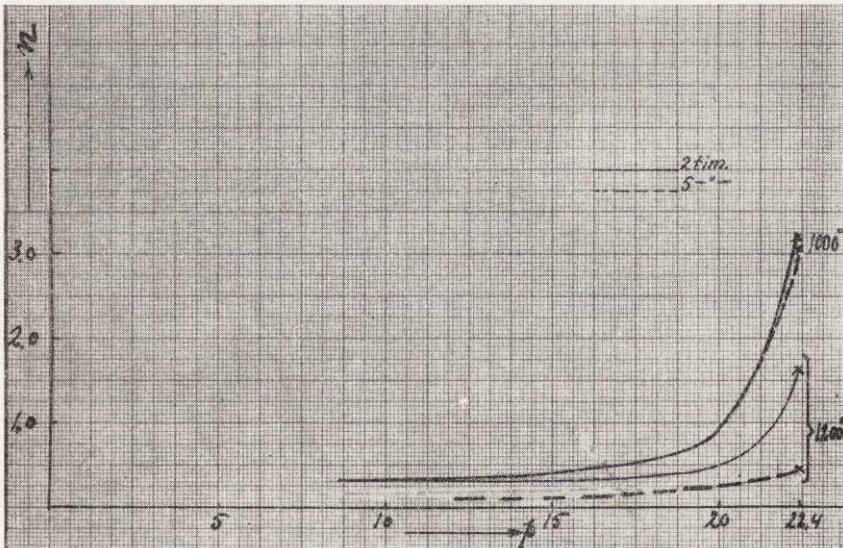


Fig. 33. Sorptionsisotermer för kaolin, bränt i 10 % CO + 90 % N₂ under 2 resp. 5 timmar.

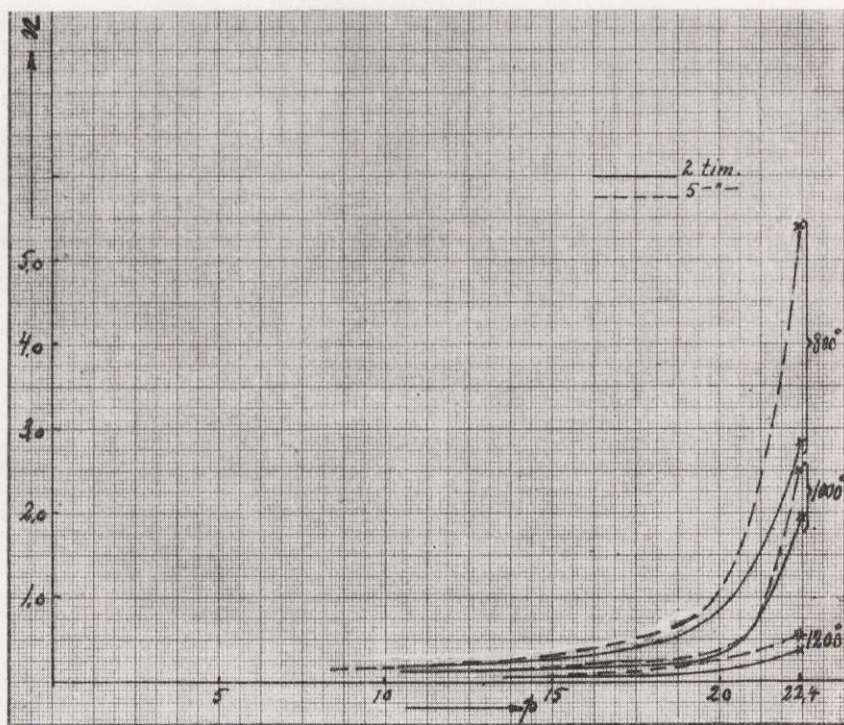


Fig. 34. Sorptionsisotermer för kaolin, bränt i H_2O -ånga under 2 resp. 5 timmar.

I nedanstående sammanställning betyder + en ökning, — en minskning och 0 ingen förändring av preparatens aktivitet vid en bränntid av 5 timmar jämfört med en bränntid av 2 timmar under i övrigt lika förhållanden. (+ < + + < + + +).

TABELL 6.

Preparat	Bränn- temperatur °C	Ugnsatmosfär				
		N ₂	O ₂	CO ₂	10 % CO + 90 % N ₂	H ₂ O
Seglera	800	+ +	—	+	Ej bestämd	+ + +
Kaolin	800	+	— (obet.)	+	» »	+ +
Seglera	1000	+	—	—	+	+ (obet.)
Kaolin	1000	+	— (obet.)	—	— (obet.)	+
Seglera	1200	0	0	0	0	~ 0
Kaolin	1200	0	—	—	—	0

Såsom framgår av tabell 6 äro preparat, som bränts 5 timmar vid 800° resp. 1000° i N_2 eller H_2O -atmosfär genomgående mera aktiva än de, som bränts 2 timmar under i övrigt-samma omständigheter, under det att de i O_2 -atmosfär vid 800° och 1000° brända proven äro genomgående mindre aktiva än i 2-timmarsförsöken. Ugnsatmosfärerna CO_2 samt 10 % CO + 90 % N_2 äro oregelbundna i sina effekter.

Vid 1200° föreligga för 5- och 2-timmarsförsöken inga skillnader i aktivitet för segleran, under det att kaolinet vid 5-timmars bränntid i atmosfärerna O_2 , CO_2 och 10 % CO + 90 % N_2 avtagit i aktivitet.

För de undersökta preparaten av seglera och kaolin medför således en ökning av bränntiden från 2 timmar till 5 timmar vid 800° och 1000° en aktivitetsökning hos preparaten, då N_2 och H_2O användes som ugnsatmosfär samt en minskning av aktiviteten, då ugnsatmosfären utgöres av O_2 . Ugnsatmosfärerna CO_2 samt 10 % CO + 90 % N_2 ha en oregelbunden inverkan på preparatens aktivitet.

Höjes bränntemperaturen så mycket, att stark sintring inträffar, föreligger ingen eller obetydlig skillnad i aktivitet hos preparat, som bränts i de olika atmosfärerna, ej heller föreligger någon aktivitetskillnad mellan preparat, som bränts 2 respektive 5 timmar. (Se tabell 6, seglera 1200°). Det mera grovkorniga och svårsintrade kaolinet desaktiveras däremot ytterligare vid 5-timmarsförsöket, om atmosfärerna utgöras av O_2 , CO_2 och 10 % CO + 90 % N_2 . Dessa gaser äro i 2-timmarsförsöken de minst desaktiverande. För N_2 och H_2O , som i 2-timmarsförsöket äro mest desaktiverande för kaolinet, har en ökning av bränntiden från 2 till 5 timmar ingen inverkan på preparatens aktivitet vid 1200° .

Beträffande isotermernas irreversibilitet, så är det anmärkningsvärt, att seglera, bränd vid 800° i CO_2 under 5 timmar (fig. 19) icke företer den stora irreversibilitet som i motsvarande 2-timmarsförsök.¹⁾ Irreversibilitetsförhållandena för 2- och 5-timmarsförsöken framgå av tabell 7, där kolumn 4 upptar den totala mängden sorberat vatten, d. v. s. isotermernas toppvärde, kolumn 5 den i adsorptionsområdet upptagna vattenmängden samt kolumn 6 den irreversibelt bundna vattenmängd, som icke vid ångtrycket 0 (dvs. över P_2O_5) vid 25° går att avlägsna från preparatet. Kolumn 8 är av speciellt intresse, eftersom i den angivna värden äro mått på *kemisk resistens* mot vatten hos de substanser, som uppbygga preparaten. (Se sid. 112 f.).

¹⁾ F. SANDFORD, Chalmers Tekn. Högskolas Handl. (1944), nr. 36, s. 41.

TABELL 7.

Material	Bränn-temp.	Atmosfär	4		5		6		7		8	
			Totalmängd sorberat vatten i g/100g torrsubstans		I adsorptionsområdet upptaget vatten i g/100g torrsubstans		Irreversibelt bundet vatten efter avvattning över P ₂ O ₅ i g/100g torrsubstans		Irrev. bundet vatten i % av totala mängden sorberat vatten		Irrev. bundet vatten enl. kol. 6 i % av i adsorptionsområdet upptaget vatten	
			2 tim.	5 tim.	2 tim.	5 tim.	2 tim.	5 tim.	2 tim.	5 tim.	2 tim.	5 tim.
Segle- ran	800°	10%CO + 90%N ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		O ₂	12,10	10,90	1,30	0,60	1,20	0,95	9,9	8,7	92	158
		CO ₂	12,20	13,30	0,75	0,60	2,60	0,75	21,4	5,7	347	125
		N ₂	8,20	10,50	0,60	0,60	0,85	0,95	10,4	9,1	141	158
		H ₂ O	6,65	10,00	0,35	0,30	0,40	0,50	6,0	5,0	114	167
	1000°	10%CO + 90%N ₂	3,15	3,80	0,55	0,80	0,60	0,60	19,1	15,8	109	75
		O ₂	6,45	5,45	0,75	0,75	0,90	0,65	14,0	11,9	120	82
		CO ₂	7,65	7,05	0,45	0,50	0,60	0,60	7,8	8,5	133	120
		N ₂	4,10	5,45	0,60	0,75	0,65	0,70	11,9	12,9	108	94
		H ₂ O	1,20	1,45	0,30	0,15	0,35	0,15	29,2	10,4	117	100
	1200°	10%CO + 90%N ₂	0,20	0,10	0,20	0,10	0,15	0,10	75	100	75	100
		O ₂	0,40	0,40	0,20	0,40	0,30	0,20	75	50	150	50
		CO ₂	0,25	0,20	0,15	0,20	0,20	0,10	80	50	133	50
		N ₂	0,35	0,20	0,20	0,20	0,00	0,10	0	50	0	50
		H ₂ O	0,25	0,10	0,10	0,10	0,00	0,00	0	0	0	0
Kaoli- net	800°	10%CO + 90%N ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		O ₂	4,40	4,20	0,50	0,35	0,50	0,45	11,4	10,7	100	129
		CO ₂	5,20	6,65	0,25	0,20	0,30	0,35	5,8	5,3	120	175
		N ₂	3,65	4,40	0,45	0,35	0,40	0,35	11,0	8,0	89	100
		H ₂ O	2,85	5,40	0,15	0,15	0,35	0,40	12,3	7,4	233	267
	1000°	10%CO + 90%N ₂	3,20	3,05	0,30	0,30	0,30	0,35	9,4	11,5	100	117
		O ₂	3,55	3,45	0,30	0,30	0,25	0,40	7,1	11,6	84	133
		CO ₂	4,40	3,95	0,20	0,20	0,25	0,20	5,7	5,1	125	100
		N ₂	2,70	3,30	0,25	0,30	0,25	0,40	9,3	12,1	100	133
		H ₂ O	1,95	2,50	0,10	0,15	0,25	0,25	12,7	10,0	250	167
	1200°	10%CO + 90%N ₂	1,60	0,40	0,30	0,10	0,20	0,15	12,5	38	67	150
		O ₂	1,35	0,85	0,30	0,25	0,20	0,30	14,7	35	67	120
		CO ₂	2,05	0,75	0,20	0,10	0,20	0,20	9,8	27	100	200
		N ₂	0,65	0,55	0,25	0,10	0,20	0,15	30,8	27	80	150
		H ₂ O	0,40	0,55	0,05	0,10	0,10	0,00	25,0	0	200	0

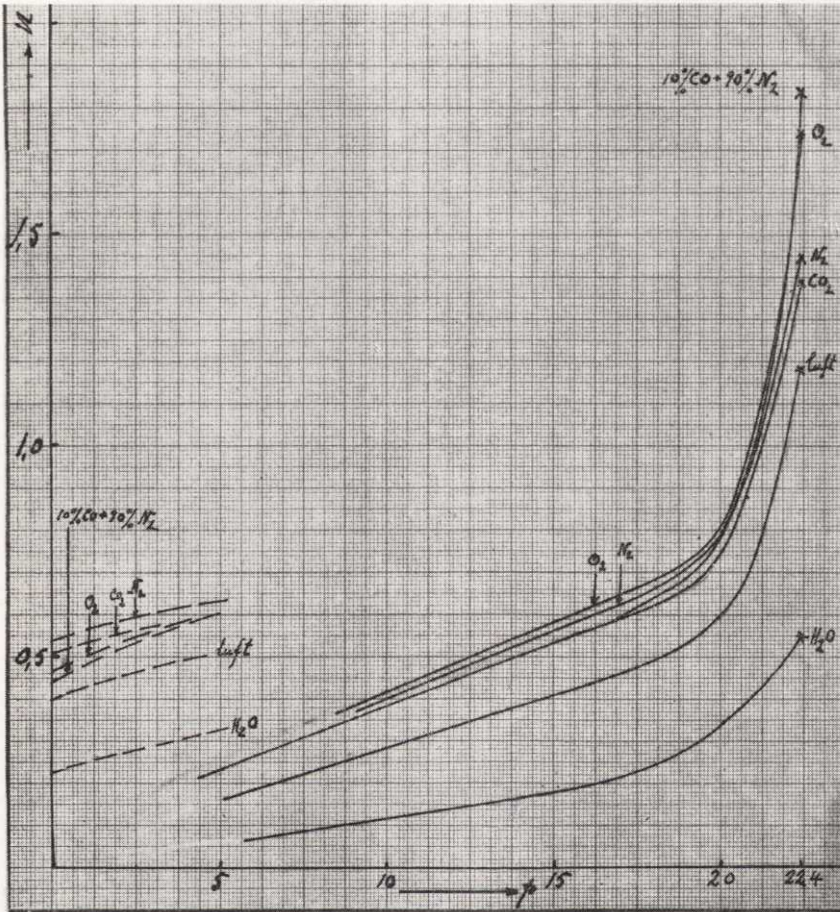


Fig. 35. Sorptionsisotermerna för massa 1, bränd vid 1000° under 5 timmar.

b) Sorptionsisotermerna för vitreous china-, flintporslins- och kalkflintporslinsmassorna.

Följande beteckningar användas i fortsättningen för de tre massorna:

- Massa 1 = vitreous china-massan.
- » 2 = flintporslinsmassan.
- » 3 = kalkflintporslinsmassan.

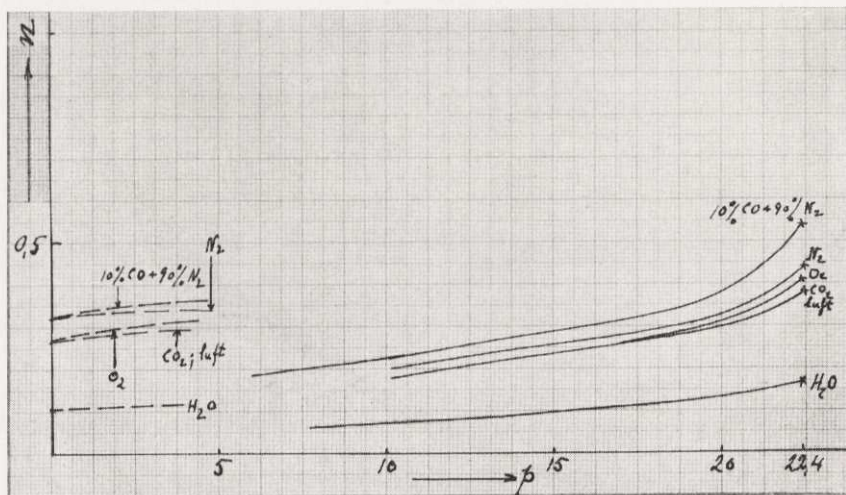


Fig. 36. Sorptionsisotermer för massa 1, bränd vid 1100° under 5 timmar.

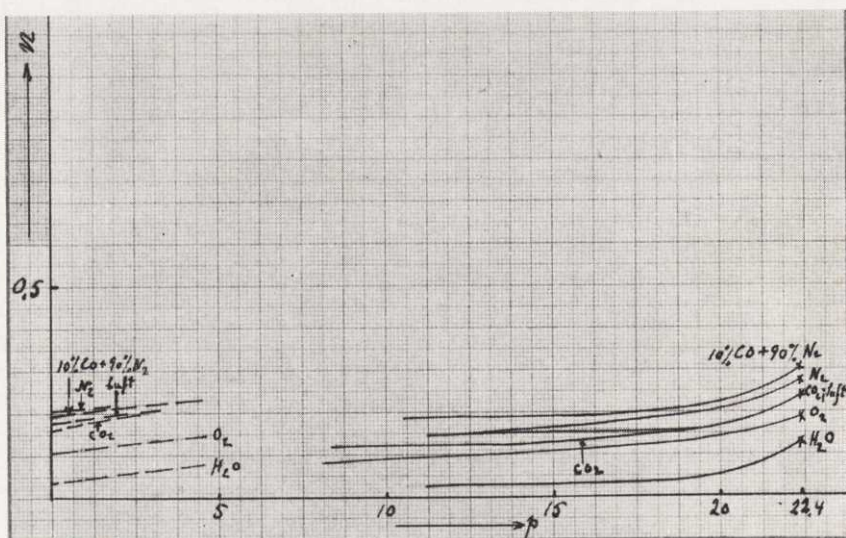


Fig. 37. Sorptionsisotermer för massa 1, bränd vid 1200° under 5 timmar.

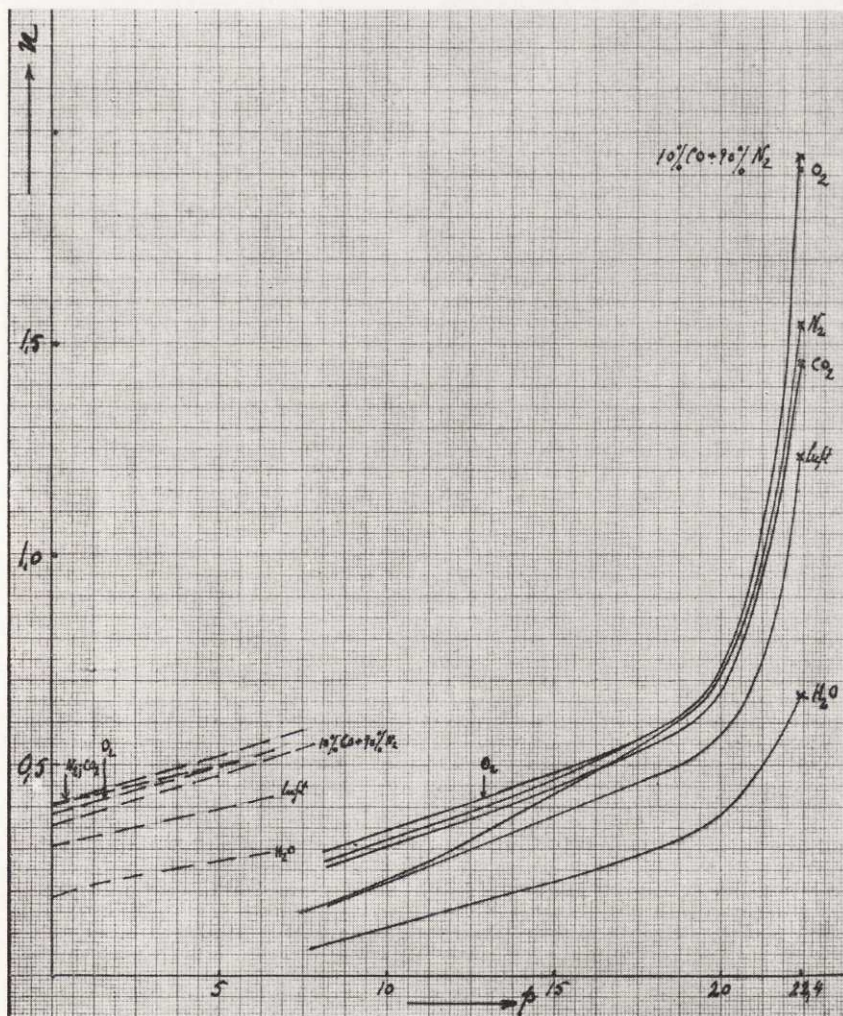


Fig. 38. Sorptionsisotermer för massa 2, bränd vid 1000° under 5 timmar.

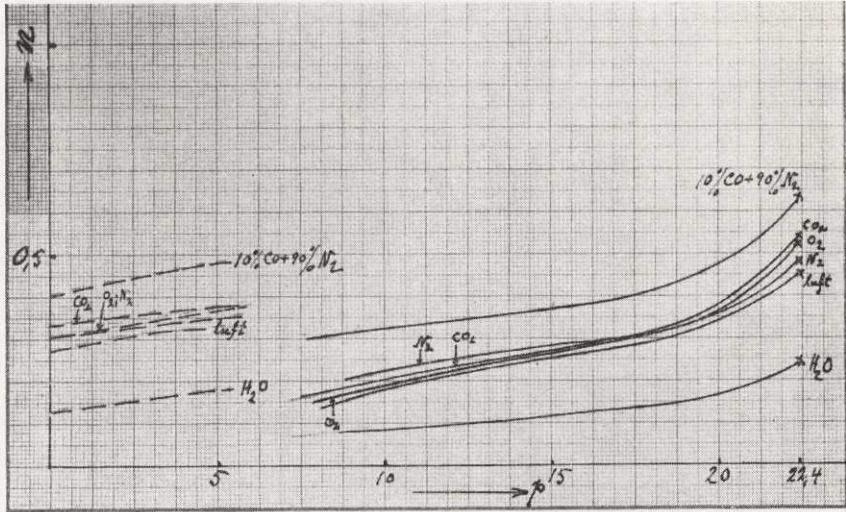


Fig. 39. Sorptionsisotemer för massa 2, bränd vid 1100° under 5 timmar.

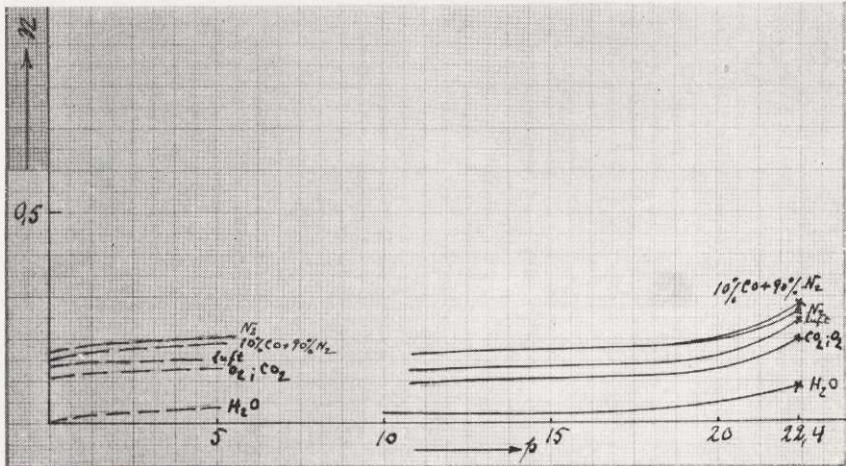


Fig. 40. Sorptionsisotemer för massa 2, bränd vid 1200° under 5 timmar.

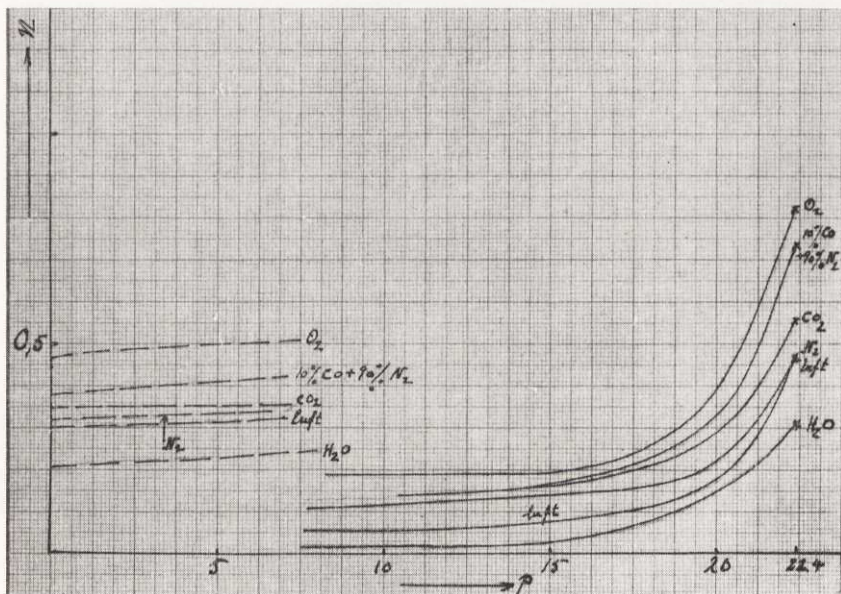


Fig. 41. Sorptionsisotermer för massa 3, bränd vid 1000° under 5 timmar.

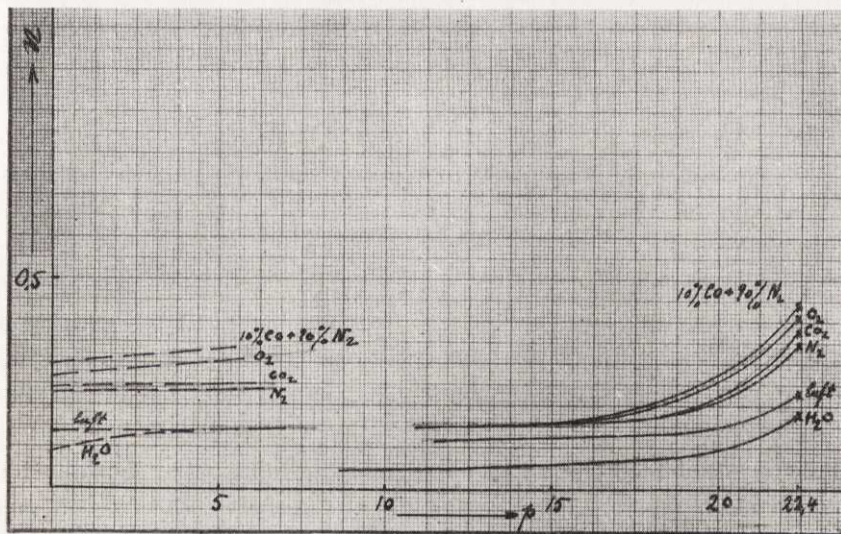


Fig. 42. Sorptionsisotermer för massa 3, bränd vid 1100° under 5 timmar.

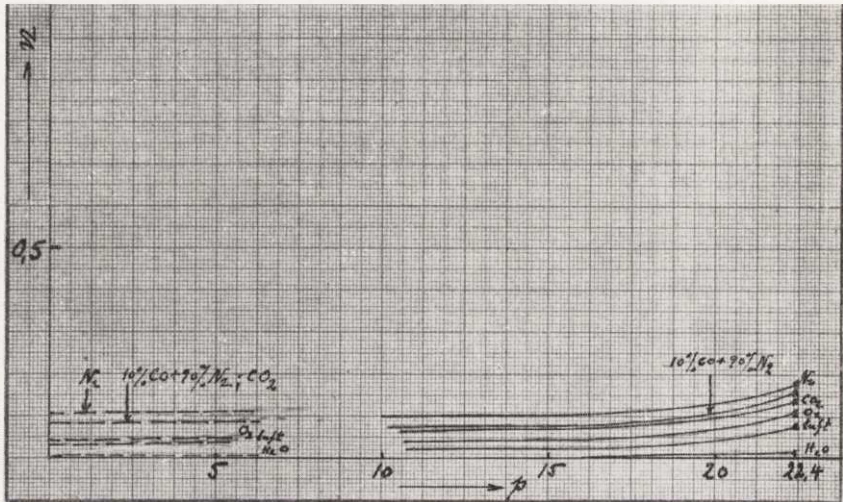


Fig. 43. Sorptionsisotermier för massa 3, bränd vid 1200° under 5 timmar.

Sorptionsisotermerna för massa 1 framgå av figurerna 35, 36 och 37. De i atmosfären $10\% \text{CO} + 90\% \text{N}_2$ brända proven ha för bränntemperaturerna 1000° och 1100° högst aktivitet, under det att vid 1200° CO_2 -atmosfären ger den mest aktiva produkten. H_2O -atmosfären har för 1000° och 1100° störst desaktiverande effekt. Anmärkningsvärt är, att luft vid 1000° är väsentligt mera desaktiverande än O_2 , $10\% \text{CO} + 90\% \text{N}_2$, N_2 och CO_2 .

Även för massa 2 är, såsom figurerna 38, 39 och 40 visa, $10\% \text{CO} + 90\% \text{N}_2$ vid 1000 och 1100° den minst samt H_2O -ånga den mest desaktiverande atmosfären. Vid 1200° ha N_2 och H_2O störst desaktiverande effekt. Luften ger vid 1000° och 1100° påfallande låg aktivitet för däri brända prov även av denna massa.

För massa 3 är enligt figurerna 41, 42 och 43 H_2O -ångan med undantag för bränntemperaturen 1100° mest desaktiverande, men atmosfären $10\% \text{CO} + 90\% \text{N}_2$ ger icke de mest aktiva preparaten vid 1000° , såsom fallet är för massa 1 och 2.

Figurerna 44, 45 och 46 ge en sammanställning av aktiviteten för massorna 1, 2 och 3 efter bränning vid respektive 1000° , 1100° och 1200° i olika atmosfärer. Aktiviteten är även här angiven såsom den i kondensationsområdet upptagna vattenmängden.

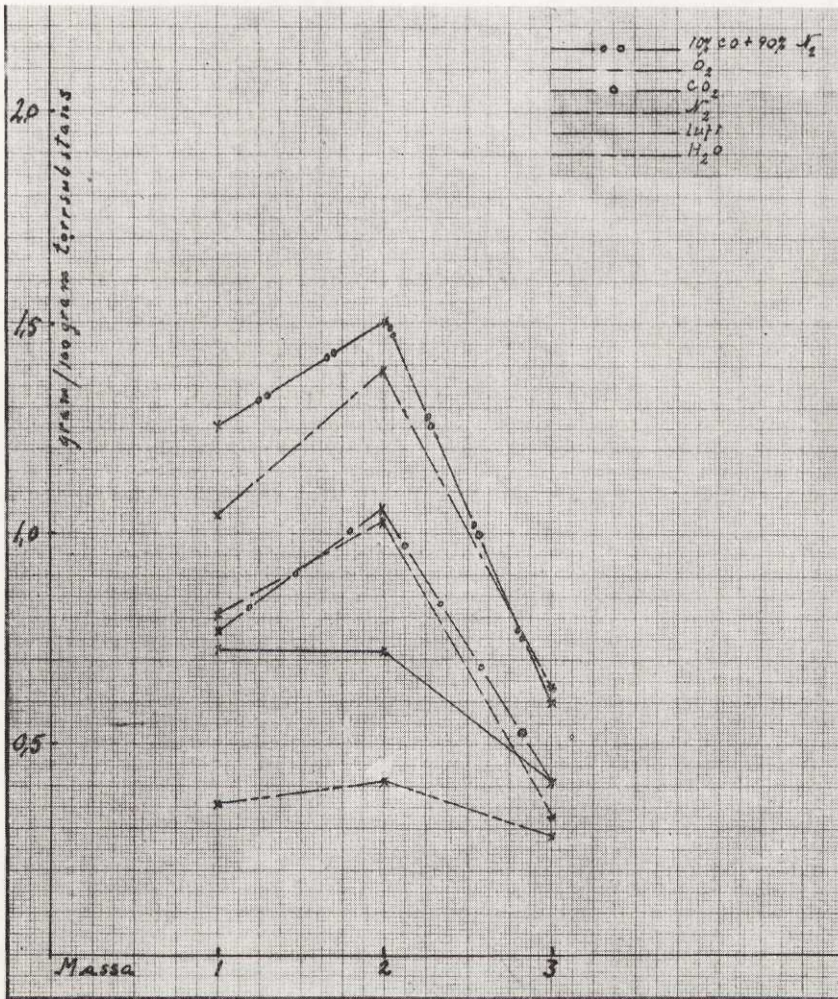


Fig. 44. I kondensationsområdet upptaget vatten i gram per 100 gram torrsubstans för massorna 1, 2 och 3, brända vid 1000° under 5 timmar.

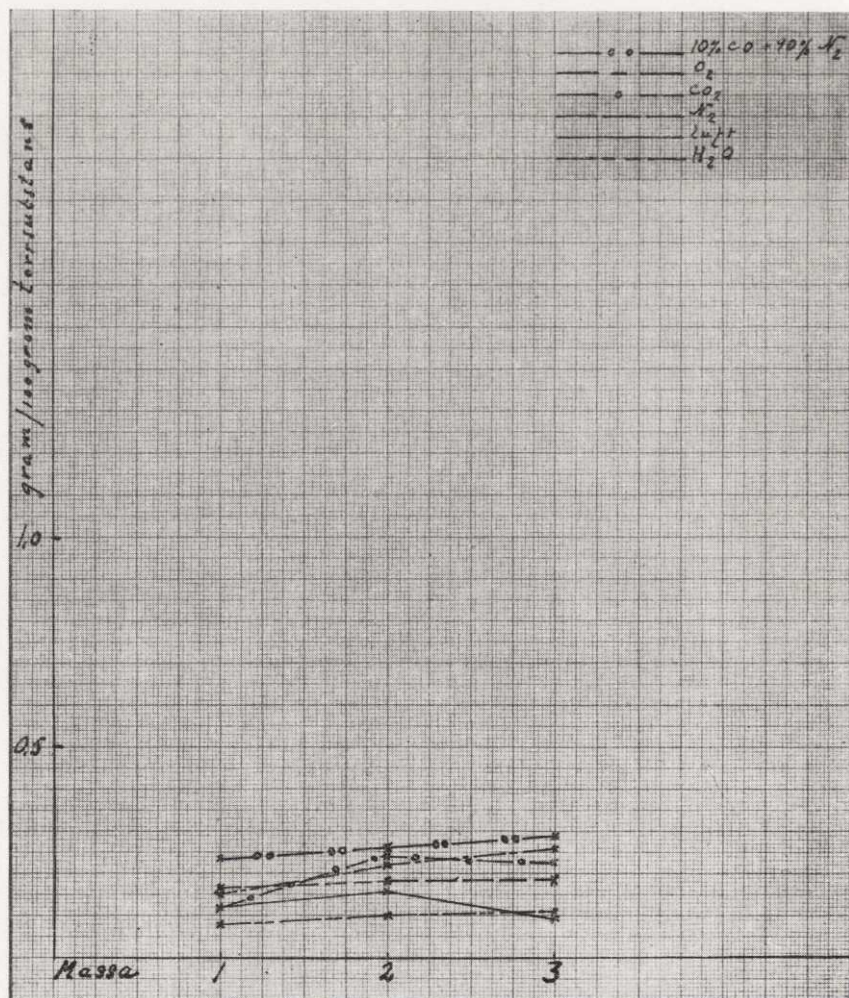


Fig. 45. I kondensationsområdet upptaget vatten i gram per 100 gram torrsubstans för massorna 1, 2 och 3, brända vid 1100° under 5 timmar.

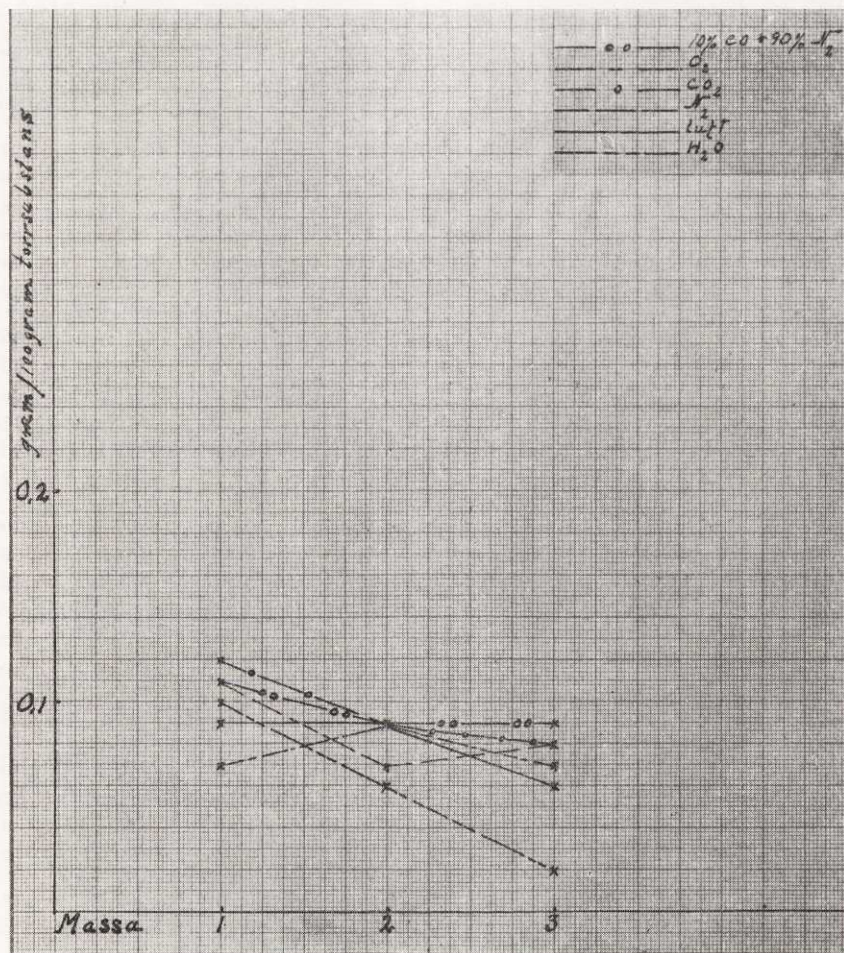


Fig. 46. I kondensationsområdet upptaget vatten i gram per 100 gram torrsubstans för massorna 1, 2 och 3, brända vid 1200° under 5 timmar.

TABELL 8.

Massa	Bränn- temp. och tid	Atmosfär	4	5	6	7	8
			Totalmängd upptaget vatten i g/100g torrsubstans	Adsorberat vatten i g/100g torrsubstans	Irreversibelt bundet vatten efter avvattning över P_2O_5 i g/100g torrsubstans	Irrev. bundet vatten i % av totala mängden sorberat vatten	Irrev. bundet vatten enl. kol. 6 i % av i adsorptions- området upptagen vattenmängd
1.	1000° 5 tim.	10%CO+90%N ₂	1,84	0,58	0,44	23,9	75,9
		O ₂	1,74	0,69	0,47	27,0	68,1
		CO ₂	1,39	0,62	0,51	36,6	82,3
		N ₂	1,45	0,64	0,54	37,2	84,5
		luft	1,18	0,45	0,40	33,9	89,0
		H ₂ O	0,55	0,19	0,23	41,8	121
	1100° 5 tim.	10%CO+90%N ₂	0,54	0,31	0,33	61,1	107
		O ₂	0,41	0,26	0,27	65,8	104
		CO ₂	0,38	0,26	0,27	71,1	104
		N ₂	0,44	0,28	0,33	75,0	118
		luft	0,38	0,26	0,27	71,1	104
		H ₂ O	0,17	0,09	0,11	64,7	122
	1200° 5 tim.	10%CO+90%N ₂	0,30	0,19	0,19	63,3	100
		O ₂	0,19	0,12	0,11	58,0	91,6
		CO ₂	0,24	0,12	0,16	66,7	133
		N ₂	0,28	0,17	0,21	75,0	124
		luft	0,24	0,15	0,18	75,0	120
		H ₂ O	0,13	0,03	0,03	23,2	100
2.	1000° 5 tim.	10%CO+90%N ₂	1,94	0,43	0,36	18,6	83,8
		O ₂	1,91	0,52	0,38	19,9	73,1
		CO ₂	1,46	0,40	0,40	27,4	100
		N ₂	1,54	0,51	0,40	26,0	78,5
		luft	1,23	0,50	0,31	25,2	62,0
		H ₂ O	0,67	0,25	0,18	26,9	72,0
	1100° 5 tim.	10%CO+90%N ₂	0,63	0,37	0,40	63,5	108
		O ₂	0,52	0,30	0,31	59,6	103
		CO ₂	0,54	0,30	0,33	61,3	110
		N ₂	0,48	0,30	0,31	64,6	103
		luft	0,45	0,29	0,27	60,0	93,0
		H ₂ O	0,24	0,14	0,13	54,2	92,9
	1200° 5 tim.	10%CO+90%N ₂	0,28	0,19	0,15	53,6	79,0
		O ₂	0,20	0,11	0,11	55,0	100
		CO ₂	0,20	0,11	0,11	55,0	100
		N ₂	0,26	0,19	0,17	65,4	89,4
		luft	0,24	0,15	0,14	58,3	93,4
		H ₂ O	0,09	0,03	0,00	0	0

TABELL 8 forts.

Massa	Bränn-temp. och tid	Atmosfär	4	5	6	7	8
			Totalmängd upptaget vatten i g/100g torrsubstans	Adsorberat vatten i g/100g torrsubstans	Irreversibelt bundet vatten efter avvattning över P_2O_5 i g/100g torrsubstans	Irrev. bundet vatten i % av totala mängden sorberat vatten	Irrev. bundet vatten enl. kol. 6 i % av i adsorptionsområdet upptagen vattenmängd
3.	1000° 5 tim.	10%CO+90%N ₂	0,74	0,15	0,38	52,0	253
		O ₂	0,82	0,19	0,47	57,4	247
		CO ₂	0,56	0,15	0,35	62,5	234
		N ₂	0,47	0,15	0,32	68,1	214
		luft	0,47	0,06	0,30	63,8	500
		H ₂ O	0,31	0,02	0,21	67,8	1050
	1100° 5 tim.	10%CO+90%N ₂	0,44	0,15	0,30	68,2	200
		O ₂	0,41	0,15	0,27	65,8	180
		CO ₂	0,38	0,15	0,24	63,2	160
		N ₂	0,34	0,15	0,23	67,6	153
		luft	0,23	0,14	0,14	60,9	100
		H ₂ O	0,18	0,08	0,09	50,0	113
	1200° 5 tim.	10%CO+90%N ₂	0,16	0,07	0,08	50,0	114
		O ₂	0,11	0,04	0,04	36,4	100
		CO ₂	0,14	0,06	0,08	57,1	133
		N ₂	0,18	0,10	0,11	61,1	110
		luft	0,08	0,02	0,03	37,5	150
		H ₂ O	0,02	0,00	0,00	0	0

Om de olika ugnsgaserna ordnas efter stigande desaktiverande effekt, erhålles följande:

Massa 1, 1000°, 5 tim.: 10%CO+90%N₂, O₂, N₂, CO₂, luft och H₂O.

» 1, 1100°, 5 » : 10%CO+90%N₂, N₂, O₂, CO₂ = luft och H₂O.

» 1, 1200°, 5 » : CO₂, 10%CO+90%N₂ = N₂, H₂O, luft och O₂.

Massa 2, 1000°, 5 » : 10%CO+90%N₂, O₂, CO₂, N₂, luft och H₂O.

» 2, 1100°, 5 » : 10%CO+90%N₂, CO₂, O₂, N₂, luft och H₂O.

» 2, 1200°, 5 » : 10%CO+90%N₂ = luft = O₂ = CO₂, N₂ och H₂O.

Massa 3, 1000°, 5 » : O₂, 10%CO+90%N₂, CO₂ = luft, N₂ och H₂O.

» 3, 1100°, 5 » : 10%CO+90%N₂, O₂, CO₂, N₂, H₂O och luft.

» 3, 1200°, 5 » : 10%CO+90%N₂, N₂ = CO₂, O₂, luft och H₂O.

Irreversibiliteten framgår förutom av figurerna 35 t. o. m. 43 av tabell 8, där kolumn 4 upptar den av preparaten totalt upptagna vattenmängden, dvs. summan av i adsorptions- och kondensationsområdet upptaget vatten, kolumn 5 den i adsorptionsområdet upptagna vattenmängden samt kolumn 6 den vattenmängd, som icke låter sig avlägsnas vid ångtrycket 0. Kolumnerna 7 och 8 ange den vid ångtrycket 0 kvarstannande vattenmängden i % av resp. totala sorberade vattenmängden och i adsorptionsområdet upptagna vattenmängden.

På massorna ha icke utförts några 2-timmarsförsök, eftersom så kort bränntid som 2 timmar saknar praktiskt intresse i detta fall.

2. Porositeten

Resultatet av porositetsbestämningarna för de i olika gaser vid olika temperaturer brända massorna framgår av fig. 47, 48 och 49. Den lägsta porositeten vid 1000° och 1100° erhålles för massa 1 och 2 med H₂O-ånga. Särskilt vid 1100° är H₂O-ångans porositetssänkande effekt påfallande. För massa 3 är skillnaden i porositet för de övriga gaserna och H₂O-ången betydligt mindre än för massa 1 och 2, och dessutom ger icke H₂O-atmosfären lägst porositet. Anmärkningsvärd är den höga porositet, som i CO₂-atmosfär erhålles vid 1000° för massa 1.

Vid 1200 äro porositeterna låga och differenserna för de olika gaserna små med undantag för N₂ och 10%CO+90%N₂ för massa 2, som särskilt i N₂ företer en abnormt hög porositet.

Ordningsföljden för stigande porositetssänkande inverkan hos de olika gaserna framgår av följande sammanställning:

- Massa 1, 1000°: CO₂, O₂, 10%CO+90%N₂, N₂, luft och H₂O.
 » 1, 1100°: 10%CO+90%N₂, O₂, N₂ = luft, CO₂ och H₂O.
 » 1, 1200°: Differensen liten.
 » 2, 1000°: 10%CO+90%N₂, CO₂, O₂, N₂, luft och H₂O.
 » 2, 1100°: CO₂, N₂ = 10%CO+90%N₂, O₂, luft och H₂O.
 » 2, 1200°: N₂, 10%CO+90%N₂, CO₂, O₂, H₂O och luft.
 (Differensen mellan CO₂, O₂, H₂O och luft liten).
 » 3, 1000°: CO₂, O₂, 10%CO+90%N₂, N₂, H₂O och luft.
 » 3, 1100°: O₂, 10%CO+90%N₂, N₂, luft, H₂O och CO₂.
 » 3, 1200°: H₂O, O₂, 10%CO+90%N₂ = luft, CO₂ och N₂ (differensen liten).

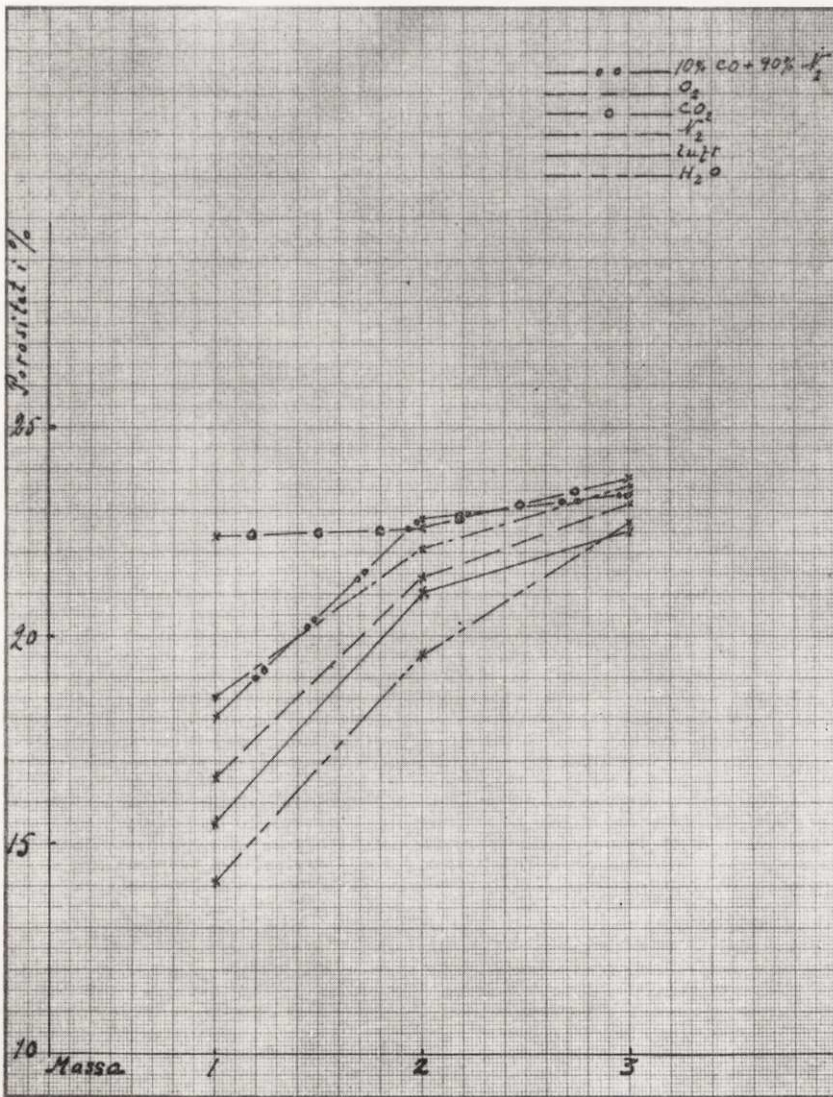


Fig. 47. Porositet i % för massorna 1, 2 och 3, brända vid 1000° under 5 timmar.

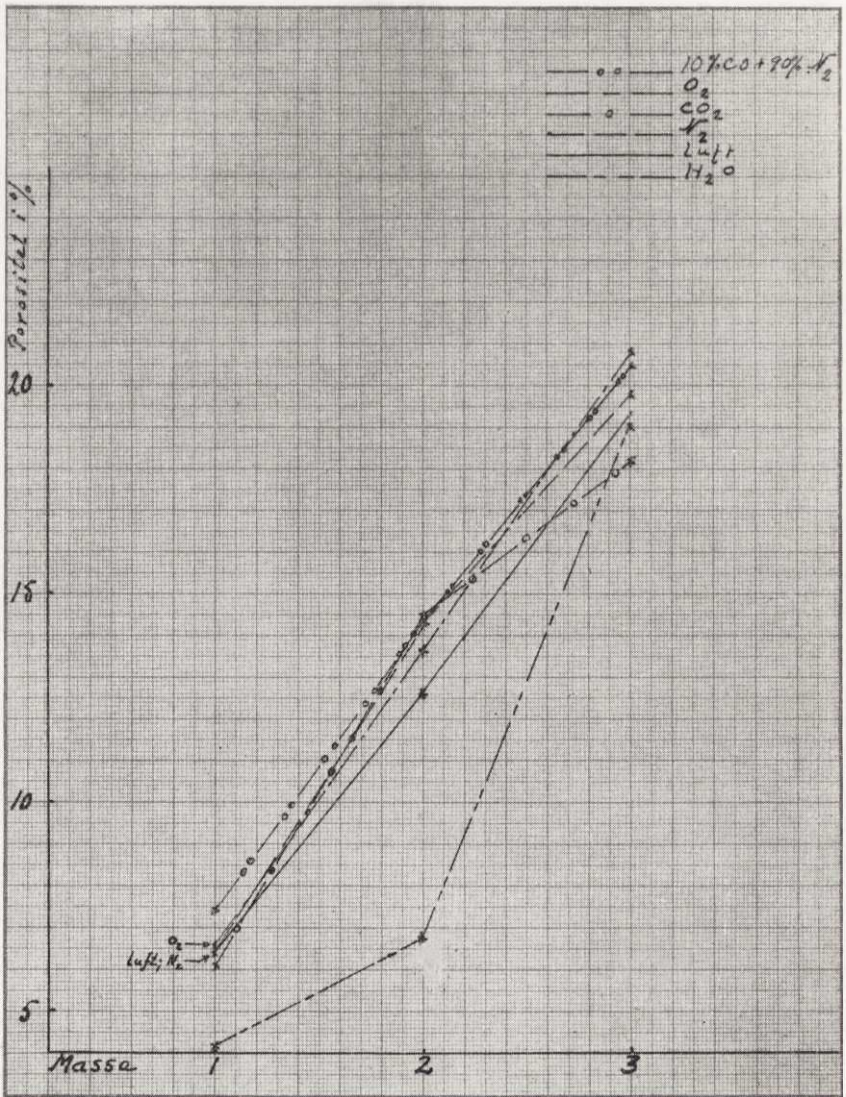


Fig. 48. Porositet i % för massorna 1, 2 och 3, brända vid 1100° under 5 timmar.

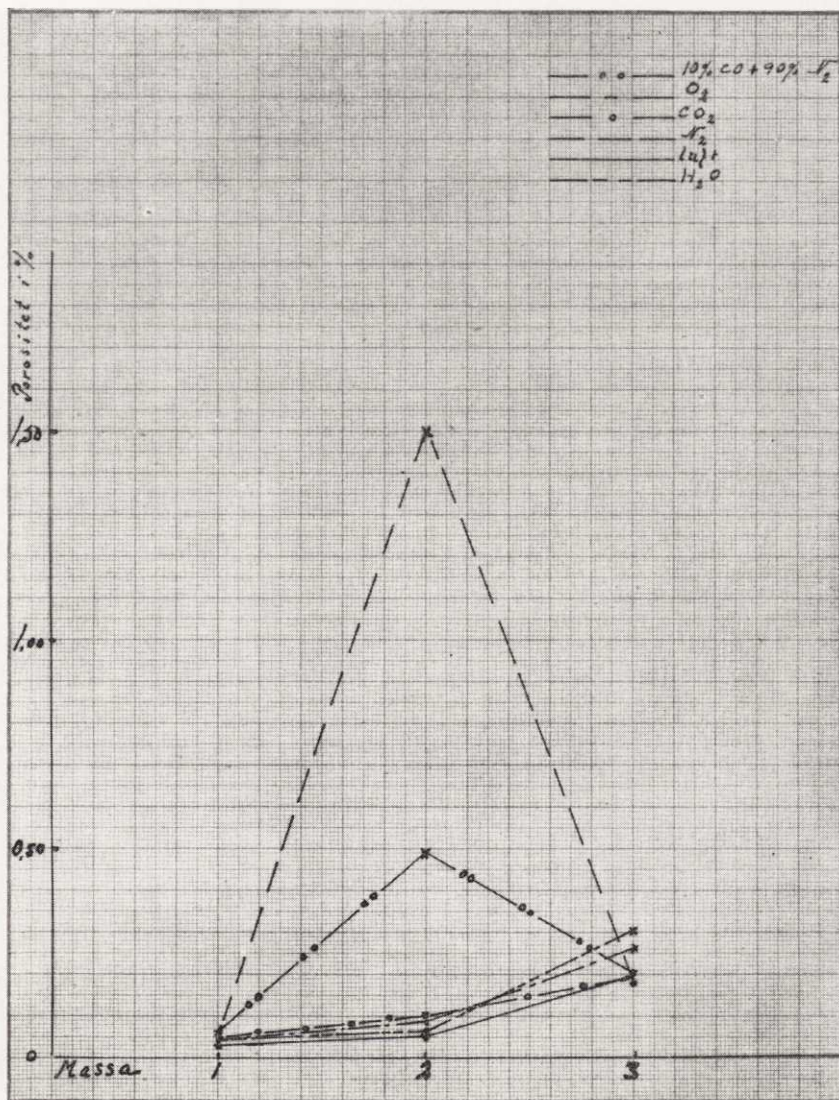


Fig. 49. Porositet i % för massorna 1, 2 och 3, brända vid 1200° under 5 timmar.

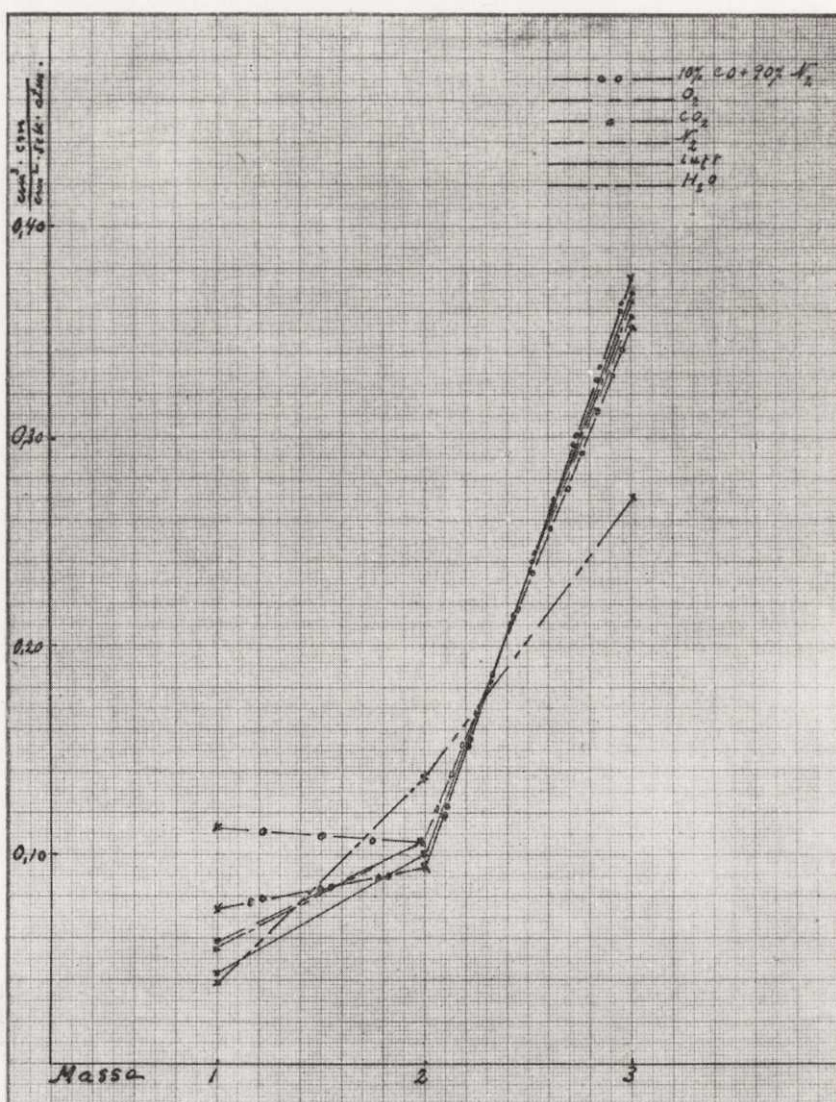


Fig. 50. Genomsläpplighetskoefficienten för massorna 1, 2 och 3, brända vid 1000° under 5 timmar.

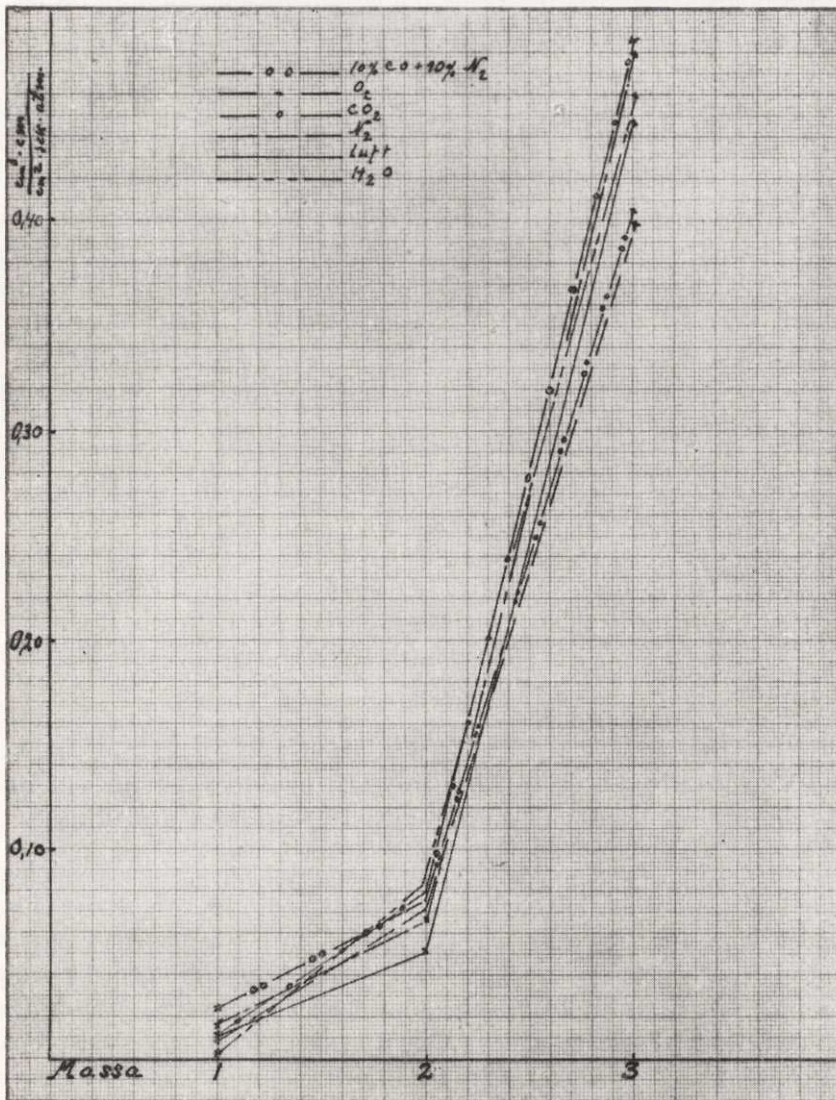


Fig. 51. Genomsläpplighetskoefficienten för massorna 1, 2 och 3, brända vid 1100° under 5 timmar.

3. Genomsläppligheten

De olika massornas genomsläpplighetskoefficient för luft framgår av figurerna 50 och 51.

Vid 1200° äro samtliga massor fullständigt ogenomsläppliga för den vid undersökningarna föreliggande tjockleken (10 mm), trots att porositeten för i N₂ och 10%CO+90%N₂ brända provkroppar är efter omständigheterna stor.

Vid provning i fuksinlösning 1 dygn vid ett tryck av 200 kg/cm² av samtliga vid 1200° i de olika atmosfärerna brända prov erhöles ett inträngningsdjup = 0 för alla provkropparna med undantag för massa 2 bränd i 10%CO+90%N₂ resp. N₂, där inträngningsdjupet blev 2 à 3 mm.

Ordningsföljden för fallande genomsläpplighet blir för gaserna följande:

- Massa 1, 1000°: CO₂, 10%CO+90%N₂, N₂, O₂, luft och H₂O.
 » 1, 1100°: 10%CO+90%N₂, O₂, CO₂ = luft, N₂ och H₂O.
 » 2, 1000°: H₂O, CO₂ = O₂ = N₂, luft och 10%CO+90%N₂.
 » 2, 1100°: H₂O, CO₂, 10%CO+90%N₂, N₂, O₂ och luft.
 » 3, 1000°: 10%CO+90%N₂, luft, O₂, N₂, CO₂ och H₂O.
 » 3, 1100°: CO₂, O₂, H₂O, luft, 10%CO+90%N₂ och N₂.

4. Viktsökning och förlängning av provkropparna vid behandling med vattenånga av 10 kg/cm² i autoklav

Den åldring, som porösa, keramiska produkter genomgå vid lagring i luft av ordinär relativ fuktighet under 4 à 5 år, kan ofta erhållas under loppet av ca 1 timma, om produkten behandlas med mättad vattenånga av ett tryck på c:a 10 kg/cm². Viktsökningen för provkropparna under autoklavbehandlingen utgör ett mått på åldringsgraden, dvs. på den mängd vatten, som kemiskt bundits vid preparatet. I praktiken är man dock med tanke på uppkomsten av glasysprickor mera beroende av den förlängning, som vattenupptagningen åstadkommer hos skärven. Då viktsökning och förlängning vid porslinets åldring under fuktig lufts inverkan, enligt vad man erfarenhetsmässigt vet, vanligen icke gå parallellt, ha både viktsökningen och förlängningen för provkroppar brända i olika ugnsatmosfärer bestämts, och resultaten framgå av figurerna 52 t. o. m. 57.

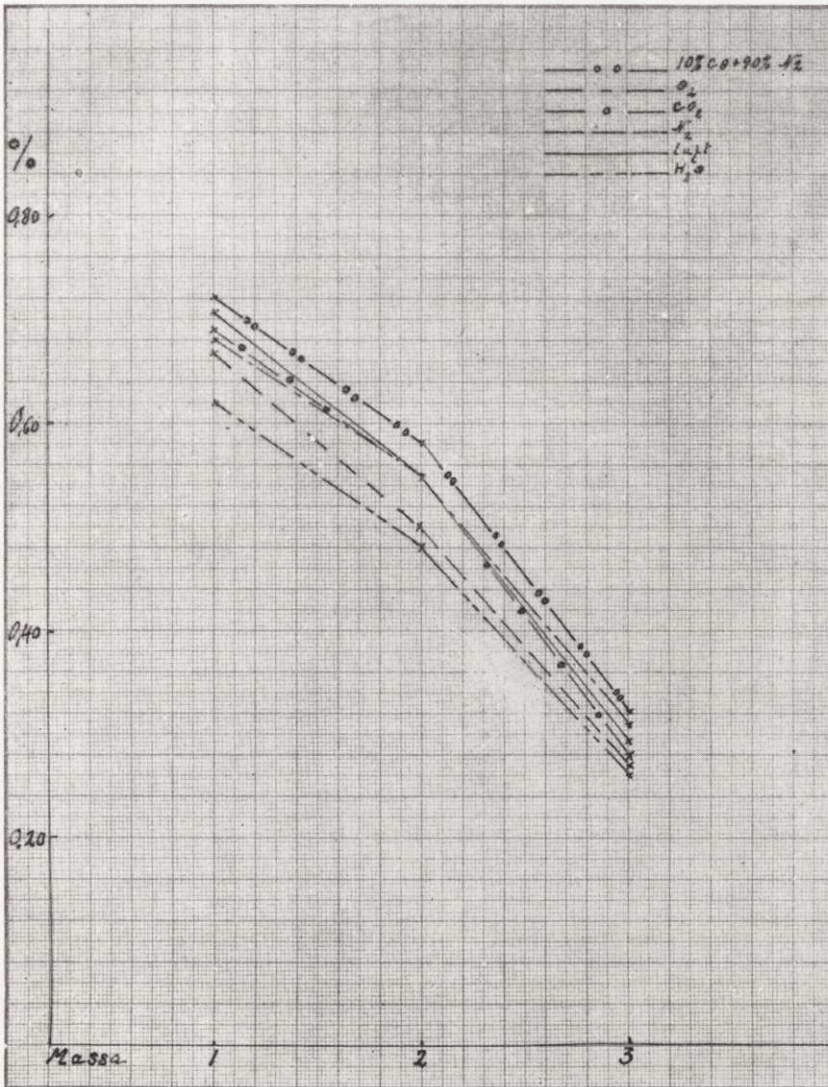


Fig. 52. Viktsökning i % i autoklav för massorna 1, 2 och 3, brända vid 1000° under 5 timmar.

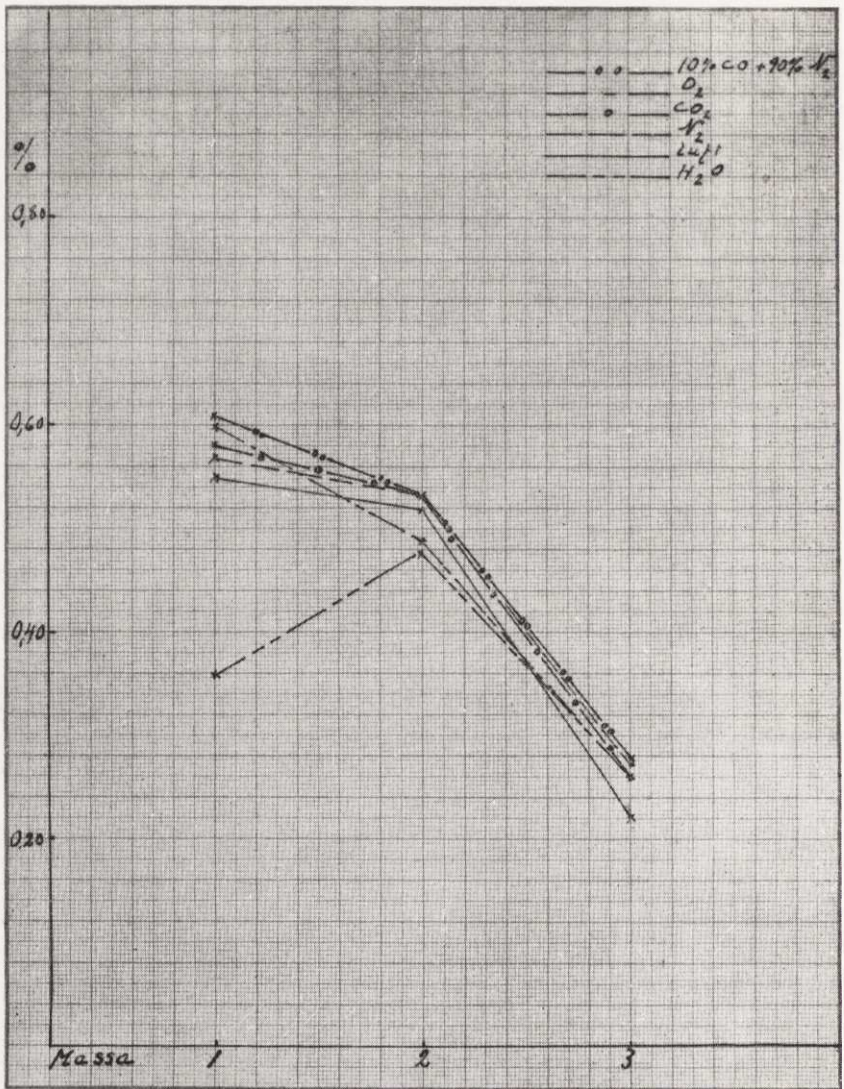


Fig. 53. Viktsökning i % i autoklav för massorna 1, 2 och 3, brända vid 1100°, under 5 timmar.

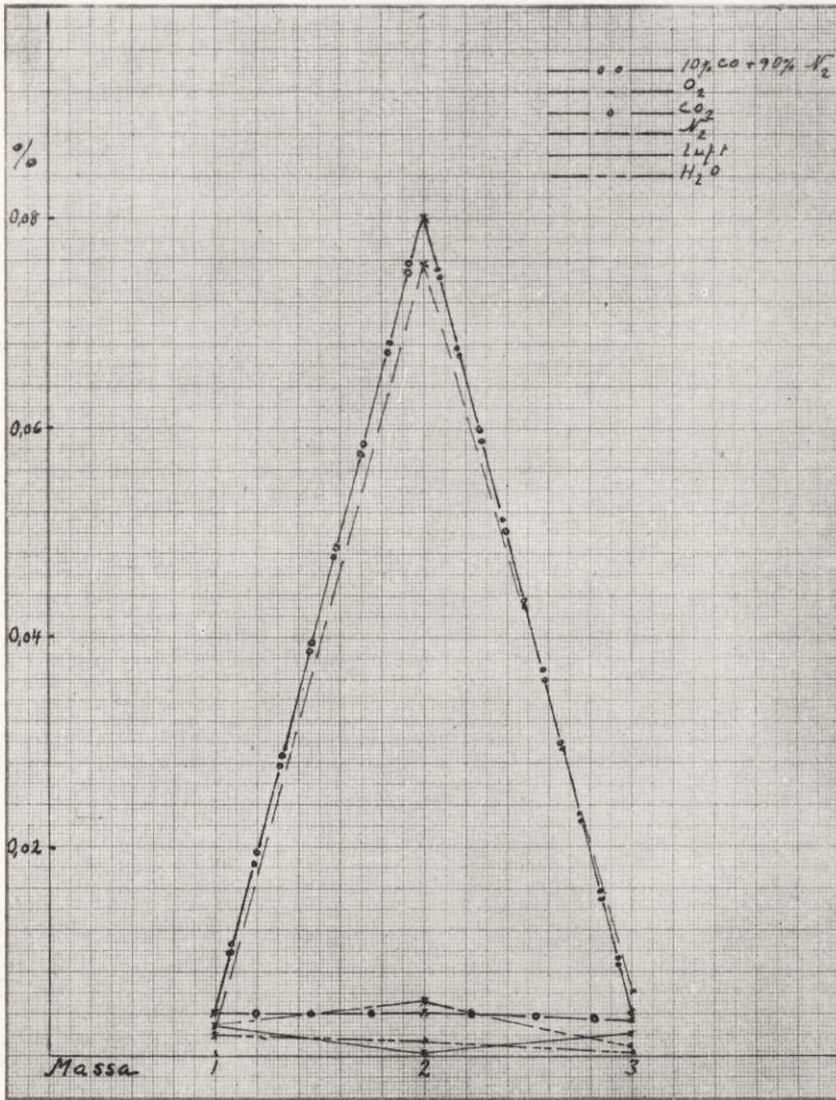


Fig. 54. Viktsökning i % i autoklav för massorna 1, 2 och 3 brända vid 1200°, under 5 timmar.

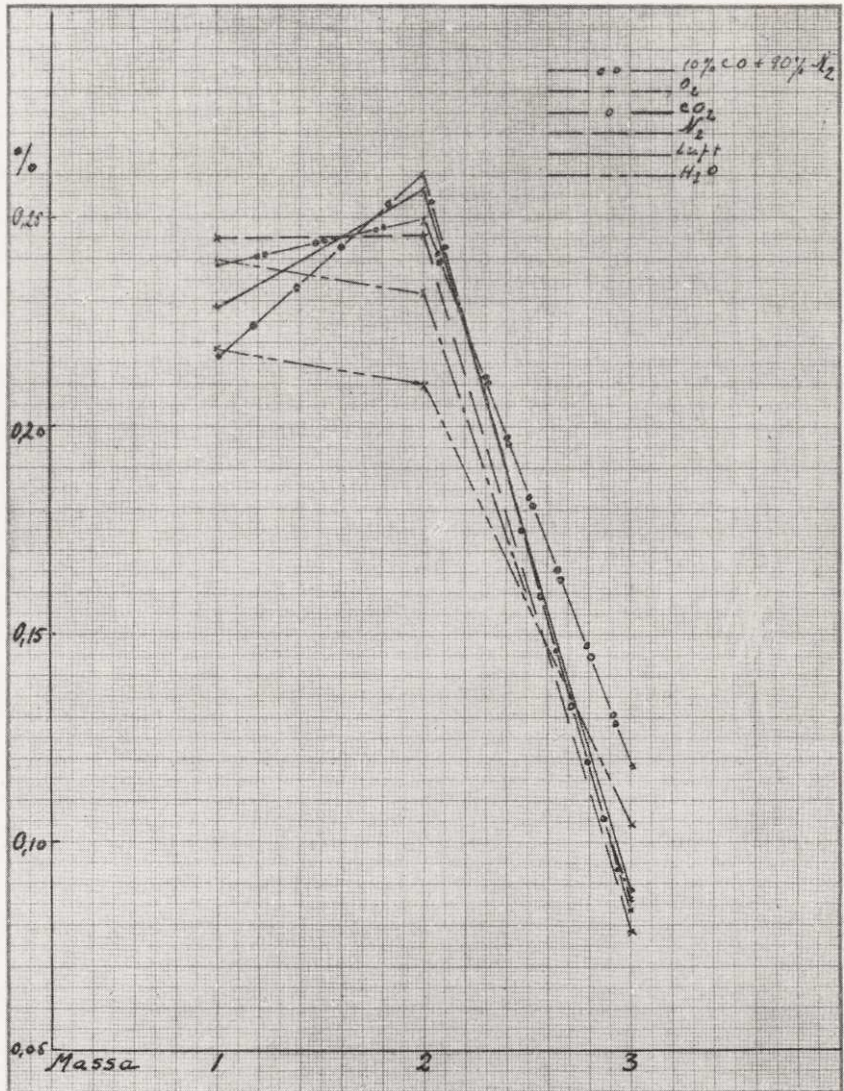


Fig. 55. Längdökning i % i autoklav för massorna 1, 2 och 3, brända vid 1000° under 5 timmar.

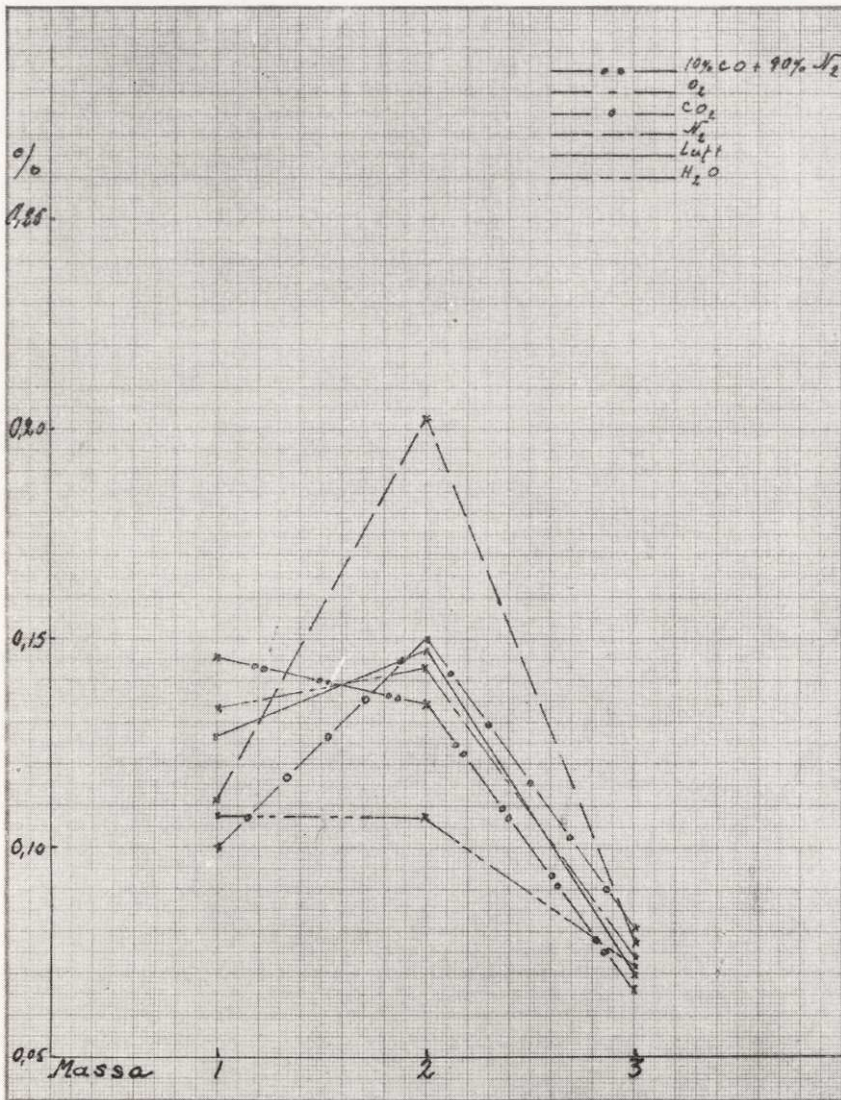


Fig. 56. Längdökning i % i autoklav för massorna 1, 2 och 3, brända vid 1100° under 5 timmar.

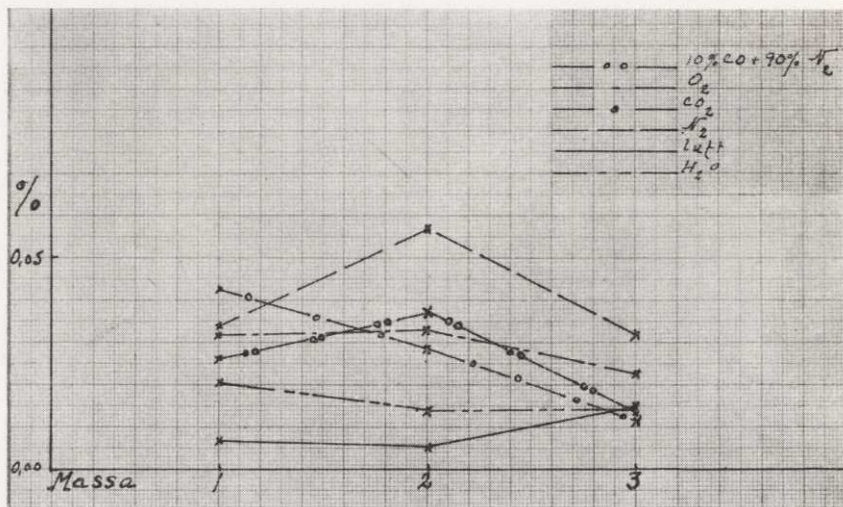


Fig. 57. Längdökning i % i autoklav för massorna 1, 2 och 3, brända vid 1200° under 5 timmar.

Ordnas de olika ugnsatmosfärerna efter avtagande viktsökning resp. avtagande längdökning hos provkropparna erhålles följande:

Viktsökning

- Massa 1, 1000°: 10%CO + 90%N₂, luft, CO₂, N₂ och H₂O.
- » 1, 1100°: 10%CO + 90%N₂, O₂, CO₂, N₂, luft och H₂O
- » 1, 1200°: Differensen liten.
- » 2, 1000°: 10%CO + 90%N₂, luft = CO₂ = O₂, N₂ och H₂O
- » 2, 1100°: 10%CO + 90%N₂ = CO₂ = N₂, luft, O₂ och H₂O
- » 2, 1200°: 10%CO + 90%N₂ och N₂ ge ca 20 ggr. större viktsökning än övriga gaser.
- » 3, 1000°: 10%CO + 90%N₂, O₂, luft, CO₂, N₂ och H₂O
- » 3, 1100°: 10%CO + 90%N₂, N₂, CO₂ = O₂ = H₂O och luft
- » 3, 1200°: Differensen liten.

Längdökning

- Massa 1, 1000°: N₂, O₂, 10%CO + 90%N₂, luft, H₂O och CO₂
- » 1, 1100°: 10%CO + 90%N₂, O₂, luft, N₂, H₂O och CO₂
- » 1, 1200°: CO₂, N₂, O₂, 10%CO + 90%N₂, H₂O och luft

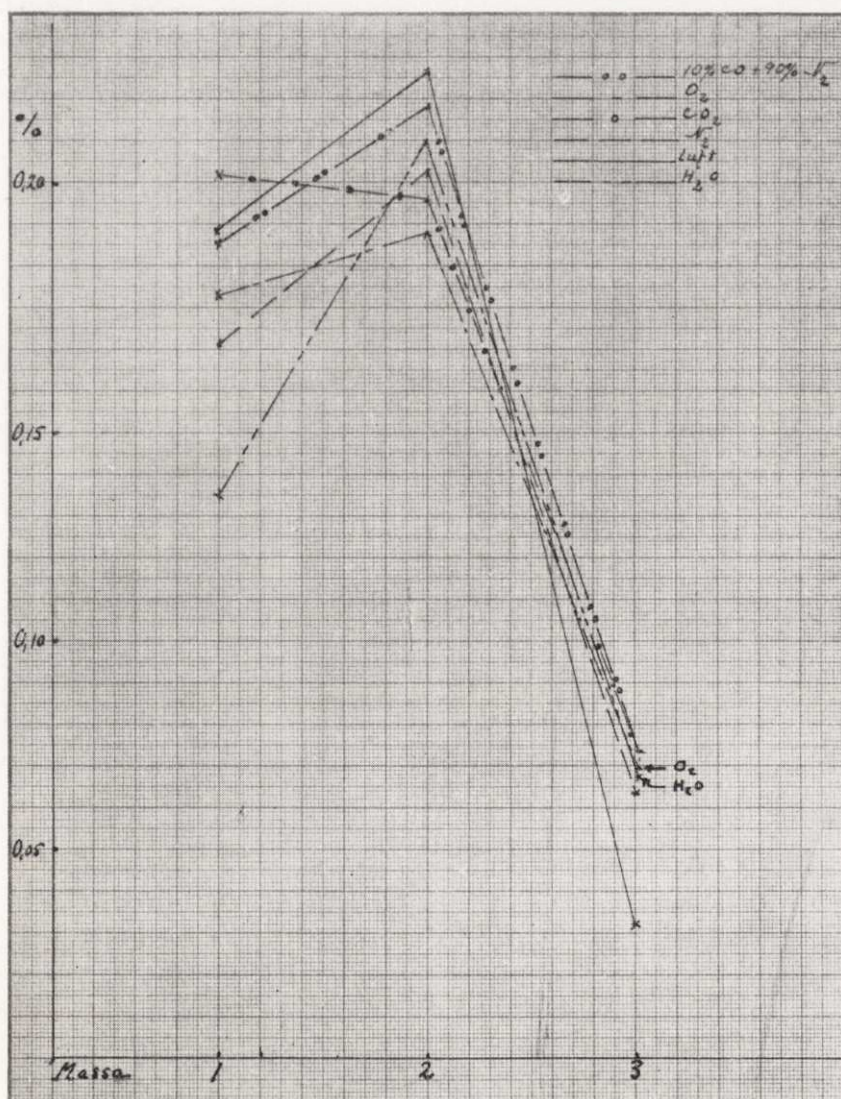


Fig. 58. Längdökning i % i luft av 94,3 % rel. fukt för massorna 1, 2 och 3, brända vid 1000° under 5 timmar.

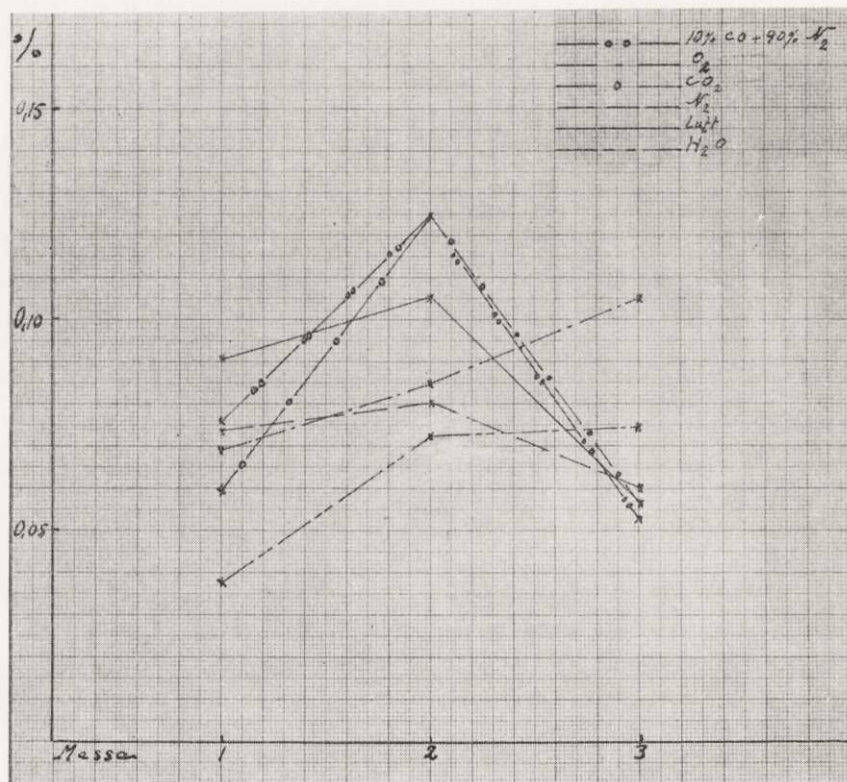


Fig. 59. Längdökning i % i luft av 94,3 % rel. fukt för massorna 1, 2 och 3 brända vid 1100° under 5 timmar.

- Massa 2, 1000°: CO₂, luft, 10%CO + 90%N₂, N₂, O₂ och H₂O
 » 2, 1100°: N₂, CO₂, luft, O₂, 10%CO + 90%N₂ och H₂O
 » 2, 1200°: N₂, 10%CO + 90%N₂, O₂, CO₂, H₂O och luft
 » 3, 1000°: 10%CO + 90%N₂, H₂O, luft, O₂, CO₂ och N₂
 » 3, 1100°: CO₂, N₂, O₂, H₂O, luft och 10%CO + 90%N₂
 » 3, 1200°: N₂, O₂, luft, 10%CO + 90%N₂, H₂O och CO₂

Den mot vattenangrepp minst stabila skärven med avseende på viktsökningen erhålles vid bränning i atmosfären 10%CO + 90%N₂, den mest stabila efter bränning i H₂O-atmosfär, dock med undantag för massa 3 bränd vid 1100°.

Sammanställningen över de mot viktsökningarna svarande förlängningarna visar, att provkropparnas förlängning ingalunda står i

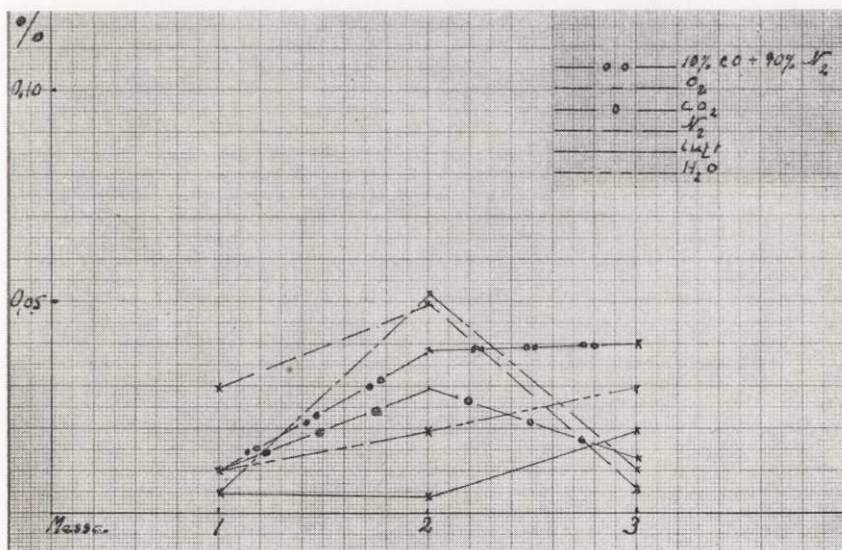


Fig. 60. Längdökning i % i luft av 94,3 % rel. fukt för massorna 1, 2 och 3, brända vid 1200° under 5 timmar.

något regelbundet förhållande till viktsökningen. För förlängningen är det tydligen icke mängden kemiskt bundet vatten i massan vid autoklavbehandlingen, som är avgörande, utan det sätt, på vilket detta vatten är bundet.

5. Förlängning av provkropparna efter förvaring 360 dygn i fuktig luft av temp. 25° och relativa fukthalten 94,3 %

Försöksresultatet framgår av figurerna 58, 59 och 60. Ordnas gaserna efter fallande förlängning av provkropparna erhålles följande:

- Massa 1, 1000°: CO₂, luft, 10%CO + 90%N₂, O₂, N₂ och H₂O
 » 1, 1100°: luft, 10%CO + 90%N₂, N₂, O₂, CO₂ och H₂O
 » 1, 1200°: N₂, 10%CO + 90%N₂ = CO₂ = H₂O, O₂ = luft
 » 2, 1000°: luft, 10%CO + 90%N₂, H₂O, N₂, CO₂ och O₂
 » 2, 1100°: 10%CO + 90%N₂ = CO₂, luft, O₂, N₂ och H₂O
 » 2, 1200°: O₂, N₂, 10%CO + 90%N₂, CO₂, H₂O och luft
 » 3, 1000°: 10%CO + 90%N₂ = CO₂, O₂, H₂O, N₂ och luft
 » 3, 1100°: O₂, H₂O, N₂, CO₂ = luft och 10%CO + 90%N₂
 » 3, 1200°: 10%CO + 90%N₂, H₂O, luft, CO₂, O₂ och N₂

Man må beakta, att provkropparna efter 360 dygn icke ha uppnått jämvikt med den omgivande fuktiga luften och att förlängningarna icke utan vidare äro jämförbara med motsvarande förlängningar hos i autoklav behandlade provkroppar. Visserligen befinna sig de autoklavbehandlade proverna ingalunda helt i jämvikt med H_2O -ångan i autoklaven efter så kort tid som 1 timma, men erfarenhetsmässigt vet man, att nämnda autoklavbehandling medför ett kraftigt vattenangrepp på skärven, svarande mot approximativt ca 1500 dygns förvaring i luft av ordinär fukthalt vid rumstemperatur. Det framgår också av fig. 55 och 56, att förlängningen för de autoklaverade provkropparna för bränntemperaturerna 1000° och 1100° är betydligt större än för motsvarande i fuktig luft (rel. fukt. 94,3 %) av 25° under 360 dygn förvarade provbitar. Vid bränntemperaturen 1200° är ovannämnda skillnad obetydlig.

6. Termiska utvidgningen

Eftersom massornas termiska utvidgningsförlopp är av fundamental betydelse för bedömningen av anpassningen mellan skärv och glasyr, dvs. för bedömning av den glaserade skärvens beständighet mot glasysprickor, är det av största intresse att veta, om det termiska utvidgningsförloppet för en massa blir olika efter massans bränning i olika ugnsatmosfärer. Utvidgningsförloppen för massorna 1, 2 och 3 ha därför bestämts för bränntemperaturerna 1100° och 1200° , och resultatet framgår av figurerna 61 och 62.

Om utvidgningskoefficienterna mellan 20 och 600° uträknas med hjälp av kurvorna i figurerna 61 och 62, erhålles följande:

Massa 1, 1100° , 5 tim, H_2O -atmosfär:	Utvidgn. koef.	$7,35 \times 10^{-6}$
» 1, 1100° , 5 » övriga atmosfärer	» »	$7,14 \times 10^{-6}$
» 2, 1100° , 5 » H_2O -atmosfär:	» »	$8,76 \times 10^{-6}$
» 2, 1100° , 5 » övriga atmosfärer	» »	$9,14 \times 10^{-6}$
» 3, 1100° , 5 » H_2O -atmosfär:	» »	$8,28 \times 10^{-6}$
» 3, 1100° , 5 » övriga atmosfärer	» »	$8,65 \times 10^{-6}$
Massa 1, 1200° , 5 tim, H_2O -atmosfär:	» »	$5,23 \times 10^{-6}$
» 1, 1200° , 5 » O_2 - och luft-atm.	» »	$5,94 \times 10^{-6}$
» 1, 1200° , 5 » övriga atmosfärer	» »	$6,29 \times 10^{-6}$

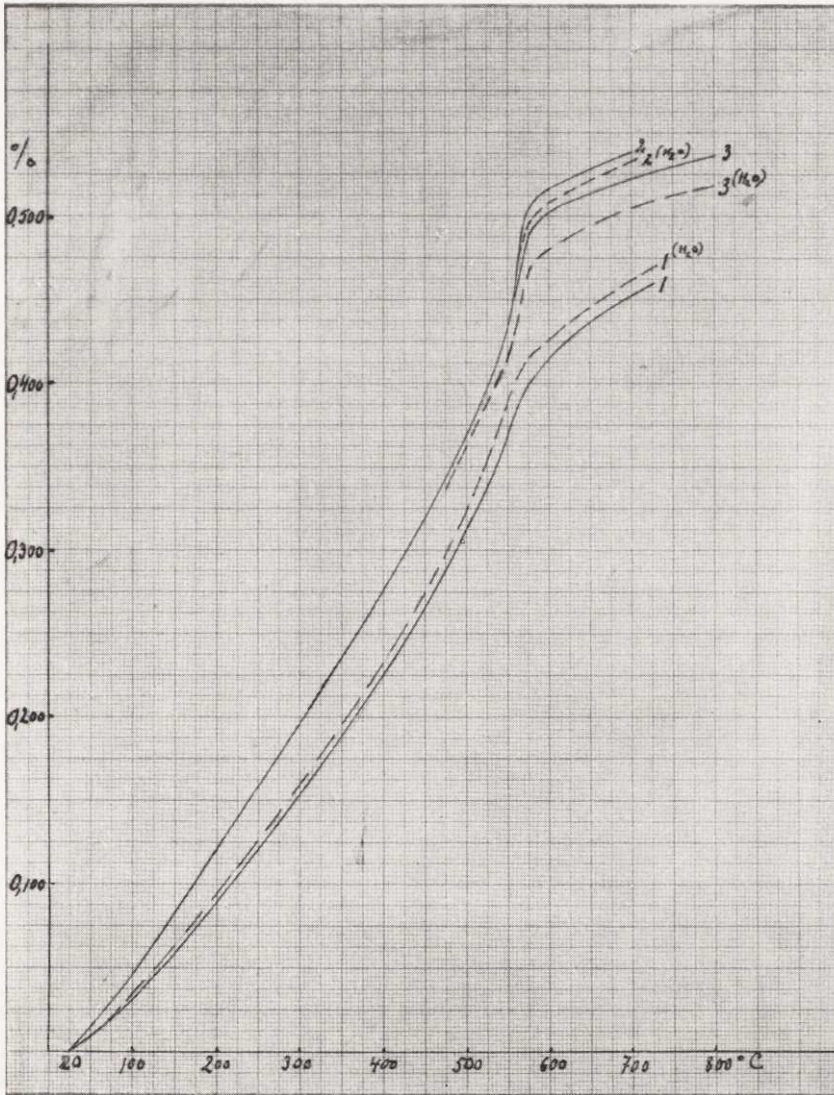


Fig. 61. Värmeutvidgning i % för massorna 1, 2 och 3, brända vid 1100° under 5 timmar.

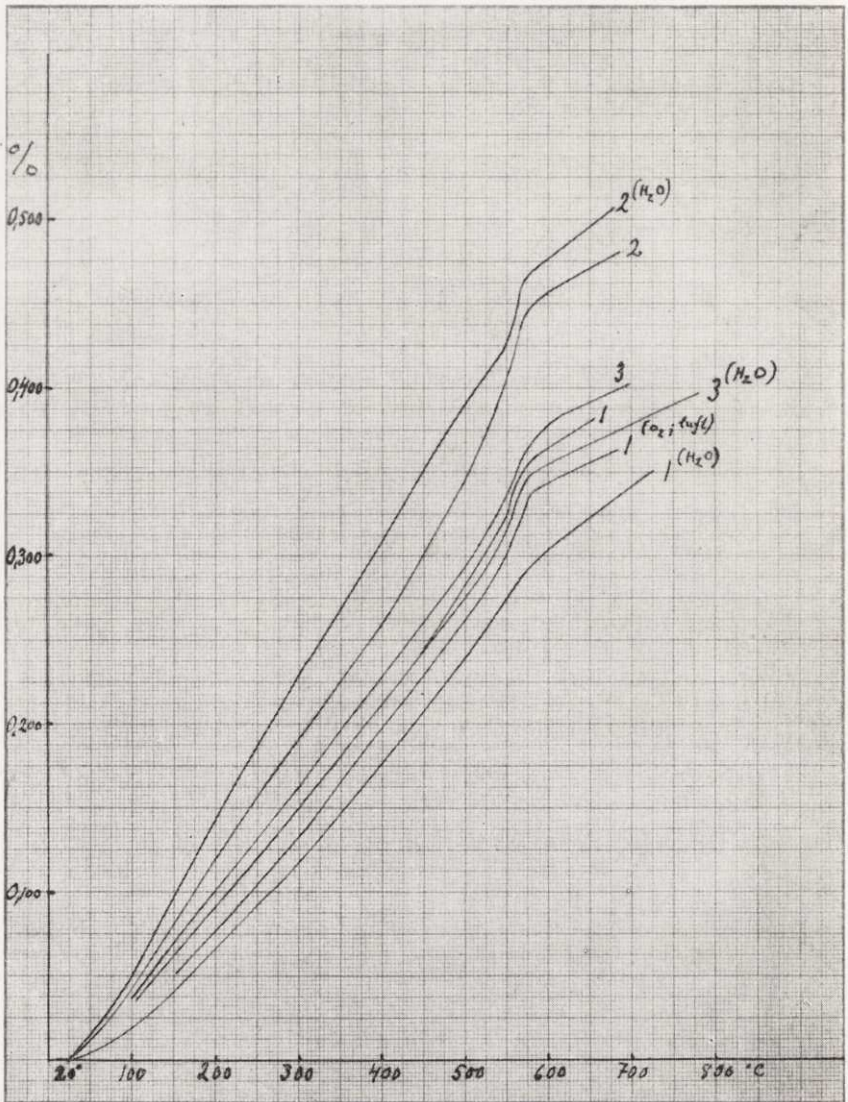


Fig. 62. Värmeutvidgning i % för massorna 1, 2 och 3, brända vid 1200° under 5 timmar.

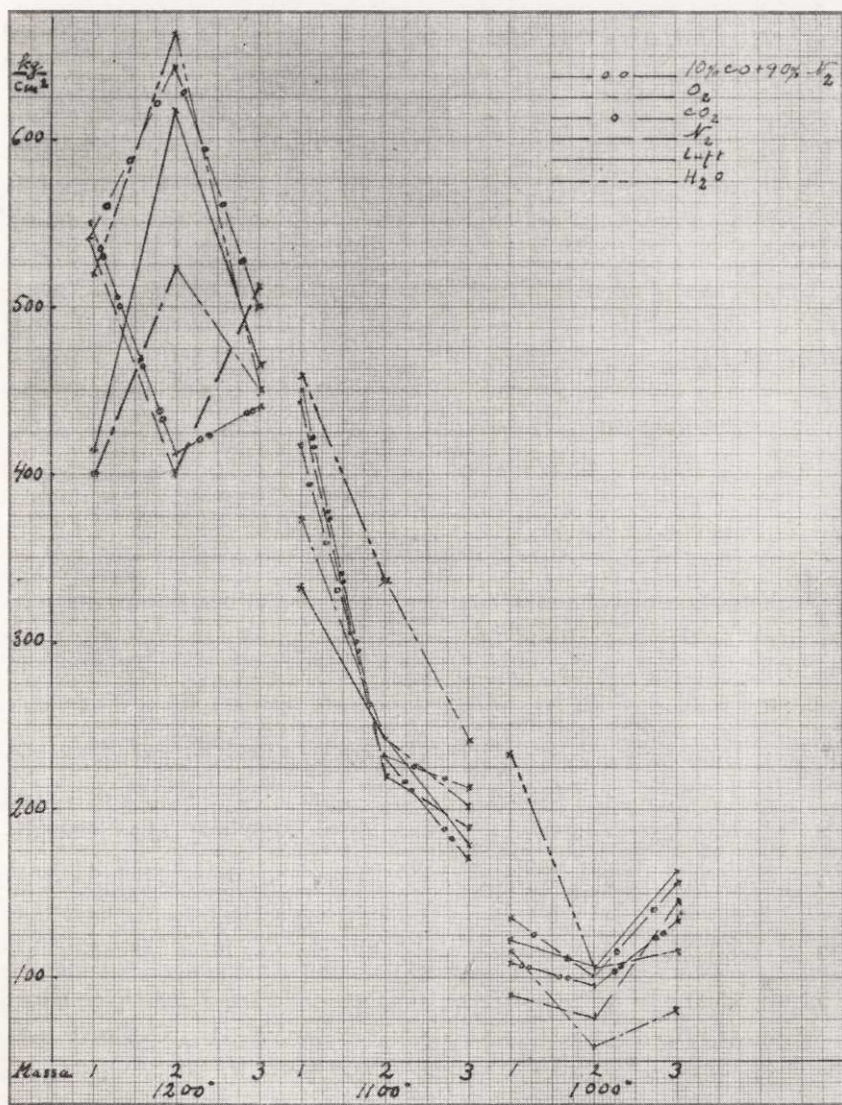


Fig. 63. Böjhållfasthet för massorna 1, 2 och 3, brända vid 1000, 1100 och 1200° resp.

Massa 2, 1200°, 5 tim.	H ₂ O-atmosfär	Utvidgn. koef.	$8,23 \times 10^{-6}$
» 2, 1200°, 5 »	övriga atmosfärer	» »	$7,87 \times 10^{-6}$
» 3, 1200°, 5 »	H ₂ O-atmosfär	» »	$6,21 \times 10^{-6}$
» 3, 1200°, 5 »	övriga atmosfärer	» »	$6,52 \times 10^{-6}$

Som synes är utvidgningskoefficienterna för respektive massor lika efter bränning i atmosfärerna 10%+90%N₂, N₂, O₂, CO₂ och luft under jämförbara omständigheter med undantag för massa 1 bränd vid 1200°, där O₂ och luft ge lägre utvidgningskoefficient än övriga av ovannämnda gaser. H₂O-atmosfären intar en särställning gentemot övriga atmosfärer. Massa 1 bränd vid 1100° och massa 2 bränd vid 1200° i H₂O-atmosfär erhålla högre utvidgningskoefficient än vid bränning i de övriga gaserna, under det att för övrigt vattenångan ger lägsta utvidgningskoefficienten.

7. Böjhållfastheten

Sambandet mellan ugnsatmosfären och böjhållfastheten för däri brända provkroppar framgår av figur 63. Ordnas gaserna efter stigande böjhållfasthet för i dem respektive brända prov, erhålles följande:

Massa 1, 1000°, 5 tim.:	N ₂ , 10%CO+90%N ₂ , O ₂ , luft, CO ₂ och H ₂ O
» 1, 1100°, 5 » :	luft, O ₂ , CO ₂ , N ₂ , 10%CO+90%N ₂ och H ₂ O
» 1, 1200°, 5 » :	O ₂ , luft, H ₂ O, N ₂ =CO ₂ och 10%CO+90%N ₂
» 2, 1000°, 5 » :	O ₂ , N ₂ , 10%CO+90%N ₂ , CO ₂ , och luft=H ₂ O
» 2, 1100°, 5 » :	N ₂ , 10%CO+90%N ₂ =CO ₂ , luft=O ₂ och H ₂ O
» 2, 1200°, 5 » :	N ₂ , 10%CO+90%N ₂ , O ₂ , luft, CO ₂ och H ₂ O
» 3, 1000°, 5 » :	O ₂ , H ₂ O, 10%CO+90%N ₂ , N ₂ , CO ₂ och luft
» 3, 1100°, 5 » :	10%CO+90%N ₂ , luft, N ₂ , O ₂ , CO ₂ och H ₂ O
» 3, 1200°, 5 » :	10%CO+90%N ₂ , O ₂ =H ₂ O, luft, CO ₂ och N ₂

Anmärkningsvärda äro de låga hållfasthetsvärden, som i 10%CO+90%N₂ resp. N₂ vid 1200° brända prov av massa 2 förete samt motsvarande värden för massa 1 bränd i luft respektive O₂. H₂O-atmosfärens starkt hållfasthetsökande effekt på massa 1 vid 1000° är påfallande.

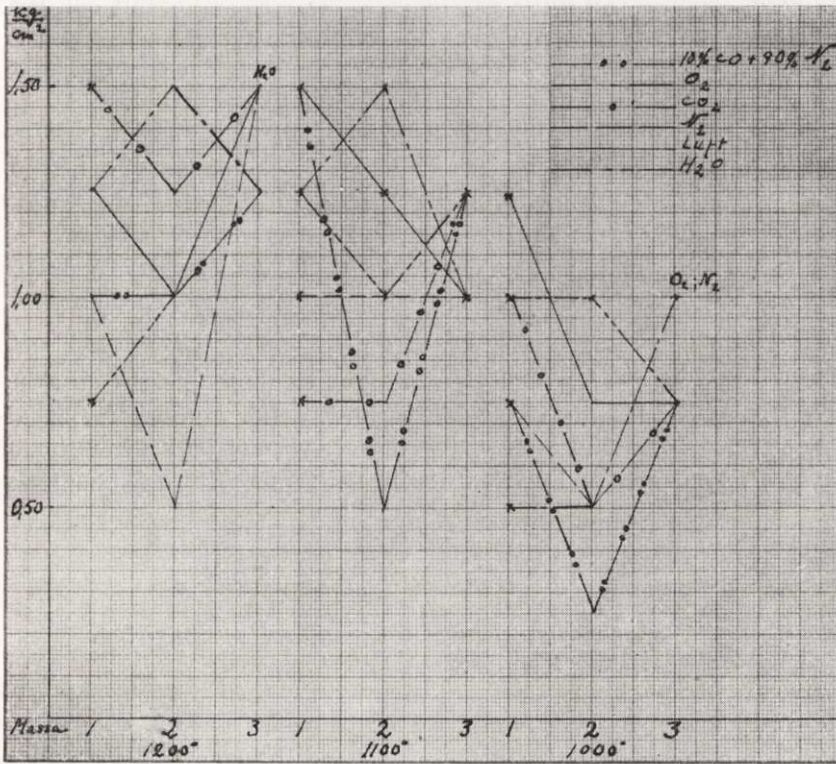


Fig. 64. Slagböhjållfasthet för massorna 1, 2 och 3, brända vid 1000, 1100 och 1200° resp.

8. Slagböhjållfastheten

Även om glaserade, keramiska produkters hållfasthet mot slag till mycket stor del avgöres av anpassningen mellan skärv och glasyr för en och samma massa, så är det naturligtvis av största betydelse, att massan behandlas på ett sådant sätt, att den i sig själv erhåller största möjliga slaghållfasthet. Det är därför bland annat av intresse att veta, om skärvens slagböhjållfasthet röner inflytande av ugnatmosfären, samt hur stort detta inflytande är. Figur 64 anger resultatet av undersökningarna, och sammanställningen nedan anger ordningsföljden för gaserna efter stigande slagböhjållfasthet.

Massa 1, 1000°, 5 tim.: O₂, 10%CO + 90%N₂=N₂, CO₂=H₂O och luft
 » 1, 1100°, 5 » : CO₂, N₂, H₂O=O₂, 10%CO + 90%N₂=luft
 » 1, 1200°, 5 » : H₂O, N₂=10%CO + 90%N₂, luft=O₂ och CO₂

Massa 2, 1000°, 5 tim.:	10%CO + 90%N ₂ , O ₂ =N ₂ =CO ₂ , luft och H ₂ O
» 2, 1100°, 5 » :	10%CO + 90%N ₂ , CO ₂ , N ₂ =H ₂ O, luft och O ₂
» 2, 1200°, 5 » :	N ₂ , 10%CO + 90%N ₂ =luft=H ₂ O, CO ₂ och O ₂
» 3, 1000°, 5 » :	10%CO + 90%N ₂ =CO ₂ =luft=H ₂ O och O ₂ =N ₂
» 3, 1100°, 5 » :	N ₂ =luft=O ₂ och 10%CO + 90%N ₂ =CO ₂ =H ₂ O
» 3, 1200°, 5 » :	10%CO + 90%N ₂ =O ₂ och N ₂ =H ₂ O=luft=CO ₂

Som synes av försöksresultaten varierar slagbøjhållfastheten avsevärt för massor brända i de olika gaserna under jämförbara förhållanden i övrigt. De största differenserna visa massa 1 och 2, under det att massa 3 har betydligt mindre spridning på slagbøjhållfastvärdena efter bränning i de olika gaserna.

9. Mikroskopisk undersökning av preparaten

En mikroskopisk undersökning av de brända och därefter finrivna massorna avseende bestämning av brytningsindices för i massorna ingående beståndsdelar har utförts. Därvid framgick, att brytningsindices för dessa ligger mellan 1,500 och 1,544 för samtliga preparat. Det är sålunda tydligt, att tridymit ($n_D = 1,473$) och kristobalit ($n_D = 1,487$) icke ingå i de brända produkterna i form av så stora kristallindivider, att dessa äro synliga i mikroskopet. Oppslutna kvarts- och fältspatpartiklar förekomma rikligt i samtliga produkter.

En undersökning av *slipp* av massorna efter bränning i de olika ugnsgaserna gav följande resultat:

Bränntemp. 1000°

Massa 1, 2 och 3. Ingen synbar skillnad förelåg mellan preparat av samma massa behandlade i olika gaser. Massa 3 var märkbart sämre uppsluten än massa 1 och 2 och var rikligt försedd med porer med en diameter omkring 50 μ . Massa 1 och 2 hade endast enstaka porer med en diameter > 50 μ .

Bränntemp. 1100°

- Massa 1. Preparat brända i H_2O och $10\%\text{CO}+90\%\text{N}_2$ voro helt täta, under det att de, som bränts i CO_2 , N_2 , O_2 och luft, hade enstaka grova porer.
- Massa 2. Preparat brända i H_2O , O_2 , luft och CO_2 voro täta. Enstaka grova porer funnos i preparat brända i N_2 och $10\%\text{CO}+90\%\text{N}_2$ med flest porer för den senare gasblandningen.
- Massa 3. Samtliga preparat hade, oberoende av i vilken av gaserna de bränts, rikligt med porer $\geq 50 \mu$.

Bränntemp. 1200°

- Massa 1. Preparat brända i H_2O och $10\%\text{CO}+90\%\text{N}_2$ voro täta; de som bränts i de övriga gaserna hade enstaka grova porer.
- Massa 2. Preparat brända i H_2O och $10\%\text{CO}+90\%\text{N}_2$ voro täta, de övriga hade enstaka grova porer.
- Massa 3. Samtliga preparat hade, oberoende av i vilken av gaserna de bränts, rikligt med porer. Störst porer hade preparat brända i H_2O , för vilka pordiametern var $50-100 \mu$, under det att pordiametern för övriga preparat var $50-60 \mu$.

Jämförelse av uppslutningsgraden för massa 1, 2 och 3 brända vid 1100° och 1200° visade, att denna synes lika för de tre massorna och oberoende av ugnsatmosfären. Anmärkningsvärd är även den obetydliga, i mikroskopet iakttagbara skillnad i uppslutningsgrad, som förelåg mellan preparat av samma massa brända i samma gas vid 1000° , 1100° och 1200° resp. Endast för massa 2 bränd i H_2O kunde iakttagas tydlig skillnad i uppslutningsgraden mellan preparat brända vid 1100° och 1200° .

VII. Diskussion av försöksresultaten

1. Sorptionsisotermerna

Det är för varje keramiker bekant, att porositeten hos en keramisk produkt är en god indikator på dess kvalitet. En vid för låg temperatur eller för kort bränntid bränd skärv blir merendels både kemiskt och mekaniskt underhållig. Detsamma är förhållandet, om skärven bränts till för hög temperatur, då »kokning» med åtföljande porositetsökning kan inträffa.

Vanligen använder man sig av produktens skenbara porositet, som är relativt enkel att bestämma. Man må dock betänka, att dessa bestämningar av porvolymen inte lämna något besked om dennas fördelningsstruktur, vilken är av största betydelse för bedömning av skärvens resistens mot angrepp av såväl smältor som gaser.¹⁾ Självklart är att angreppsytan blir desto större, ju mindre de »porer» äro, som leverera den totala porvolymen. Av särskilt stor betydelse äro de öppna kapillärerna med diametrar, som ligga under gränsen för mikroskopisk synlighet, alltså $< \text{ca. } 300 \text{ m}\mu$. Sådana kapillärer förekomma rikligt i leror och kaoliner, som bränts till icke alltför höga temperaturer. I och med att produkten sintrar försvinna helt eller delvis dessa små kapillärer och produkten blir vanligen mera »grovporig». De mikroskopiskt små kapillärerna bjuda ett avsevärt motstånd mot genom dem passerande gaser, under det att grövre kapillärer och öppna porer lätt släppa genom sådana. Det är sålunda mycket vanligt, att gasgenomsläppligheten för ett material stiger, trots att porositeten med stegrad bränntemperatur faller,²⁾ såsom fallet är med massa 3 (Fig. 47, 48, 50 och 51, sid. 79).

Med hjälp av THOMSONS ekvation (se sid. 45) är det möjligt att beräkna den mot varje ångtrycksvärde svarande kapillärdiametern, och ur sorptionsisotermerna direkt erhålla den i kapillärer av ett visst storleksintervall befintliga vätskevolymen. Detta gäller under förutsättning, att kapillärkondensationen icke överlagras av vattenupp-

¹⁾ O. BARTSCH,, Ber. dtsch. keram. Ges. 12 (1931), s. 619.

²⁾ O. BARTSCH, l. c.

tagning på kemisk väg i preparatet. De keramiska materialens sorptionsisotermer för vattenånga äro såsom framgår av figurerna 21 t. o. m. 24 samt 35 t. o. m. 43, sid. 53 resp. sid. 67 mer eller mindre irreversibla, vilket tyder på förekomsten av kemiskt bundet vatten. Enligt WILLSTÄTTER och KRAUT¹⁾ kan man med aceton och eter (vattenfria) avlägsna såväl det i kapillärerna befintliga vattnet som det adsorberade. Det kemiskt bundna vattnet stannar däremot kvar i preparatet. Vid utförda försök med i O₂ vid 1000° behandlad γ -Al₂O₃ och seglera, vilka tills jämvikt inträtt stått under ett vattenångtryck av 22,4 mm. vid 25° C, befanns det kemiskt bundna vattnet enligt denna metod uppgå till samma värde, som erhöles, då de nämnda preparaten avvattnades över P₂O₅ till konstant vikt.

Följande försök har utförts i avsikt att komma dessa företeelser närmare. Vattenångan ersättes med alkoholånga,²⁾ vars sorptionsisotermer för 25° bestämmes. Den upptagna alkoholmängden omräknas till volym. Med hjälp av de på sidan 47 angivna formlerna för sambandet mellan kapillärdiametrarna och ångtrycket,

$$D_{m/\mu}^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,911}{\log \frac{p_s^{\text{H}_2\text{O}}}{p^{\text{H}_2\text{O}}}}$$

och

$$D_{m/\mu}^{\text{alk}} = \frac{0,898}{\log \frac{p_s^{\text{alk}}}{p^{\text{alk}}}}$$

är det möjligt att omräkna alkoholångtryckena så, att de bliva direkt jämförbara med vattenångtrycken. Om den upptagna vätskan föreligger helt såsom kondensat i kapillärerna, är den upptagna vätskevolymen praktiskt taget lika för vatten och alkohol (se sidan 47) inom ett fixt kapillärdiameterintervall. Utföres sålunda ett antal bestämningar på sorberad alkoholmängd vid medelmåttiga och höga tryck och beräknas de mot dessa tryck svarande kapillärdiametrarna med formeln för alkoholisotermen så erhålles, om dessa diametervärden insätts i formeln för vattenisotermen, de mot de olika alkoholångtrycken svarande vattenångtrycken. Härigenom bli sorptionsisotermerna för vatten och alkohol jämförbara inom kapillärkonden-

¹⁾ R. WILLSTÄTTER o. H. KRAUT, Ber. dtsch. chem. Ges. 57 (1924), del 2, s. 1082.

²⁾ De olika alkoholtrycken erhöles med hjälp av alkoholglycerinblandningar.

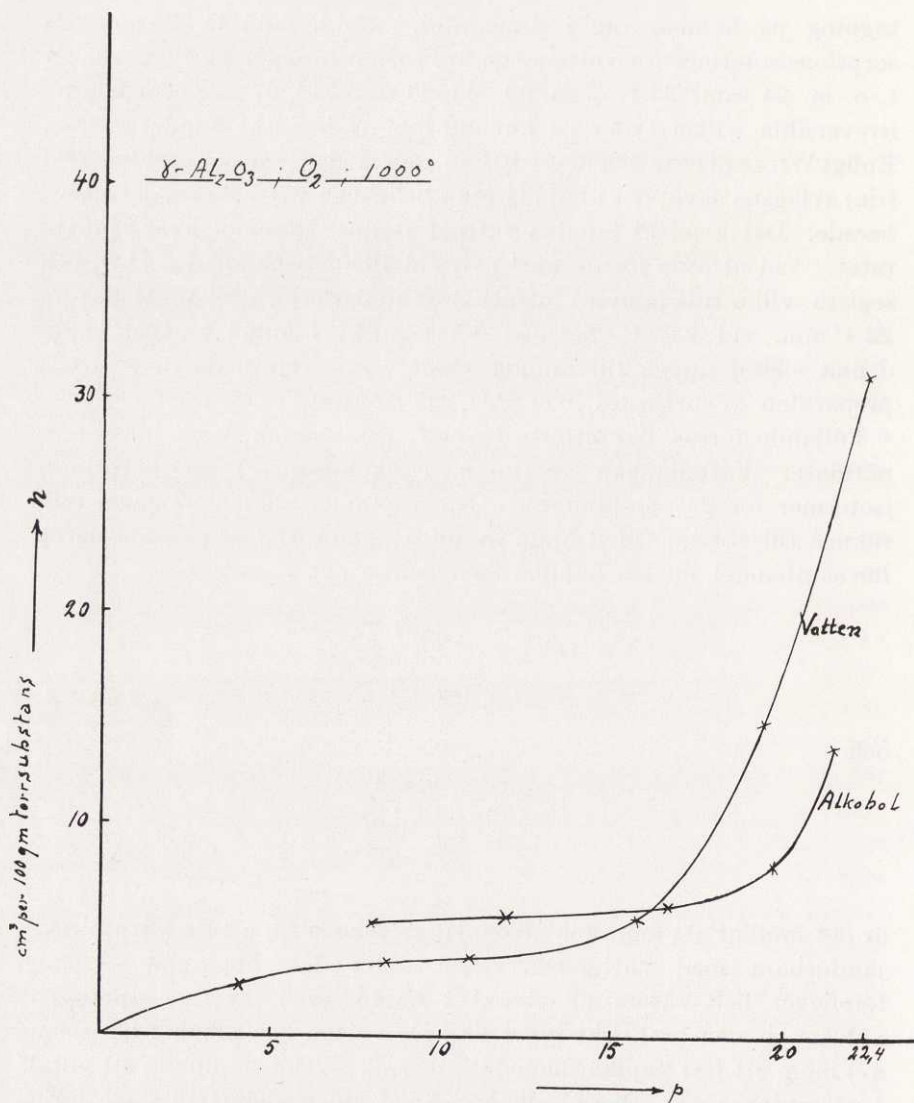


Fig. 65. Sorptionsisotermerna för $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, bränd vid 1000° under 2 timmar. ($n = \text{cm}^3$ per 100 gram torrsubstans).

sationsområdet. Resultat av ett par sådana bestämningar framgår av figurerna 65 och 66.

Eftersom alkoholen icke ingår kemisk förening med preparatet anse de båda isotermerna tydligt, att kapillärvolymen icke är så stor, som den kraftiga stigningen för vattenupptagningsisotermen anger. En

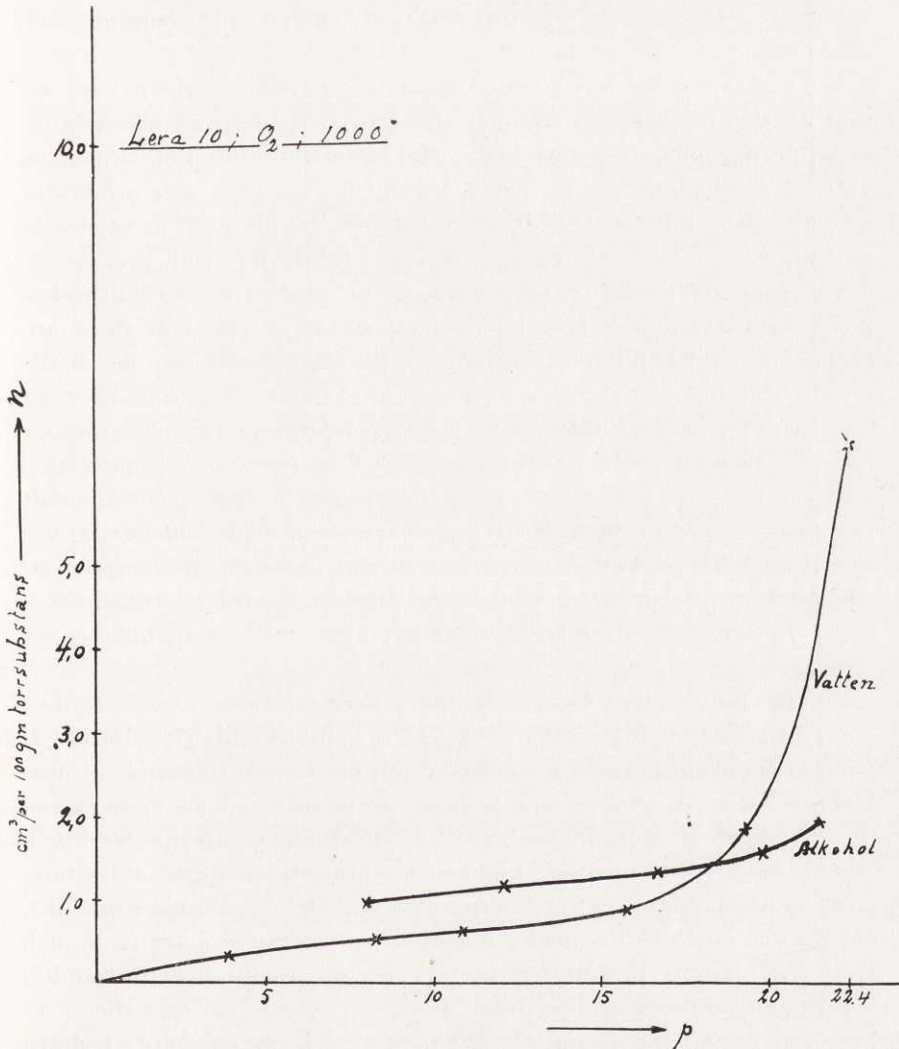


Fig. 66. Sorptionsisotermier för seglera, brand vid 1000° under 2 timmar ($n = \text{cm}^3$ per 100 gram torrsubstans).

del av det vid de högre ångtryckena upptagna vattnet är sålunda kemiskt bundet men dock så löst, att det lätt avlägsnas vid ångtrycksänkning. Extraktion med aceton och eter enligt WILLSTÄTTER och KRAUT anger alltså inte bara det i kapillärerna kondenserade vattnet samt det adsorberade utan även löst kemiskt bundet vatten. Vattensorptionsisotermernas irreversibilitet är alltså fullt förståelig

såsom en konsekvens av en reaktion mellan adsorbendum och adsorbens.

En beräkning av den submikroskopiska kapillärvolymen kan, såsom av det ovan sagda framgår, utföras med hjälp av alkoholång-isotermerna, medan det i kapillärkondensationsområdet upptagna vattnet åtminstone för de flesta keramiska material och produkter icke är enbart kondensat. Ju mera benäget ett preparat är att binda vatten, desto lättare åldras det givetvis i fuktig luft (sid. 9). Är ett dylikt preparat dessutom genomsatt av ett stort antal submikroskopiska kapillärer, underlättas åldringen starkt genom den stora angreppsyta, som kapillärerna leverera. På samma sätt som en smältpunkt bestämd med hjälp av en segerkägla är en funktion både av temperaturen och bränntiden, så är åldringsförmågan för ett keramiskt material under inverkan av luftfuktigheten en funktion av materialets kemiska resistens mot vatten och angreppsytan. Denna kombinerade funktion angives av materialets sorptionsisotemer för vattenånga, och såsom mått på preparatets aktivitet gentemot vatten är det lämpligt att välja den av preparatet i kondensationsområdet upptagna vattenmängden. Isotermernas irreversibilitet anger, huru fast vattnet bundits vid substansen.

Jämförelsen mellan isotermerna för seglera och kaolin, vilka bränts 2 resp. 5 timmar, är intressant. (Fig. 25 t. o. m. 34, sid. 57). De vid 2-timmarsförsöken praktiskt taget (sid. 56) mest desaktiverande atmosfärerna N_2 och H_2O ge, såsom framgår av tabell 6, sid. 64, mera aktiva produkter efter 5 timmars bränntid vid temperaturerna 800° och 1000° . Vid 1200° medför ökningen av bränntiden ingen aktivitetsändring hos preparaten för gaserna i fråga. Det är sålunda sannolikt, att de vid kortare bränntider starkt desaktiverande gaserna N_2 och H_2O vid längre bränntider tack vare sin reaktionsbefordrande¹⁾ inverkan åstadkomma bildandet av s. k. aktiva mellanstadier²⁾ av kemiska föreningar mellan komponenterna i preparaten. I detta fall kan man vänta sig uppkomsten av mullit och kristobalit (sid. 34) med ofullständiga gitter, vilket kan bidra till, att preparatet blir

¹⁾ Angående betydelsen av ordet desaktivering se sid. 52. Att en desaktiverande gas är reaktionsbefordrande strider i viss mån mot gängse språkbruk. Det skall därför här påpekas, att benämningarna desaktiverande och reaktionsbefordrande här hänföra sig till slutstadiet, dvs. till den färdigbrända produkten. En ugnsatmosfär, som är starkt desaktiverande i den betydelse, detta ord har i denna avhandling, utövar sålunda en aktivering i detta ords gängse betydelse på brännodset under bränningen, vilket medför en desaktiverad produkt.

²⁾ Jfr. J. A. HEDVALL, Reaktionsfäihigkeit fester Stoffe (Leipzig 1938), s. 152.

mera aktivt gentemot vatten. Vid högre bränntemperaturer t. ex. 1200° övergå de felbyggda produkterna till mera rätbyggda och stabila sådana, och man finge därför vid denna temperatur ingen av de felbyggda produkterna förorsakad aktivitetsskillnad hos preparaten för 2- och 5-timmarsförsöken.

Det är emellertid även så, att den i leran och kaolinet ingående fältspaten och glimvern genom reaktion med den förras sönderdelningsprodukter giva upphov till alkalialuminiumsilikater av permutoid natur. Stegras bränntemperaturen, övergå dessa permutoider till mera beständiga produkter. En liknande tendens till instabilitet visar fältspaten vid upphettning för sig själv. Tidigare utförda undersökningar ha nämligen visat, att fältspat vid 1200° blir mera aktiv än vid 800° och 1000° i atmosfärerna N_2 , H_2O och O_2 .¹⁾ För varje keramiker är det emellertid bekant, att förhöjd bränntemperatur oftast kan ersättas med en förlängd bränntid vid lägre temperatur, och det kan därför anses sannolikt, att den i leran och kaolinet ingående fältspaten vid så lång bränntid som 5 timmar redan vid 1000° kan i sig själv visa en aktivitetsökning med stigande bränntid. Ännu mera påfallande blir givetvis denna aktivitetsstegring, då fältspaten i pulverformiga system har tillfälle att reagera med t. ex. metakaolin, varigenom felbyggda och därför aktiva föreningar kunna bildas.

Den vid 2-timmarsförsöken föga desaktiverande och föga reaktionsbefordrande inverkan av O_2 -atmosfären ger vid den förlängda bränntiden, 5 timmar, genomgående mera desaktiverade preparat, dock med undantag för segleran bränd vid 1200° , där ingen skillnad föreligger. (Se tabell 6, sid. 64). Eftersom O_2 -atmosfären visat sig vara föga reaktionsbefordrande, är det sannolikt, att den förlängda bränntiden icke medför uppkomsten av nya föreningar utan i stället endast en fortsatt desaktivering av redan vid kortare bränntider bildade produkter.

Atmosfärerna CO_2 och $10\%CO + 90\%N_2$ visa föga regelbundenhet beträffande bränntidens inverkan på preparatens aktivitet.

En jämförelse av ordningsföljden för de olika gasernas desaktiverande effekt (se sammanställningarna sid. 56) vid 2-timmars och 5-timmarsförsöken visar praktiskt taget överensstämmelse i ordningsföljden utom för kaolinet bränt vid 800° , där i 5-timmarsförsöket vattenångan står bland de föga desaktiverande gaserna för att vid

¹⁾ F. SANDFORD, Chalmers Tekn. Högskolas Handl. (1944), nr. 36, sid. 49.

1000° åter vara den mest desaktiverande. Detta kan tyda på, att den reaktionsbefordrande H₂O-ången redan vid 800° givit upphov till aktiva reaktionsprodukter i kaolinpreparatet. Vid 1000° ha dock dessa produkter hunnit desaktiveras, och H₂O-atmosfären intar där platsen som den mest desaktiverande gasen.

Att man icke för segleran finner ovannämnda avvikelser i ordningsföljden för H₂O-ånga är helt naturligt. Den i sig själv utomordentligt finkorniga segleran reagerar betydligt snabbare än kaolinet, och förekomsten av felbyggda och aktiva reaktionsprodukter kan därför anses vara mindre sannolik.

Undersökningar av mullithalten i preparat, som bränts 2 resp. 5 timmar, visade, att mullithalten inom gränserna för försöksfelen (fluorvätesyremetoden) äro lika vid de båda bränntiderna. Kvantitativ bestämning av halten alkalialuminiumsilikater medelst röntgenanalys har icke varit möjlig utföra med till buds stående apparatur. Faktum är emellertid, att *en ökning av bränntiden från 2 till 5 timmar medför en ökning av aktiviteten för segleran och kaolinet efter bränning i N₂- resp. H₂O-atmosfär vid 800° resp. 1000° samt i CO₂ vid 800°*. Detsamma gäller för segleran bränd i 10%CO+90%N₂ vid 1000°.

Under det att den i isotermernas kondensationsområde upptagna vattenmängden är ett mått på preparatens aktivitet mot vatten, så kan den mängd vatten, som stannar kvar i preparaten, då man på avvattningsisotermen nått jämvikt vid vattenångtrycket 0, användas som ett mått på den *kemiska* resistensen mot vatten hos de produkter, varav preparaten uppbyggas. Ju större mängd irreversibelt bundet vatten ett preparat håller under jämförbara omständigheter, ju lägre är dess resistens mot vatten. För att man skall få jämförbara värden på den kemiska resistensen, är det lämpligt att omräkna den totalt irreversibelt vid ångtrycket 0 kvarvarande vattenmängden i preparaten i % av den i isotermernas adsorptionsintervall upptagna vattenmängden. Överstiga de så erhållna värdena 100, betyder detta, att preparaten till och med i kondensationsområdet bundit vatten så fast, att det icke går ut vid ångtrycket 0.

Av tabell 7, sid. 66 framgår det av kolumn 8, att den kemiska resistensen mot vatten hos de preparaten uppbyggande substanserna varierar avsevärt med ugnsatmosfären. Påfallande är den dåliga kemiska resistensen hos i CO₂ vid 800° under 2 timmar bränd seglera.

Den ökning i aktivitet, som segleran och kaolinet erfara vid förlängning av bränntiden från 2 till 5 timmar i atmosfärerna N₂ och

H₂O respektive och vid temperaturerna 800° resp. 1000°, är, enligt tabell 7 icke förklarlig såsom en genomgående följd av att preparatens kemiska resistens försämrats genom ökning av bränntiden. Visserligen har för bränntemperaturen 800° den ökade bränntiden till följd en försämrad kemisk resistens hos preparaten, men vid 1000° är förhållandet med undantag för kaolin bränt i N₂ omvänt.

Vid 1200° har H₂O-atmosfären en mycket gynnsam inverkan på den kemiska resistensen hos segleran både för bränntiden 2 och 5 timmar. För kaolinnet visar sig H₂O-atmosfärens gynnsamma inverkan först vid bränntiden 5 timmar. Kaolinpreparat, som bränts 2 timmar, äro t. o. m. av påfallande låg kemisk resistens jämfört med i övriga gaser brända preparat. Trots detta medför en ökning av bränntiden från 2 till 5 timmar icke någon ändring av preparatets aktivitet, såsom tabell 6, sid. 64, visar. N₂-atmosfären medför heller icke någon aktivitetsändring hos preparaten vid ökad bränntid vid 1200°, trots att den kemiska resistensen hos både segleran och kaolinnet vid ökning av bränntiden försämras.

Av försöksresultaten framgår det, att segleran och kaolinnet vid ökad bränntid eller höjd bränntemperatur ingalunda alltid ge upphov till brännprodukter, som äro uppbyggda av mera mot vatten rent kemiskt resistent substanser. (Se t. ex. seglera bränd vid 800° 2 resp. 5 timmar i O₂ samt kaolin bränt vid 1000° resp. 1200° 5 timmar i 10%CO+90%N₂, CO₂ samt N₂, tab. 7, sid. 66). Detta förhållande är i och för sig helt naturligt, eftersom preparatets verkliga aktivitet är en funktion av de uppbyggande substansernas kemiska resistens och preparatets porstruktur och speciellt dess submikroskopiska porstruktur.

Sorptionsisotermerna för vitreous china-, flintporslins- och kalkflintporslinsmassorna framgå av figurerna 35 t. o. m. 46, sid. 67. Sammanställningen på sidan 77 visar ordningsföljden för de olika gasernas desaktiverande effekt.

Massornas sorptionsisotemer för vattenånga äro av fundamental betydelse för bedömningen av skärvens resistens gentemot fukt. Eftersom skärven vid bestämningen av isotermerna föreligger i finpulveriserad form, kan den effektivt angripas av vattenångan i den skärvpulvret omgivande fuktiga luften. Man erhåller för varje vattenångtryck efter längre eller kortare tid en jämvikt mellan den av vattenångan angripna skärven och vattenångan i luften. Strängt teoretiskt borde dock benämnda jämvikt betecknas skenbar jämvikt. För tekniskt bruk kan man emellertid anse, att beteckningen jämvikt

är berättigad i här förekommande fall, eftersom undersökningarna visat, att förhållandena i systemet efter »jämviktens» inträdande åtminstone icke förändras, om systemet får stå ytterligare 100 à 150 dygn.

I föreliggande undersökningsresultat har skärvens aktivitet mot vatten angivits såsom den i sorptionsisotermernas kondensationsområde upptagna vattenmängden. Den i adsorptionsområdet upptagna vattenmängden är mindre lämplig såsom mått på preparatens vattenresistens, eftersom i den ingår eventuella fel, som härröra från differenser i kornstorlek hos de olika preparaten. Jämförande undersökningar ha, enligt vad man bör vänta sig, visat att adsorptionsmaximum varierar starkt med kornstorleken, under det att differensen i vattenhalt mellan isotermernas topppunkter och adsorptionsmaximum, alltså det i kondensationsområdet upptagna vattnet, har ett konstant värde för de variationer i kornstorlek, som maximalt beräknats förekomma vid undersökningarna.

Trots att massorna till stor del uppbyggas av kaolin och seglera, avviker för massorna ordningsföljden på gaserna med avseende på den desaktiverande effekten i viss mån från motsvarande ordningsföljd hos kaolinet och segleran. Anmärkningsvärt är sålunda, att gasblandningen $10\%CO + 90\%N_2$ i stort sett är den minst desaktiverande atmosfären för massorna, under det att CO_2 intar denna plats för kaolinet och segleran. H_2O -ångan är med något enstaka undantag mest desaktiverande för såväl massorna som kaolinet och segleran. (Se sammanställningarna sid. 56 och 77).

Luften har för massorna i de flesta fall ganska stor desaktiverande effekt och O_2 en ganska liten sådan. Ordningsföljden i övrigt är föga regelbunden, vilket i och för sig är naturligt med tanke på att skärven utgör ett särdeles invecklat system, i vilket det icke är möjligt att exakt klarlägga vilka reaktions- och smältprodukter, som föreligga efter bränning i olika gaser. Faktum är emellertid, att skärven företer olika stor resistens mot vatten efter bränning i olika gaser, och eftersom skärven vid vattenupptagning t. ex. i fuktig luft sväller, ofta med påföljd att glasysprickor uppstå, så är det självklart, att det är av största betydelse, att den keramiska skärven överhuvudtaget men kanske allra mest den porösa skärven behandlas så under fabrikationen, att den blir tillräckligt vattenresistent.

Tidigare kände man visserligen till, att ugnsatmosfären kunde påverka skärvens egenskaper men dock endast såsom en konsekvens av atmosfärens reducerande-oxiderande verkan, d. v. s. såsom en

konsekvens av ugnsgasernas rent kemiska inverkan på produkten. *Genom här föreliggande undersökningar har det klarlagts, att ugnsgaserna utan att i vanlig kemisk bemärkelse angripa produkten dock utöva en särskilt vid relativt låga temperaturer påfallande stor inverkan på i dem brända materials aktivitet mot vatten, såsom framgår av figurerna 44, 45 och 46, sid. 73.*

I detta sammanhang bör det dock påpekas, att ugnsatmosfären $10\%CO + 90\%N_2$ givetvis förutom den rena gaseffekten (HEDVALL) även kan ha en rent kemisk inverkan på preparaten genom reduktion, nämligen i de fall undersökningsmaterialet innehåller reducerbara oxidkomponenter, t. ex. Fe_2O_3 . Föreliggande undersökning har emellertid utförts på massor, som komponerats av särdeles rena råmaterial (se sid. 36), och reduktionseffekterna ha därför icke spelat någon roll jämfört med vad de t. ex. skulle gjort på en vanlig tegel-lera eller järnhaltig klinkerlera. På de senare skulle gaseffekten av atmosfären $10\%CO + 90\%N_2$ säkerligen inte ha spelat någon praktisk roll jämfört med reduktionseffekterna.¹⁾

Det är emellertid även bekant enligt undersökningar av bl. a. v. WARTENBERG²⁾, att SiO_2 och silikater i reducerande atmosfär även vid relativt låga temperaturer ha tendens att ge »sublimat» av SiO_2 i svalare delar av ugnen. Processen tillgår enligt v. WARTENBERG så, att Si utreduceras från silikaterna och Si-ångan sedan åter oxideras till SiO_2 vid lägre temperatur. Den reducerande atmosfären $10\%CO + 90\%N_2$ kan således genom rent kemiskt angrepp »lösa ut» SiO_2 från preparaten med påföljd att dessa bliva mera aktiva genom de gitterdefekter som utlösningen medför.

Vid bestämningen av sorptionsisotermerna för massorna 1, 2 och 3 har det dock icke konstaterats, att något sublimat överhuvudtaget avsatt sig i de svalare ugnspartierna eller på platinaskeppet, vari proven bränts. Om SiO_2 förflyktigats från massorna vid deras bränning i den reducerande atmosfären, så har det rört sig om med vanliga metoder obestämbara mängder.

Det är emellertid möjligt, att oxidationen av den utreducerade kiselnen skett redan i produkten, eftersom bränntemperaturerna varit relativt låga. I så fall har reaktionsprodukten dels kemiskt åverkats genom utlösningen av SiO_2 , dels blivit belagd med ett tunt lager ytterst finfördelad och därför aktiv SiO_2 .

¹⁾ C. HEDIN, J. A. HEDVALL, B. AGGERYD, Chalmers Tekn. Högskolas Handl. (1944), nr. 37, s. 11 f.

²⁾ H. v. WARTENBERG, Z. f. anorg. Chem. 79 (1912), s. 71—87.

Beträffande *isotermernas irreversibilitet* så framgår det av tabell 8, sid. 76, att vattenångatmosfären genomgående ger minst mängd i preparaten av vatten så hårt bundet, att det icke vid 25° låter sig avlägsnas vid ångtrycket 0, dvs. över P_2O_5 . Även den totala sorberade vattmängden är markerat mindre för H_2O -atmosfären än för de övriga gaserna.

Omräknas den totala mängden över P_2O_5 kvarvarande vatten i preparaten i % av totala mängden sorberat vatten respektive den i adsorptionsområdet upptagna vattmängden, så erhålles de i kolumnerna 7 och 8 i tabell 8, sid. 76, angivna värdena. Speciellt intressanta äro de i kolumn 8 angivna värdena. De visa nämligen, att den vattmängd, som icke går att avlägsna över P_2O_5 , i ett stort antal fall är större än den i adsorptionsområdet upptagna vattmängden. Tydligt är, att den kvantitet vatten, som anges av de tal, varmed värdena i kolumn 8 överstiga 100, är ett relativt mått på mängden av sådant vatten, som i *kondensationsområdet* bundits så hårt vid preparaten, att det icke går att avlägsna över P_2O_5 .

Man finner sålunda, t. ex. att massa 1 bränd i H_2O -ånga vid 1000° är *i sig själv*¹⁾ mindre resistent mot kemiskt angrepp av vatten än samma massa bränd under jämförbara förhållanden i de övriga ugnsgaserna, trots att den av i H_2O -atmosfär brända massan i kondensationsintervallet upptagna vattmängden är minst. Att massa 1 bränd i H_2O vid 1000° *totalt räknat* t. ex. innehåller, jämfört med samma massa bränd i de övriga gaserna, mindre irreversibelt bundet vatten, mindre sorberad mängd vatten och mindre i adsorptionsområdet upptagen mängd vatten, beror på att de i H_2O -ånga brända proven erhållit en genom H_2O -ångans reaktionspåskyndande effekt starkt reducerad såväl »yttre» som »inre» yta. Beträffande keramisk skärv spelar givetvis den »yttre» ytan föga roll, under det att den »inre» ytan, d. v. s. ytan av kapillärväggarna, är av avgörande betydelse. Därför har, såsom på sidan 54 angivits, såsom mått på *skärvens* resistens mot vatten valts den av den pulveriserade skärven i sorptionsisotermernas kondensationsintervall upptagna vattmängden.

Studerar man tabell 8, kolumn 8, finner man vidare, att en höjning av bränntemperaturen från 1000° till 1100° för massa 1 och 2 medför en *i sig själv* mindre stabil produkt, under det att *skärvens* resistens ökar. (Se fig. 44 och 45, sid. 73). Massa 3 däremot visar påfallande större rent kemisk resistens mot vatten vid 1100° och

¹⁾ dvs. oberoende av porstrukturen.

1200° än vid 1000° under jämförbara omständigheter i övrigt. I H₂O-ånga vid 1200° brända prov av massa 2 och 3 visa en påfallande god kemisk resistens för massan i sig själv. Speciellt anmärkningsvärd är den utomordentligt goda beständigheten hos massa 3 bränd i H₂O-atmosfär vid 1200° både vad beträffar resistensen hos massan i sig själv och skärven.

Den ganska allmänt utbredda föreställningen att den mot vattenangrepp mest stabila skärven uppbygges av den i sig själv mest resistent massan kan således ibland vara felaktig. Som synes av försöksresultaten är det ingenting som hindrar, att den minst aktiva skärven utgöres av en i sig själv mindre resistent massa. (Fig. 44, 45 och 46 samt tabell 8, sid. 76).

Det är emellertid av största betydelse för erhållande av en föga aktiv skärv, att skärvens porositet överhuvudtaget men speciellt dess submikroskopiska porositet är så låg som möjligt. Om massan i sig själv dessutom har hög kemisk resistens mot vatten, blir skärven givetvis ännu bättre till sin kvalitet.

2. Porositeten, genomsläppligheten, viktsökning och förlängning av provkropparna vid behandling med vattenånga av 10 kg:s tryck i autoklav samt förlängning av provkropparna efter förvaring 360 dygn i luft av temperaturen 25° och relativa fukten 94,3 %

Den skenbara porositeten (även kallad vattenupptagningsförmågan) hos en skärv, d. v. s. den utifrån tillgängliga porvolymen hos skärven, är givetvis av största betydelse för bedömning av skärvens motståndsförmåga mot vattenangrepp. Detsamma gäller skärvens genomsläpplighet för gaser. Det är därför av största intresse att få klarhet i hur de olika ugnsatmosfärerna påverka nämnda egenskaper. Resultaten av dessa undersökningar framgå av figurerna 47 t. o. m. 51 på sid. 79.

H₂O-atmosfären har för massa 1 och 2 brända vid 1000° resp. 1100° en särdeles gynnsam porositetssänkande effekt, som för massa 3 under i övrigt samma omständigheter är mindre påtaglig. Massa 3 har vid 1000° och ännu mera påfallande vid 1100° större porositet än massorna 1 och 2. Detta beror på, att massa 3 med sin relativt höga CaCO₃-halt börjar reagera vid väsentligt lägre temperatur än massorna 1 och 2. Tabell 8, kol. 8, sid. 76, visar också detta förhållande så till vida, att massa 3 redan vid 1000°, och speciellt då atmosfären

utgjorts av H_2O -ånga, gett upphov till en skärv innehållande föga beständiga substanser, under det att massorna 1 och 2 vid motsvarande temperatur äro betydligt mera stabila rent kemiskt sett, beroende på att smältreaktioner och nybildning av silikater försiggått i mindre omfattning. Då $CaCO_2$ i massa 3 börjar reagera, avger den samtidigt sin CO_2 med en tendens till porositetsökning hos skärven som påföljd, vilket även visar sig däri att genomsläppligheten för massa 3 är större vid 1100° än vid 1000° . Trots sin högre skenbara porositet har dock massa 3 med undantag för vid 1100° brända prov i genomsnitt lägre aktivitet än massorna 1 och 2, såsom figurerna 44 t. o. m. 46, sid. 73 visa.

Den abnormt höga porositet, som massa 2 bränd i N_2 resp. $10\%CO + 90\%N_2$ visar vid 1200° , motsvaras icke av någon aktivitetsökning hos preparaten, men väl mot en påfallande stor mängd hårt bundet vatten vid autoklavbehandlingen. (Fig. 54, sid. 87). Utförda fuksinprov vid ett tryck av 200 kg/cm^2 under 1 dygn visa, att fuksinet trängt in 2 å 3 mm i provkroppar av massa 2 brända vid 1200° i $10\%CO + 90\%N_2$ samt i N_2 . Alla övriga provkroppar brända vid 1200° visade sig vara fullkomligt täta vid fuksinprovningen.

Då såsom på sid. 17 och 84 påpekats, autoklavbehandling av keramisk skärv är en allmänt använd metod att laboratoriemässigt prova, om skärven är tillräckligt beständig mot vattenangrepp, är det av intresse att veta, om i olika ugsatmosfärer bränd skärv vid autoklavbehandlingen reagerar olika mycket med vattenångan. Såväl den vattenmängd, som i autoklav fast bundits vid skärven, som den förlängning av provkroppen vattenupptagningen åstadkommit, ha bestämts, och resultaten framgå av figurerna 52 t. o. m. 57, sid. 85.

Försöksresultaten visa, att både förlängningen och viktsökningen hos skärven vid autoklaveringen äro beroende av den ugsatmosfär, i vilken massorna bränts. Beträffande ordningsföljden för de olika gaserna med avseende på deras inverkan på skärven finner man, att ordningsföljden för 1000° och 1100° för avtagande viktsökning i autoklav i stort sett stämmer med ordningsföljden på gaserna för avtagande aktivitet hos massorna enligt sorptionsisotermerna så till vida, att $10\%CO + 90\%N_2$ ger den minst och H_2O den mest stabila skärven. Det bör beaktas, att den höga vattenupptagningen i autoklav för massa 2 bränd i N_2 resp. $10\%CO + 90\%N_2$ vid 1200° icke återfinnes på sorptionsisotermerna. (Jfr. fig. 46, sid. 75). Det är tydligt enligt tabell 8, kol. 8, sid. 76, att massa 2 bränd enligt ovan-

nämnda betingelser icke uppbygges av substanser, som äro mindre kemiskt resistenta än i samma massa bränd i de övriga gaserna. Såsom figur 49, sid. 81 visar, förklaras dessa abnormiteter av den höga skenbara porositet, som massa 2 bränd i N_2 resp. $10\%CO + 90\%N_2$ vid 1200° företer. Då givetvis makroporositeten är praktiskt taget eliminerad vid bestämningar av vattenbeständigheten med hjälp av sorptionsisotermerna, varvid finpulveriserade preparat användes, är det naturligt, att den ovannämnda abnormt stora vattenupptagningen hos massa 2 bränd enligt ovan i N_2 och $10\%CO + 90\%N_2$ icke registreras av sorptionsisotermerna. Autoklavmetoden ger sålunda vattenupptagningen såsom en av provkroppens storlek mer eller mindre beroende storhet.

Figurerna 58, 59 och 60, sid. 91 visa förlängningen för provkropparna efter 360 dygn i luft av rumstemperatur och $94,3\%$ relativ fukt. De olika ugnsgaserna utöva en tydlig gaseffekt på preparaten. Någon påfallande parallellitet mellan de olika gasernas inverkan med avseende på provkropparnas förlängning i autoklav och i fuktig luft finnes ej. (Se sammanställningarna på sid. 90 och sid. 93). Egenomligt nog har icke den höga porositeten för massa 2 bränd i N_2 och $10\%CO + 90\%N_2$ vid 1200° haft någon inverkan av motsvarande storleksordning på provkropparnas förlängning i fuktig luft av rumstemperatur. (Fig. 49 och 60, sid. 81 resp. 93).

3. Termiska utvidgningen, böjhållfastheten och slagböjhållfastheten

Av sammanställningen av utvidningskoefficienterna på sidan 94 framgår det, att differenserna dem emellan för provkroppar brända i H_2O -atmosfär respektive de övriga gaserna äro av ganska betydande storlek. Särskilt markerad är denna skillnad för massa 1 bränd vid 1200° i H_2O -ånga resp. i $10\%CO + 90\%N_2$, CO_2 och N_2 , där differensen är $0,98 \times 10^{-6}$. Orsaken till den låga utvidningskoefficienten hos massan efter bränning i H_2O -atmosfär är, såsom utvidningskurvan i fig. 62, sid. 96 visar, H_2O -atmosfärens stora förmåga att påskynda dels kvartsens upplösning i massans smältprodukter, dels dess reaktion med övriga massakomponenter. Följden blir, att utvidningseffekterna vid kvartsens $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -omvandling starkt förminskas, samtidigt som skärvens glasfas kommer att få förhöjd SiO_2 -halt. Båda dessa fenomen medverka till att sänka utvidningskoefficienten för skärven.

För massa 2, bränd vid 1200° , åstadkommer H_2O -ångan en ökning av utvidgningskoefficienten jämfört med de övriga gasernas inverkan. (Fig. 62, sid. 96). Utvidgningskurvan för den i H_2O -ånga brända massan har även här en ganska kraftigt reducerad kvartsknyck vid 550 — 575° . Trots detta ligger denna utvidgningskurva högre än för i övriga gaser brända prov. Massa 2 innehåller, såsom framgår av dess rationella analys på sid. 35, mera kvarts och mindre fluss än massa 1, vilket har till följd, att kvartsen i massa 2 har relativt mindre möjlighet att lösas upp i glasfasen. Följden kan bli, att en del av kvartsen i stället för att upplösas kommer att omvandlas till kristobalit och tridymit. Emellertid kunde det varken genom mikroskopisk undersökning eller genom röntgenundersökning enligt pulvermetoden påvisas, att massa 2 bränd i H_2O vid 1200° innehöll tridymit eller kristobalit.

Följande försök gjordes, för att få direkt besked på kristobalits inverkan på utvidgningen för massa 2. Kvartsen i massa 2 ersattes dels till hälften med kristobalit, dels till hälften med en blandning av lika viktsdelar kristobalit och tridymit. Efter det att provkropparna bränts i luft vid 1200° under 5 timmar, bestämdes deras utvidgningskurvor, vilka framgå av figur 67, där även utvidgningskurvan för massa 2 (komponerad enbart med kvarts) inritats. Det framgår med tydlighet av kurva 2, att kristobaliten ger en stark utvidgningsökning strax över 200° samtidigt som kvartsknycken kraftigt avtagit. Om både tridymit och kristobalit äro inblandade, erhålles kurva 3, som i sin övre del nära sammanfaller med kurva 2. Effekten av tridymitens omvandling strax över 100° kan tydligt iakttagas, under det att omvandlingen vid ca 150° näppeligen kan skönjas på kurvan.

Den principiella likheten mellan den kombinerade kurvan 3—2 och kurva 1 å ena sidan samt kurvan för massa 2 bränd i H_2O -ånga och kurvan för massa 2 bränd i de övriga gaserna å andra sidan visar, att massa 2 bränd i H_2O -ånga med största sannolikhet innehåller kristobalit och tridymit, som bildats på grund av H_2O -atmosfärens katalyserande inverkan.

Massa 3 bränd i H_2O vid 1200° visar en mindre kvartsknyck och över lag mindre utvidgning än samma massa bränd under motsvarande omständigheter i de övriga gaserna. Förhållandena äro sålunda analoga med dem för massa 1..

Vid bränntemperaturen 1100° ge massorna 2 och 3 mindre kvartsknyckar i H_2O -atmosfär än i de övriga atmosfärerna, under det att förhållandet är omvänt för massa 1. Det högviskösa fältspatglaset i

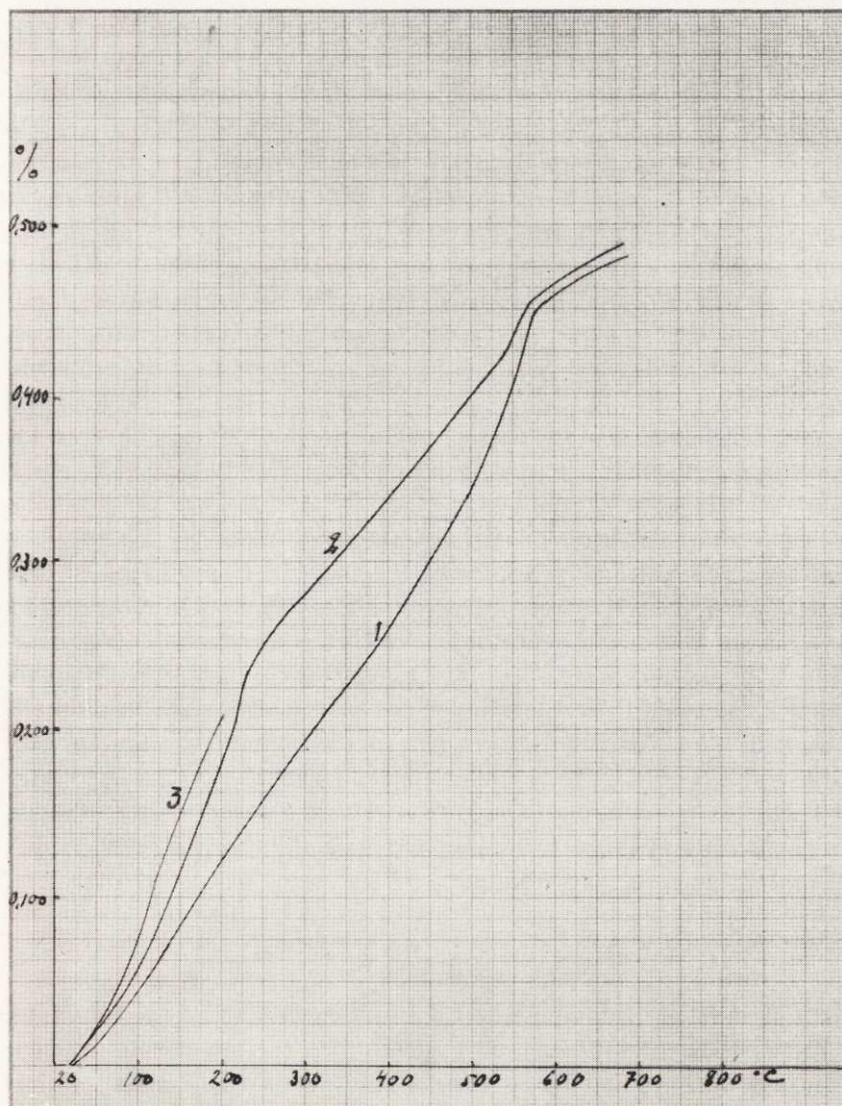


Fig. 67. Värmeutvidgning i %. Bränntemperatur 1200°; bränntid 5 tim.; atmosfär: luft. Kurva 1 gäller för massa 2. Kurva 2 gäller för massa 2, där kvartsen till hälften ersatts med kristobalit. Kurva 3 gäller för massa 2, där kvartsen till hälften ersatts med en blandning av lika delar kristobalit och tridymit.

massa 1 har tydligen vid denna relativt låga bränntemperatur icke hunnit lösa upp bildad tridymit och kristobalit med påföljd, att utvidgningsförloppet överlag blivit högre i H_2O -ånga än i de övriga gaserna.

Beträffande *böjhållfastheten* (Fig. 63, sid. 97) så är den stora spridningen av värdena för massa 2 bränd vid 1200° iögonenfallande. De låga böjhållfasthetsvärdena för nämnda massa, bränd i atmosfärerna $10\%CO + 90\%N_2$ samt N_2 , äro helt naturliga med hänsyn till motsvarande porositetsvärden (Fig. 49, sid. 81). H_2O -atmosfärens gynnsamma inverkan på böjhållfastheten hos provkroppar av massa 1 bränd vid 1000° är påfallande. Överhuvudtaget är H_2O -atmosfären gynnsam med avseende på sin inverkan på böjhållfastheten för massa 1 och 2, under det att effekten på massa 3 med undantag för vid 1100° brända prov inte är särskilt gynnsam. Dock är skillnaden i gaseffekten i stort sett mindre för massa 3 vid 1100° och 1200° än för massa 1 och 2. Särskilt påfallande är detta förhållande vid bränntemperaturen 1200° .

Slagböjhållfastheten för massorna framgår av figur 64, sid. 99. Särskilt anmärkningsvärt är, att massa 3 är betydligt mindre känslig för de olika ugsatmosfärernas inverkan än massa 1 och 2, samtidigt som massa 3 företer i genomsnitt relativt goda slagböjhållfasthetsvärden. Atmosfären $10\%CO + 90\%N_2$ har en ogynnsam inverkan på massa 2 vid 1000° och 1100° , under det att N_2 ger sämsta slagböjhållfastheten vid 1200° . H_2O -ångan har på slagböjhållfastheten en relativt gynnsam effekt. Massa 1 bränd vid 1200° har dock sämre slagböjhållfasthet efter bränning i H_2O än i övriga gaser, vilket möjligen beror på dess förmåga att påskynda glasbildningen i skärven och därigenom höja dennas sprödhet.

4. Den mikroskopiska undersökningen

Resultaten av den mikroskopiska undersökningen (Sid. 100) visa, att massornas kristallina beståndsdelar icke vad uppslutningsgraden beträffar synbart påverkas av de olika ugsatmosfärerna. Det samma gäller för brytningsindices, som för de synliga kristallina och glasiga beståndsdelarna ligga mellan 1.500 och 1.544 oberoende av ugsatmosfären.

Beträffande skärvens porstruktur gav den mikroskopiska undersökningen av tunnslip upplysningar av stort intresse. Sålunda visade sig massa 3 för samtliga bränntemperaturer vara rikligt försedd med

synliga porer ca 50μ i diameter oberoende av i vilken gas, skärven bränts. Massa 1 och 2 brända vid 1000° hade endast enstaka porer, och deras diameter var $> 50 \mu$, oberoende av i vilken atmosfär preparaten upphettats. Vid bränntemperaturerna 1100° och 1200° visade sig massa 1 och 2 vad de synliga porerna beträffar vara beroende av ugnsatmosfären. Sålunda var massa 1 efter bränning i H_2O och $10\%CO + 90\%N_2$ vid 1100° och 1200° helt täta, dvs. utan synliga porer. Detsamma gällde för massa 2 bränd vid 1200° , under det att massa 2 bränd vid 1100° hade tät skärv efter bränning i atmosfärerna H_2O , O_2 , luft och CO_2 .

Något direkt samband mellan antalet synliga porer i slipproverna och motsvarande skenbara porositet (Fig. 47, 48 och 49, sid. 79) har man givetvis ingen anledning vänta sig. Dock är det ganska anmärkningsvärt, att den kraftiga skenbara porositet, som massa 2 bränd vid 1200° i N_2 resp. $10\%CO + 90\%N_2$ företer, icke orsakas av så grova porer, att dessa varit möjliga att iakttaga i slipproven.

Trots att atmosfären $10\%CO + 90\%N_2$ har en tendens att för massa 1 och 2 brända vid 1000° resp. 1200° ge en skärv utan så stora porer, att dessa synas i slipproverna (dock med undantag för massa 2 bränd vid 1100° i nämnda gasblandning), äro dock i denna gasblandning brända produkter genomgående mera aktiva mot vattenånga än produkter brända i de övriga gaserna. (Se fig. 44, 45 och 46, sid. 73). H_2O -atmosfärens starkt förtätande inverkan på skärven går emellertid igen i porositetskurvorna (Fig. 47, 48 och 49, sid. 79) och i kurvorna över i kapillärkondensationsområdet upptaget vatten (Fig. 44, 45 och 46, sid. 73).

Såsom avslutning på diskussionen av försöksresultaten ges följande tabell över ordningsföljden på de olika gaserna med avseende på deras respektive inverkan på egenskaperna hos de tre keramiska massor (vitreous china-, flintporslins- och kalkflintporslinsmassa), som undersökts. Då två eller flera gaser i tabellen står inom parentes betyder detta, att effekten för dem är lika stor.

TABELL 9.

Bränntid: 5 timmar	Aktivitet enligt sorptions- isotermerna → avtagande	Viktsökn. i autoklav (stavar) → avtagande	Förlängning i autoklav (stavar) → avtagande	Förlängning i fuktig luft (94,3 %) → avtagande	Porositet → avtagande	Genom- släpplighet → avtagande	Böjhållfasthet → stigande	Slagböj- hållfasthet → stigande
<i>Massa 1.</i>								
1000°	124356	153246	421563	351246	321456	314256	412536	2(14)(36)5
1100°	142(35)6	123456	125463	514236	12(45)36	12(345)6	523416	34(26)(15)
1200°	3(14)652	diff. små.	342165	4(136)(25)	diff. små.	—	256(43)1	6(14)(25)3
<i>Massa 2.</i>								
1000°	123456	1(235)46	351426	516432	132456	6(234)51	2413(56)	1(234)56
1100°	1(23)456	(134)526	435216	(13)5246	(341)256	631425	4(13)(25)6	13(46)52
1200°	(1235)46	14 ≫ övriga	412365	241365	41(3265)	—	412536	4(156)32
<i>Massa 3.</i>								
1000°	21(35)46	125346	165234	(13)2645	321465	1(52)436	261435	(1356)(24)
1100°	123465	14(236)5	342651	264(35)1	214563	326514	154236	(245)(136)
1200°	1(43)256	diff. små.	425613	165324	(diff. små). 62(153)4	—	1(26)534	(12)(3456)

1 = 10 % CO + 90 % N₂2 = O₂3 = CO₂4 = N₂

5 = luft

6 = H₂O

VIII. Försöksresultatens betydelse för praktiken

Såsom ovan på sid. 10 påpekats, är det nödvändigt, att skärv och glasyr äro rätt anpassade i förhållande till varandra, om glasyrsprickor skola undvikas. Glasyren skall, sedan skärven svalnat ned till rumstemperatur, stå under lagom tryck. Detta villkor går jämförelsevis lätt att uppfylla genom justering av utvidgningskoefficienterna för skärv och glasyr. Dessutom är det emellertid nödvändigt att skärven icke åldras vid lagring på grund av luftfuktens inverkan, enär den annars kommer att mer eller mindre öka i volym med påföljd, att det från början riktiga spänningsförhållandet mellan skärv och glasyr ofta förskjutes så mycket, att glasyren kommer under dragning och glasyrspricker.

Då försöksresultaten visat, att både massans termiska utvidgningskoefficient och resistens mot vattenånga äro i påfallande grad beroende av den atmosfär, i vilken skärven bränts, är det tydligt, att fluktuationer i ugnsatmosfären kunna åstadkomma en ganska ojämn produkt. (Fig. 61 och 62, sid. 95 samt fig. 44, 45 och 46, sid. 73). Den skillnad i utvidgningsavseende, som föreligger mellan massa 1 bränd i H_2O och i N_2 , $10\%CO + 90\%N_2$ samt CO_2 vid 1200° (Fig. 62, sid. 96), är inte endast i kvantitativt avseende att beakta utan även i kvalitativt. För den i H_2O brända skärven är nämligen kvartsknycken till mycket stor del utjämnad, vilket givetvis från keramisk synpunkt sett är en stor fördel. Det förhållandet att H_2O -atmosfären än kan ha till följd en sänkning av utvidgningskurvan jämfört med de övriga gaserna såsom för massa 1 bränd vid 1200° , än en höjning av densamma såsom för massa 2 bränd vid 1200° , visar, att man i varje speciellt fall genom undersökningar på förhand måste göra sig en klar bild av gaseffekten i fråga.

Beträffande ugnsatmosfärens inverkan på produktens resistens mot vattenånga, så visa figurerna 44, 45 och 46, sid. 73, att gaseffekterna särskilt vid 1000° äro påfallande. Bränntemperaturerna 1100° och 1200° äro de som i detta sammanhang ha störst teknisk betydelse. Den gynnsamma inverkan av H_2O -atmosfären är att

beakta. Föga resistenta produkter erhållas i gasblandningen $10\%CO + 90\%N_2$.

Såsom ovan på sid. 112 i detta arbete påpekats måste man emellertid alltid noga skilja mellan fuktresistensen hos en produkt, vars porsystem genom pulverisering blivit i det närmaste helt tillgänglig för vattenångangrepp, och fuktresistensen hos en produkt, som föreligger i form av skärv. Den pulveriserade produktens resistens för bränntemperaturerna 1000° och 1200° framgår av fig. 45 och 46, sid. 74 och produktens resistens, då den föreligger i form av skärv, framgår av fig. 53 och 54, sid. 86. För tekniken är den abnorma försämringen av resistensen för skärv av massa 2 bränd i $10\%CO + 90\%N_2$ samt i N_2 av betydelse. Även på porositetskurvorna fig. 49, sid. 81 återfinnas dessa effekter under det att de saknas på kurvorna över den pulveriserade skärvens aktivitet fig. 46, sid. 75. Den ogynnsamma inverkan som $10\%CO + 90\%N_2$ och N_2 har på massa 2, bränd vid 1200° , är icke beroende på att det skärven uppbyggande materialet i och för sig är av dålig resistens (tab. 8, sid. 76) utan beror på att skärven genom porositetsökningen blivit mera tillgänglig för angrepp utifrån. Av figurerna 56 och 57, sid. 89 finner man emellertid, att skärsvällningen för massa 2 icke är proportionsvis så stor som den försämrade resistensen enligt fig. 54, sid. 87 vid bränning i N_2 , under det att atmosfären $10\%CO + 90\%N_2$ icke företer någon abnorm effekt på skärsvällningen. Däremot kan man redan vid 1100° konstatera, att massa 2 bränd i N_2 har en abnormt hög skärsvällning, som dock saknar motsvarighet både i porositetsvärdet och i den pulveriserade skärvens aktivitet.

En tätbränd skärv är givetvis mera resistent mot fukt än en porös sådan, även om den pulveriserade skärven i båda fallen skulle vara av ungefär samma resistens. Man skulle härav vänta sig, att en i det närmaste tät skärv skulle vara betydligt lättare att förse med glasyr så, att spänningarna mellan skärv och glasyr bleve riktigt avvägda. Så är emellertid icke fallet, ty den tätare skärven besitter praktiskt taget alltid högre mekanisk hållfasthet och samtidigt därmed högre elasticitetsmodul. Följden blir, att även om den tätare skärven har en utvidgningskoefficient, som helt obetydligt överstiger glasyrens, så kommer glasyren under ett väsentligt mycket högre tryck, än vad som skulle blivit fallet, om en porösare skärv försetts med en glasyr så, att differensen mellan utvidgningskoefficienterna i det senare fallet bleve lika med den i det förra. I själva verket kan det i många fall vara särdeles svårt att för en tät skärv anpassa skärv

och glasyr i utvidningsavseende så, att inte glasyren kommer under för högt tryck med åtföljande dålig hållfasthet hos godset mot stötar och i övrigt risk för avblättring. Men härmed är inte nog. Såsom framgår av fig. 49, sid. 81 och fig. 57, sid. 90 undergår en skärv med t. ex. porositeten 1,5 % en förlängning på 0,057 % efter en längre tids förvaring i fuktig luft. Även om porositeten är så låg som 0,5 % eller mindre, är skärsvällningen som synes inte så obetydlig, som man skulle vänta sig. I många fall kan för en i det närmaste tät skärv en skärsvällning på 0,02 % vara tillräcklig, för att glasyren skall komma under dragning med glasyrsprickor eller stor risk för uppkomsten av sådana som följd. För en mera porös skärv är oftast en skärsvällning av nämnda storleksordning av ingen eller ringa betydelse med avseende på risken för glasyrsprickor allt givetvis under förutsättning, att glasyr och skärv ursprungligen voro rätt avvägda i utvidningsavseende. Studerar man figurerna 56 och 57, sid. 89 finner man, att skillnaden i skärsvällning för en och samma massa bränd i olika atmosfärer är av sådan storlek, att variationer i ugnsatmosfären kan ha till följd en produktion, som i lindriga fall blir av ojämn kvalitet och som i extrema fall kan bli helt oduglig att lagra. Eftersom glasyrens anpassning till skärven indirekt sammanhänger med skärvens mekaniska egenskaper, äro de variationer i dessa egenskaper, som i olika atmosfärer brända produkter förete, även att beakta i detta sammanhang. (Fig. 63 och 64, sid. 97).

Av försöksresultaten framgår det, att H_2O -atmosfären i de flesta fall har en särdeles gynnsam inverkan på den pulveriserade skärvens resistens mot fukt (Fig. 44, 45 och 46, sid. 73). Även beträffande skärsvällningen intar H_2O -atmosfären en gynnsam ställning. Dock finner man, att vid 1200° luften såsom ugnsatmosfär ger produkter av massa 1 och 2, som äro mera beständiga än efter bränning i H_2O . (Fig. 55, 56 och 57, sid. 88). Atmosfären $10\%CO + 90\%N_2$ har nästan genomgående minst gynnsamt inflytande på den pulveriserade skärvens resistens samt även på skärvens vattenbindningsförmåga vid autoklavbehandling, (Fig. 52, 53 och 54, sid. 85 samt 44, 45 och 46, sid. 73), men denna effekt återkommer inte i kurvorna för skärsvällningen i autoklav (Fig. 55, 56 och 57 sid. 88) med undantag för massa 1, bränd vid 1100° . Att gasblandningen $10\%CO + 90\%N_2$ kan åstadkomma från teknisk synpunkt sett starkt störande verkningar framgår av fig. 49, sid. 81 och fig. 54, sid. 87, som visa, att även N_2 kan ha liknande inverkan.

I praktiken bör man således vid bränning av massatyper av i detta

arbete undersökt slag undvika CO-haltig atmosfär, under det att H₂O-haltig atmosfär bör föredragas. Vid bränntemperaturer på 1200° har torr luft en gynnsam inverkan på skärvens resistens mot fukt. Bemärkas bör att vad här angivits beträffande den CO-haltiga atmosfärens inverkan gäller dess rena gaseffekt enligt HEDVALL. Den rent kemiska inverkan av CO-haltig ugnsatmosfär på t. ex. starkt Fe₂O₃-haltiga massor har givetvis till följd en stark sänkning av sintringstemperaturen för massan i fråga, genom att silikatiska produkter innehållande tvåvärt järn äro mera lättsmälta än sådana med trevärt järn. Likaså är den svavelrenande inverkan, som CO-haltig ugnsatmosfär har på t. ex. fältspatporlin naturligtvis av rent kemisk karaktär och som sådan från keramisk synpunkt sett i detta fall nödvändig, om produkten skall erhålla tillfredsställande vithet. Då emellertid fältspatporlinsskärvan brännes till fullständig täthet, är det dock utan betydelse, om den pulveriserade skärvens resistens genom den CO-haltiga atmosfärens inverkan blir en aning försämrad.

Av vad som ovan framkommit, är det av största betydelse, att de atmosfäriska förhållandena i ugnen äro konstanta eller i varje fall fullt kontrollerbara. Den elektriskt upphettade ugnen bör därför vara att föredraga framför den gas- eller direkteldade. Vid bränntemperaturen 1200° är enligt undersökningarna ovan visserligen torr luft gynnsam men vid lägre bränntemperaturer är dess inverkan mindre desaktiverande. Såvida inte rågodsbränning sker i ugnen, varvid atmosfären kommer att hålla en del vattenånga genom godsets avgivande av fukt och konstitutionsvatten, har emellertid den elektriskt upphettade ugnen den nackdelen, att man i den arbetar med en praktiskt taget torr atmosfär av luft, under det att atmosfären i den gas- eller direkteldade ugnen alltid innehåller vattenånga, som har en gynnsam inverkan på omsättningsförloppet i bränngodset. Det torde också för varje erfaren keramiker vara bekant, att dekor- och glattbränning i elektriskt upphettad ugn ofta ger mindre väl utsmälta färger och glasyrer under i övrigt jämförbara omständigheter än i gas- och direkteldad ugn.

IX. Sammanfattning av försöksresultaten

1. Inverkan av ugnsatmosfärerna $10\%CO + 90\%N_2$, CO_2 , O_2 , N_2 , luft och H_2O -ånga på masstyperna vitreous china, flintporcelain och kalkflintporcelain ha undersökts med avseende på:
 - a) sorptionsisotermerna för vattenånga,
 - b) porositeten,
 - c) genomsläppligheten,
 - d) förlängningen och viktsökningen i autoklav vid ett vattenångtryck av 10 atö under 1 timme samt förlängningen i luft av 25° och $94,3\%$ relativ fukthalt,
 - e) termiska utvidgningen,
 - f) böjhållfastheten,
 - g) slagböjhållfastheten.

De olika ugnsatmosfärerna utöva en tydlig gaseffekt (HEDVALL) på samtliga de bestämda egenskaperna hos massorna. Denna gaseffekt är av sådan storleksordning, att den icke utan risk kan förbises i praktiken.

2. En undersökning av inverkan av ugnsatmosfärerna $10\%CO + 90\%N_2$, CO_2 , O_2 , N_2 och H_2O -ånga på seglera och kaolin vid en förlängning av bränntiden från 2 till 5 timmar har utförts.

Det visade sig därvid, att en ökning av bränntiden vid 800° och 1000° medför en ökning av aktiviteten för segleran och kaolinet, då ugnsatmosfären utgöres av N_2 och H_2O -ånga. Vid 1200° medför ökningen av bränntiden ingen förändring av seglerans aktivitet, under det att kaolinet avtar i atmosfärerna O_2 , CO_2 och $10\%CO + 90\%N_2$.

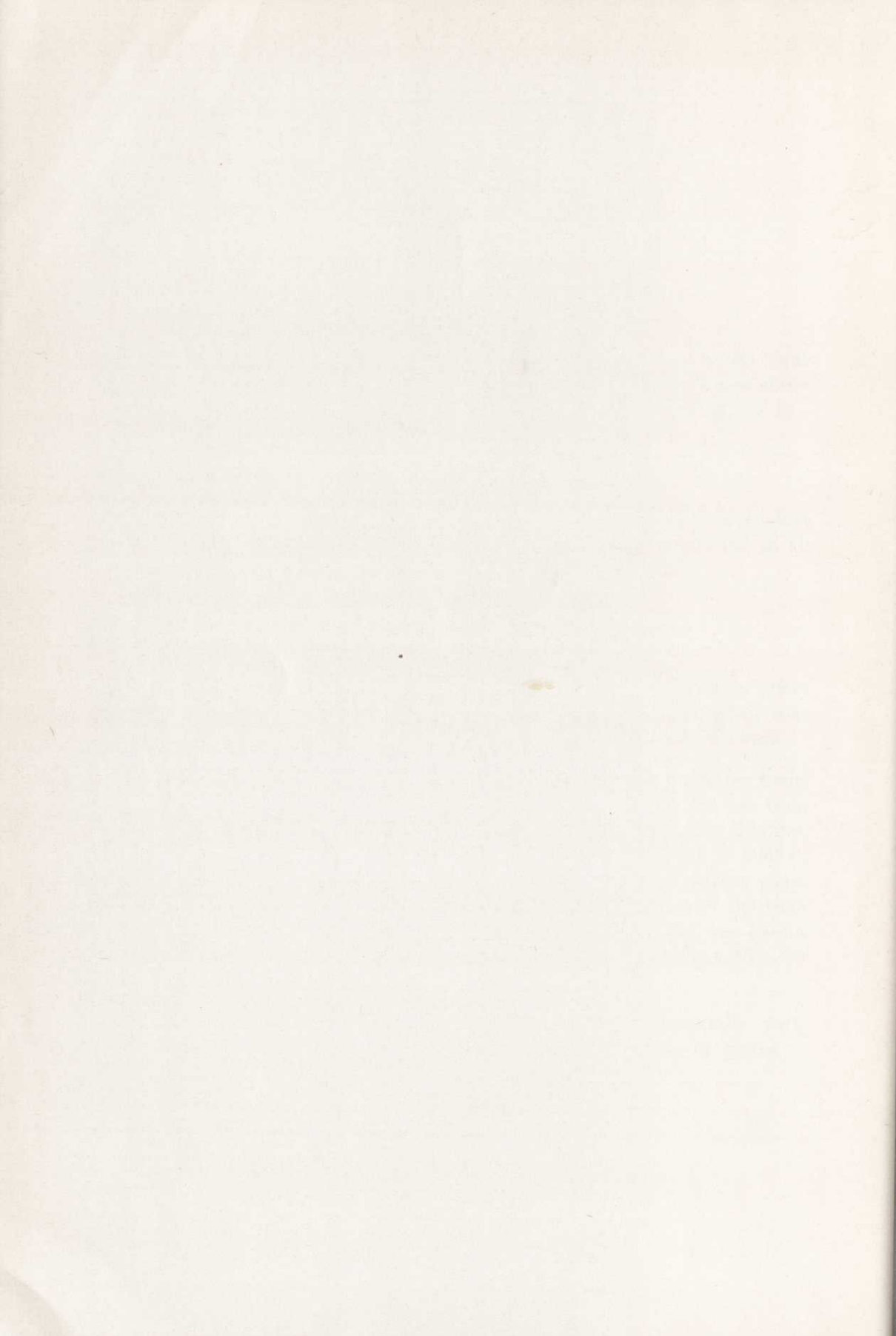
3. Försöksresultaten ha diskuterats speciellt med avseende på deras betydelse för uppkomsten av glasyrsprickor samt för avblättring av glasyr.

Summary

- 1) The influence of the atmosphere in the kiln, *viz.* 10 per Cent. CO+90 per Cent N₂, CO₂, O₂, N₂, air and steam on vitrous china, flintware and limeflintware has been investigated in regard to
 - a) sorption isotherms for water vapour
 - b) porosity
 - c) permeability for gas
 - d) elongation and increase of weight when treated in autoclave in steam of 147 lbs./sq. in. during 1 hr. and elongation in air of 25° and 94,3 per Cent. relative humidity
 - e) thermal expansion
 - f) bending strength
 - g) impact strength

The different atmospheres in the oven exert a notable effect on all characteristics of the biscuit. This effect is so great that it cannot without serious risk be neglected in practical work.

- 2) The influence of oven atmosphere as 10 per Cent. CO+90 per Cent. N₂,CO₂,O₂,N₂ and water vapour on ball clay and kaolin has been investigated, the time of firing being increased from 2 to 5 hours. It was then found that an increase of the time of firing at 800° C. or 1000° C. increases the activity for ball clay and kaolin when fired in N₂ or water vapour. At 1200° C. an increase of the time of firing gives no change in activity for the ball clay, the kaolin showing a decrease when heated in O₂, CO₂ or 10 per Cent. CO+90 per Cent. N₂.
- 3) The experimental results have been discussed, especially with regard to their importance for crazing and peeling of glazes.





GÖTEBORG 1946
ELANDERS BOKTRYCKERI AKTIEBOLAG