

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Bladz.		Bladz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen.	921	Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied.	938
Jubileumbijdrage:		Personalía.	938
Prof. Dr. H. Salmang, Keramische chemie in de grof- en fijn-keramiek.		Verenigingsnieuws	938
Jubileumbijdrage:		Mededelingen van het Secretariaat. — 111e Algemene Vergadering. — Examens voor Analyst. — Secties. — Chemische Kringen.	
Ir. G. van Gijn, Enkele fysisch-chemische aspecten van de vuurvaste steenindustrie.		Mededelingen van verwante Verenigingen.	939
Jubileumbijdrage:		Wij ontvingen.	939
Dr. G. H. Jonker, Keramische materialen voor de electrotechniek.		Vraag en Aanbod.	939
Uit Wetenschap en Techniek.	936	Aangeboden betrekkingen.	940
Nobelprijswinnaars: Dr. A. C. van der Linden, Krebs en Lipmann, Nobelprijswinnaars.		Gevraagde betrekkingen.	940
Ontvangen boeken.	937	Verbetering.	940
		Agenda van vergaderingen.	940

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

Keramische Chemie in de Grof- en Fijnkeramiek

door H. Salmang

54 : 666.3/7

Een beschouwing over de chemische opvattingen in deze industriën is onafscheidelijk verbonden met fysisch-chemische en fysische voorstellingen. Dit zal ook in het volgende tot uiting komen.

De keramische industrie en de keramische wetenschap staan nog met één voet in de empirie. Moderne natuurwetenschappelijke methodes hebben echter onze opvattingen van de traditionele keramische procédés reeds ingrijpend veranderd.

Kristalbouw en eigenschappen van klei.

De invoering van moderne methodes begint reeds met een nieuwe zienswijze ten aanzien van de klassieke grondstof van de keramiek, de klei. De kleinheid van de kleideeltjes heeft lang het succes bij het onderzoek in de weg gestaan. Eerst het röntgenographische en elektronen-microscopische onderzoek heeft een verrassende oplossing voor vele raadsels van een der meest raadselachtige grondstoffen gebracht.

Iedere klei heeft een rooster dat uit op elkaar volgende lagen van Si-O (of van Si-OH) en van Al-O (of Al-OH) is opgebouwd. De eerste lagen tonen netten van regelmatige zeshoeken van Si- resp. O-ionen, de laatste, dichter gepakte netten van Al-O (of OH)-ionen van het z.g. gibbsiettype. Elk Si-ion is door 4 O-ionen zo omgeven, dat een stevig tetraëder met het kleine Si-ion in zijn midden ontstaat. Al zal door de O- of (OH)-ionen octaëdrisch omgeven zijn. Tussen de lagen kunnen watermoleculen in stoichiometrisch verband (halloysiet) of

in grotere aantallen (montmorilloniet) aanwezig zijn.

De Si-O en Al-O (OH)-vlakken kunnen roosters bestaande uit 2 lagen (kaoliniet, halloysiet) of roosters bestaande uit 3 lagen (pyrophylliet, talk, glimmerklei en montmorilloniet) vormen. Fig. 1 geeft een schematisch beeld van deze structuren volgens *Edelman* en *Favejee*¹⁾.

De structuren van sommige van deze roosters staan nog niet geheel vast. Zo wordt het halloysiet, dat reeds bij 40° C 2 moleculen water afstaat, ook als een pakket van kaolienlagen met daarin 2 waterlagen voorgesteld²⁾.

Montmorilloniet bezit volgens *Edelman* veel Si-ionen gebonden aan OH, terwijl *Hofman* en *Endell*³⁾ de voorkeur aan Si-O-bindingen geven. Zij wijzen daarvoor op het feit dat alle silicaten slechts Si-O-bindingen in de vorm van het SiO₄-tetraëder bezitten. Voor de opvatting van *Edelman* en *Favejee* spreekt echter een duidelijk chemisch bewijs: *Berger*⁴⁾ is er namelijk in geslaagd, montmorilloniet met diazomethaan te diazoteren, wat slechts mogelijk is bij

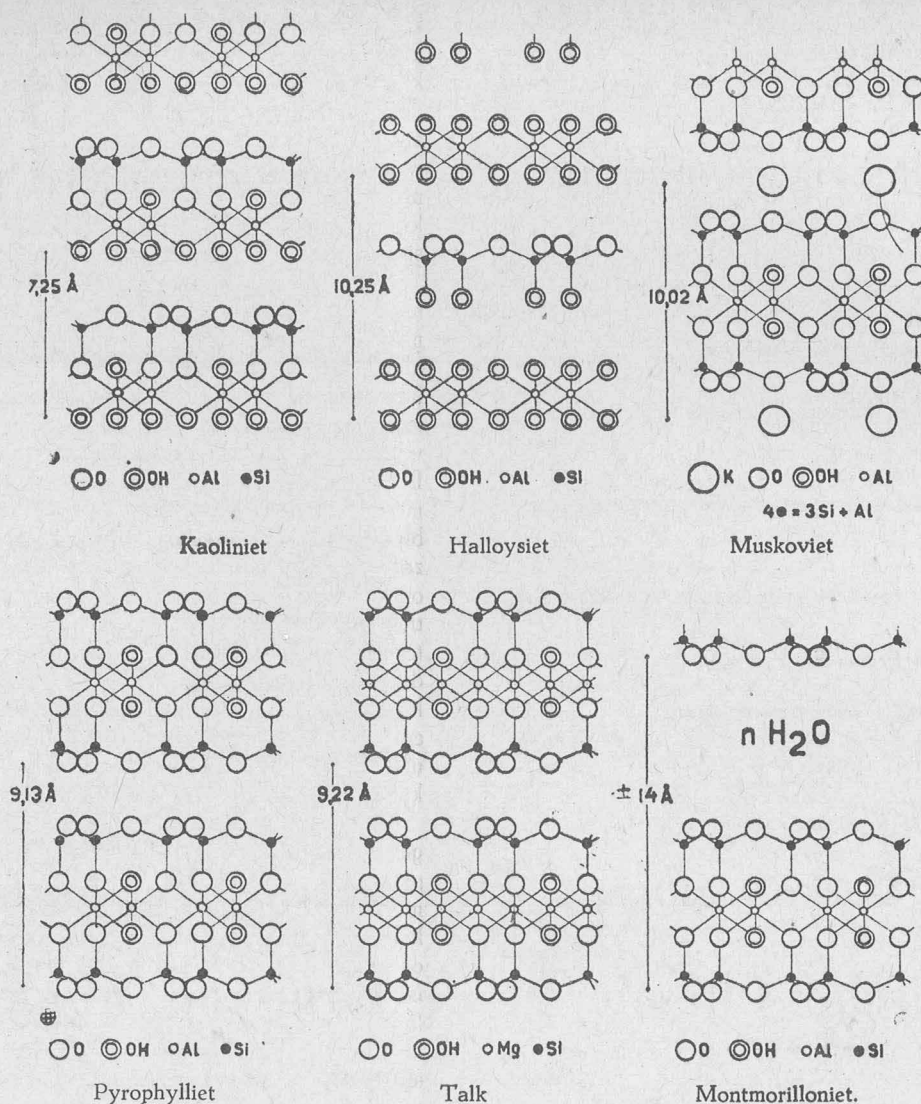


Fig. 1. Structuren van kleimineralen.

aanwezigheid van OH-groepen. Gibbsiet geeft deze reactie niet, silicagel wel.

Het schema van de in fig. 1 afgebeelde roosters wordt door het in figuur 2 weergegeven beeld van *Jasmond*⁵⁾ verduidelijkt. De volgorde van de tetraëders en octaëders in het kaolinietrooster is hier goed zichtbaar.

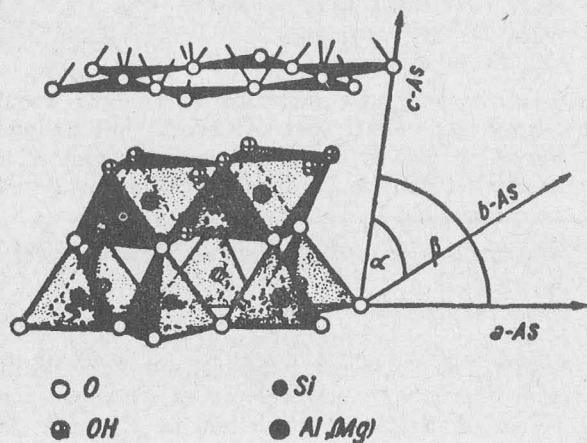


Fig. 2. Model van het kaoliniet-rooster.

Van deze kleiroosters blijkt de bouw van het kaolinietrooster het meest stabiel te zijn. Dit is een der oorzaken dat kaoliniet het meest voorkomende kleimineraal is.

De enkele lagen Si-O(-OH) en Al-O-OH van hetzelfde eenkristal zijn zeer vast aan elkaar gebonden. Maar de enkele complete kristallagen zijn slechts zeer los aan elkaar gehecht. Dit komt ook uit in de uitstekende splijtbaarheid van deze mineralen, bijv. bij de ook hiertoe behorende glimmers.

Een nog belangrijker gevolg van de kristalbouw is het feit dat klei de vorm van dunne plaatjes heeft. Het ook in keramische kleien soms aanwezige halloysiet heeft echter de vorm van lange, zeer dunne buisjes. Men verklaart dit als gevolg van de extreme dunheid der plaatjes die zich oprollen.

Er zijn in keramische kleien verschillende varianten met dezelfde chemische formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Drie er van zijn betrekkelijk grofkristallijn (tot 2μ toe). Het zijn kaoliniet met 1 elementaire laag, dickiet met 2 lagen en nakiet met 6 lagen.

Zij zijn pseudomonoklien en kristallografisch en optisch onderscheidbaar. Samen vormen zij de kaolien of „china clay”, waarin het kaoliniet het hoofdbestanddeel is. De verschillen van de kaoliensoorten

komen in het elektronenmicroscop tot uiting. Zo ziet men in de verschillende korrelgroottes van het bekende Zettlitzer kaolien, dat hier een voor compacte vulling van de ruimte bijzonder geschikt korrelmengsel aanwezig is. De bekende hoge droogvastheid van dit kaolien is door de goede vulling van de ruimte verklaarbaar. Andere kaoliensoorten hebben slechts grove deeltjes en het weinig plastische dickiet nog grovere.

Het is bekend dat de weinig of matig plastische kaoliensoorten qua chemische samenstelling en structuur weinig verschillen van de zeer plastische kleien (ball clay, Ton). Het verschil in fysische eigenschappen is echter zeer groot. De echte plastische kleien, ook die, welke in hoofdzaak kaoliniet bevatten, hebben een zeer veel fijnere korrel ($0.05-0.5 \mu$), wat in het elektronenmicroscop duidelijk uitkomt en trouwens door sedimentatie reeds lang bekend was. De röntgenstructuren van deze kleien tonen een zeer gestoord rooster van kaoliniet (*Favejee*⁶⁾). *Brindley*⁷⁾ verklaart dit als overgang van het kaoliniet naar het halloysiettype.

Een tweede groep van kleien bevat alkali (4—5 %) (*glimmerkleien*, *bravaisiet*, *illiet*). Zij heeft de korrelgrootte van de meest plastische kleien op kaolinietbasis en dus ook de plasticiteit hiervan. Men mag deze kleien dus als plastische smeltmiddelen of als zeer vroeg sinterende kleien beschouwen. Zij zijn in de meeste keramische kleien in hoeveelheden tot 50 % toe aanwezig.

Een derde groep wordt gevormd door het boven reeds genoemde *halloysiet*, dat volgens *Hofmann* in kleine percentages in vele kaoliensoorten aanwezig is maar weinig aangetroffen wordt in grote natuurlijke vindplaatsen.

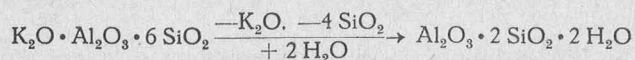
De vierde groep wordt vertegenwoordigd door het *montmorilloniet*, beter bekend als *bentoniet*, dat in keramische kleien meestal in kleine hoeveelheden aanwezig is. Het heeft wegens zijn kleinheid en de aanwezigheid van een interkristallijne waterlaag een bijzonder groot adsorptievermogen voor kationen. Het vormt met water sterk thixotrope suspensies, d.w.z. door schudden kan men de plastische toestand reversibel in een vloeibare doen overgaan. Het is niet geschikt voor gietmassa's maar wordt soms gebruikt in kneedbare vormmassa's, in zanden voor de gieterij en als suspensiemiddel voor boorspoelingen.

De reeks der kleimineralen is hiermee zelfs nog niet bij benadering compleet. De andere kleien hebben echter tot nu toe geen betekenis voor de keramiek.

Het ontstaan der kleisoorten.

Over de samenhang van deze kleisoorten en over hun ontstaan in de natuur is veel gepubliceerd. Hier stonden de geologische en de chemische opvattingen tegenover elkaar.

De geologen zagen in het kaolien een ontledingsproduct van de veldspaten, dat door uitloging van de alkali en wegvoeren van de overmaat aan SiO_2 ontstaan was:



Muskoviet (kaliglimmer) werd als tussenvorm aangezien ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$).

De chemici hebben via het laboratorium een andere visie op het ontstaan der kleimineralen. Na *van Nieuwenburg*⁸⁾ is *Noll*⁹⁾ er in geslaagd, in de auto-

klaaf verschillende kleimineralen synthetisch uit oplossingen te bereiden en de identiteit met de natuurlijke kleimineralen röntgenographisch aan te tonen. Ook de omzetting van veldspaat in kaolien¹⁰⁾ kon in de autoklaaf worden verkregen. Het valt dus niet te verwonderen dat de theorie van de synthese der kleien uit oplossingen het won van de theorie van het uitloggen van veldspaat, dus door ontstaan op het veldspaatkristal in situ door een topochemische reactie.

Toch bleven er enkele feiten over die de chemici niet konden verklaren. De kaoliensoorten vindt men namelijk alleen op primaire ligplaatsen. De plastische kleien vindt men altijd op zog. secundaire en tertiaire ligplaatsen, waar zij als sedimenten in vroegere geologische tijdperken werden afgezet. Beide kleisoorten verschillen ook, zoals reeds vermeld, in korrelgrootte. Dit verschil is zo frappant dat er een uitleg voor moet worden gevonden. De dikte van de kaolienblaadjes onderling is niet sterk verschillend. *Stark*¹¹⁾ zag hen bij microscopisch onderzoek gedurende het omhoog en omlaag draaien van de tubus te gelijker tijd verschijnen en weer verdwijnen. Hij kwam dus tot de conclusie dat de plaatjes een ongeveer gelijke dikte moesten hebben. Hij verklaarde dit door het loslaten van het veldspaatmoederkristal, wanneer bij een bepaalde dikte van de kaolienlaag het verschil in uitzetting zo groot werd dat het verband tussen het kristal en de verweringslaag verbroken werd.

Het staat nu vast dat deze kaolienkristallen door geen middel in de veel kleinere en veel dunnere kleiplaatjes kunnen worden omgezet. Door malen kan men ze alleen tot hoekige korrels verbrijzelen. Men kan in het laboratorium door koken, roeren, slibben of malen dan ook nooit klei uit kaolien maken. Het is ook niet aannemelijk dat de ontzaglijk grote kleilagen, die een hoofdbestanddeel der sedimentaire lagen van de aardkorst vormen, door natuurlijke slibbing en transport uit grofkorrelig kaolien zouden zijn ontstaan. Zij bevatten ook geen of bijna geen echte kaolienkorrels. Zandkorrels van bontzandsteen, in Nederland gevonden, en door de Rijn uit Zuidoostland aangevoerd, hebben nog scherpe kanten en zijn bedekt met aanhechtend nog niet weggeschuurd ijzerhydroxyde¹²⁾. Er zal dus praktisch geen kans zijn het compacte kaolienkristal in dunnere en kleinere plaatjes te verdelen.

De oplossing is, dat kaolien en klei genetisch verschillen. Kaolien is inderdaad een verweringsproduct van veldspaat, de kleien zijn reactieproducten uit SiO_2 - en Al_2O_3 -houdende oplossingen. Beide wegen leiden tot hetzelfde evenwicht, het stabiele rooster van het kaoliniet. De ene is die door topochemische reactie in de vaste toestand, de andere de synthese van klei door gelvorming van allophanoïd karakter met daarop volgende kristallisatie tot kaoliniet.

Het ontstaan der verschillende kleimineralen door synthese is door *Noll* en *Edelman* als volgt verklaard: Naar gelang van de pH der omgeving en van de aanwezige ionen ontstaan verschillende mineraalsoorten. Kaoliniet ontstaat in de autoklaaf bij 310°C , dickiet bij $350-365^\circ \text{C}$, pyrophylliet boven 500°C . Bij aanwezigheid van CaO , MgO of alkali verkreeg *Noll* montmorilloniet reeds bij 300°C . Ook glimmerkleien zijn uit oplossingen gesynthetiseerd, ofschoon de alkali bij hen een bestanddeel van het rooster is. Het lijkt er op, dat montmorilloniet en glimmerkleien afhankelijk van het zoutgehalte van hun omgeving in elkaar kunnen overgaan.

Klei en Water.

De kennis van de kristallijne bouw van de kleimineralen heeft ook zijn invloed gehad op onze opvattingen van de kolloïdchemie en de plasticiteit van kleimassa's.

Het opmerkelijke gedrag, het vormen van een gietbare slib en een plastische massa, vereist de volgende 4 fundamentele eigenschappen:

1. deeltjes $0.02-1 \mu$ met negatieve lading.
2. lamellaire vorm van deze deeltjes.
3. grote adsorptieve kracht voor water.
4. grote oppervlaktetension van de dispergerende vloeistof.

1. Grootte van de deeltjes.

De invloed van de grootte der deeltjes op de gietbaarheid en meer nog op de plasticiteit is goed bekend. Reeds Keppeler¹³⁾ en Stark (z.b.) hebben dit aan kaoliensoorten en kleien van verschillende korrelgrootte aangetoond.

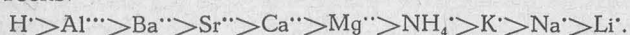
2. Lamellaire vorm.

Ook dit is sedert *Le Chatelier* algemeen aanvaard. Hij gebruikte als voorbeeld een over tafel verspreid spel kaarten. De kaarten blijven met elkaar in contact, terwijl evenveel kogels uit elkaar rollen. Terwijl ronde en hoekige kristallen, bijv. kwarts met water slechts matig plastische massa's vormen, vertoont glimmer en het bladvormige BaSO_4 van dezelfde korrelgrootte een uitstekende plasticiteit.

3. Adsorptie van ionen en water.

De opvattingen over de verhoudingen van klei en water, die vroeger doorgegaan waren voor een „Chemische” theorie van de plasticiteit, zijn nu belangrijk gewijzigd. Zij zijn nu een toepassing van de klassieke kolloïdchemie geworden. Volgens de leer van Russel, Pauli en Valko, Vageler, Endell en Hofmann e.a. is, evenals vroeger, de negatieve elektrische lading van het kleipartikel het uitgangspunt en de oorzaak van zijn vermogen tot waterbinding. Het kaolinit- en halloysietrooster is elektrisch neutral. Zij danken volgens Kiefer¹⁴⁾ hun negatieve lading alléén aan geadsorbeerde OH-ionen. Zij zijn dus geen „zuren”, terwijl glimmerkleien echte kolloïdelectrolyten zijn, welke door dissociatie elektrisch geladen zijn. Volgens Kiefer¹⁴⁾ daalt na toevoeging van klei aan een oplossing van electrolyten de pH van die oplossing. Dit is het bewijs van adsorptie van OH-ionen aan het rooster.

De waterdipolen omgeven het partikel zo, dat hun positieve pool naar het negatieve geladen deeltje toegekeerd is. Dit partikel is omgeven door een elektrische Gouy-Helmholtzse dubbellaag analoog aan een elektrische condensator. De negatieve lading van het kleideeltje wordt aan de andere kant van de dubbellaag door de positieve lading van de geadsorbeerde H^+ , K^+ , Na^+ en R^+ -kationen gecompenseerd. De kationen zijn uitwisselbaar. De hoeveelheid uitwisselbare ionen bedraagt bij kaolinit 3-15 mg aeq., bij illiet 20-40 mg aeq. en bij montmorilloniet 60-100 mg aeq.¹⁵⁾ De uitwisselingscapaciteit volgt voor een serie kationen gewoonlijk de Hofmeister- of lyotrope reeks:



De kationen zelf zijn ook met een watermantel omgeven.

In principe zou het verder mogelijk moeten zijn, op grond van de bekende kolloïdchemische theorieën het ingewikkelde proces van de vervloeijing van kleisuspensies te verklaren.

Van een homogene plastische massa van klei en water met de viscositeit ∞ neemt met toenemende toevoeging van alkali de viscositeit af tot een minimum.

Bij toevoeging van loog verandert ook de ξ -potentiaal zoals uit electrophorese-proeven is gebleken. Het verloop hiervan voor $\text{M}(\text{OH})$, $\text{M}(\text{OH})_2$ en $\text{M}(\text{OH})_3$ is door Phelps¹⁶⁾ bepaald.

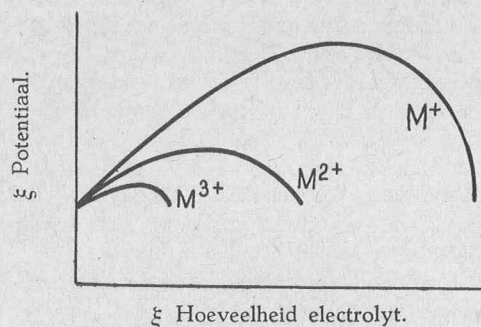


Fig. 3. ξ -Potentiaal bij verschillende hoeveelheden electrolyt.

In het maximum van de ξ -potentiaal is de viscositeit van de suspensie een minimum. Verlaging van deze potentiaal gaat gepaard met een toeneming van de thixotrope toestand. Om een te sterk opstijven te voorkomen dient men een zo vlak mogelijk maximum in de ξ -potentiaal en een vlak minimum van de viscositeit te zoeken. Men gebruikt hiervoor soda, waterglas of loog en zorgt voor die maat van de thixotropie, welke voor het gietprocédé nodig is. Goed verklaard is het opstijven bij overmaat van alkali: de alkaliionen dringen bij overmaat de dubbellaag binnen en neutraliseren een gedeelte van de negatieve lading van het partikel. De afstoting van de kleideeltjes neemt dan af.

Onder het vervloeien verandert ook het volume van de slib. Webb¹⁷⁾ heeft aangetoond dat een slib zonder electrolyt — met hoge viscositeit — een kleiner volume inneemt dan een vervloeid slib. Dit is een zichtbaar bewijs voor de grote dichtheid van het aan het kleirooster direct geadsorbeerde water. Deze opvatting wordt door veel onderzoekers gedeeld. Het in water bepaalde soortelijke gewicht van klei, is groter dan dat bepaald in tolueen. De binding van water in vaste toestand, de zog. epitaxie veronderstelt, dat de afstand van de O-atomen van het water (ca. 4,5 Å volgens Debye) past op de afstanden van de O-atomen in het Si_2O_5 -rooster van het kleioppervlak (ca. 5 Å). Het gehele oppervlak kan zich dus met waterdipolen bedekken. Een tegenwerping van Williamson¹⁸⁾ dient hier vermeld te worden: Er zijn nog veel silicaten met soortgelijke structuur van het oppervlak, maar waterbinding is daar niet opgemerkt. De dikte van de gehele geadsorbeerde waterlaag wordt zeer verschillend aangegeven, van 4 molecuullagen tot 100 toe.

De thixotropie is in de keramiek soms gewenst en soms geveerd. Vormmassa's dienen niet thixotroop te zijn, daar zij dan reeds onder het transport of onder het vormen half vloeibaar worden. Men maakt dus vormmassa's zonder alkali, soms zelfs beladen met H^+ , Ca^{2+} of Al^{3+} -ionen. Gietmassa's hebben soms een

bescheiden thixotropie om het aanzetten van de scherf aan het gips te vergemakkelijken.

De adsorptie van ionen aan het kleideeltje blijkt niet over het gehele oppervlak plaats te hebben, zoals van water wordt verondersteld. Men denkt zich de ionen aan de kanten geadsorbeerd. Een overtuigend bewijs hiervoor, weliswaar voor grovere deeltjes, werd door Thiessen¹⁹⁾ gegeven, die de afzetting van kolloïdale goudkristalletjes op de kanten zichtbaar maken.

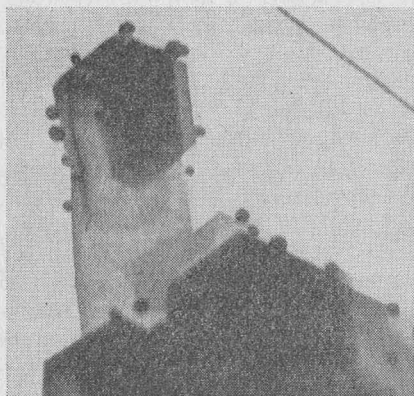
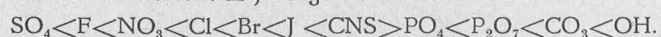


Fig. 4. Adsorptie aan de kanten van kaolienkristallen.

De adsorptie van anionen is minder opvallend dan die van kationen. Zij volgt de reeks



SO_4 coaguleert en de laatste anionen vervloeien het meest. Het succes van de vervloeiing is ook afhankelijk van de onoplosbaarheid van het gevormde zout. Bij aanwezigheid van Ca^{++} is waterglas effectiever dan soda, en dit beter dan NaOH wegens de grotere onoplosbaarheid van het silicaat tegenover het carbonaat en het hydroxyde. Hierop berust ook het zeer sterk vervloeiende effect van oxalaten en fosfaten.

Verrassend groot kan de vervloeiende invloed van organische beschermingskolloïden zijn. Er zijn bijv. kaolinite en illiet bevattende kleien uit het Westerveld die reeds met natuurlijke humus een volmaakt gietslib vormen. Ook tannine, quebracho en sulfietloog uit de cellulosefabricatie kunnen dezelfde verrassende uitwerking hebben. Een zuiver individueel effect, bijv. betere bevochtiging blijkt hier wegens het geringe percentage (1/1000 van de stof) de verklaring te zijn.

4. Hoge oppervlaktespanning van de vloeistof (water).

Dit is bewezen door het dalen van de plasticiteit van een vormmassa na toevoeging van een zeer kleine hoeveelheid van een bevochtiger (verlaging van de oppervlaktespanning). Norton²⁰⁾ verklaart dit door te poneren, dat een „tension membrane” van gespannen water de gehele kleimassa omgeeft en samen houdt. Jouenne²¹⁾ denkt zich de kleideeltjes door hun waterfilms zo op elkaar geperst als twee natte glazen platen. Men kan deze niet van elkaar scheuren maar slechts over elkaar schuiven.

De vorming van de scherf.

Het is aan elke practicus op keramisch gebied bekend dat het oppervlak van een vers gevormde scherf een kleivelletje draagt. Gegoten en op een gipsvlak

gevormde scherven staan namelijk water aan het gips af. Dit water bevat de fijnste gesuspenseerde kleideeltjes. Zij worden door het gipsvlak tegengehouden en zetten zich op dit vlak in planparallelle laagjes af. Dit laagje is de giethuid. Zij is in een microscoop zichtbaar. Maar ook de andere kant van de scherf die niet aan gips maar aan slib of aan lucht grenst, is op soortgelijke wijze verdicht. Men kan deze verdichting door de oppervlaktespanning van het water verklaren. Het midden van de scherf is dus armer aan plastische kleistof, dus poreuzer.

Deze grote verschillen in de textuur van de scherf worden door het branden behouden en niet vergroot. Natuurlijk wordt de zachte, brosse, droge scherf steenhard. Maar zijn textuur is reeds door het vormprocédé vastgelegd. Wat wij tot nu toe „brandhuid” noemden is eigenlijk een „giethuid”. De textuur van de scherf wordt dus reeds in de faiencerie vastgelegd en niet pas in de oven. Dit is ook gedeeltelijk geldig voor dicht gesinterde massa's bijv. porselein. De stroming van de kwartskristallen, veroorzaakt door de plastische vormgeving is duidelijk zichtbaar.

De enkele kleilamellen zullen binnen in de scherf kris-kras door elkaar liggen. Toch zijn druk en wrijving voldoende, om hen plaatselijk parallel te richten en zo de scherf te verdichten. Dit gebeurt reeds door het gewone aandrukken, wrijven, vilt en afwassen tijdens de gewone bewerking. Alle plaatsjes, die deze behandeling ondergaan, zijn dichter of zelfs geheel dicht geworden. Zo zijn bijv. de voeten van grote voorwerpen dicht, omdat het gewicht van de vochtige massa voldoende groot was, om de voet samen te persen.

Van homogeniteit van een scherf kan dus geen sprake zijn. Een scherf bestaat integendeel uit zeer vele lagen, uit een integraal van laagjes van verschillende porositeit. Men kan dit zichtbaar maken door met KMnO_4 gekleurd water in de scherf te doen indringen.

Bij vormmassa's kan dit verschil in textuur gevolgd worden van een gevormd bord af tot de streng afkomstig van de strengpers en zelfs tot de filterpers toe. De aldaar reeds aanwezige inhomogeniteiten, de slechte verdeling van het water enz. blijven behouden gedurende de gehele ingewikkelde procédés van menging, ontluchting en vormgeving. Dit feit behoeft niet te verbazen gezien de zeer hoge viscositeit (plasticiteit) van deze massa's. Een volmaakte menging van de minder visceuse glassmelten en kleislibben is reeds een bijna onmogelijk uit te voeren taak. Des te meer zal dit het geval zijn voor de taaie vormmassa.

Het drogen.

De oorzaak van het plastisch worden van een kleimassa, dus het aanbrengen van geschikte wateromhulsels om de deeltjes, wordt gedurende het droogprocédé weer opgeheven. Dit gedeelte van de keramische fabricatie is het meest gevaarlijke voor het product. De kolloïdchemische en fysieke grondslagen ervan zijn nog grotendeels onbekend.

Het drogen gebeurt alléén op het oppervlak van het te drogen stuk, nooit in de poriën. De waterdampdruk van een drogende kleimassa is dezelfde als die van een overeenkomstig watervlak. De krimp van de waterhoudende massa eindigt reeds lang, voordat het laatste water is verdampt. Gedurende het drogen

heerst in het midden van een kleimassa een onderdruk van 1 at, wat op overtuigende wijze door *W. Pukall* kon worden aangetoond. De vastheid van de scherf bereikt aan het einde van de droogkrimp zijn minimum. Het ontstaan van droogscheuren, meestal een gehele reeks van fijne scheurtjes, dreigt hier. Zij zijn vaak met het blote oog niet zichtbaar doch kunnen met goed bevochtigende vloeistoffen, bijv. petroleum zichtbaar gemaakt worden. Gedurende het branden openen zij zich en veroorzaken een gevoelig verlies aan productie.

Behalve de geringe vastheid op dit punt zijn er nog andere oorzaken van slecht drogen bijv. ongelijkmatige verdeling van water en eenzijdig drogen bijv. door een te sterk drogende luchtstroom. De ongelijkmatige verdeling behoeft niet alléén door foutieve massabereiding gebeurd te zijn. Er blijkt ook een zuiver thermisch veroorzaakte verhuizing van water binnen het werkstuk mogelijk te zijn, de z.g. thermo-diffusie.

Bepaling van de mineraalsoorten.

Zeer goede kwalitatieve en bij benadering quantitative bepalingen van de enkele kleimineralen zijn mogelijk met het electronenmicroscop en door de röntgenanalyse.

Er zijn ook chemische methodes bekend, die echter in de industrie niet voldoende ingang konden vinden. Een bepaling van deze mineralen geeft bijvoorbeeld *H. Harkort* ²²⁾.

Veel wordt ook de thermische differentiaalanalyse gebruikt. Men maakt hier handig gebruik van de exotherme en endotherme reacties gedurende de verhitting van kleisoorten en meet deze effecten met een differentiaal-thermoëlement. Een van de lasplaatsen daarvan ligt in de te onderzoeken klei, de andere in een vergelijkingsstof. Men gebruikt hiervoor bijv. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. De verschillen tussen deze differentiaalcurven zijn dikwijls opvallend. Toch is het gewaagd, uit deze curven conclusies over de quantitative samenstelling van kleien te trekken.

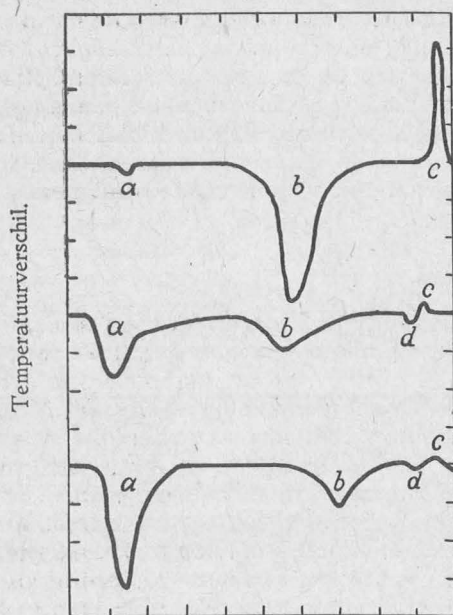


Fig. 5. Differentiaalthermoanalyse.

Reacties gedurende het branden.

Van 440° C af geeft kaolinit, van 600° C af glimmer zijn water af. Over de ontleding van het hoofdbestanddeel, de kaolinit bestonden twee opvattingen, namelijk het ontstaan van een watervrije metakaolien of een ontleding in de beide oxyden SiO_2 en Al_2O_3 .

Voor beide opvattingen zijn vele en overtuigende bewijzen gevonden doch eerst het electronenmicroscop heeft volledige opheldering kunnen brengen ²³⁾. Men kan de stand van zaken nu zo samenvatten: Na het uittreden van het chemisch gebonden water blijft een niet georiënteerd rooster van metakaolien over, dat pas bij 700° C sterk gedispergeerde SiO_2 en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ toont. Van 950° C af vormt zich mulliet en cristobaliet. Hierbij blijft de pseudohexagonale vorm van de kaolienplaatjes tot 1100° C toe behouden. De hoge reactiviteit van het mengsel beneden 800° C is een gevolg van de fijne verdeling van beide oxyden.

Voorzichtige ontleding van het kaolinit gaf de gelegenheid conclusies over de constitutie te trekken. Door een over een jaar lopende isotherme ontleding, waarbij dus elke temperatuur lang werd aangehouden, en het vrij gekomen water werd afgezogen, kon aangetoond worden, dat $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ reeds beneden 400° C kon worden verwijderd ²⁴⁾.

Inderdaad kan men in fig. 1 zien dat één van de 4(OH) in het kaolinitrooster een aparte plaats inneemt.

Interessant is een poging van *de Keyser* ²⁵⁾ ter identificatie van de waterbinding door bepaling van de diëlectriciteitsconstante ϵ . Hij vond van 440° C af een constante met een rest van 1.75 H_2O gebonden water. Hij wachtte echter met de ontwatering niet zo lang als de onder ²⁴⁾ genoemde onderzoekers.

De reactie tussen de twee oxyden Al_2O_3 en SiO_2 blijkt niet tot sillimaniet $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ te leiden, zoals vroeger vaak werd verondersteld. Er blijkt onmiddellijk mulliet $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ te ontstaan. Dit is verrassend wegens het feit dat mulliet in de natuur bijna nooit wordt gevonden. Men kent het als een secundair ontledingsproduct van kleilagen, welke door een lavastroom doorbroken werden, en dus op dezelfde manier ontstaan zijn als in de keramische industrie. De natuur levert ons de Al-silicaten slechts in de vorm van drie silicaten $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, sillimaniet, andalusiet en kyaniet. Het onderscheid tussen mulliet en sillimaniet was moeilijk, maar is door *Letort* ²⁶⁾ door microscopische en door *de Keyser* ²⁷⁾ door röntgenographische analyse goed bepaald. Het lijkt dat de drie natuurlijke silicaten slechts door de lengte der tijden en hoge drukken kunnen ontstaan. Hierbij sluit nog aan dat het ontstaan van mulliet door een snel verloopende reactie ook gevonden wordt bij snelle afkoeling van een smelt (Corhartblokken). Mulliet is bekend als een naaldachtig en als een korrelig kristal, beide met dezelfde mineralogische eigenschappen. De granulaire vorm ontstaat bij aanwezigheid van verontreinigingen bij lagere, de naaldvorm bij hogere temperaturen.

Er zijn tekenen welke er op wijzen dat mulliet niet de stabiele vorm in het systeem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ is. Bij langdurige expositie aan hoge temperaturen blijkt het in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en glas te kunnen ontleden. Sillimanietblokken in lang gebruikte glaswannen tonen dit aan. Er is daarin ook een Na_2O bevattend $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ gevonden.

De versteviging van de scherf door het branden heeft twee oorzaken: 1. de glasvorming ten gevolge van reacties tussen de verontreinigende oxydische bijmengingen (Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , veldspaat, speksteen enz.) met kwarts en klei en 2. de reacties in de vaste toestand, welke natuurlijk ook reeds bij de glasvorming optreden. De vorming van mulliet uit kaoliniet is hiervan een voorbeeld. Wegens de kleinheid van de deeltjes is het moeilijker deze reacties te volgen dan bij de veel grotere kristalletjes van de oxyden en de verbindingen hiervan. Dat zij een grote rol bij het branden spelen volgt uit het verloop van uitzettings-krimpcurven uit één zuiver oxyde. Zij tonen soms reeds bij 900°C een begin van krimp dus een reactie in vaste toestand en rekristallisatie.

De keramische stoffen reageren overigens ook met gassen bij oventemperaturen. *Hedvall* en *Sandford*²⁸⁾ konden een verrassend grote adsorptie van alle gassoorten uit de ovenatmosfeer vaststellen. Dit wijzigde zelfs de eigenschappen van het gebrande product, speciaal het zwelvermogen van de scherf bij het indringen van oververhitte stoom in een autoclaaf.

De keramische procédés leiden niet tot chemische evenwichten. Vóór het bereiken van dit evenwicht wordt het proces namelijk beëindigd omdat men een bepaalde porositeit wil bereiken of een bepaald gehalte aan kristallen in de scherf wil behouden.

Basische vuurvaste massa's en dergelijke, bestaande uit zuivere oxyden zijn een uitzondering. Deze toestand van niet in evenwicht zijn is kenmerkend voor de keramische brand. Het blijft dus nog altijd een kunst, constante eigenschappen qua poreusheid, vastheid en finish van het geglaazuurde vlak te bereiken.

Toch volgen de reacties de bekende wet van *Arrhenius*

$$\log \frac{K_2}{K_1} = A \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

waar K de reactiesnelheid en T de absolute temperatuur is.

Glazuren.

De eigenlijke chemie van de glazuren is een kwestie van empirische receptuur. Wegens de vele aanwezige componenten is namelijk de gewone methode van de toepassing van de heterogene evenwichten onuitvoerbaar. Zelfs de ordening van de oxyden in een glazuur volgens hun basisch of zuur karakter (*Seegerformule*) baat weinig. Voert men in een mooi glazuur enkele oxyden in een andere vorm in, bijv. speksteen inplaats van magnesiet en zand dan wordt het glazuur reeds sterk veranderd bij gelijk blijvende *Seegerformule*. Nog meer is dit het geval wanneer men in plaats van ruwe grondstoffen voorgesmolten frites van dezelfde samenstelling gebruikt.

Het behoeft dus niet te verbazen dat fysische methodes ter kentekening van glazuren nog altijd op de voorgrond staan. Soortelijk gewicht, viscositeit en

thixotropie van het glazuurslib worden zorgvuldig geregeld. Deze eigenschappen verschillen sterk naar gelang van de methode van toepassing: het dompelen, het spuiten met de hand of in de glazuurmachine. Viscositeit en oppervlaktespanning²⁹⁾ bepalen het gedrag van de gesmolten glazuren. *P. Bremond* stelde vast dat alle gesmolten bedrijfsglazuren, onverschillig van welke samenstelling en bij welke temperaturen ook gebruikt, dezelfde viscositeit bezitten, namelijk 2000 poisen. Een bepaalde oppervlaktespanning is nodig om de gladheid (de spiegel) te verzekeren. Te lage oppervlaktespanning leidt er toe dat de luchtbelletten niet kunnen uitwijken (zeepbel-effect). Dit is het geval bij de z.g. „eierschaligheid”. Een beïnvloeding van de oppervlaktespanning is mogelijk aan de hand van de tabel van *Dietzel*³⁰⁾.

Additieve berekening van de oppervlaktespanning in dyn/cm voor 900°C . Factoren voor elke gew. %

Li_2O	4.6	ZnO	4.7	CaF_2	3.7
Na_2O	1.5	B_2O_3	0.8	Fe_2O_3	4.5
K_2O	0.1	Al_2O_3	6.2	CoO	4.5
MgO	6.6	SiO_2	3.4	NiO	4.5
CaO	4.8	TiO_2	3.0	MnO	4.5
BaO	3.7	V_2O_5	6.1	Gr_2O_3	5.9
PbO	1.2	ZrO_2	4.1		

Voor elk 100°C moeten 4 eenheden van het totale resultaat worden afgetrokken.

De beide belangrijke fouten van de fijnkeramiek, het ontstaan van haarscheuren en het opspringen heeft men tegenwoordig behoorlijk onder de knie. Beide fouten worden veroorzaakt door overmatig hoge trekspanning van het glazuur (haarscheuren) en door hoge drukspanning (opspringen). Deze spanningen treden pas op gedurende de afkoeling in de keramische oven. Heeft de scherf een kleinere thermische uitzetting dan het glazuur, dan veroorzaakt dit in het gestolde glazuur, dat sterker samentrekt, trekspanningen en ontstaan haarscheuren. Is de uitzetting van het glazuur kleiner dan die van de scherf, dan ontstaan in het glazuur drukspanningen. Aangezien keramische massa's en glazuren een 10 tot 20 maal zo hoge drukvastheid als trekvastheid kunnen uithouden, kiest men een matig hoge drukvastheid van het glazuur. Men zit dan veilig tussen beide gevaarzones in.

Tijdens het gebruik van het aardewerk kunnen ook nog haarscheuren optreden. Dringt er namelijk water in de scherf, dan wordt dit onder zwelling door de gebrande scherf opgenomen. Het glazuur kan niet mee zwellen waardoor trekspanningen optreden, die na jaren nog haarscheuren kunnen veroorzaken. Door behandeling van geglaazuurd aardewerk met stoom in een autoclaaf kan men dit zwellen en het ontstaan van haarscheuren uitlokken en voorspellen wat het gedrag in de praktijk zal zijn.

Ik dank *Ir. J. van der Sijs* voor discussie van fysisch-chemische problemen.

1) *Edelman, C. H.*, Landbouwk. Tijdschr. 49, no. 598/599 (1937).

2) *Hendricks, S. B.* en *Jefferson, M. E.*, Am. Min. 23, 863 (1938).

3) *Hofmann, U.* en *Endell, K.*, Z. Krist. (A) 86, 340 (1933).

4) *Berger, G.*, Chem. Weekblad 38, 42 (1941).

5) *Jasmund, K.*, Die Silikatischen Tonminerale, 1952, Weinheim.

6) *Favejee, J. Ch. L.*, Mededelingen Ker. Inst. Gouda T.N.O. no. 3, 1944, Juli.

7) *Brindley, C. W.*, Trans. Brit. Cer. Soc. 46, 49 (1947).

8) *Nieuwenburg, C. J. van, Pieters, H. A.*, Rec. trav. chim. 48, 27 (1929).

9) *Noll, W.*, Chem. d. Erde 10, 129 (1936).

10) *Schwarz, R. u. Trageser, G.*, Z. anorg. allgem. Chem. 215, 190 (1933).

11) *Stark, J.*, Physik. Eigensch. keramischer Kaoline, Leipzig 1922.

12) Mededeling Prof. *Edelman*.

- ¹³⁾ Keppeler, G., Sprechsaal 46, 445 (1913).
- ¹⁴⁾ Kiefer, Ch., Contributions à la connaissance des propriétés physico-chimiques des suspensions argileuses (Soc. Franç. de Céramique, Paris 1951, pag. 33).
- ¹⁵⁾ Holdridge, D. A., Trans. Brit. Ceram. Soc. 49, 291 (1950).
- ¹⁶⁾ Phelps, G. W., Cer. Age 49, no. 4 162 (1947).
- ¹⁷⁾ Webb, H. W., Trans. Brit. Cer. Soc. 33, 130 (1934).
- ¹⁸⁾ Williamson, W. O., Trans. Brit. Cer. Soc. 50, 10 (1951).
- ¹⁹⁾ Thiessen, P. A., Z. Elektrochem. 48, 675 (1942).
- ²⁰⁾ Norton, F. H., J. Am. Cer. Soc. 31, 236 (1948).
- ²¹⁾ Jouenne, M., Industr. Céram. no. 415 329 (1950).
- ²²⁾ Harkort, H., Ker. Z. 3, 78, 117 (1951).
- ²³⁾ Eitel, W., Abh. Preuss. Akad. Wissensch. 1943, Math. Naturw. Klasse no. 5.
- ²⁴⁾ Koerner, O., Pukall, K., Salmang, H., Z. anorg. allgem. Chem. 225, 69 (1935).
- ²⁵⁾ Keyser, W. de, Ber. Kgr. Ges. 21, 29 (1940).
- ²⁶⁾ Letort, Y., Bull. soc. franç. céram. no. 13, 52 (1951).
- ²⁷⁾ Keyser, W. de, Trans. Brit. Cer. Soc. 50, 349 (1951).
- ²⁸⁾ Hedvall, J. A. en Sandford, F., J. Am. Cer. Soc. 34, 179 (1951).
- ²⁹⁾ Bremond, P., Bull. soc. franç. céram. no. 11, 4 (1951).
- ³⁰⁾ Dietzel, A., Sprechs. 75, 83 (1942).

Enkele fysisch-chemische aspecten van de vuurvaste steenindustrie

door G. van Gijn.

666.76 : 541

De vuurvaste steenindustrie is een anorganisch-chemische industrie, die werkt met minerale grondstoffen en producten maakt waarin andere mineralen gevormd worden.

Uitgaande van het binaire evenwichtsdiagram $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ worden besproken de mineralen waarmede gewerkt wordt ter vervaardiging van silica, chamotte en sillimaniet producten, alsmede de reactie- en ontledingsproducten die tijdens het branden van deze producten ontstaan.

Niet besproken worden de chemische en mineralogische problemen die optreden bij de vervaardiging van magnesiet, chroommagnesiet, dolomiet en chromietproducten terwijl ook van de behandeling van siliciumcarbide- en koolstofstenen en van producten vervaardigd uit hoogvuurvaste oxyden is afgezien.

Deze beperking is gewenst ter voorkoming van een te oppervlakkige behandeling en wordt gerechtvaardigd door het feit dat ongeveer 80 % van de wereldproductie aan vuurvast materiaal gevormd wordt door de hier besproken producten.

I Inleiding.

Overal waar warmte nodig is om een proces te doen verlopen of een werkwijze uit te kunnen voeren zijn, om praktische en economische redenen, materialen nodig wier functie het is de opgewekte calorieën zoveel mogelijk binnen de hiervoor bestemde ruimte te houden. Vaak ook moeten deze materialen tevens dienen als bekledingsmateriaal van een reactieruimte. De primaire functie van deze materialen is dus het beschouwde systeem te begrenzen en te isoleren van de omgeving.

Vragen wij naar de eigenschappen die deze materialen moeten hebben om deze functie te kunnen vervullen, dan blijkt in het meest algemene geval de eis gesteld te moeten worden dat deze materialen bij hoge temperatuur weerstand moeten bieden tegen chemische, fysische en mechanische inwerking. Deze weerstandbiedende (refractory = weerbarstig, weerspannig) materialen noemen wij vuurvaste materialen, een naam die taalkundig, noch technisch-wetenschappelijk, geheel correct is.

Hoewel de industrie die zich bezig houdt met de vervaardiging van vuurvaste producten zeker niet tot de grootste industrieën gerekend kan worden, is zijn taak en betekenis groter dan de omvang zou doen vermoeden.

Immers in vrijwel iedere industrie is warmte nodig, hetzij voor stoomopwekking, dan wel voor verhitting van voorwerpen teneinde een bepaalde werkwijze te kunnen uitvoeren, of voor het doen verlopen van chemische processen. In al deze gevallen zijn vuurvaste materialen, de producten van de „industry behind all industries”, onontbeerlijk.

Een direct gevolg van deze sleutelpositie die de vuurvaste steenindustrie inneemt is, dat de industrie die vuurvaste producten verbruikt sterk geïnteresseerd is in steeds betere producten, die meer weerstand bieden aan de heersende bedrijfsomstandigheden. Met name de staalindustrie, die ongeveer 50 % van de totale productie aan vuurvast materiaal verbruikt, heeft

de ontwikkeling der vuurvaste producten sterk beïnvloed.

Dit heeft het merkwaardige gevolg gehad dat, ondanks de geweldige groei der industrie gedurende de laatste vijftig jaar, de wereldproductie in tonnen vuurvast materiaal ongeveer constant is gebleven.

Het onderzoekingswerk dat nodig was, en nog steeds is, ter verkrijging van vuurvaste producten die een langere levensduur hebben, heeft er tevens toe geleid dat de wetenschap der vuurvaste materialen ontwikkeld is tot een op zichzelf staande en zeer belangrijke tak der keramiek.

Hieraan is het recht te ontleen in het kader van deze artikelen over keramische producten een afzonderlijke verhandeling te wijden aan enkele aspecten van de vuurvaste steenindustrie.

II Producten die overwegend bestaan uit SiO_2 , Al_2O_3 , of verbindingen van deze oxyden.

Deze producten en de ter vervaardiging hiervan nodige grondstoffen zullen wij bespreken aan de hand van het binaire systeem $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$.

Weliswaar is een phasendiagram gebaseerd op ingesteld evenwicht, dat bij het branden van vuurvaste producten nooit bereikt wordt, terwijl de grondstoffen slechts zelden bestaan uit de zuivere oxyden of alumosilicaten, maar desondanks is dit diagram zeer geschikt om een inzicht te verkrijgen in verschillende problemen.

Het door Bowen en Greig in 1924 onderzochte systeem $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ (fig. 1) is gekenmerkt door een eutecticum bij 5.5 gew. % Al_2O_3 met een eutectische temperatuur van 1545° C, en door een bij 1810° C incongruent smeltende verbinding $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$, mulliet genaamd.

A. Grondstoffen.

1. SiO_2 .

Zuiver SiO_2 (smeltpunt α cristobaliet 1710° C) komt als kwarts in tal van variëteiten in de natuur overvloedig voor. Bij de fabricage van stenen die over-

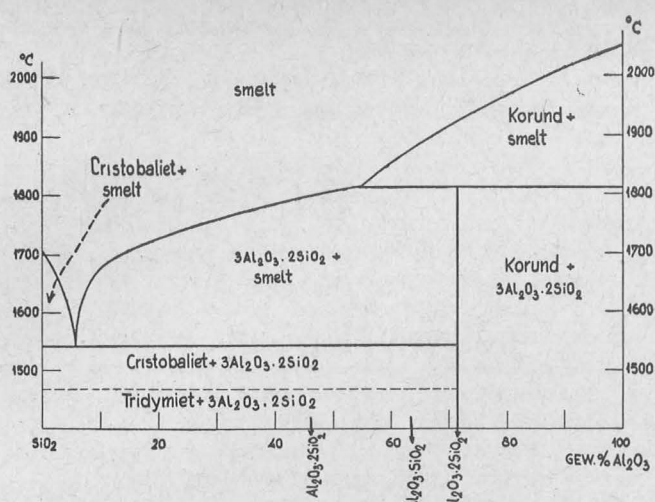


Fig. 1. Systeem SiO_2 — Al_2O_3 volgens Bowen en Greig.

wegend uit SiO_2 bestaan (silicastenen) is het gewenst dat de hiervoor gebruikte grondstoffen (grofkristallijne kwartsiet, grint, zand, fijn tot zeer fijn kristallijne silex), zo min mogelijk verontreinigd zijn met stoffen die Al_2O_3 bevatten zoals klei.

Uit het diagram blijkt nl. dat zeer geringe hoeveelheden Al_2O_3 het smeltpunt sterk verlagen. Hoewel uit het binaire diagram SiO_2 — TiO_2 volgt dat ook TiO_2 een dergelijke smeltpuntverlagende werking heeft, blijken silicastenen gemaakt uit een grondstof met enkele procenten TiO_2 (silcrete) toch zeer goed te voldoen. Een afdoende verklaring hiervoor is nog niet gegeven. De funeste invloed van geringe hoeveelheden Al_2O_3 is echter bekend. Voor de verwerking worden kwartsieten etc. dan ook zeer goed gewassen teneinde aanhechtende kleilaagjes te verwijderen.

Met klei verontreinigde zandsoorten (kleizand, kleefzand) worden in de vuurvaste keramiek weinig of niet gebruikt. Zij vinden een vrij ruime toepassing in ijzergieterijen als bekleding van cupolovens, gietpannen en als vormzand.

2. Vuurvaste klei; kaolien : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

De chemische samenstelling van de verschillende kleimineralen en overwegend uit klei bestaande grondstoffen vinden wij rechts van het eutecticum.

De smeltpunten (temperatuur waarbij de stof geheel gesmolten is) van deze alumosilicaten liggen door de aanwezigheid van vloeimiddelen onder de liquiduslijn van het diagram. Toch blijft ook voor deze grondstoffen de tendens bestaan dat het smeltpunt stijgt met toenemend Al_2O_3 gehalte.

Ook neemt de hoeveelheid smelt die ontstaat bij overschrijding van de eutectische temperatuur, die bij aanwezigheid van vloeimiddelen aanzienlijk lager kan liggen dan 1545°C , af met toenemend Al_2O_3 gehalte.

De algemene kwalitatieve conclusies die aan dit diagram ontleend kunnen worden behouden dus hun waarde voor de technisch gebruikte alumosilicaten.

De maximaal toelaatbare gebruikstemperatuur van een vuurvast product ligt uiteraard hoger naarmate de temperatuur waarbij de eerste smelt gevormd wordt hoger is en de hoeveelheid gevormde smelt gering. Men zal dus bij de vervaardiging van zgn. chamotteproducten, waarvan klei en voorgebrande klei de uitgangsmaterialen vormen, bij voorkeur uitgaan van een klei met een zo hoog mogelijk gehalte aan Al_2O_3 . Van

de verschillende kleimineralen voldoen kaolinit en halloysiet, de hoofdbestanddelen van de vuurvaste kleisoorten, aan deze eis.

Kaolinit: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en halloysiet ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) bevatten in gebrande toestand 46 % Al_2O_3 , dat dus het hoogst bereikbare Al_2O_3 percentage is dat bij gebruik van alleen vuurvaste klei als grondstof te bereiken is (verscheidene kaoliensoorten).

Voor structuur, kolloïdchemisch en thermisch gedrag van klei zij verwezen naar het artikel van Prof. Salmang.

Op de smeltpuntverlagende werking van vloeimiddelen (alkali-, aardalkali-, ijzerverbindingen) werd reeds gewezen. Uit het diagram volgt dat ook de aanwezigheid van vrije SiO_2 in de grondstoffen de smeltvorming (begintemperatuur en hoeveelheid) sterk in de hand werkt.

Ook het tegenovergestelde geval, nl. smeltpuntverhoging door de aanwezigheid, naast kaolinit, van vrije Al_2O_3 , meestal in de vorm van hydraten (diaspoo: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; hydrargilliet: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) komt voor. Deze zgn. bauxitische kleisoorten, waartoe ook de bekende Missouri flintclay en de hieraan identieke, in het Département du Var (Z.-Frankrijk) gewonnen klei behoren, hebben, zoals uit het diagram blijkt, een hoger smeltpunt dan zuivere kaolien.

3. Kyaniët, Andalusiet, Sillimaniet: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

Verder naar rechts in het diagram vinden wij de samenstelling van een aantal in de natuur voorkomende alumosilicaten: kyaniët (distheen), sillimaniet en andalusiet. Dit zijn, in tegenstelling tot de van nature meestal min of meer plastische kleisoorten, harde gesteenten met dezelfde chemische samenstelling, nl. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (63 % Al_2O_3) doch een verschillende structuur, die o.a. tot uiting komt in een verschillend gedrag bij verhitting.

Van de drie genoemde mineralen komt kyaniët in de natuur het meeste voor (India, Kenya, Australië). Het is een zeer gezochte belangrijke grondstof ter vervaardiging van hoogvuurvaste alumosilicaten, welke producten bekend staan onder de verkeerde naam „sillimaniet” (Beter: mullietstenen, zie paragraaf II B3).

4. Mulliet: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

De verbinding mulliet zelf komt in de natuur, voor zover bekend, slechts zeldzaam voor op het eiland Mull (waaraan het zijn naam ontleend) ten Westen van Schotland. Als keramische grondstof wordt het dus niet gebruikt. De zeer belangrijke betekenis van mulliet als reactieproduct dat ontstaat bij het branden van keramische massa's zal later besproken worden. Grondstoffen met samenstelling tussen mulliet en Al_2O_3 zijn niet bekend.

5. Al_2O_3

Al_2O_3 in de vorm van korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) wordt wel in de natuur gevonden en als grondstof gebruikt, doch voor de fabricage van korundstenen wordt toch overwegend gebruik gemaakt van synthetisch vervaardigde korund.

Verder dienen hier genoemd te worden de aluminium-hydraten welke bij verhitting in korund overgaan. Dit zijn de mineralen boehmiet: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; diaspoo: $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en hydrargilliet (Eng. gibbsiet): $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Bauxiet is een mengsel van boehmiet, hydrargilliet en kaoliniet in wisselende verhoudingen. De in Suriname voorkomende bauxiet bestaat vrijwel uitsluitend uit hydrargilliet en boehmiet, terwijl de eerder genoemde bauxitische kleisoorten een mengsel zijn van overwegend kaoliniet en diaspoor.

Bauxiet wordt wel gebruikt als toeslag in keramische massa's; de vervaardiging van stenen uit bauxiet alleen ondervindt bezwaren door de sterke krimp die dit mineraal bij verhitting ondergaat.

B. Gedrag bij verhitting.

1. Gedrag van SiO_2 bij verhitting.

Vrije SiO_2 is naast klei de belangrijkste grondstof voor de vervaardiging van keramische producten. Ook bij de fabricage van vuurvaste producten speelt SiO_2 een belangrijke rol. Het komt naast de kleimineralen voor in vele kleisoorten en het ontstaat als ontledingsproduct bij verhitting van kaoliniet. Vooral echter de fabricage van silicastenen, die vrijwel geheel uit SiO_2 bestaan, is de aanleiding geweest tot een uitgebreid en diepgaand onderzoek naar het gedrag van SiO_2 bij verhitting.

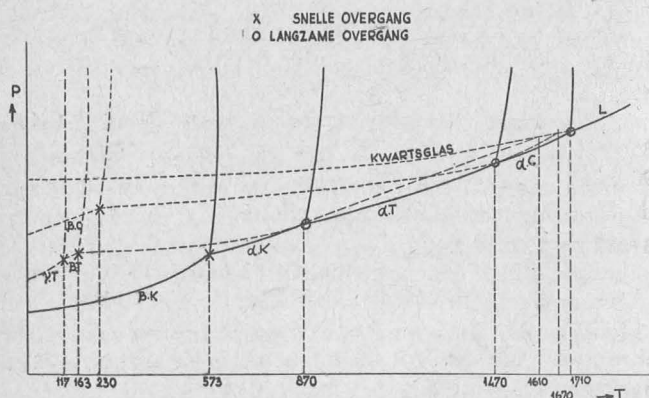


Fig. 2. p - T -diagram van SiO_2 volgens Fenner. K = kwarts; T = tridymiet; C = cristobaliet.

Het toestandsdiagram van SiO_2 is in figuur 2 gegeven, waar de stabiliteit van de verschillende modiëcates als functie van de temperatuur is gegeven. Als maat voor de stabiliteit dient de dampdruk; de modiëcacie met de laagste dampdruk is de bij een gegeven temperatuur meest stabiele.

Uitgaande van zuiver kwarts zoals dat in de natuur voorkomt (lage temperatuur — of β -kwarts) zien wij dat dit bij verhitting bij 573°C overgaat in hoge temperatuur- of α kwarts.

Deze omzetting is omkeerbaar (enantiotroop). Niet omkeerbaar (monotroop) daarentegen is de overgang die volgens het diagram bij 870°C van α kwarts in α tridymiet plaats zou moeten vinden. Eenmaal gevormde tridymiet gaat nl. tijdens afkoelen bij 870°C niet weer over in α kwarts, maar blijft metastabiël, met een onmeetbaar kleine omzettingssnelheid, bestaan. Wel treden bij verder afkoelen twee nieuwe fasen op: bij 163°C gaat α tridymiet omkeerbaar over in de β vorm en bij 117°C gaat laatstgenoemde eveneens omkeerbaar over in de bij kamertemperatuur steeds aanwezige, doch eveneens metastabiele γ vorm.

Eenzelfde verschijnsel treedt op bij 1470°C waar α tridymiet volgens het diagram over moet gaan in α cristobaliet. Ook deze overgang is niet omkeerbaar; α cristobaliet blijft bij afkoelen metastabiël bestaan en gaat tenslotte bij een temperatuur variërende van

180 — 260°C (afhankelijk van vele factoren) over in β cristobaliet.

Ook de overgang α cristobaliet smelt bij 1710°C is monotroop; uit de gevormde smelt ontstaat bij afkoelen kwartsglas.

Een verdere complicatie wordt gevormd door de omstandigheid dat bij de monotrope omzettingstemperaturen bij verhitting *niet* de volgens het evenwichtsdiagram stabiele modiëcates ontstaan. Zo ontstaat uit kwarts bij verhitting tussen 870°C en 1470°C geen tridymiet doch, waarschijnlijk via een ongeordende toestand (kwartsglas), eerst cristobaliet, waaruit pas na zeer lang verhitten en met behulp van zg. mineralisatoren α tridymiet gevormd wordt. Wordt kwarts verhit tussen 1470°C en 1610°C (smeltpunt instabiël α kwarts) dan ontstaat als stabiel eindproduct in dit temperatuurgebied α cristobaliet.

Practisch betekent dit dat bij het branden van klei of chamotteproducten, waarin naast kleimineralen vrije SiO_2 voorkomt, de SiO_2 , voor zover deze niet in de smelt (bij afkoelen in de glasfase) opgenomen wordt, omgezet wordt tot cristobaliet.

Ook silicastenen, die bij ca. 1500°C gebrand worden, zullen als kristallijne fase overwegend cristo-

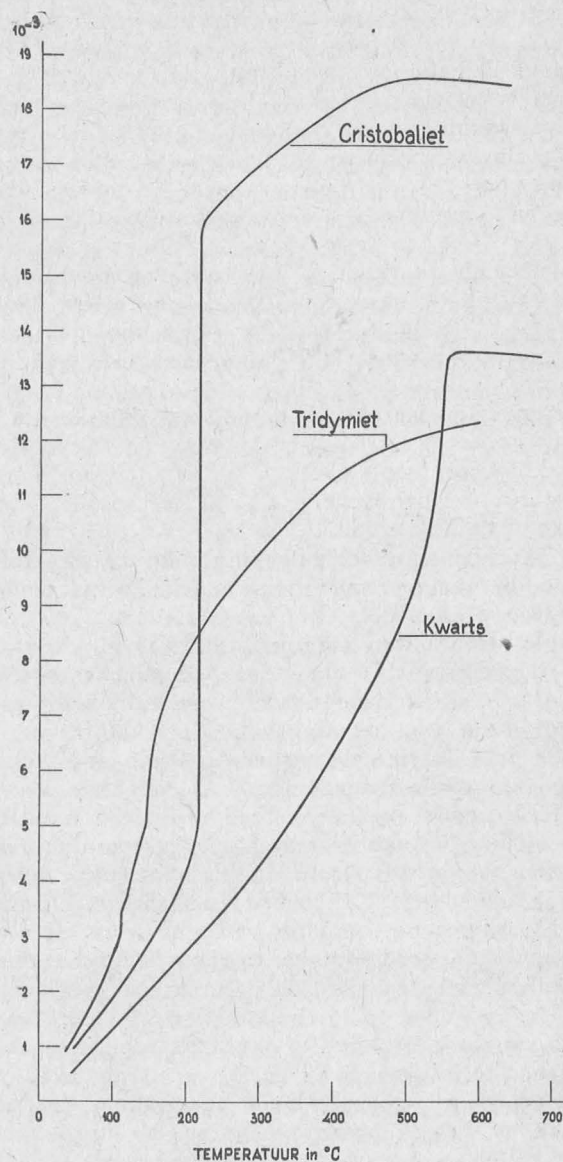


Fig. 3. Dilatatiekrommen van kwarts, tridymiet en cristobaliet.

baliet bevatten. Aanwezige tridymiet ontstaat waarschijnlijk bij het afkoelen na beëindigd brandproces door kristallisatie uit de bij de hoogste brandtemperatuur gevormde smeltfase.

Een ander deel van deze smeltfase stolt bij afkoelen tot een overwegend uit kalksilicaten bestaand glas daar kalk in de meeste silicastenen als bindmiddel gebruikt wordt.

Nog aanwezige kwarts in silicastenen als gevolg van een te lage brandtemperatuur of een zeer moeilijk te transformeren kwartsgrondstof (daar de omzetting begint aan de kristaloppervlakken neemt de omzettingssnelheid toe naarmate de kwartsindividueen kleiner zijn) is zeer ongewenst.

Bij toepassing van dergelijke stenen bijv. in de gewelven van Siemens-Martin of electro-ovens voor het smelten van staal of van cokesovens zal deze kwarts tenslotte toch omgezet worden in cristobaliet. Uit de dichtheden:

α kwarts	2.63 g/cm ³
α cristobaliet	2.21 g/cm ³

volgt dat deze omzetting gepaard gaat met een volume-toeneming van ongeveer 15 % (vijf procent lineair), wat een ontzetting van de desbetreffende constructie tengevolge kan hebben.

Ook de enantiotrope omzettingen van de drie modificaties kwarts, cristobaliet en tridymiet gaan met volumeveranderingen gepaard (figuur 3), die een gevolg zijn van een verandering in de structuur, met name van de ordening der SiO₄ tetraeders waaruit alle SiO₂ modificaties zijn opgebouwd.

Wij zien uit figuur 3 dat vooral de overgang van β - α cristobaliet met een plotselinge en vrij aanzienlijke (1.2 %) lengte-verandering gepaard gaat, terwijl de omzetting van β - α kwarts veel geleidelijker verloopt.

Aangezien hierover nog wel eens misverstand bestaat willen wij er in dit verband op wijzen dat de fatale invloed van kwarts in silicastenen dus niet toegeschreven moet worden aan de met deze β - α overgang gepaard gaande volumevergroting (3.5 %), doch aan de transformatie van α kwarts in α cristobaliet bij temperaturen hoger dan 870 °C (volumevergroting 15 %).

In chamotteproducten die gemaakt zijn uit kleisoorten die een hoog percentage aan vrije kwarts bevatten kan de na branden hierin aanwezige cristobaliet aanleiding geven tot een slechte bestandheid tegen plotselinge temperatuurveranderingen.

In nog sterkere mate geldt dit uiteraard voor silicastenen, zodat ovens die geheel of ten dele uit silica zijn gebouwd zeer voorzichtig opgestookt moeten worden en liefst continu gebruikt moeten worden. Ter voorkoming van misverstand zij opgemerkt dat kwartsvrije silicastenen boven ca. 300 °C zeer goed bestand zijn tegen temperatuurwisselingen (electro-ovendecksels).

2. Gedrag van klei bij verhitting.

Wij zullen ons hier beperken tot het voor de vuurvaste keramiek belangrijkste kleimineraal kaolinet: Al₂O₃ · 2 SiO₂ · 2 H₂O.

Afhankelijk van de omstandigheden (verhittings-snelheid, atmosfeer, dampdruk, isotherme dan wel isobare dehydratatie) verliest kaolinet in het tempe-

ratuurgebied van 450—600 °C het chemisch gebonden water.

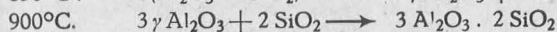
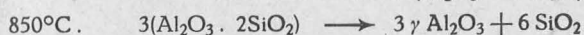
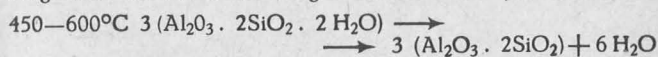
Dat volgens de nieuwere inzichten waarschijnlijk niet al het water chemisch gebonden is, doch een deel geadsorbeerd is aan het roosternetwerk, zullen wij hier buiten beschouwing laten. Over de aard en de structuur van het dehydratatieproduct dat overblijft nadat al het gebonden water verdreven is bestaan verschillende theorieën. Tot op de huidige dag is nog niet met zekerheid te zeggen wat het dehydratatieproduct van kaolinet is.

Volgens sommige, meest oudere, onderzoeken valt kaolinet na het verlies van 2 H₂O geheel uiteen in de oxyden SiO₂ en Al₂O₃, terwijl andere poneren dat het alumo-silikaat Al₂O₃ · 2 SiO₂, het z.g. meta-kaolien, overblijft.

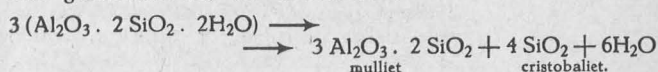
Uit het feit dat röntgenanalyse van het dehydratatieproduct geen lijnen van Al₂O₃ en SiO₂ te zien geeft kan men wel concluderen dat eerstgenoemde theorie niet houdbaar is.

Bij gebrek aan vergelijkingsmateriaal lijkt het ons echter te ver gaan hieruit te concluderen dat de aanwezige vage banden afkomstig zouden zijn van deze z.g. metakaolien.

Volgens deze laatste theorie zouden bij de verhitting van kaolinet de volgende reacties optreden:



dus gesommeerd, als totaalreactie:



Deze ontleding vinden allen plaats in vaste toestand, de zeer fijne kristallijne eindproducten zijn, in overeenstemming met het fasendiagram (fig. 1), mulliet en cristobaliet.

Er zijn ook tegen deze theorie over de ontleding van kaolinet en de vorming van mulliet bezwaren aan te voeren, die voornamelijk gericht zijn tegen tussentijdse vorming van γ Al₂O₃, dat een spinelstructuur heeft. Weliswaar vertoont een röntgen-diagram na ca. 850 °C vage spinellijnen, doch het is op structuurchemische en energetische gronden te verdedigen dat deze afkomstig zijn van een alumosilicaat met een defecte spinelstructuur. Het is hier evenwel niet de plaats dieper op deze kwesties in te gaan.

Door het hoge smeltpunt, de zeer gelijkmatige en lage uitzetting en de hardheid, is mulliet een zeer gewenst bestanddeel van vuurvaste alumosilicaatproducten.

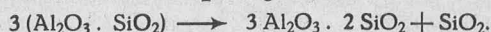
De naaldvormige structuur van mulliet, die zowel de vastheid bij lage als bij hoge temperatuur zeer gunstig beïnvloedt, ontstaat als microscopisch zichtbare kristallen in de meeste chamotteproducten pas bij branden op zeer hoge temperatuur (1500 °C). Behalve een hoge brandtemperatuur werken ook vloeimiddelen de vorming van grotere mullietkristallen in de hand. Zo worden zeer grote mullietkristallen gevonden in die delen van chamottestenen die met gesmolten slak of glas in aanraking zijn geweest.

De gevormde cristobaliet is behalve röntgenografisch ook zeer goed te constateren in een dilatogram aan de sprong bij ongeveer 230 °C. In tegenstelling tot de cristobaliet gevormd uit vrije kwarts, is de bij de ontleding van kaolinet gevormde zeer fijne cristo-

baliet in het algemeen niet van nadelige invloed op de bestandheid van het product tegen temperatuurwisselingen.

3. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

Alle drie de mineralen van deze samenstelling: kyaniet, andalusiet en sillimaniet, ontleiden bij verhitting in mulliet en SiO_2 volgens:



De temperatuur waarbij deze omzetting plaats vindt is voor de drie mineralen echter verschillend. Sillimaniet, als stabielste van de drie mineralen, ontleedt bij ongeveer 1550°C , andalusiet bij ongeveer 1400°C en kyaniet (distheen) als meest instabiele bij ongeveer 1380°C .

Uit de dichtheden:

Sillimaniet	3.23 g/cm ³
Andalusiet	3.15 g/cm ³
Kyaniet	3.60 g/cm ³
Mulliet	3.03 g/cm ³

blijkt dat de omzettingen met een volumevergroting gepaard gaan die vooral bij kyaniet zeer groot is (ongeveer 20 vol %). Kyaniet moet daarom bij ongeveer 1500°C voorgebrand worden alvorens het verwerkt kan worden in vuurvaste producten.

De samenstelling en de structuur van mulliet zijn nog niet met zekerheid bekend. De samenstelling is of ligt zeer dicht bij $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (72 % Al_2O_3), terwijl de structuur zoveel gelijkt op die van het mineraal sillimaniet dat men tot voor enkele tientallen jaren meende dat sillimaniet het ontledingsproduct was dat bij verhitting van kaoliniet en kyaniet ontstond. Uit deze tijd dateert ook nog de naam „Sillimaniet” voor de uit kyaniet vervaardigde producten, hoewel deze dus overwegend uit mulliet bestaan.

Physisch-Chemische afdeling, Chamotte-Unie N.V.,
Geldermalsen.

Keramische materialen voor de electrotechniek

door G. H. Jonker. *)

666.3/7 : 621.3

In dit artikel wordt een aantal groepen keramische materialen besproken, die in de electrotechniek toegepast worden om hun bijzondere fysische eigenschappen. Deze eigenschappen, diëlectrische constante, halfgeleiding, ferromagnetisme, hangen nauw samen met de kristalstructuur van de verbindingen. Van de diëlectrische materialen wordt besproken de diëlectrische constante, de temperatuurcoëfficiënt hiervan en de diëlectrische verliezen. Van de halfgeleiders wordt het mechanisme van de halfgeleiding besproken. Van de keramische ferromagnetica komen twee groepen voor: met kleine en met grote coërcitiefkracht. De eerste is van belang voor transformatorkernen, die bij hoge frequentie kunnen worden gebruikt in verband met de grote specifieke weerstand. De tweede groep wordt voor permanente magneten toegepast.

Inleiding.

De ontwikkeling van de electrotechniek heeft de behoefte aan zeer vele materialen geschapen. Het is gebleken dat aan deze behoefte gedeeltelijk met keramische materialen kan worden voldaan. Deze wijken echter meestal sterk af van de „klassieke” samenstellingen, zodat men kan spreken van synthetische keramische materialen. Slechts het porselein, dat voor isolatoren wordt gebruikt, komt in vele opzichten overeen met het porselein dat voor andere doeleinden wordt vervaardigd. In dit artikel zal vooral aandacht worden besteed aan de materialen, die worden toegepast om hun diëlectrische, magnetische of halfgeleidende eigenschappen. Deze zijn bijna allen in de laatste 20 jaren ontwikkeld. Kenmerkend is, dat ter verkrijging van de gewenste eigenschappen voor de samenstelling zuivere oxyden gebruikt moeten worden. Deze missen echter de plasticiteit, die kleiachtige stoffen zo uiterst geschikt maakt voor de verwerking en de vormgeving. De plasticiteit wordt bij deze oxydemengsels verkregen door de toevoeging van oplossingen van hoogmoleculaire organische stoffen, zogenaamde binders. Deze verdampen of verbranden geheel bij het sinterproces¹⁾.

Voor deze synthetische keramiek gebruikt men

dezelfde typen ovens, die ook verder in de keramiek toegepast worden. Het is noodzakelijk de gasatmosfeer nauwkeurig te regelen, omdat veel gebruikte metaaloxiden als TiO_2 , Fe_2O_3 en MnO gemakkelijk kunnen worden geoxydeerd en gereduceerd. De gewenste fysische eigenschappen worden hierdoor sterk beïnvloed.

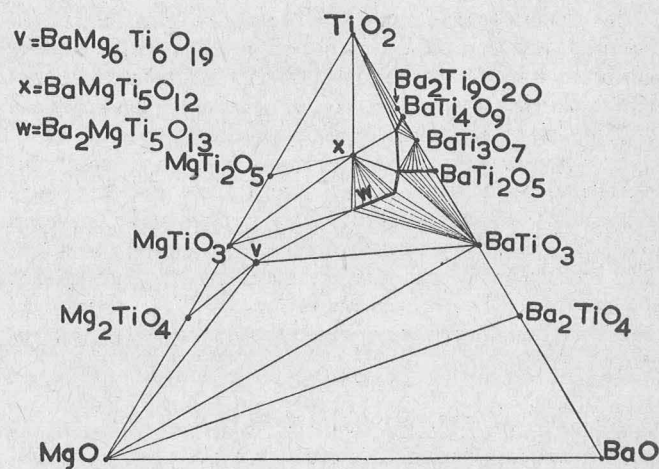


Fig. 1. Phasendiagram van het systeem BaO—MgO—TiO_2 . Hierin is de verbinding X een stof met zeer hoge diëlectrische verliezen. Een belangrijk deel van mengsels in dit systeem is dus niet voor de vervaardiging van condensatoren te gebruiken.

*) Verbonden aan het Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven.

Tabel I.
Verschillende eigenschappen bij materialen met gelijke
kristalstructuur.

Mineraal	Samenstelling mineraal	Diëlectrisch materiaal	Ferromagnetisch materiaal	Halfgeleidend materiaal
Spinel Magnetiet	MgAl ₂ O ₄ Fe ₃ O ₄	Mg ₂ TiO ₄	(Mn, Zn)Fe ₂ O ₄ (Ni, Zn)Fe ₂ O ₄	(Fe ^{II} , Mg)(Fe ^{III} , Cr)O ₄
Magnetoplumbiet	PbFe ₈ Mn ₄ O ₁₉	BaMg ₆ Ti ₆ O ₁₉	BaFe ₁₂ O ₁₉	
Perofskiet	CaTiO ₃	BaTiO ₃ SrTiO ₃ BaZrO ₃	(La, Sr)MnO ₃	(La, Sr)MnO ₃ (La, Sr)CoO ₃ (Sr, La)TiO ₃

Voor de ontwikkeling van deze materialen was, naast vele fysische en chemische metingen, een uitvoerig kristallografisch onderzoek noodzakelijk. De gewenste fysische eigenschappen, vooral die van ferromagnetische stoffen, zijn namelijk zeer sterk afhankelijk van de kristalbouw. Ook heeft de kennis van de kristalroosters aanleiding gegeven tot de bereiding van vele variaties of van geheel nieuwe oxydecombinaties. Het is achteraf interessant om te zien hoe in een klein aantal kristalsystemen zeer uiteenlopende fysische eigenschappen op de voorgrond kunnen treden. In tabel I is hiervan een overzicht gegeven.

Voor de ontwikkeling van diëlectrische materialen heeft ook de bestudering van phasendiagrammen van oxydesystemen een belangrijke rol gespeeld. De kennis hiervan leert namelijk, hoe men stoffen met uiteenlopende eigenschappen kan combineren en de vorming van nieuwe fasen met minder gewenste eigenschappen kan vermijden. Een voorbeeld hiervan is gegeven in fig. 1.

Diëlectrische materialen.

Als anorganische diëlectrica voor de vervaardiging van condensatoren kende men aanvankelijk slechts glas, porselein en mica. Vooral voor toepassingen bij hoge frequenties stelde men hieraan steeds hogere eisen. Daar mica als natuurproduct wisselend van eigenschappen was en bovendien niet altijd in voldoende mate verkrijgbaar, was men gedwongen speciale stoffen te ontwikkelen ter vervanging. De eisen die men stelt betreffen in de eerste plaats de waarde van de diëlectrische constante ϵ , de temperatuurcoëfficiënt ($TC = \frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT}$) hiervan en de diëlectrische verliezen. Verder let men op de doorslagspanning, de vochtgevoeligheid, en de veroudering²⁾.

Men kan de diëlectrische materialen indelen volgens opklimende waarden van de diëlectrische constante. In de laatste jaren hecht men echter meer waarde aan een indeling volgens de waarde van de temperatuurcoëfficiënt hiervan. Tussen beide waarden bestaat echter een eenvoudig verband, zodat beide reeksen ongeveer dezelfde opvolging van materialen laten zien. Een duidelijk inzicht in de betekenis van ϵ en het verband tussen ϵ en de TC verkrijgt men door de formule van *Clausius* en *Mosotti*: $\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha$.

Hierin stelt N het aantal polariseerbare deeltjes per cm³ voor en α de polariseerbaarheid van deze deeltjes. Hoewel deze formule slechts geldig is voor isotrope stoffen, vormt hij een goede leidraad voor het onder-

zoek van minder symmetrisch gebouwde stoffen. Uit deze formule blijkt, dat als het product $\frac{4\pi}{3} N\alpha$ tot 1 nadert, ϵ zeer groot wordt en bovendien zeer gevoelig voor kleine variaties van N of α , zodat het verschil in de waarde van $N\alpha$ bij stoffen met $\epsilon > 100$ zeer gering is. Door differentiatie kan uit de formule van *Clausius* en *Mosotti* een uitdrukking voor de temperatuurcoëfficiënt (TC) van ϵ gevonden worden, die voor hogere waarden van ϵ vereenvoudigd kan worden tot:

$$TC = \frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT} = -\epsilon\beta + \frac{\epsilon}{3\alpha} \frac{d\alpha}{dT},$$

waarin β de lineaire uitzettingscoëfficiënt voorstelt.

In tabel II is voor een aantal diëlectrica de waarde van ϵ en TC samengevat³⁾. Het blijkt experimenteel dat voor stoffen met een waarde van $\epsilon > 100$ de eerste term de TC nauwkeurig beschrijft. Bij lage waarden van ϵ overweegt de positieve 2de term. Uit de tabel blijkt duidelijk, dat de volgorde van de diëlectrica volgens ϵ en volgens TC ongeveer dezelfde is. Men ziet tevens, dat voor de hogere ϵ -waarden tegenwoordig uitsluitend titaanoxydeverbindingen gebruikt worden.

Tabel II.

Voorbeelden van toegepaste keramische diëlectrica.

Samenstelling	Diëlectrische constante	Temperatuur- coëfficiënt
MgSiO ₃	6,5	+ 200 × 10 ⁻⁶
Mg ₂ TiO ₄	16	+ 100 "
MgTiO ₃	18	+ 100 "
BaMg ₆ Ti ₆ O ₁₉	20	+ 20 "
BaTi ₄ O ₉	40	+ 100 "
La ₂ O ₃ -TiO ₂ -verbindingen	ong. 40	ong. 0 "
ZrTiO ₄	43	- 100 "
TiO ₂	ong. 100	- 800 "
CaTiO ₃	150	-1500 "
SrTiO ₃	250	-3000 "
BaTiO ₃	1200	—
BaTiO ₃ houdende mengkristallen	250-7000	—

Door verschillende processen gaat een deel van de door middel van een wisselspanning toegevoerde energie als warmte verloren. In de stroom-tijd-karakteristiek treedt hierdoor een phaseverschuiving δ op. Als maat voor deze verliezen gebruikt men $\sin \delta$ of $\tan \delta$.

Het heeft veel moeite gekost om van TiO₂ een bruikbaar diëlectricum te maken. In zuivere vorm vertoont het namelijk zeer hoge diëlectrische verliezen. Door allerlei bijmengsels heeft men deze tenslotte

kunnen onderdrukken. Vaak wordt hiervoor ZrO_2 gebruikt. Het is echter gebleken, dat ook enkele Al_2O_3 de diëlectrische verliezen zeer sterk doen dalen. In de eerste plaats wordt door het opnemen van Al^{3+} -ionen in het rutielrooster de neiging van het TiO_2 tot reductie bij hoge temperatuur verminderd. Hiermee gaat gepaard een beïnvloeding van de verschillende roosterfouten die waarschijnlijk ook voor een belangrijk deel de verliezen veroorzaken²⁾.

De beide laatste diëlectrica van tabel II wijken sterk af van de rest. Men kan bij deze stoffen eigenlijk niet meer spreken van een diëlectrische constante, omdat ϵ zeer sterk afhankelijk is van de temperatuur en van de elektrische veldsterkte. In een bepaald temperatuurgebied treden hysteresisverschijnselen op, die geheel analoog zijn aan die van de ferromagnetische materialen. Zo kan na het tijdelijk aanleggen van een elektrisch veld een belangrijk remanente polarisatie voortbestaan. In deze toestand zijn deze materialen ook piezoëlectrisch, zodat ze met succes in plaats van kwarts en seignette-zout gebruikt kunnen worden⁴⁾.

Ferromagnetische materialen.

De ontwikkeling van keramische ferromagnetische stoffen in Nederland behoort wel tot de fraaiste resultaten van het wetenschappelijke onderzoek van vaste stoffen. Voor men over deze stoffen kon beschikken was men geheel aangewezen op metalen, die echter niet geschikt zijn voor toepassingen bij hoge frequenties, door de hierin optredende wervelstromen bij veranderende inductie. De nieuwe keramische materialen hebben zo'n grote specifieke weerstand (10^2 à $10^7 \Omega \text{ cm}$), dat de verliezen door wervelstromen te verwaarlozen zijn. We kunnen hier slechts enkele belangrijke fysische grootheden bespreken, namelijk de verzadigingsmagnetisatie, de remanente magnetisatie, de coërcitiefkracht en de permeabiliteit.

In de ferromagnetische toestand treedt in een kristal een verdeling in kleine gebiedjes (Weiss-gebiedjes), die spontaan gemagnetiseerd zijn, op. De magnetisatie-richtingen hiervan zijn echter zodanig verdeeld, dat uitwendig hiervan niets te bemerken is. Met behulp van een sterk magnetisch veld kan men de magnetisatie van al deze gebiedjes gelijk richten en dan de totale magnetisatie meten. In tegenstelling tot metalen verwacht men, dat in ionenkristallen de verzadigingsmagnetisatie een eenvoudige grootheid is, namelijk gelijk aan de som van de magnetische momenten van de in de stof aanwezige ionen, vnl. ionen van de ijzergroep. Men heeft echter slechts bij één groep stoffen, mengkristallen van manganieten van zeldzame aarden en aardalkali-metalen, deze volledige parallelrichting van de magnetische momenten kunnen aantonen⁶⁾. Het is door het werk van Néel⁵⁾ duidelijk geworden, dat in vele ferromagnetische oxyden deze momenten niet alle parallel gericht zijn, maar voor een belangrijk deel antiparallel. In tegenstelling tot de echte antiferromagnetische stoffen is er bij deze stoffen een overschot, dat men als verzadigingsmagnetisatie meet. In de groep van de ijzeroxydeverbindingen met spinelstructuur, waartoe de technisch belangrijke Ferroxuben⁷⁾ behoren, is de onderlinge oriëntatie van de ionenmomenten geheel duidelijk geworden. In de elementaircel treft men tussen de 32 O-ionen veel holten, die door 4 of 6 O-ionen omringd zijn. Van deze holten zijn

8 tetraëderholten en 16 octaëderholten door de kleine metaalionen bezet. Door Verwey en Heilman⁸⁾ is onderzocht hoe bij ferrieten de verdeling van de metaalionen over deze holten geschiedt. Zij vonden dat slechts het niet-magnetische ZnFe_2O_4 en CdFe_2O_4 „normale” ferrieten zijn, d.w.z. dat de Zn- of Cd-ionen op de tetraëderplaatsen komen en de tweemaal zo talrijke Fe-ionen op de octaëderplaatsen. In de overige ferrieten (van Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} en Cu^{2+}) vindt men de ene helft van de ijzer-ionen op de tetraëderplaatsen, de andere helft samen met de tweewaardige ionen op de octaëderplaatsen. Volgens Néel wordt het ferromagnetisme van deze stoffen veroorzaakt door een sterke antiferromagnetische wisselwerking tussen magnetische ionen, voor zover aanwezig, op de tetraëder- en de octaëderplaatsen. De verzadigingsmagnetisatie is in dit geval het verschil tussen deelmagnetisaties van de octaëder-vulling en de tetraëder-vulling. Door het werk van Gorter⁹⁾ is deze theorie op fraaie wijze bevestigd. Hij kon zelfs omgekeerd uit de verzadigingsmagnetisatie de verdeling van de ionen in mengkristallen berekenen.

De beginpermeabiliteit, d.i. de permeabiliteit in de ongemagnetiseerde toestand gemeten bij kleine amplitude van de veldsterkte, en de coërcitiefkracht, de negatieve veldsterkte nodig om de in een sterk veld teweeggebrachte magnetisatie weer op te heffen, zijn beide afhankelijk van de kristalstructuur, namelijk van de anisotropie hiervan. De spontane magnetisatie in de Weiss-gebiedjes geschiedt niet in willekeurige richtingen maar slechts in enkele kristallografische voorkeursrichtingen. Zelfs een kubisch kristal is in dit opzicht niet isotroop: er is een zekere energie nodig om de richting van de magnetisatie te veranderen.

Ook de bovengrens van de frequentie, tot welke men deze ferrieten kan gebruiken hangt samen met de kristalanisotropie. Een magnetisch elementairmagneetje kan men voorstellen als een tolletje met een zekere draaiimpuls, met zijn as in een van de voorkeursrichtingen. Indien een anders gericht magnetisch veld wordt aangelegd voert het tolletje een precessiebeweging uit die door demping eindigt bij een nieuwe evenwichtsstand. In een wisselend magneetveld treedt bij een bepaalde frequentie resonantie op waarbij de precessiebeweging zeer sterk wordt en waarbij door de demping hiervan hoge verliezen optreden. Het is duidelijk dat deze resonantiefrequentie, die de toepassing begrenst, hoger ligt naarmate de kristalanisotropie groter is. Door de polykristallijne structuur en de inwendige demping is de resonantie niet scherp. Reeds bij lagere frequenties worden de verliezen hoog. Als grensfrequentie kiest men vaak de frequentie waarbij $\tan \delta = 0.1$.

We zien dus dat men in kubische kristallen met een geringe kristalanisotropie kan verwachten een kleine coërcitiefkracht, een hoge aanvangspermeabiliteit en een betrekkelijk lage resonantiefrequentie. Deze eigenschappen vindt men bij de ferrieten met spinelstructuur. In tabel III is een overzicht gegeven van twee belangrijke Ferroxuben-reeksen¹⁰⁾. Deze vervullen tezamen de behoefte aan materialen met een hoge beginpermeabiliteit enerzijds met een hoge „grensfrequentie” anderzijds.

Bij de eerste reeks is men er in geslaagd de magnetostrictie, die een ander soort anisotropie veroorzaakt,

Tabel III.

Overzicht van de eigenschappen van Ferroxcube-reeksen ¹⁰⁾.

Materiaal	Begin-permeabiliteit	Curie temp. °C	Frequentie waarbij $\tan \delta = 0.1$ in KHz	verzagingsmagnetostrictie $\lambda_o \times 10^6$
IIIA mangaan-	1750	130	300	-1.0
IIIB zink-	1245	160	360	-0.5
IIIC ferrieten	1280	190	420	ong. 0
IIID	806	235	830	-1.1
IVA nikkel-	650	140	1500	-4.2
IVB zink-	230	265	5500	-7.5
IVC ferrieten	90	385	16000	-15.5
IVD	45	465	29000	-18.5
IVE	17	585	60000	-22

de spanningsanisotropie, zeer laag te maken.

Het andere uiterste, zeer hoge kristalanisotropie, heeft men enkele jaren geleden ontdekt bij ferromagnetische stoffen, die de structuur hebben van het mineraal magnetoplumbiet, en voornamelijk uit $\text{MeO} \cdot 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$) bestaan ¹¹⁾. Deze stoffen hebben een hexagonale structuur met een grote assenverhouding ($c = 23.3 \text{ \AA}$, $a = 5.86 \text{ \AA}$) waarbij de c-as de voorkeursrichting van de spontane magnetisatie is.

Bij deze sterk anisotrope kristalstructuur behoort een zeer grote coërcitiefkracht, een lage beginpermeabiliteit en een zeer hoge resonantiefrequentie. Speciaal de Ba-verbinding wordt gebruikt voor permanente magneten, die in sterk demagnetiserende velden toegepast kunnen worden zonder verlies in de remanente magnetisatie (Ferroxdure). Het bereiken van de hoge coërcitiefkracht vereist nog een bijzondere bereidingswijze. Het is nodig dat de afzonderlijke kristalletjes zo klein zijn, dat ze uit een enkel Weiss-gebiedje bestaan. Het sinterproces moet dus zo geleid worden dat een zeer fijn kristallijn en toch dicht materiaal ontstaat. Doordat bij deze stof slechts één voorkeursrichting voor de magnetisatie bestaat is



Fig. 2. Gericht Ferroxdure. De kristallen liggen ongeveer horizontaal. De verticale lijntjes geven de verdeling in Weiss-gebiedjes aan. Door de onderlinge beïnvloeding is deze verdeling in vele kristallen doorlopend.

de remanente magnetisatie slechts 50 % van de verzadigingswaarde. Met een bijzondere werkwijze, het richten van de kristallen, heeft men dit belangrijk verbeterd ¹²⁾. In de pers, waarin het fijngemalen voorgestookte poeder samengedrukt wordt, heeft men een magneetspoel aangebracht. In het magnetische veld hiervan draaien de afzonderlijke deeltjes zich met de c-as in de veldrichting. Bij het hierop volgende samenpersen in het magneetveld blijft de oriëntatie behouden, en ook bij het sinterproces. In figuur 2 is een microfoto van een gepolijste doorsnede van het gerichte „Ferroxdure” weergegeven ¹²⁾. Om een duidelijker beeld te verkrijgen is dit monster bij hoge temperatuur gesinterd waardoor grote kristallen zijn gevormd. Bovendien zijn hierin de Weiss-gebiedjes zichtbaar gemaakt met behulp van een kolloïdale oplossing van ferromagnetisch ijzeroxyde.

Een zeer verwante verbinding is $\text{K}_2\text{O} \cdot 11 \text{Fe}_2\text{O}_3$ met de zogenaamde $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -structuur. In de elementaire cel vindt men alleen een verschil in de laag die K of Ba bevat. Terwijl bij de Ba-verbinding de overschotmomenten van de cel-helften parallel gericht zijn, zijn deze bij de K-verbinding juist antiparallel, zodat deze stof niet ferromagnetisch is ¹¹⁾.

Halfgeleiders.

Bij de vorige groepen materialen wordt er naar gestreefd een zo hoog mogelijke elektrische weerstand te bereiken. Het is echter ook mogelijk geleidende keramische materialen te maken. Het elektrische geleidingsvermogen hiervan onderscheidt zich van dat van metalen, niet alleen doordat het veel geringer is, maar ook door de temperatuurcoëfficiënt ervan. Metalen geleiden bij hogere temperatuur minder goed, doordat de vrije weglengte van de elektronen kleiner wordt tengevolge van toenemende roostertrillingen.

Voor halfgeleiders, waartoe de geleidende keramische materialen behoren, is het een typische eigenschap dat bij stijgende temperatuur het geleidingsvermogen exponentieel toeneemt. Op deze eigenschap berust de voornaamste toepassing: het gebruik als inschakelweerstand voor gloeielementen (bijv. indirect verhitte kathodes van radiobuizen) of voor elektrische motoren. Verder kunnen ze dienst doen als thermometers en bolometers.

Bij de meeste keramische halfgeleiders hangt het geleidingsvermogen samen met de aanwezigheid van ionen van hetzelfde element met verschillende valentie op overeenkomstige plaatsen in een kristalrooster ¹³⁾. Een duidelijk voorbeeld hiervan is magnetiet, Fe_3O_4 , waarin zowel Fe^{2+} - als Fe^{3+} -ionen voorkomen op de octaëderplaatsen van het spinelrooster. Door de statistische verdeling van deze Fe^{2+} - en Fe^{3+} -ionen is het electron dat een Fe^{2+} -ion meer heeft dan een Fe^{3+} -ion nauwelijks aan het Fe^{2+} -ion gebonden. Het kan gemakkelijk op een naburig Fe^{3+} -ion overgaan, waarbij dan deze ionen hun waardigheid verwisseld hebben. In dit voorbeeld zijn van beide soorten ionen zeer vele aanwezig, het geleidingsvermogen is groot, bij kamertemperatuur ongeveer $10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Om een geleidingsvermogen van bijvoorbeeld $10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ te verkrijgen is het echter reeds voldoende, dat een kleine hoeveelheid ($< 1 \%$) van de ionen een waardigheid heeft die van die van de rest afwijkt.

Dergelijke kleine gehalten ontstaan bij vele metaaloxiden gemakkelijk indien ze in een oxyderende of reducerende atmosfeer verwarmd worden. Nikkel-

oxyde bij voorbeeld, dat in de ideale stoechiometrische samenstelling een heldere groene kleur heeft, heeft een specifieke weerstand van ongeveer $10^{12} \Omega \text{ cm}$. Bij 500°C in lucht neemt het echter extra zuurstof op, het wordt zwart en geleidend. Zo kan men omgekeerd titaanoxyde door verhitting in waterstof tot een willekeurige graad reduceren. Ook dit wordt donker van kleur en geleidend. De afwijking van de ideale samenstelling behoeft slechts zeer gering te zijn, het kristalrooster heeft dan geen meetbare verandering ondergaan. Het geoxydeerde nikkeloxyde en het gereduceerde titaanoxyde zijn voorbeelden van oxydatie en reductiehalfgeleiders. In de eerste soort hebben sommige metaalionen een hogere valentie dan de rest. Men kan zeggen, dat er op deze plaatsen electronen ontbreken, terwijl deze lege plaatsen (electronengaten) opschuiven als door een elektrisch veld van naburige ionen electronen overspringen. Men noemt deze halfgeleiders dan ook wel gatengeleiders. Bij deze tweede soort halfgeleiders komen juist ionen voor die een electron meer bezitten dan de overige ionen. Deze halfgeleiders worden electronengeleiders genoemd.

De extra-lading van de ionen met afwijkende valentie wordt gecompenseerd door het ontbreken van andere ionen in het kristalrooster. In oxydatiehalfgeleiders ontbreekt een aantal metaalionen, in reductiehalfgeleiders een aantal O-ionen. Bij lage temperatuur zijn de electronengaten of de extra-electronen enigszins gebonden aan deze roostergaten. Bij hoge temperatuur worden deze ladingsdragers door de thermische energie weer vrij. Daardoor neemt de specifieke weerstand ρ exponentieel met de temperatuur af volgens $\rho = \rho_\infty e^{q/kT}$. Hierin is ρ_∞ een konstante, die o.a. omgekeerd evenredig is met het aantal ladingsdragers per cm^3 , q de activeringsenergie en k de konstante van Boltzmann.

Het is moeilijk om door oxydatie of reductie van een zuiver oxyde een bepaalde waarde van de specifieke weerstand of van de temperatuurcoëfficiënt te verkrijgen. Dit kan echter wel geschieden volgens de methode van Verwey, Haaijman en Romeyn¹⁴⁾, de methode van de geleide valentie. Volgens deze methode wordt aan een oxyde, dat o.a. ionen van veranderlijke valentie bevat, een kleine hoeveelheid van een oxyde toegevoegd, dat metaalionen bevat, die ook in het kristalrooster passen, maar die een afwijkende, liefst vaste, waardigheid bezitten. Een duidelijk voorbeeld van deze methode is de toevoeging van Li_2O aan NiO . Een geringe hoeveelheid Li^{1+} -ionen wordt in het kristalrooster opgenomen, terwijl een overeenkomstig aantal Ni^{2+} -ionen overgaat in Ni^{3+} -ionen. Op deze manier wordt een vrij goed reproduceerbaar geleidingsvermogen verkregen. Het is niet noodzakelijk een rechtstreekse vervanging van het ion met variabele waardigheid toe te passen. Men kan bijvoorbeeld de valentie van Ti-ionen in SrTiO_3 beïnvloeden door een deel van het Sr door La te vervangen. Een overeenkomstige hoeveelheid Ti^{4+} -ionen gaat dan over in Ti^{3+} -ionen.

Tabel IV geeft een overzicht van verschillende oxydecombinaties.

Tabel IV.

Voorbeelden van de geleide valentie. Achter elke oxyde is aangegeven het element, dat als oxyde toegevoegd, de gewenste invloed heeft.

Methode	Reductie	Oxydatie
Direct	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—Ti}$ $\text{TiO}_2\text{—Ta, Sb}$	NiO—Li
Indirect	$\text{SrTiO}_3\text{—La}$	$\text{LaMnO}_3\text{—Sr}$ $\text{LaCoO}_3\text{—Ba}$

Eindhoven, 10 Juli 1953.

- ¹⁾ IJdens, R. A., Philips tech. Tijdschr. 10, 215 (1948).
- ²⁾ Verwey, E. J. W. en Bügel, R. D., Philips tech. Tijdschr. 10, 232 (1948).
- ³⁾ Jonker, G. H., De Ingenieur 65, E 154 (1953).
- ⁴⁾ Jonker, G. H. en Santen, J. H. van, Philips tech. Tijdschr. 11, 176 (1949).
- ⁵⁾ Néel, L., Ann. Physique 3, 137 (1948).
- ⁶⁾ Jonker, G. H. en Santen, J. H. van, Physica 16, 337 (1950).
- ⁷⁾ Snoek, J. L., New Developments in Ferromagnetic Materials, Elsevier Publishing Comp., New York—Amsterdam, 1947.
- ⁸⁾ Verwey, E. J. W. en Heilman, E. L., J. Chem. Phys. 15, 174 (1947).

- ⁹⁾ Gorter, E. W., Nature 165, 798 (1950); Dissertatie Leiden 1954 (verschijnt in Philips Res. Rep.).
- ¹⁰⁾ Went, J. J. en Gorter, E. W., Philips tech. Tijdschr. 13, 213 (1951).
- ¹¹⁾ Went, J. J., Rathenau, G. W., Gorter, E. W. en Oosterhout, G. W. van, Philips tech. Tijdschr. 14, 33 (1953).
- ¹²⁾ Rathenau, G. W., Smit, J. en Stuyts, A. L., Z. Phys. 133, 250 (1952).
- ¹³⁾ Boer, J. H. de en Verwey, E. J. W., Proc. Phys. Soc. 49, extra part, 59 (1937).
- ¹⁴⁾ Verwey, E. J. W., Haaijman, P. W. en Romeyn, F. C., Philips tech. Tijdschr. 9, 239 (1947).

Uit Wetenschap en Techniek

Nobelprijswinnaars.

061.75.091 Krebs 061.75.091 Lipmann : 577.1

Krebs en Lipmann — Nobelprijswinnaars.

Op 22 October jl. werd te Stockholm bekend gemaakt, dat de Nobelprijs voor de medische wetenschappen gelijkmatig verdeeld werd tussen Dr. H. A. Krebs (53 j.), hoogleraar in de biochemie aan de Universiteit van Sheffield, Engeland, en Dr. F. Lipmann (52 j.), hoogleraar in de biochemie, verbonden aan de medische faculteit van de Harvard Universiteit in de Verenigde Staten. Beide onderzoekers bezaten oorspronkelijk de Duitse nationaliteit.

In de officiële bekendmaking wordt de toekenning van

de prijs aan Krebs gebaseerd op zijn werk over de z.g. citroenzuur-cyclus, ook wel Krebs-cyclus of tricarbonzuur-cyclus genoemd. Terloops zij hier opgemerkt, dat ook de ornithine-cyclus, welke een verklaring geeft van de ureum-synthese uit aminozuur-stikstof, van Krebs afkomstig is.

De citroenzuur-cyclus, die in 1936 door Krebs werd gepostuleerd en die nadien werd uitgebreid en bewezen, ontleent zijn naam aan de synthese en de daaraanvolgende oxydatieve afbraak van citroenzuur, als slotphase van de intermediaire stofwisseling van koolhydraten en vetten, terwijl het ook reeds bekend is, dat verschillende aminozuren metabolieten leveren, die via de citroenzuur-cyclus worden verbrand.

De citroenzuur-cyclus heeft dus een uitermate centrale plaats in het schema, dat biochemici hebben opgesteld