לא למכירה

המועצה הלאומית למחקר ופתוח
אגוד למחקר קרמי

ילקוט

האגוד למחקר קרמי

מס. 14

חיפה, קרית הטכניון, ניסן תשכ"ג אפריל 1963

תכן הענינים

דף מס׳

„המכפיל״ חיפה, טלפון 4645

I

האגוד למחקר קרמי ומכון לקרמיקה וסיליקטים

א. וישינסקי

לפי ההסכם שנחתם בין האגוד למחקר קרמי ומוסדות ממשלתיים הועברו המעבדות של האגוד למכון לקרמיקה וסיליקטים. לפי זה יבוצעו כל המחקרים במעבדות של המכון אשר התחילו בהרחבתן וציודן.

עם הקמת המעבדות של המכון, יחולו שנויים בתחום פעולותיו של האגוד והוא ישתתף באופן בלתי ישיר בניהול של המעבדות של המכון ע"י נציגות במועצת המכון. האגוד יתרכז בשטחים ארגוניים אחרים כגון: עריכת הרצאות, ימי עיון, כנוסים, תערוכות, ארגון חוג קרמיקאים, הוצאת הילקוט ופרסומים אחרים.

האגוד רואה כעת את המטרה העקרית לקרב את התעשיה הקרמית למכון.

ביסוד המכון לקרמיקה וסיליקטים, התגשם למעשה חזון של ראשוני מיסדי האגוד למחקר קרמי מלפני 13 שנה. השאיפה להרחבת שטחי המחקר לא רק בשדה הקרמיקה בלבד, אלא גם בענפים הקרובים לה, כגון: זכוכית, מלט ואמאיל.

ד"ר ש. וידנבאום, מנהל המכון וממומחה מטעם האו"ם, אשר עבד ב"קורנינג גלס וורקס" עשר שנים, צרף כמה מילים על המכון.

אנו מאמינים כי שתוף הפעולה בין המכון והאגוד יתרום הרבה להרמת קרן התעשיה הקרמית בישראל לכל ענפיה, ואנו מאחלים הצלחה למכון לקרמיקה וסיליקטים בכל פעולותיו.

המכון הישראלי לקרמיקה וסיליקטים

ד"ר ש.ש. וידנבאום

עם הקמת המכון הישראלי לקרמיקה וסיליקטים ע"י הקרן המיוחדת של האומות המאוחדות, אנו נכנסים לשלב חדש לקדום הכלכלה והתעשיה הישראלית, ע"י סיוע טכני.

דבר זה נתאפשר הודות למאמציהם של גופים שונים. ראשית, התעשיות הקרמיות אשר הבינו כי הידע הטכני אינו מבחינת מותרות, אלא הכרח. אם תקציב היחיד אינו מאפשר זאת, אזי הדבר צריך להעשות על בסיס קואופרטיבי. מתוך הנחה זו, בעזרת ממשלת ישראל, ומאוחר יותר, הקרן האמריקאית, הוקמו מעבדות האגוד למחקר קרמי. מעבדות אלו כוונו בעיקר למחקר קרמי ועבודות מעבדה חימיות. מאז הקמתן של המעבדות, ניכרת התקדמות רבה בשטחים אלו. כעת הגיע הזמן להגדיל את המעבדות ואת שטחי פעולותיהן. הגדלה זו תתן לתעשיות הקרמיקה והסיליקטים את כח האדם והמכשירים בהם יוכלו להעמיק ולבסס את מחקריהם בחומרים ובשיטות העבודה הקשורות בתעשיות אלו. הציוד החדש יאפשר לקבוצה מאומנת של מומחים לקרמיקה וסיליקטים לנסות את הריאקציה של טמפרטורות גבוהות ע"י צלומי רנטגן ושיטות פטרוגרפיות, וללמוד את התכונות המינרולוגיות והכימיות של החומרים השונים הקשורים בתעשיות אלה. נוסף לזה, הגדלת המעבדות תאפשר נסיונות לשפור תעשיות הזכוכית, האמלים והמלט.

חברת הזכוכית "קורנינג גלס וורקס" בארה"ב הוציאה ספר קטן הנקרא "חול ודמיון". חוברת זו מראה את האפשרויות התעשיתיות הבלתי מוגבלות ואת התוצאות שאפשר להשיג כאשר נותנים למהנדסים וכימאים שיש להם שני נתונים אלה את הציוד המתאים לעבודות מחקר. בארץ זו, בה הנגב והדמיון ניכרים בכל מקום, עומד המכון הישראלי לקרמיקה וסיליקטים בפני משימה שאין לבטלה.

סקר שיטות לאנליזה של סיליקטים הנהוגות במעבדות האיגוד למחקר קרמי

ד"ר א. לנדסברג ו-ר. פישר M.Sc.

ת מ צ י ת

(המאמר האוריגינלי נמצא בחלק הלועזי של הילקוט)

על שיטות האנליזה של סיליקטים, התפרסמו הרבה מאמרים, דבר המצביע על ההתענינות הגדולה בנושא זה.

מאותה הסיבה, אנחנו מפרסמים את נסיוננו המבוסס על עבודה של כמה אלפי דוגמאות. הפרסום דן בהתאמת שיטות קימות לחומרי הגלם המקומיים. הקביעות הנדונות במאמר מתיחסים בעיקר לאלמנטים הבאים: Mg, Ca, Ti, Fe, Al, Si

התקפת החומר נעשית ע"י התכה עם $Na_2O_2 + KOH$ או קרבונט (לבדיקות הדורשות דיוק יותר גדול) או ע"י המסת החומר בתערובת של $HNO_3 + H_2SO_4, HF$.

קביעת SiO_2

כאשר הדוגמא לבדיקה מכילה יותר מ-100 mg/l אנחנו משתמשים בשיטה הוולומטרית. לבדיקות השיגרתיות משתמשים בשיטה גרבימטרית עם קינולין, או בהפרש ע"י FH. לשם דיוק יותר גדול משתמשים בשיטה גרבימטרית עם גלטין.

קביעת Al_2O_3

השיטה הוולומטרית עם קומפלקסון נותנת תוצאות נשנות ומדויקות. קביעה חצי-כמותית של אלומינה בחרסית דמוית צור, ע"י D.T.A. מתוארת במאמר קודם. שיטות מדויקות גרבימטריות הן עם אוקסין או השטה הקלסית. הערכה מהירה של אלומינה ע"י חסור מתוארת במאמר.

קביעת CaO

כמויות קטנות אפשר לקבוע ע"י שלהבת. כמויות של יותר מ- 5 mg/100cm^3 מטטרים ע"י קומפלקסון.

קביעת MgO

אנחנו מעדיפים את הטטרציה עם קומפלקסון לשיטה הגרבימטרית או קולורימטרית. אם הכמות קטנה מאד, מוסיפים תמיסה סטנדרטית.

קביעת Fe_2O_3

בשביל כמויות קטנות כמו למשל עד 5% משתמשים בשיטה הקולו-רימטרית עם חומצה סולפוסליצילית. בשביל כמויות יותר גדולות משתמשים בטיטרציה עם דו כרומת האשלגן.

קביעת TiO_2

נעשית בכל המקרים ע"י קולורימטריה עם H_2O_2.

הועדה הטכנית מס' 33 - חסיני אש

הארגון הבינלאומי לתקנים ("איסו")

מר הרברט גרונרוס

מהנדס קרמיקה - מומחה או"ם

ת מ צ י ת

(המאמר האוריגינלי נמצא בחלק הלועזי בילקוט זה)

הדו"ח מוסר על פעילות הועדה לחסיני - אש בשנת 1962 שהיתה רבה בשטחים שונים. הקושי העומד בפני הועדה הוא איחוד שיטות הבדיקה השונות הקיימות בארצות השונות.

פרטים מדויקים ניתנים לגבי המלצות הועדה ביחס לסעיפים הבאים:

א) שיטת בדיקה של חסינות אש P.C.E., גודל החרוטים (קונוסים), צורת הכנתם, מהירות החמום וכד'.

ב) הגדלים הסטנדרטיים של צורות מלבניות ויתדות, והסטיות המותרות לגבי המדות.

ג) שיטות שונות לאנליזה כימית.

ד) בדיקת חסינות - האש תחת עומס - מדות הדגם, מדידת הלחץ, מהירות החמום וכד'.

לבסוף ממליץ מר גרונרוס על השתתפות נציג ישראלי בדיוני הועדה הבינלאומית של חסיני - אש, כדי לקבל אינפורמציה מוקדמת עבור המפעלים המקומיים.

הפקת פצלות שדה (פלדשפטים) מסלעי שחם מהנגב

פרופ' א. זלטקין - המחלקה להנדסת מחצבים, הטכניון

ת מ צ י ת

כל הכמות של פצלת השדה אשר משתמשים בה בתעשיה הקרמית הישראלית מובאת מתנ"ל.

בסביבת אילת ישנם סדקי פגמטיטים המכילים פצלת שדה מאיכות טובה אבל הם דקים למדי וקשה לנצלם. רזרבות אלה הנן מוגבלות מאד.

בעיות הפקת פלדשפטים מפגמטיטים אינן פציפיות לישראל. היות ובארצות שונות מרבצי הפגמטיטים הולכים ונגמרים, התחילו לחפש מקורות חדשים של פלדשפטים, יותר הומוגנים ויותר רחבים מהפגמטיטים. הסלעים אשר מהם אפשר להפיק פלדשפטים אלקליים הם הסיאניטים- Syenites, בעיקר ה- Nepheline-Syenites והגרניטים (אבני שחם) האלקליים. להפקת הפלדשפטים מסלעי גרניט מסוימים במקום מהפגמטיטים יש יתרונות חשובים:

1) הרכב מינרלוגי ומבנה יותר הומוגנים וכתוצאה מכך תכולת פלדשפטים קבועה יחסית.
2) מרבצי הגרניט הנם בדרך כלל רחבים ויכולים להבטיח רזרבות חשובות.
3) הפקתם לא דורשת תהליכי מיון. הניצולת (Yield) מגיעה עד 50-60% פלדשפטים.

בנגב ובעיקר בסביבת תמנע ישנם מרבצים חשובים של סלעי גרניט עם הרכב כימי ומינרלוגי קרוב ל- Alaskites, אשר משתמשים בברית-המועצות להפקת פלדשפטים.

נעשו נסיונות עם דוגמאות Syenite ועם Granite מתמנע, אשר הראו שאפשר להוריד את ה- Fe_2O_2 של הגרניט האלקלי (Pink Granite) עד 0.3 - 0.4% באמצעות מכשיר להפרדה מגנטית, בו בזמן שב- Syenite לא ניתן להוריד את תכולת ה- Fe_2O_3 מתחת ל-0.6%.

בכדי לבדוק את תכונות הפלדשפט אשר הופק מה- Aplitic Granite הוכנו שתי תערובות טפוסיות של קרמיקה סניטרית: אחת עם פלדשפט וקוורץ אשר נתקבלו מה- Aplitic Granite והשניה עם פלדשפט נורבגי וחול קוורץ מהנגב. אחרי שרפה ב-1220 מ.צ. הראו שתי התערובות את אותו המבנה (טקסטורה). צבע המוצר אשר הוכן עם הפלדשפט המקומי היה קצת יותר צהבהב מאשר המוצר אשר הוכן עם הפלדשפט הנורבגי. בשני המקרים היתה ההתכווצות ביבוש 4% וההתכווצות בשרפה 3%.

נסיונות מוקדמים אלה מראים שאפשר להפיק פלדשפטים לתעשיה הקרמית מהסלעים הגרניטיים מהנגב באמצעות תהליכים זולים יחסית.

תכונותיהן הטכניות של חרסיות לאור השקפות קולואידו-כימיות

מגיסטר איגנ' ש. רוזנברג

כשהחרסית נמצאת בדרגת פזור מסוימת של חלקיקיה, המספיקה להתפתחות תופעות הפנים מן הסוגים השונים, אפשר לצפות להופעת תכונות מסוימות של החרסית, לאחר ערבובה עם מים.

תופעות אלו מתגלות מכיון שבמינרלים חרסיתיים שונים נמצאת כמות מסוימת של חלקיקים "אקטיביים" בעלי קוטר קטן מהקוטר הגבולי האפיני לפזור קולואידי, ז.א. פחות מ - 0,1 מיקרון (בקאולינים גלמיים הם מהוים בערך 2%, בחרסיות גלמיות פלסטיות 4 - 13%, בבנטוניטים 10 - 60%). בגלל שטח הפנים המפותח של החרסיות, תופעות הפנים הן בעלות השפעה מהותית על תכונות המערכת חרסית-מים.

ההשפעה המיוחדת של גורם השטח על עצוב תכונותיהן של המסות החרסיתיות בולטת בכך שעם גדול מספר חלקיקי הקאולינים המונודיספרסיים גדלים ביחס ישר:

1. ערכו של כשר ההחלפה הבסיסית (הקטיונית)
2. תכולת המים במסה בעלת קונסיסטנציה נורמלית
3. הצמיגות היחסית של התרחיף
4. מי-ההתכווצות
5. הפלסטיות (המתבטאת במכפלה מתימטית של ערך הצפיפות המכסימלית וחוזק מכני מכסימלי למתיחה).

לעומת זאת קטנים ביחס הפוך:

1. הצפיפות המכסימלית של המסה במצב של קונסיסטנציה נורמלית.
2. עבים של קרומי המים המקיפים את הגרגירים בתוך המסה בעלת קונסיסטנציה נורמלית.
3. כמות המים בנקבוביות.

יש להדגיש שהמסקנות הללו הן תוצאה של מדידות והגדרות פשוטות. השמוש בתיאוריה החדשה של קולואידים ביחס לחרסית, המבוססת על תופעות הקשורות עם הווצרות וההשפעה ההדדית של מטענים חשמליים במערכות קולואידיות, דורש בראש וראשונה קביעת

סבות הם ואפים של המטענים החשמליים הנוצרים בחרסיות בשעת ערבובן עם מים.

המקורות למטענים הללו יכולים לשמש:

1. רשתות אידיאליות של מינרלים חרסיתיים, מאוזנות מבחינה חשמלית (שרטוט מס. 1). כל צרור ברשת המונטמורילוניט (שרטוט מס. 1ב') מוגבל ע"י שכבות זהות של רשתות טטראאדריות (SiO_4), לכן אצל חרסיות בנטוניטיות העשירות במונטמורילוניט הקשר בין הצרורות הוא רופף ופזורם במים טוב יותר ומתקדם יותר רחוק מאשר בחרסיות קאולינטיות; ובאמת בין צרורות הקאולינט (שרטוט מס.1א) המצויים בין שכבות שונות (מצד אחד בין טטר-אדרים של סיליקה ומצד שני יונים של ה- Al^{3+} בעלי מספר קואורדינציה - 6) נשארים כוחות ואן-דר-ואלס מועטים.
כדוגמא נביא את הדגמים של המבנה הסטרוקטורלי הניתן בשרטוט מס. 1 של:

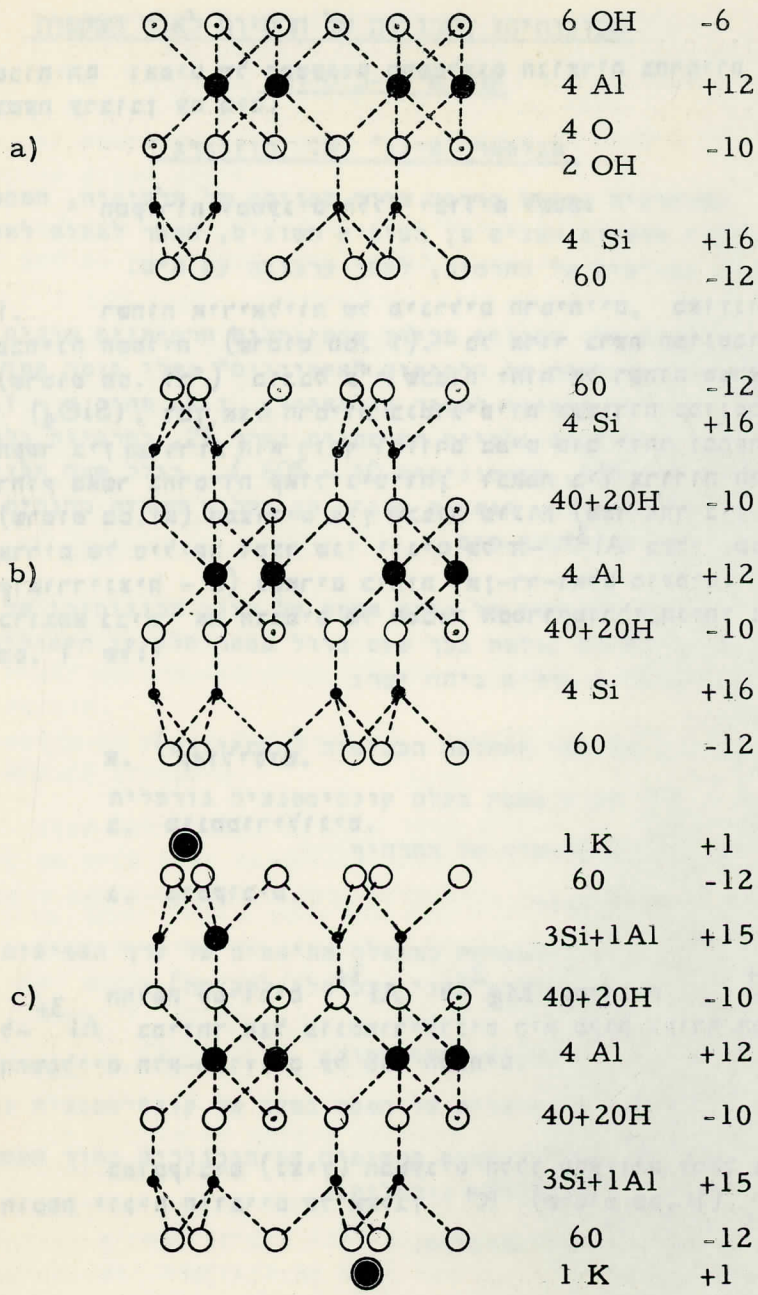
א. קאולינט.

ב. מונטמורילוניט.

ג. מוסקוביט.

החלפת קטיונים Al^{3+} ל- Mg^{2+} וקטיונים Si^{4+} ל- Al^{3+} במיוחד אצל מונטמורילוניט היא מקור לעודף המטענים החשמליים הלא-מאוזנים על פני השטחים.

במוסקוביט (נציץ) המטענים הללו מתאזנים למשל בדרך הוספת יונים חיוביים של אשלגן K^{+} (שרטוט מס. 1).



שרטוט מס. 1.

מבנה של המינרלים החרסיתיים

א. קאולינ‍יט; ב. מונטמורילוניט; ג. מוסקוביט.

בקאולינים המטענים הלא מאוזנים (בגלל חלופים איזו-מורפיים נדירים) נוצרים כרגיל בשטחי השבירה הנצבים למשטח הצרור. במקום השבר מתגלים קשרים חיוביים ושליליים, וכאן חלה ההידרוליזה.

הקבוצות הלא - רוויות AlO עוברות ל- $Al(OH)_3$ והחמצן המתקשר עם Si^{4+} ל SiO_2 יוצר עם מים חומצה צורנית.

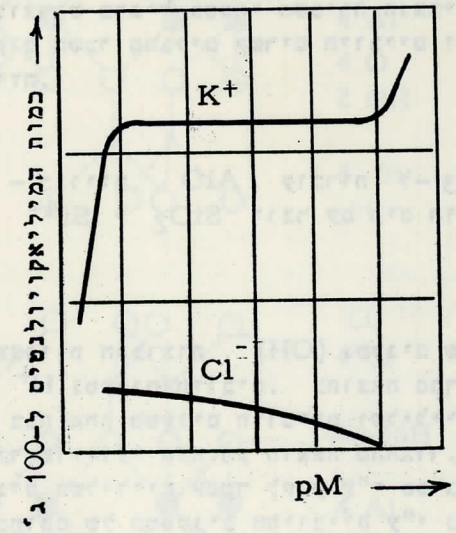
מקומות בהם מצויות הקבוצות $(OH)^-$ נטענים שלילית ומקומות בהם מצוי H^+ נטענים חיובית. כתוצאה מכך חלקיקי הקאולינים נושאים בבת אחת מטענים חיוביים ושליליים, כך שגודל הפוטנציאל הדיפוזיוני הוא רק תוצאה מהחבור. ידוע שנוכחותם של המטענים השליליים אפשר לקבע ע"י ספיגת הקטיונים, ואת נוכחותם של המטענים החיוביים ע"י ספיגת האניונים.

בשרטוט מס. 2 ניתנות עקומות הספיגה של היונים K^+ ו- Cl^- מתוך תמיסה 0.1 N של ה- KCl בהתאם ל- pH הנעשית ע"י החרסית.

העקומה הזאת מאפשרת להסיק את המסקנות החשובות הבאות:

1. כיון שבחרסית מצויים שטחים של חלקיקים הנושאים מטענים חיוביים ושליליים, מסוגלות החרסיות לספוג בבת אחת גם אניונים וגם קטיונים.

2. ירידה בספיגת יוני ה- Cl^- עם גדול pH מ-2 עד 10, בו בזמן שספיגת ה- K^+ היא קבועה, מעידה ללא ספק על דחיפת היונים Cl^- ע"י היונים $(OH)^-$ ועל אפשרות ספיגה פשוטה של $(OH)^-$, לכן מובן תפקידם המיוחד של היונים OH^- בשעת הנזלת תרחיפים חרסיתיים. העקומות מדגימות את שנוי המטען של חלקיקי החרסית בסביבה אלקלית חזקה. ב- pH מעל ל-10 ספיגת ה- K שוב מתחילה לעלות על חשבון מקומות חיוביים לשעבר הרוכשים עכשיו מטענים שליליים.



שרטוט מס' 2

עקומות ספיגת היונים K^+ ו- Cl^-

3. כתוצאה מספיגת היונים בעלי המטענים המנוגדים נוצרת, כידוע שכבה חשמלית כפולה של יונים. כאשר השכבה היא שלילית, השכבה החיצונית מורכבת מקטיונים. כתוצאה מההידרטציה נוצר קרום המהודק היטב לחלקיקי החרסית והמורכב מחלקיקים פולריים של המים המכוונים בצורה מסוימת. מאחורי השכבה החשמלית הכפולה הנ"ל נמצאת שכבה דיפוזיונית של היונים בעלי מטענים מנוגדים, ולבסוף מרחב חפשי עם חלק מהיונים במצב של דיסוציאציה, טעונים הפוך (במקרה זה קטיונים). בשעת תנועתה של השכבה הדיפוזיונית היונים בעלי המטענים המנוגדים נוטים הצידה ועל חלקם נוצרים מטענים עודפים בעלי אופי המתאים ליונים של החלק הפנימי בשכבה החשמלית הכפולה. נוכחותם ההדדית של המטענים החיוביים והשליליים על חלקיקי החרסית מסבירה את שורת התגובות האפיניות למערכת חרסית - מים.

טבלה 1

I. $O\boxed{SiO \quad Al} + H_2O \longrightarrow HO\boxed{SiO \quad Al}OH \longrightarrow H^+O^-\boxed{SiO \quad Al}^+ \quad OH^-$

(הידרטציה) (לאחר ההידרוליזה בסביבה ניטרלית)

II. $H^+O^-\boxed{SiO \quad Al}^+ \quad OH^- + NaOH \longrightarrow Na^+O^-\boxed{SiO \quad Al}O^-H^+ + H_2O$

(ריאקציה בסביבה בסיסית חזקה עם שנוי המטען)

III. $H^+O^-\boxed{SiO \quad Al}^+ \quad OH^- + HCl \longrightarrow OH^- + \boxed{SiO \quad Al}^+ \quad Cl^- + H_2O$

(ריאקציה בסביבה חומצית חזקה עם שנוי המטען)

IV. $2\left[H^+O^-\boxed{SiO \quad Al}^+ \quad OH^-\right] \longrightarrow H^+O^-\boxed{SiO \quad Al}\boxed{O}\boxed{SiO \quad Al}^+OH^- + H_2O$

(הוצרות מבנה בתוך התרחיף)

V. $H^+O^-\boxed{SiO \quad Al}\boxed{O}\boxed{SiO \quad Al}^+ \quad OH^- \quad 2NaOH \longrightarrow H_2O + 2\left[Na^+O^-\boxed{SiO \quad Al}^+ \quad OH^-\right]$

(השמדת המבנה ע"י)

VI. $Ca^{2+}\left[O^-\boxed{SiO \quad Al}^+\right] \quad SO_4^{2-} + Na_2SiO_3 + Ba(OH)_2 \longrightarrow BaSO_4 + CaSiO_3 +$

$2\left[Na^+O^-\boxed{SiO \quad Al}^+ \quad OH^-\right]$

$(SO_4)^{2-}, Ca^{2+}$ הקואגולציה

ריאקציה בשעת הפפטיזציה בנוכחותם של יוני

בטבלה מס' 1 מוצגות תגובות מסוימות של הקאולינים בתמיסות ובמים.

התגובה I - מציגה את תהליך ההידרטציה וההידרוליזה של חלקיקי הקאולינים, הכרוך בהווצרותם של מטענים שונים היוצרים שכבה חשמלית כפולה.

התגובה II - מציגה תהליך אשר מתרחש בסביבה אלקלית. לתהליך זה אפיינית החחברות היונים Na^+ לחלקיקי החרסית ושנוי המטענים מחיוביים לשליליים בחלקה הפנימי של השכבה הכפולה. בשעת דיסוציאציה חלקית בסביבה האלקלית החלקיק נטען שלילית במידה ההולכת וגדלה עם גדול דרגת הדיסוציאציה. החלפת הקטיונים של המתכות האלקליות ל- $Fe^{3+}; Mg^{2+}; Ca^{2+}$ וכו' גורמת להקטנת מטען החלקיק הודות להקטנת הדיסוציאציה.

התגובה III - מציגה התהליך החל בסביבה חומצית. לתהליך זה אפיניים הווצרות המערכת "חרסית-כלור" ושנוייהם של המטענים משליליים לחיוביים בחלקה הפנימי של השכבה החשמלית הכפולה.

התגובה IV - מסבירה את דרך הווצרותם של מקומות הטעונים במטענים חיוביים ושליליים ע"י תהליך הניטרול שבו נוצרים המים. תוך כדי סלוק המים גדלים הקומפלקסים הסטרוקטורליים וממלאים את כל המרחב שבו מצוי החומר החרסיתי. התגובה מסבירה:

א. את התופעות של מאמצי הגזירה המכסימליים בתרחיפים של חרסיות ובמסות חרסיתיות.

ב. תופעות של החכוך הפנימי המכסימלי.

התופעות הנ"ל מוסברות ע"י יצוב מבנה הקומפלקסים של החלקיקים.

התגובה V - מתארת את חסול המבנה הנוצר בתרחיף החרסית בהשפעת האלקליות הפועלת כפפטיזטור חזק. חסול המבנה מלווה בירידת מאמץ הגזירה המכסימלי וחכוכה הפנימי של המסה.

התגובה VI - מציגה את תהליך הפפטיזציה בחרסית, בנוכחות יוני ה- Ca^{2+} ע"י מי זכוכית, בזמן שהחרסית גם רוויה ביוניה- $(SO_4)^{2-}$. הפפטיזציה מתחוללת עם הווצרותו של המשקע מיוני הקואגולנטים Ca^{2+} ו- $(SO_4)^{2-}$ תוך כדי קבלת החרסית עם יוני ה- Na^+. החרסית נוטה לדיסוציאצית המטען.

טבלה מס' 2: השפעת היונים הנספגים על תכונותיהן של החרסיות

תכונות	שנוי התכונות
לחץ אוסמוטי	$Al < Ca < Na$
כמות המים ללחץ האוסמוטי הנכון	$Al < Ca < Na$
גדול הפלסטיות לפי שיטת זימיטצ'ינסקי (Ziemiatczynski)	$Al < Ca < Na$
מעמסה מקסימלית לפי שיטת זימיטצ'ינסקי	$Al < Ca < Na$
מי פלסטיות, התכווצות, גודל הנקבוביות, עובי כרומי המים	$Na < Ba < H$
חוזק למתיחה במצב יבש	$H < Ba < Na$ $H < Ca < Na$ $Cl < CO_2 < OH$
צפיפות מכסימלית בתכולת מים קבועה	$Li < Na < Ca < Ba < Mg < Al < K < Fe < H$
דפורמציה מכסימלית בתכולת מים קבועה	$Fe < H < Al < Ca < K < Mg < Ba < Na < Li$
נקבוביות במצב יבש	$Li < Na < Mg < Ca < Ba < H < K$; $Na < Ca < H$
מהירות היבוש	$Na < Ca < H$ גדולה מאד במקרה של הקטיונים החלת-ערכיים
טיכסוטרופיה	$Al < Ca < K < Na < H$
גודל מטען החלקיקים	$H < Sr < Ca < Mg < Rb < K < Na < Li$
צמיגות התרחיפים	$Li = Na = K = Cs < Ca < Ba < Sr < H$ (בנוכחות OH^-) $OH < CO_3 < SiO_3 < C_2O_4 < SO_4 < Cl$
מהירות סנון התרחיפים	$NaOH < Na_2CO_3 = H_2O < KCl = NaCl = Na_2SO_4 < CaCl_2 = BaCl_2 = CuSO_4 = MgCl_2 < Al(SO_4)_3 < Th(NO_3)_4$

בטבלה מס' 2 ניתן רכוז תוצאותיהם של המחקרים של מחברים שונים על השפעת היונים הנספגים על תכונות המערכת חרסית-מים. לבדיקות הללו מכינים את החרסיות ע"י אלקטרו-דיאליזה. את ההרוויה ביונים אחרים מבצעים בשיטה המונעת אפשרות לספיגת אניונים חומציים היכולים להשפיע על תכונות התערובות.

במסגרת המאמר אין אפשרות לתאר השיטה הטכנית של קבלת החרסיות הרוויות ביונים שונים.

מבחינת השפעתם של הקטיונים על תכונות המסות החרסיתיות אפשר לערכם בטורים בדומה למערכת המחזורית. מקום מיוחד תופס מימן, הדמיון למערכת המחזורית מתבטא כדלקמן:

1. בגלל שנויים בתכונותיהן של המסות הפלסטיות הקטיונים של המתכות האלקליות מסתדרים לפי הגדלים הבאים:

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+
הרדיוס היוני ב- Å	0.78	0.98	1.33	1.49
VEK בקילו-קלוריות	0.55	0.45	0.63	0.33
$\frac{W}{R}$	1.28	1.02	0.75	0.67
פוטנציאל היוניזציה ב-וולט	5.37	5.12	4.32	4.16

W - ערכיות הקטיון; VEK-הפוטנציאל האנרגטי הממוצע של היון על יחידת הערכיות;

R - רדיוס.

2. בדרך כלל מוצאים נטיה לשמור על הטור:

קטיונים חד ערכיים ← קטיונים דו ערכיים ← קטיונים תלת ערכיים. המימן גם כאן מוצא מן הטור.

3. גבול הצפיפות והנקבויות עולה, אבל החוזק המכסימלי למתיחה והטיכסוטרופיה יורדים לפי טור הקטיונים הנ"ל:

$R^+ \rightarrow R^{2+} \rightarrow R^{3+}$

גדול הרדיוסים היוניים $R^+ \rightarrow$

ירידת המקדמים האנרגטיים של היונים $R^+ \rightarrow$

ירידת ההידרטציה $R^+ \rightarrow$

לפני שנעבור להמשך הנתוח, יהיה הכרחי לדון בענין הפלסטיות של החרסיות. לפי ההגדרה הקלסית פלסטיותן של החרסיות היא: כשר המסה לעצוב קל של הצורה הנדרשת ולשמירה עליה. במושג של הפלסטיות כלולות בבת אחת מספר תכונות:

א. התנגדות מכנית קטנה נגד השפעות של גורמים חצוניים.

ב. כשר שמירה על הצורה.

ג. חוזק מכני למתיחה.

כיון שכל אחת מהתכונות יכולה להשתנות באופן שונה, היינו צריכים להגדיר את הפלסטיות בגודל של כל אחת מהתכונות לחוד. אבל בעבודה מעשית מוטב לבטא את דרגת הפלסטיות ע"י בטוי מספרי אחד. בעית ההתנגדות נגד השפעת גורמים חצוניים וכשר השמירה על הצורה דורשת ברור. לפי תאורית בינגהם (Bingham) שנויים סטרוקטורליים של מערכות פלסטיות כפופים למשואה:

$$\frac{F}{S} - Q = \eta \frac{dv}{dz}$$

F - כוח הדיפורמציה; S - שטח הגזירה

Q - מאמץ הגזירה המכסימלי; η - מקדם הצמיגות

$\frac{dv}{dz}$ - קצב זרימת המסה.

כאשר $Q = 0$ משואת בינגהם עוברת למשואה הידועה של ניוטון. הגדלים הקבועים במסה הפלסטית הנתונה הם Q ו - η. המסה תזל כאשר הכוח הפועל יהיה גדול מאשר Q וקצב הזרימה יהיה גדול יותר במידה ויקטן ה- η כאשר הכוח העודף הוא קבוע.

השמוש המשואת בינגהם לתרחיפים של חרסיות נבדק ע"י מחבר המאמר וחבריו במכון למוצרים חסיני-אש בגליביץ (פולין). לפי נתוניהן של הבדיקות הכנסת ה- NaOH לתרחיף הקאולינים מורידה באופן פתאומי את ערך ה- Q וה- η. כאשר משתמשים ב- NaCl במקום ב- NaOH דבר הזהה עם החלפת יוני ה- $(OH)^-$ ביוני ה- Cl^-, ה- Q וה- η גדלים פתאום.

יש לציין שהמאמץ המכסימלי לגזירה תלוי בכמות הקומפלקסים הסטרוקטורליים וביציבותם, כיון שאת הקומפלקסים יש להשמיד לפני התחלת הנזילה. יציבות הקשר נמדדת ביחס של הקומפלקסים הסטרוקטורליים המושמדים בשעת הנזלת המסה לקומפלקסים המשוקמים ביחידת הזמן.

כשגדל $\frac{F}{S}$ האפשרות של התחלת הנזילה נקבעת בגודל ה- Q.
ל- $\frac{F}{S}$ ו- Q הנתונים גודל ה- η קובע את קצב ההנזלה.

חשוב תפקידם של קרומי המים, אשר נוצרים בזמן ההידרטציה של חלקיקי החרסית; העליה בעובים של קרומי המים פועלת נגד הווצרות ההתחברות בין החלקיקים. הם מקלים על הגלישה ההדדית של החלקיקים.

מכל סמני הפלסטיות המוצעים נבאר את הבאים:

א. חוזק למתיחה המכסימלי.

ב. גבול הנזילה.

ג. מאמץ הגזירה המכסימלי.

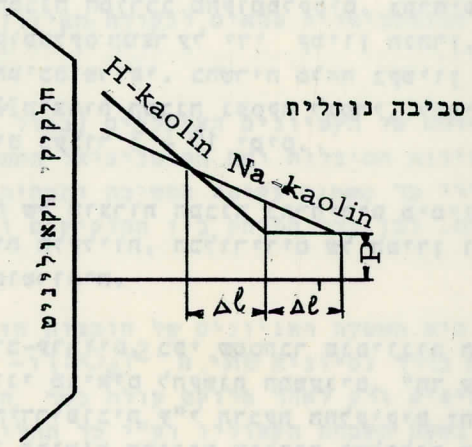
הסמנים הללו אינם מתאימים להגדרותיה של הפלסטיות שהובאו קודם. הם מראים על עליה ולא על ירידה של גודל הפלסטיות עם גדול הפלסטיות עם גדול הכוח הנדרש לדיפורמציה.

לכן, בעית קביעת סימן הפלסטיות, אשר ישקף את כל התכונות המרכיבות את המושג המסובך, לא מצאה עדיין את פתרונה המתאים. אפשרות ויסותה של הפלסטיות בגבולות רחבים ובכוונים הרצויים ע"י שנוי הקטיונים הנספגים איננה מוטלת בספק.

למשל האלקליות מורידות את מאמץ הגזירה המכסימלי Q דבר שבדרך כלל מעלה את הפלסטיות, בתנאי שה- Q לא יעבור את גבולו התחתון, בו המוצרים מאבדים את צורתם תחת העומס העצמי. יוני הסידן פועלים להיפך. ירידת מאמץ הגזירה המכסימלי בהשפעת האלקליות היא תוצאה של גדול כוחות הדחיה בקרומי המים בגלל גדול מטענים זהים ובגלל פגיעה בקומפלקסים הסטרוקטוריים. בגודל הדסטרוקטים תלויה הפרשת חלקיקי המים הכלולים בתוך הקומפלקסים.

בעית החוזק למתיחה קשורה עם קרומי המים על פני חלקיקי החרסית. במסות בעלות קונסיסטנציה נורמלית הקטיונים הם שקובעים את כמות המינימלית של מי הפלסטיות ואת הקרומים הדקיקים ביותר.

נקבע עובי הקרומים ב- H - קאולינים, אשר מהוה 50 - 160 Å. המים בתוך הקרומים נמצאים תחת לחץ גבוה, אשר גדל בכוון לשטחיהם של חלקיקי החרסית. הלחץ במסה בעלת הקונסיסטנציה הנורמלית נע בין 900 - 3,000 ק"ג/סמ"ר. לפי נתונים מסוימים הלחץ על פני חלקיקי החרסית יכול להגיע עד 20,000 - 50,000 ק"ג/סמ"ר. בדומה לגופים מוצקים גם למים בתוך הקרומים ישנו מקדם גמישות. לחץ המים מתאזן ע"י כוחות התחברות בין החלקיקים. במסות פלסטיות קריעת המסות מלווה בקריעת הקרומים. בשעת המתיחה הקריעה מתחוללת ברגע שבו הכוחות הפנימיים הלוחצים על הקרום בגלל תזוזת החלקיקים (הכרוכה בגדול עוביו של הקרום) קטנים עד כדי כך שאינם מסוגלים להתנגד לכוח המתיחה. ברור שהחוזק המכסימלי למתיחה יהיה גדול יותר במידה שהכוחות בתוך הקרומים יקטנו ביתר איטיות, כלומר כשמקדם הכוחות הנ"ל בתוך הקרומים יהיה קטן יותר. משרטוט מס' 3 רואים שעם גדול בעוביו של הקרום כתוצאה מהמתיחה כוחות הלחץ בקאולינים הנתרני יהיו גדולים יותר מאשר בקאולינים המימני. כשכוחות הקריעה שוים ל-P הקרום בקאולינים המימני יקרע עם גדול בעוביו ב-Δl. באותו זמן הקרום בקאולינים הנתרני ישאר שלם ויקרע רק כאשר עוביו יגדל ב - $\Delta l_1 + \Delta l$.



שרטוט מס. 3

השפעת מידת כוחות הלחץ על התנגדות הקרום המימי בקאולינים הנתרני ובקאולינים המימני.
(על ציר המאונך כוחות הלחץ P ועל הציר המאוזן - עובי הקרום l)

הנסיונות בסחיטת המים מתוך המסות של הקאולינים המימני והקאולינים הנתרני מראים שבלחץ הנתון הקרומים בקאולינים הנתרני דקים מאלה שבקאולינים המימני. לכן גם על כל יחידה נוספת של לחץ הקרומים בקאולינים הנתרני נעשים דקים יותר.

מידת התנפחותו של הקאולינים הנתרני היא הגדולה ביותר, עובדה המצביעה גם היא על המקדם הנמוך של כוחות הלחץ בקרומיהם המימיים.

סבותיה ותכונותיה האפיניות של הטיכסוטרופיה ניתנות להסברה כתוצאה מנוכחותם של מטענים חיוביים ושליליים גם יחד על החלקיקים של החרסיות, מה שמאפשר הווצרות הקומפלקסים הסטרוקטוריים.

את נכונותה של ההנחה הנ"ל מוכיחה העובדה שהטיכסוטרופיות היא הגבוהה ביותר בסביבה ניוטרלית או בסיסית חלשה כאשר על החלקיקים מצויים מטענים חיוביים ושליליים גם יחד.

איטיות היצוב בסטרוקטורלי נובעת משנוי איטי באופן יחסי, של חלקיקים גדולים של החרסית בהשפעת תנועות בראון בזמן שמתרחשת הריאקציה של יצוב המבנה המורכב מהקומפלקסים. בתרחיפים הבנטוניטיים בהשריה חלקית של הקומפלקס הנוצר על ידי קטיון הנתרן, מתחילה הוצרותו של המבנה הטיכסוטרופי. בהשריה מלאה בקטיון הנתרן עם עודף קטן של ה-NaOH הוצרות המבנה נפסקת לגמרי. לצמיגות התרחיף הגדולה ביותר מגיעים כעבור 3 - 10 ימים.

בשעת הבדיקה של הוצרות המבנה בתרחיפים מימיים של חרסיות הוכח שבהבדל מתוספות אלקליות, הכלורידים של הסידן והחמרן מביאים לחוסר הטיכסוטרופיה.

הקטיונים הרב-ערכיים, כפי שמסתבר מנסיונות המדידה של הפוטנציאל הדיפוזיוני מביאים להקטנת המטענים. יחד עם תהליך זה נוצרת קואגולציה הידרופובית ע"י הדבקת החלקיקים זה לזה. בתנאים אלה ודאות המגע בין מקומות טעונים חיובית ושלילית היא קטנה. הבסיסים מביאים לקואגולציה הידרופילית כשהחלקיקים נפגשים ביניהם. במקרה זה ודאות המגע בין מקומות טעונים מטענים נגדים חיבת לגדול בהרבה, מה שמגדיל את הטיקסוטרופיה. על ידי נעור המבנה הטיקסוטרופי היציב, נקרעים המגעים ונהרסת היציבות. עודף של מים גורם להרעת היציבות הטיקסוטרופית של המבנה כתוצאה מקריעת המגעים בין הקומפלכסים שלו. מצד שני, חוסר מוחלט של מים, גורם לקשיים בהכונתם המתאימה של החלקיקים.

נקבע שהטיקסוטרופיה גדלה בטמפרטורה של $40^{o}C - 30^{o}C$ כתוצאה מגדול הניידות של החלקיקים והקלת המגע ביניהם. בטמפרטורות גבוהות יותר, הטיקסוטרופיה גדלה כתוצאה מתנועותיהם הטרמיות הגדולות מדי של החלקיקים.

התופעה של היציבות הטיקסוטרופית מופיעה בתרחיפים של חרסיות ובמסות פלסטיות. צפיפות התרחיפים המרוכזים פחות היא בעלת ערך מעשי בשעת העצוב בשיטת היציקה, בשקוע הקאוליין ובמקרים שבהם נדרשת הרטבה בפני הגרוג בכמות קטנה של תרחיף חרסיתי. בהתאם לדברים שנאמרו מקודם אפשר להוכח שיונים של OH^- הם בעלי תפקיד מכריע בהנזלת התרחיפים והם נספגים על ידי חלקיקי החרסיות. צפיפות התרחיף קטנה עם הקטנת המטען של הקטיון. עם זאת גם כאן המימן הוא יוצא דופן. בין החלקיקים נמצאים בתוך התרחיף והטעונים בעיקר במטענים זהים, פועלים כוחות דחיפה וכוחות משיכה של ואן-דר-ולס. עקומת חלוקתה של האנרגיה הפוטנציאלית של שני חלקיקים בהתאם למרחק ביניהם היא בעלת מכסימום אחד ומשני הצדדים בעלת שני מינימה.

בכדי להשיג את מלאי האנרגיה הקטן ביותר, החלקיקים יכולים (בגלל נוכחות שני מינימה של העקומה) להתקרב או להתרחק. המינימום של האנרגיה הפוטנציאלית מתאים לנקודת האיזון של כוחות המשיכה והדחיה.

נוכחותם של הקטיונים האלקליים (בגלל הדיסוציאציה הגדולה) מגדילה את מידות המיצלות ואת הפוטנציאל החשמלי שלהן, שהוא יחסי למטען. על ידי כך משתנה עקומת המשיכה והדחיה כך שנקודת האיזון זזה ממרכז המיצלה. לכן גדל המרחק בין החלקיקים ואתו גדלה גם צמיגות התרחיף.

רבה היא השפעת האניונים של חומצות חזקות על צפיפותו של התרחיף. הוכח בדרך נסיונית שיוני ה $(SO_4)^{2-}$ ו- Cl^- מפריעים בהנזלת התרחיפים ורק לאחר סלוקם עולה כשר הנזלה של התרחיפים הקאוליניים בשעת השבחת הקאוליו וע"י כך תהליך ההשבחה נעשה יעיל יותר. בהנזלת התרחיפים הקאוליניים והחרסיתיים רב גם תפקידם של קולואידי המגן האורגניים.

עד עתה אין שום תיאוריה מושלמת על דרך פעולתם של קולואידי המגן. במקרה הנדון גודל הפוטנציאל ללא ספק איננו מהוה את הגורם הקובע. חלקיקים של קולואיד המגן הם בעלי שטח פנים גדול עם אלמנטים בודדים קוטביים. בשעת הספיגה (אפילו בכמויות קטנות מאד) הם מפרידים בין חלקיקי החרסית וע"י הסתרת מטעניהם מפריעים לקואגולציה. הודות לתכונותיהם ההידרופיליות החלקיקים של קולואיד המגן

לא מתחברים ביניהם.

בנוכחותם של קולואידי המגן הפפטיזטור האלקלי פועל רק על מקומות בודדים קוטביים של הקבוצה ועל מטעניהם הבלתי מוגנים של החלקיקים. לכן דרושה מעט אלקליות לפפטיזציה של תרחיף החרסית בנוכחותם של קולואידי המגן.

עם זאת ההומטים האלקליים בעלי אפקטיביות נמוכה בנוכחותם של קטיונים הקואגולנטים Mg^{2+}, Ca^{2+} או באניונים $(SO_4)^{2-}$, Cl^-. ע"י ההרכבה המתאימה של הפפטיזטור האלקלי וקולואיד המגן אפשר להגביר את הנזלת תרחיף הקאולין בשעת שקועו, בדרך זאת אפשר להגדיל את יעילותו של תהליך ההשבחה ב - 50% בערך. עם זאת קטנה כמות הפפטיזטור האלקלי הנדרש 4 - 5 פעם.

את מהירות היבוש גם כן אפשר לוסת בסוג הקטיון הנספג. את זרוז היבוש והקטנת הנטיה להסתדקות אפשר להשיג ע"י העלאת ערכיות הקטיונים הנספגים או ע"י הרוויית החרסית במימן.

בצוע עבודות עיוניות ונסיוניות בשטח של הכימיה הקולואידית, כמו כן נסיונות מעשיים בשטח זה הם בעלי ערך רב לתעשית הקרמיקה והמוצרים חסיני - האש.

לכן הכרחי הוא לרכז מאמצים של חוקרים ומהנדסים בשטח חשוב זה של המדע.

ב י ב ל י ו ג ר פ י ה

1. אוגוסטיניק א.י. - קרמיקה - פרומסטרויאיזדט מוסקבה-1957

2. פירבלוב ו.י. - טכנולוגיה חסיני - אש - תרגום פולני-1953

3. ממיקין וסטרילוב - טכנולוגיה חסיני אש - 1959

4. טוקרסקי ז. - חמרי גלם קרמיים חסיני-אש-קטוביץ 1957

5. רוזנברג ש. - ביוליטין תעשיה חסיני-אש מס' 1.2.3- 1949

6. קויטקובסקיה-ציסנוב - סטיקלו אי קרמיקה מס' 2 - 1961

7. Salmang H.- Die Keramik - Berlin 1958

8. אוגניאופורי - שנחונים 1961 - 1948

9. Harders F. - Kienow S. - Feuerfestkunde Berlin 1960

10. Pauli W. Valko E. - Elektrochemie der Kolloide - Wien 1929

11. Beljankin - Lapin - Iwanow - Technische Petrographie - Berlin 1960

12. עבודות המכון למוצרים חסיני-אש - גליביץ - 1950 - 1960.

BIBLIOGRAPHY

1. AugustinikA. J. - Keramika - Moscow, 1957.

2. Pirbalov V. J. - Refractories Technology - Polish translation, 1953.

3. Mamikin and Strilov - Refractories Technology, 1959.

4. Tokarski Z. - Refractory Raw Materials - Katovice, (Poland), 1957.

5. Rosenberg S. - Bulletin of the Refractories Industry, (Poland) Nos 1, 2, 3 - 1949.

6. Koitovskaia/Tzisnov - Steklo i Keramika, No. 2, 1961.

7. Salmang H. - Die Keramik - Berlin, 1958.

8. "Ogneupory" - Years 1948 - 1961.

9. Harders F. /Kienow S. - Feurfestkunde - Berlin, 1960.

10. Pauli N. /Valko E. - Elektrochemie der Kolloide - Wien, 1929.

11. Beljankin/Lapin/Iwanow: Technische Petrographie. (Berlin, 1960 - In German, translated from Russian).

12. Research papers of the Refractories Institute, Gliwice (Poland) 1950 - 1960.

TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF CLAYS FROM THE STANDPOINT OF COLLOIDAL CHEMISTRY.

Magister Ing. S. Rosenberg

(Abstract)

The presence of small particles, i. e., less than 0. 1 micron dia., impart to clays a series of properties which are specific to the colloidal state. The behaviour of the clay-water system depends fundamentally on the surface phaenomena which take place on these small particles.

The "double layer" theory is dealt with.

The paper deals with the application of the Bingham equation to clay slips as well as with plasticity. The latter property is related to parameters such as maximum tensile strength, liquid limit and maximum shearing stress. The tensile strength depends on the water films attached to the clay particles. This water is under high pressure, usually 900 - 3,000 Kg/cm^2, which is balanced by the attraction forces between the clay particles.

Thixotropy is explained by the coexistence of positive and negative charges on the same particle.

The organic protective colloids are said to be a very important factor in the deflocculation of clay and kaolin slips. A combination of an alkaline peptizing agent with the right protective colloid improves very much the fluidity of kaolin slips and accelerates therefore the precipitation of the kaolin particles during the beneficiation processes.

It is also possible to control the drying rate of purified kaolins by the adsorption of selected cations.

The importance of colloidal phaenomena in ceramic processes, particularly in refractories, is stressed.

REFERENCES

1. Anon. (1958) Sur l'expérience faite à l'étranger de l'emploi de roches feldspathiques dans l'industrie de la céramique et du verre.

"Prospection et protection du sou-sol", Moscou (Trad. Franç. Bur.)R. Geol. Min. no. 33, oct. 1958, Paris).

2. BURGERS, B. C. (1949). Feldspar. Industrial minerals and rocks, AIME, N. Y., 2nd ed. p 361.

3. CASTLE, J. E. & GILLSON, J. C. (1960). Feldspar, nepheline, syenite and aplite. Industrial minerals and rocks, AIME, N. Y. 3rd ed.

4. KUPFER, S. M. & MAGIDOVICH, V. G. (1959). Les roches granitiques comme source de matières premières pour la céramique et la verrerie.

"Prospection et protection du sous-sol", Moscou (en russe).

5. KYONKA, I. C. & COOK, R. C. (1954). The properties of feldspars and their use in whitewares. Univ. of Ill. Bull. v 51, p 38.

6. MITZMAGER, A. & STAR, S. (1961). Beneficiation tests on two granite samples from Timna. Haifa, Isr. Min. Ind. (Internal report).

7. NERCITINA, POPOVA & MAGIDOVICH (1959). Sources nouvelles de feldspath. "Steklo i keramika" Moscou, v 16 no 3, (en russe).

8. SLATKINE, A. & WURZBURGER, U. (1957). Eruptive rocks of Timna. Geol. Survey, Jerusalem, Bull. 14.

9. VARTANIAN, K. T. & LUCENKO, V. T. (1956). Utilisation de granite et de sables à feldspaths pour la céramique fine. "Steklo i keramika" Moscou, v. 13, No. 6, (en russe).

opération un feldspath de bonne qualité.

L'examen microscopique de la fraction légère inf. à 2,65 a montré qu'à part le feldspath, il reste une quantité appréciable de fragments mixtes feldspath - hématite, feldspath-biotite, qui doivent être séparées ensuite magnetiquement. La recupération est de 60% environs en feldspath. Les essais n'ont pû être effectués que sur des fractions de quelques grammes seulement et on ne peut en tirer des conclusions définitives. Il semble toutefois qu'il est plus avantageux de procéder d'abord au traitement magnétique qui donne un mélange feldspath-quartz pauvre en fer dont on peut ensuite extraire le feldspath par densité, alors que le traitement au TBE laisse des élements ferrugineux aussi bien dans la fraction légère que dans la fraction lourde.

Essais effectués par Israel Mining Ind.

Des échantillons des granites BT et TR ont été traités d'une part par densité dans des mélanges tetrabromethane-dibromure d'ethylène de densité appropriée et d'autre part au séparateur magnétique "Carpco Induced Roll" qui fonctionne dans des conditions comparables à celles utilisées à l'échelle industrielle (6). Les résultats de ces essais concordent entièrement avec les nôtres. La séparation magnétique abaisse la teneur en Fe_2O_3 à une valeur de 0,33% en moyenne.

CONCLUSION

Les essais préliminaires montrent qu'il est possible d'extraire par des méthodes relativement peu coûteuses, des feldspaths utilisable pour la céramique technique, à partir de roches granitiques du Negev.

Un essai effectué sur la roche broyée à -65+200 mesh a montré que le fer se trouve principalement dans le feldspath.

Inf. à 2,65 : feldspath Fe_2O_3 : 0,35%

Sup. à 2,65: quartz Fe_2O_3 : 0,1%

Essai céramique

Un essai de fusion, effectué sur du feldspath extrait par centrifugation au TBE D : 2,65 après traitement magnétique, a donné un bouton commençant à fondre à 1180°C., d'une couleur de cuisson gris clair, riche en bulles.

Afin de juger du comportement du feldspath dans une masse industrielle, deux échantillons ont été préparés suivant une composition type pour le material sanitaire, l'un avec du feldspath et du quartz, extraits du granite aplitique, l'autre avec du feldspath de Norvège et du sable du Negev. Après cuisson à 1220°C., les deux masses présentaient la même texture à l'oeil nu. La couleur du produit préparé avec du feldspath local était légèrement plus jaunâtre que celle du produit préparé avec du feldspath norvégien. Dans les deux masses le retrait au séchage était de 4% et le retrait à la cuisson de 3%.

La conclusion du Laboratoire du Ceramic Research Association of Israel est, que le feldspath et le quartz de provenance granitique conviennent parfaitement à la fabrication de la céramique sanitaire. En ce qui concerne la céramique fine, la légère teinte jaunâtre peut être un obstacle.

Séparation au TBE D:2,65.

Les essais ont été effectués par centrifugation au TBE dilué à D : 2,65, pour essayer d'obtenir en une

Le passage repété à l'aimant abaisse la teneur en fer jusqu'à une limite qui se situe aux abords de 0,3% Fe_2O_3, comme le montre le tableau suivant:

Table VI

TR - 30 + 200, intensité à 1.2 A.

Nombre de passages	Fe_2O_3
1	0.48
2	0.47
3	0.44
4	0.42
5	0.40
15	0.30

(Anal. Labor. Israel Mining Ind.)

Un essai de cuisson a été effectué au Laboratoire du Ceramic Research Association of Israel sur le produit feldspath-quartz, passé 5 fois à l'aimant. Par comparaison avec une masse céramique preparée dans les mêmes proportions avec un feldspath de Norvège, le produit local a donnée une masse légèrement plus beige, mais d'une porosité égale, 1% environs.

Séparation magnétique suivie de séparation au TBE D : 2,65

La séparation par densité du quartz et du feldspath s'effectue sans difficulté par centrifugation dans le TBE dilué au bromure d'ethylène (CH_2Br_2) jusqu'à une densité de 2,65.

Essai de séparation

Séparation magnétique au Séparateur de Frantz

Pentes: F 30°, S 20°

Les essais ont été effectuées sur la roche broyée à differents degrés de finesse et en variant le nombre de passages à l'electro'aimant.

La fraction non-magnétique consiste en feldspath, quartz et fragments mixtes quartz-feldspath.

La fraction magnétique comprend le minerai (magnétite et autres oxydes opaques) ainsi que la biotite.

La séparation magnétique n'exige pas un broyage très poussé. Nous n'avons trouvé que de faibles différences dans la teneur en fer entre un produit broyé à -30 + 100 mesh, et un produit compris entre -65 et +200 mesh. En dessous de 200 mesh la plus grande partie du produit passe dans la fraction magnétique. Il n'est pas avantageux ni même necessaire de broyer très fin. Le rendement en produit non-magnétique, quartz + feldspath, est de 90% environs.

Table V

Teneur en Fe_2O_3 des fractions non magnétiques

Dimensions	Fe_2O_3
BT -30 + 100 mesh	0,32%
TR -30 + 100 mesh	0,33%

(Anal. Labor. Israel Mining Ind.)

Table IV

Teneurs en K_2O et Na_2O des échantillons débarrassés des fractions magnétiques.

	Na_2O	K_2O	K_2O/Na_2O
BT	3,2%	6,8%	2,12/1
TR	3,6%	4,6%	1,28/1

La biotite renferme fréquemment des zircons enveloppés d'un halo polychroïque. Elle est souvent remplacée par de la chlorite. Les dimensions varient de 0,3 à 1,5 mm.

Les mineraux opaques comprennent une certaine proportion de magnétite. Les dimensions varient de 0,030 à 0,7 mm. Le sphène varie en dimensions de 0,08 à 0,6 mm.

La séparation au moyen de liqueurs lourdes a montré la présence occasionnelle d'anatase, de fluorine, d'épidote, d'apatite et de calcite.

Repartition du fer. Le fer se trouve sous forme:

a) d'élement constituant de la biotite,

b) de magnétite, qui peut être incluse dans chacun des mineraux constituants,

c) d'hématite finement disséminée dans le feldspath ou dans les autres minéraux.

Repartition du titane. La teneur en titane est géneralement faible: BT 3044 : 0,16% ; BT 3048 : 0,43% Le titane se trouve sous forme de sphène et d'anatase, et probablement aussi comme élement constituant dans la biotite. Le sphène et l'anatase sont faiblement paramagnétiques tandis que la biotite l'est fortement.

Les échantillons ont été prélevés en deux points du massif:

l'échantillon BT Coo. 1476/9079 provient de la petite colline où se trouve l'abri de nuit des gardiens du camp de Timna. Les analyses des échantillons de cette colline montraient une teneur particulièrement élevée en K_2O (table III, BT 3044, BT 3048 ref. (8) p 5);

l'échantillon TR. Coo 1467/9094 provient de la carrière exploitée actuellement par Solel Boneh. Dans cette région le granite est vacuolaire. Sa teneur en K_2O est plus faible que celle de BT 3044.

La composition minéralogique modale obtenue par planimétrie est:

Feldspath	70,4 %
Quartz	28,3 %
Biotite	0,8 %
Minerai	0,4 %
Sphène	0,03%

Le feldspath consiste presque exclusivement en microperthite brunâtre, contenant parfois un noyau d'oligoclase très acide ou d'albite. D'une façon génerale les plagioclases individualisés manquent. Le quartz est généralement moulé par le feldspath. Feldspath et quartz sont fréquemment tachés par un pigment hématitique.

+ 150 d'abord traité au
tz, puis au TBE

0.59 %

neur en Fe_2O_3 a été obtenue en
nt broyée d'abord au séparateur
E par centrifugation. Le traite-
e au TBE, suivi d'un traitement
é moins efficace que le traite-
e que le TBE, dont la viscosité
entraine dans la fraction légère
ines des élements lourds ferro-
suite difficilement éliminés par
ie. Ceci pourrait expliquer la
table, où la teneur en Fe_2O_3
oduit le plus fin. l'excès de
inement des impuretés par le
séparation magnétique.

uelle du fer après séparation
s ferro-magnésiens et de la
ipalement à la présence d'héma-
ment dans le feldspath.

e étudiée est le granite aplitique
se de sa faible teneur en Fe_2O_3
te teneur en alcalis, notamment
e ce granite est donnée dans la

que ("pink granite") constitue la
sif de Timna. C'est une roche
uleur rose et d'une structure

Les échantillons
points du massif:

l'échantillon BT Coo.
petite colline où se trouve l'
camp de Timna. Les analy
colline montraient une tene
en K_2O (table III, BT 3044

l'échantillon TR. Co
carrière exploitée actuelle
cette région le granite est
est plus faible que celle d

La composition
par planimétrie est:

Feldsp
Quart
Biotit
Miner
Sphèn

Le feldspath c
en microperthite brunâtr
d'oligoclase très acide c
les plagioclases individu
généralement moulé par
sont fréquemment taché

us de 90% de la
rthitique de
de rares grains
e la biotite, de

ne (D:2,94)
ges au
nineraux est

94. Environs 94% en

nétique comprend des
mais parfois tachés
lettes de chlorite.

était de 1,46% après
gnétique et de 0,95%
nétique.

ue comprend des
nagnétite, de la
ainsi que des
ornblende et d'opaques
dûe à la viscosité du

. Environs 6% en

tique à 1,2 Amp.
smes courts, du
nellement de
couleur orange

La fraction magné
magnétite, de la biotite,
1,2 Amp. une partie du
fraction.

Fer.

Le fer se trouve s

1) d'hématite finement e
disseminée dans le f
en minces pellicule
fissures du zircon;

2) de magnétite, en incl
ou dans les élements
zircon, apatite, biot

3) d'élement constitutif
biotite, de la chlorit
se trouve dans les él
(notamment dans la b
abondante) et de ce f
aussi bien au TBE qu
tique. Les essais ef
fois que la finesse du
opérations de traiten
magnétisme ont une
tion de fer.

I. Echantillon d'abord c
traité au Séparateur

Dimensions	% F
-70 + 150	0
- 150	1

Minéralogie.

La texture est porphyrique. Plus de 90% de la roche est constitué par un feldspath perthitique de couleur rougeâtre. Le reste comprend de rares grains de plagioclase acide, de la hornblende, de la biotite, de l'apatite, du zircon et de la magnétite.

Après centrifugation au tetrabromethane (D:2,94) et traitement magnétique à differents ampèrages au Séparateur de Frantz, la repartition des mineraux est la suivante:

Fraction légère inf. à 2,94. Environs 94% en poids du total.

La fraction non-magnétique comprend des feldspaths sans inclusions mais parfois tachés d'hématite et quelques paillettes de chlorite.

La teneur en Fe_2O_3 était de 1,46% après le premier traitement magnétique et de 0,95% après le 4e traitement magnétique.

La fraction magnétique comprend des feldspaths à inclusions de magnétite, de la chlorite, de la hornblende, ainsi que des opaques. La présence de hornblende et d'opaques dans la fraction légère est dûe à la viscosité du TBE.

Fraction lourde sup. à 2,94. Environs 6% en poids du total.

La fraction non magnétique à 1,2 Amp. comprend de l'apatite en prismes courts, du sphène, du zircon et occasionellement de l'astrophyllite en grains de couleur orange vif.

Table III

	1	2	3	4
SiO_2	70.05	72.64	71.80 - 76.66	64.30
Al_2O_3	16.93	15.96	12.30 - 14.30	16.11
Fe_2O_3	1.00	0.28	0.77 - 4.50	2.20
FeO	-	-	-	0.99
CaO	0.28	0.15	0.53 - 2.20	1.36
MgO	0.20	0.04	0.01 - 0.57	1.18
K_2O	7.38	6.20	4.52 - 6.45	5.41
Na_2O	2.56	4.12	2.86 - 3.90	5.35
TiO_2	0.16	0.034	0 - 0.37	1.64
$-H_2O$	1.20 0.43		0.25 - 217	0.52 0.21

1 : BT 3044, granite aplitique de Timna

2 : Alaskite USSR (7)

3 : Granites USSR Teneurs limites de 7 analyses, (7)

4 : Syénite de Timna (8)

La composition de la syénite de Timna est à première vue moins favorable que celle du granite aplitique, notamment à cause des teneurs plus élevées en fer et en titane. Néanmoins comme cette roche ne contient que très peu de quartz et une teneur assez élevée en $K_2O + Na_2O$, il convenait de tenter quelques essais.

A. Syénite.

La syénite affleure dans la partie N. E. du massif, suivant une bande longue de 2 km et large de 500 m. environs. C'est une roche dure, d'une couleur rouge sombre et d'une composition homogène. La composition chimique est donnée dans la table III.

Table II

Specifications concernant les feldspaths et les pegamtites utilisées en céramique et verrerie en USSR (1)

Oxydes	TV-169-54 pour verre	GOST 7030-54 pour céramique
K_2O+Na_2O	8%. De préférence Na sup. K	8%. K/Na=2/1. En accord avec le consommateur il est possible de ne pas normaliser les proportions.
Al_2O_3	15%	non limité
CaO	non limité	2%
SiO_2	non limité	pas plus de 30% de quartz libre
Fe_2O_3	0.15% le. catégorie 0.16%-0.25% 2e. catégorie	0.20% le. catégorie 0.30% 2e. catégorie 0.50% 3e. catégorie

ESSAIS

Les roches étudiés ont été prélevées dans le massif granitique de Timna. Les données analytiques et minéralogiques (8) montrent la présence de certaines roches assez riches en feldspaths alcalins et assez pauvres en fer pour qu'on puisse à priori espérer en extraire un feldspath de qualité commerciale. Des roches granitiques de composition analogue ont été traitées, dans le même but, et avec succès en USSR (1959). Nous donnons ici la composition de la syénite et du granite aplitique de Timna, qui ont été utilisés pour ces essais ainsi que celle de certains granites russes, utilisés dans le même but et que nous donnons à titre de comparaison.

Table 1

Limites des teneurs admises pour les feldspaths utilisés dans la céramique fine (d'après Kyonka et Cook (5)).

Oxyde	% en poids
Na_2O	2.0 - 9.0
K_2O	0.5 - 13.5
CaO	0.1 - 2.5
MgO	tr. - 0.5
Fe_2O_3	0.02-0.4
Al_2O_3	15 - 21
SiO_2	65 - 75

Il ressort de ces chiffres que le marché est devenu moins exigeant en ce qui concerne la teneur en K_2O et le rapport K_2O et le rapport K_2O/Na_2O.

En USSR où le marché n'est pas basé sur la concurrence, les teneurs peuvent varier dans de larges limites. Le rapport K_2O/Na_2O et la quantité de silice libre notamment peuvent varier suivant l'utilisation (1).

des USA et celui de USSR.

Aux USA une classification déja ancienne se basait sur la teneur en alcalis et la température de fusion (1). Un classement plus récent introduit par le Bureau of Standards (2) est basé sur la finesse du produit broyé et la composition chimique. Il comprend trois subdivisions, ayant chacune ses normes:

Le groupe I, "ceramic bodies", est basé sur la teneur en SiO_2, le rapport des alcalis, et une teneur en Na_2O qui doit être inférieure à 4%.

Le groupe II, "glazing", est basé sur la teneur en Na_2O.

Le groupe III "glass" est basé sur la teneur en SiO_2, en Al_2O_3 et en Fe_2O_3.

Le détail des normes est donné dans l'article cité (2).

Une étude comparative récente des propriétés céramiques de feldspaths très riches en potasse et de feldspaths sodicopotassiques (5) a montré, que des feldspaths contenant de fortes teneurs en Na_2O, pouvaient être subsitués á des feldspaths très riches en potasse, dans tous les domaines de la céramique, sans apporter de changements notables aux processus de cuisson et à la qualité des produits finis. Ainsi les marges d'utilisation des feldspaths, dans la céramique fine, ne sont plus restreintes à de très hautes teneurs en K_2O.

2) les massifs granitiques sont souvent très étendus et peuvent assurer des reserves considérables:

3) l'exploitation n'exige pas de processus sélectifs; il n'y a pas de pertes au triage. Le rendement est souvent de l'ordre de 50% - 60% en feldspath.

En Israel, dans le Negev meridional, et notamment dans la région de Timna se trouvent d'importants massifs de roches granitiques. L'étude pétrographique des roches éruptives de Timna (8) a montré l'existence de granites alcalins dont la composition minéralogique et chimique se rapprochent de celles des alaskites, utilisées pour l'extraction de feldspaths, notamment en USSR (4, 7).

Les essais que nous avons effectués sur des échantillons granitiques et syénitiques prélevés dans le massif de Timna, sont le début d'une étude plus générale qui est destinée à localiser les roches les plus favorables à l'obtention de feldspaths de qualité céramique. Les résultats déja acquis prouvent que des feldspaths de qualité commerciale peuvent être extraits par des procédés mécaniques relativement simples.

Remerciements.

La Société "Israel Mining Ind. Ltd." nous a aidé dans le prélevement des échantillons à Timna, ainsi que dans ses laboratoires de Haifa. Le Laboratoire du Ceramic Research Association of Israel a effectué les essais céramiques. Nous leur en sommes reconnaissants.

Evaluation commerciale des feldspaths.

Il existe différents systèmes d'évaluation qui sont généralement basés sur la composition chimique, ainsi que sur les propriétés physiques et la finesse du produit broyé. Nous donnons ci-dessous quelques chiffres concernant deux marchés très différents, celui

L'industrie de la céramique en Israel s'est fortement developpée au cours des dernières années et utilisée de plus en plus des matières d'origine locale. Ainsi par exemple les sables à verre et les argiles du Negev couvrent déja la plus grande partie de ses besoins. Mais en ce qui concerne la troisième matière essentielle à l'industrie de la céramique, le feldspath, la situation est fort differente. On doit l'importer en totalité.

On trouve bien aux environs d'Elat, dans des filons de pegmatite, un feldspath d'une qualité utilisable en céramique. Mais la faible dimension des filons, leur situation topographique défavorable et la repartition irréguliere du feldspath dans la roche, limitent considérablement leur valeur pratique. On ne peut espérer en tirer avec profit plus de quelques centaines de tonnes.

Les problèmes que pose l'extraction du feldspath à partir de pegmatites ne sont pas spécifiques à Israel. L'épuisement progressif de nombreux gisements pegmatitiques en divers pays du monde, a amené à rechercher de nouvelles sources de feldspaths, plus homogènes et plus étendues, que les pegmatites. Les roches susceptibles de fournir des feldspaths alcalins en grande quantité sont les syénites, notamment les syénites à nepheline, et les granites alcalins. Depuis une vingtaine d'années ces roches sont largement exploitées en Amérique (USA et Canada) aussi bien qu'en Europe, au Japon et en Australie.

L'extraction de feldspaths à partir de certaines roches granitiques, plutôt que de pegmatites, présente des avantages notables:

1) la composition minéralogique et structurale des granites est beaucoup plus homogène, et par conséquent la teneur en feldspath est relativement constante;

EXTRACTION DE FELDSPATHS INDUSTRIELS A PARTIR DE ROCHES GRANITIQUES DU NEGEV

Essais préliminaires

Prof. A. Slatkine
Technion, Israel Institute of Technology
Mineral Engineering Department

Extrait

Des essais effectués sur certains granites du Negev Meridional montrent, qu'il est possible, par des procédés mécaniques relativement simples, d'en extraire des feldspaths industriels.

Abstract

A study of certain granitic rocks from the Southern Negev has shown that it is possible, by comparatively simple mechanical methods, to extract from these rocks industrial feldspaths.

whole ceramic industry (not alone refractories) as by the ISO-meetings are discussed the standardization of ceramic products and methods for their chemical - physical - and technical investigations (including ceramic raw materials). Therefore it can only be recommended that every country is represented at the meetings in order to obtain forehand informations for future work at ceramic plants in the own country.

Ref. Draft ISO Recommendation No. 491. Vocabulary for the ref. industry.

No. 73. Draft ISO proposal for the determination of pyrometric cone equivalent of refractory products.

No. 74. Explanatory report to No. 73.

No. 75. Method of test for refractoriness.

No. 76. Proposal for the dimensions of rectangular ref. shapes.

No, 77. Explanatory report to No. 76.

No. 78. Dimensions of Rectangular shapes and arch bricks.

No. 79. Proposal for the analysis of high silica ref. materials.

No. 80. Explanatory report to No. 79.

No. 81. Proposals for attack and analysis.

No. 83. Proposal for the analysis of alumino-silicate ref. material.

No. 84. Explanatory report to No. 83.

No. 86. Comparison of temperature - Measurement with a thermocouple and with a pyrometer and ageing of thermocouples.

No. 88. Method of test for pyrometric cone equivalent.

No. 90E. Determination of pyrometric cone equiv. Determination of refractoriness under load test.

basic refractories
10°C/min from 900-1200°C
4°C/min from 1200°C

(iv) silica refractories
10°C/min from 900-1300°C
4°C/min from 1300-1500°C
2°C/min from 1500°C and more or alternatively 4°C/min

d. Furnaces - not specified except to meet the above heating schedules with a minimum length of 100 mm at uniform temperature (less than 20°C difference between any two points on the test piece) and with an oxidizing atmosphere free from flame and combustion products.

e. Measurement of deformation - by an inertia - free recording device - the temperature producing a deformation of 0,5 - 1,0 - 2,0 - 5,0 - and 10% being reported (or the deformation at a maximum of 1800°C)

f. Temperature measurement - methods under consideration.

The French and German would wish to suggest alternative dimensions as 35 mm Ø x 50 mm height for the future study of differential methods of measurement. Other delegations stated their preference for the 50 mm test piece. So that any further difference of opinion could be resolved, the Working Group-2 was asked to present to ISO/TC-33 a first draft proposal as soon as practicable.

This short report represents on a little part of the important international work which is carried out by ISO Technical Committee 33 - Refractories. It is evident that the work is of uttermost interest for the

aluminium - titanium and alkali contents being below certain limits) both deserved further examination. It was then agreed that a sample dissolved in sulphuric/hydrofluoric acid should be used for the determination of the alkali and alkaline earth oxides. A second sample dissolved in sulphuric/hydrofluoric acid - following by fusion of any residue with sodium carbonate/boric acid mixture - should be used for the determination of the oxides of aluminium - iron - titanium - and manganese. Finally it was agreed that further work should be carried out with respect to determinations of silica in the high silica materials using national standard methods and especially examination of the effect of a nitric/hydrofluoric acid mixture on a special high impurity high silica material.

The Determination of Refractoriness under Load started by ascertaining that a considerable measure of agreement had been reached on details of Refractoriness under Load test substantially under the following six headings:

a. Shape and dimensions of test piece -a cylinder Ø 50 mm x 50 mm height-with appropriate tolerances.

b. Measurement of load - a direct method using under-support and top loading columns each in two pieces in contact with either end of the specimen being an expendable disk 10 mm in thickness. The material of the columns should be volume stable up to 1750 °C.

c. Heating schedules - (i) all samples: 300 °C to 900 °C at 10 °C/min
(ii) aluminosilicates below 44% Al_2O_3 4 °C/min from 90 °C
(iii) aluminosilicates 44% Al_2O_3 or over and

Further it was recommended that lime and magnesia should be determined after treatment of the sample with sulphuric/hydrofluoric acid if the boric acid mixture was necessary for the silica determination, since high residues had been found on certain high-lime alumina-silicates. This effect had been found even after fusion with the sodium/carbonate/boric acid mixture.

For the determination of silica it was decided that after fusion the melt should be dissolved in sulphuric / hydrochloric acid - then dehydrated twice and the residual silica in the final filtrate determined colorimetrically. By using a very fine filter paper one dehydration may be sufficient according to the U.K. procedure. By carrying out the determination at pH 0.5 and controlling the reagent ratio it was stated that the interference of other constituents was negligible - except phosphorus - and therefore it was hoped a modified method based on the measurement of a molybdenum colour would be developed in order to overcome the difficulty. In order to find an explanation of discrepancies in results it was decided that co-operating laboratories in their further experimental work should be asked to report on any deviation from the method described and give precise details of the filter paper used.

Concerning "High silica materials" it was agreed that no recommendation should be put forward until further experimental work had been undertaken by reason of the conflict of opinion on the correct method of determination. It was stated that the silica should be determined by the method normally adopted in the country concerned until international agreement was reached.

According to the results of the present investigation it was felt that using alkali carbonates and the method using nitric/hydrofluoric acid (subject to the

The Tolerances on the above mentioned sizes should be the subject of agreement between the manufacturer and the purchaser or generally ± 2% for standard qualities and ± 1% for special qualities which are in accordance with those adopted in the majority of countries. The French and German delegations, however, were of the opinion that tolerances must depend on the type of refractory being considered and suggested that arrangements of this nature should be left for negotiation between the parties concerned. This was agreed and for the rest, the question should be transferred to a committee.

The Proposals for Attack and Analysis discussion opened by ascertaining that in general the methods of determining the oxides of aluminium, iron, titanium and manganese appeared to be acceptable and therefore initial discussions were concentrated on methods of attacking materials and of determining silica.

On the subject "Alumina-silicate materials" different views were expressed of the French-German - and U.K. delegates. Generally the opinion favoured fusion with an alkali carbonate or a carbonate/borate mixture using a min. number of separate samples. Summarizing the individual preferences were as follows:

	SiO_2-Al-Ti-Fe-Mn oxides	CaO-MgO	Na_2O-K_2O
France	(NaK)CO_3 or Na_2O_2	H_2SO_4 and HF	
U.K.	(NaK)CO_3 or Na_2CO_3	H_2SO_4 and HF	
Germany	(NaK)CO_3	H_2SO_4 and HF	H_2SO_4 and HF
General*	(NaK)CO_3 and H_3BO_3		H_2SO_4 and HF

It was agreed that alternative methods of attack should be permitted for the determination of silica provided that the final solution contained all the required elements and was suitable for subsequent treatment and it was decided that details should be given for attack by

a. mixed sodium and potassium carbonates
b. sodium peroxide (with caution about impurities)
c. mixed sodium carbonate and boric acid

for samples which were not completely decomposed by other reagents taking into consideration of the possible effect on alumina determination if boron was not completely eliminated.

*For material with insoluble residue.

account of the substantial use of 220 mm and 250 mm sizes but should express the views that this should decrease in favour of the basic 230 mm standard according to following:

Rectangular shapes	End arch taper	Side arch taper
230 x 114 x 64 mm	66 x 62 mm	66 x 62 mm
230 x 114 x 32 mm	67 x 61 mm	67 x 61 mm
230 x 172 x 64 mm	69 x 59 mm	69 x 59 mm
230 x 230 x 64 mm		

The French delegation remarked that as a result of improved quality, French users were tending to adopt 220 mm instead of 230 mm bricks as standard

The German delegation also agreed to the thickness of 64 mm while pointing out that thicknesses of 76 mm and lengths of 250 mm were quite popular in Germany. Further the delegation stated that the preference in Germany was for bricks of equivalent volume to the rectangular and arch bricks since production methods were simplified. The German delegation felt also that the 67 x 61 mm side arch was superfluous. In general the French delegation supported the German views in principle.

The U.K. delegation also agreed in principle, but informed that detailed proposals would need to be studied by U.K. May be the proposed standard length of 230 mm and the proposal to omit bricks 76 mm thick could both be accepted in U.K. but the suggestion that the standard thickness should increase to 64 mm could not be adopted in the U.K.

The Indian delegation informed that they have 230 mm as standard or the same as Russia.

The German delegation further suggested that the dimensions 345 x 114 x 64 respective 76 mm should be discussed and worked out by the committee.

In general, the views expressed that the suggested basic sizes should be recommended and the alternative sizes - based on 250 x 124 x 64 mm and 220 x 110 x 60 mm respectively - decreased in favour of the 230 mm standard.

3.33 ± 0.2. Later on, this figure was changed:

It was agreed that the ratio of height to side of base of cones should be altered to 3.55 ± 0.15. Further it was agreed that either cut or moulded test cones prepared from fabricated products should be permitted on the understanding that cut cones were preferable. According to the procedure the stand is set in the uniform temperature zone of the furnace and raised to 200°C below the probable refractoriness of the material in 1,5 to 2 hrs. Heating is then at a constant mean rate of 2,5 °C/min (altered from 4°C/min with a tolerance of 1°C/min) in such a way that at any moment the deviation from the theoretical temperature rise curve is less than 10°C. (This rate of 2,5°C/min corresponds to a time interval of about 8 minutes (altered from 5 minutes) between the collapse of 2 consecutive pyrometric cones). Heating is stopped as soon as the tip of one of the test pieces touches the stand. This was agreed and no further alterations to the draft Proposal N-73 being forthcoming. Finally the Working Group-2 was asked to prepare draft recommendations for a series of international standard cones as quickly as possible.

During the discussion doubt was expressed whether a reproducibility of ± ½ pyrometric cone could be achieved while others felt that it should be possible in case reference cones did not vary appreciably. This question is still open until more information is available on the intercomparison of reference cones. It was suggested and agreed that results should not be quoted in terms of temperature but in terms of cone number and type. Finally it was recommended that relative motion of the furnace and plaque should be possible by reason of the temperature variation within the furnace.

The Dimensions of Rectangular Shapes was discussed pretty thoroughly and the views were quite divergent. Finally, after detailed discussions, it was agreed that the Working Group's recommendations should take

3.33 ± 0.2. Later on, this figure was changed:

It was agreed that the ratio of height to side of base of cones should be altered to 3.55 ± 0.15. Further it was agreed that either cut or moulded test cones prepared from fabricated products should be permitted on the understanding that cut cones were preferable. According to the procedure the stand is set in the uniform temperature zone of the furnace and raised to 200°C below the probable refractoriness of the material in 1,5 to 2 hrs. Heating is then at a constant mean rate of 2,5°C/min (altered from 4°C/min with a tolerance of 1°C/min) in such a way that at any moment the deviation from the theoretical temperature rise curve is less than 10°C. (This rate of 2,5°C/min corresponds to a time interval of about 8 minutes (altered from 5 minutes) between the collapse of 2 consecutive pyrometric cones). Heating is stopped as soon as the tip of one of the test pieces touches the stand. This was agreed and no further alterations to the draft Proposal N-73 being forthcoming. Finally the Working Group-2 was asked to prepare draft recommendations for a series of international standard cones as quickly as possible.

During the discussion doubt was expressed whether a reproducibility of ± ½ pyrometric cone could be achieved while others felt that it should be possible in case reference cones did not vary appreciably. This question is still open until more information is available on the intercomparison of reference cones. It was suggested and agreed that results should not be quoted in terms of temperature but in terms of cone number and type. Finally it was recommended that relative motion of the furnace and plaque should be possible by reason of the temperature variation within the furnace.

The Dimensions of Rectangular Shapes was discussed pretty thoroughly and the views were quite divergent. Finally, after detailed discussions, it was agreed that the Working Group's recommendations should take

ISO TECHNICAL COMMITTEE 33 - REFRACTORIES

Herbert Gronroos, Cer. Eng.
United Nations Expert

The refractories committee of International Organization for Standardization (ISO) has been quite active during 1962 and many meetings have been held in order to discuss the different problems in the wide field of refractories. The work is comprehensive as the methods and tests used for technical and physical determinations of refractories are very much varying in the different countries. Therefore many times it has been difficult to find a unitary solution suitable for all. The divergent views in many cases are delaying the work but as it is necessary to have an international standard in order to draw the right comparisons between the different refractory qualities many of the delegations have been constrained to adjust their views. In such a way the work of the ISO Technical Committee 33-Refractories is going on but in every case it has been possible to carry through many important solutions and suggestions during the year, and below follow some notes about the work carried out.

The Method of Test for Refractoriness was discussed and at first attention was drawn to the cone sizes. Thus the Netherlands are recommending identical heights of 32 + 4 mm while Austria is favouring tests cones between 30 and 36 mm with reference cones of 30 ± 3 mm. Germany suggested that both test-and reference cones should be within the limits 32 ± 3 mm. Further, England pointed out that work in both Germany and the U.K. showed that the differences proposed would not affect the result obtained and suggested therefore a modification of the proposals that both test-and reference cones should be between the limits 29 ± 35 mm. Finally, Germany referred to a series of measurements carried out on various types of reference cones and according to the results obtained it was agreed that the ratio of height to side of base should be

Table VI

MgO

Sample	Colorimetric with titan yellow	Comeplexon with eriochrome	Gravimetric
Plaster	1.25	1.40	-
Negev Clay	0.05	0.07	-
Clay No. 1	-	0.45	0.40
Clay No. 2	-	0.20	0.30
Ceramic body	-	0.45	0.50

Table V

CaO

Sample	Complexon with (calceine)	Oxalate	Flame photometer
Negev Clay	0.90	0.95	-
Plaster	36.80	37.50	-
Negev Clay	0.40	0.50	-
Feldspar	0.24	0.15	-
Bentonite	-	0.10	-
Flint Clay	-	0.14	0.14
Flint Clay	-	0.20	0.10
Flint Clay	-	0.10	0.08
Ceramic body	3.80	3.95	-
Ceramic body	1.85	2.10	-

Table IV

DETERMINATION OF TiO_2

	Fusion with KOH+ Na_2O_2	Fusion with $K_2S_2O_7$ after HF	direct with $K_2S_2O_7$	Fusion $K_2S_2O_7$ after heated to 700°C
Flint Clay	2,35	2,49	2,52	2,54
Flint Clay	1.90	-	1,86	1,89
Flint Clay	2,19	-	2,20	2,20
Flint Clay	-	3,10	3,10	-
Negev Clay	1,8 (sol. not clear)	-	1,90	2,0
Negev Clay	1,42	1,55	1,54	1,58
Flint Clay	3,10	3,14	3,15	3,15
Flint Clay	2,23	-	2,29	-
Flint Clay	2,00	-	1,93	-
Flint Clay	1,42	-	1,42	-
Flint Clay	2,13	-	2,20	-
Flint Clay	2,30	-	2,34	-
Flint Clay	2,10	-	2,14	-

Table III

Fe_2O_3

Sample	volumetric by $K_2Cr_2O_7$	colorimetric by KCN	by sulfosalicylic acid
Flint Clay	2.78	2.50	2.57
Flint Clay	4.30	4.40	4.35
Flint Clay	5.85	-	5.70
Flint Clay	1.95	-	1.85
Flint Clay	3.0	-	2.8
Flint Clay	1.2	-	1.15
Flint Clay	1.90	-	1.80
Flint Clay	12.50	-	12.40
Glass Sand	-	0.11	0.10
Glass Sand	-	0.08	0.07
Glass Sand	-	0.11	0.10

Table II

Al_2O_3

Sample	versenate (complexone)	gravi-metric	oxine	by difference
Glass Wool	8.30%	8.25%	-	-
Flint Clay	43.20%	42.90%	43.00%	-
Flint Clay	45.30%	45.50%	45.30%	
Flint Clay	60.70%	-	60.90%	
Flint Clay	53.48%	53.53%	53.60%	
Flint Clay	56.30%	56.32%	56.28%	
Flint Clay	52.60%	52.20%	52.30%	
Flint Clay	-	57.06%	57.05%	
Flint Clay	56.3%	56.4%	-	-
Flint Clay	59.05%	-	59.20%	-
Flint Clay	54.40%	-	54.30%	-
Flint Clay	61.30%	-	61.30%	-
Export Negev Clay	38.50%	-	38.40%	-
Negev Clay	25.9%	25.8%	-	-
Negev Clay	30.7%	30.8%	30.9%	-
Negev Clay	32.5%	-	-	33.0%
Flint Clay	38.9%	-	-	38.6%
Flint Clay	-	54.0%	-	54.2%
Flint Clay	47.2	-	-	47.7%
Flint Clay	-	51.5%	-	51.9%
Flint Clay	-	47.7%	-	46.9%
This sample contains alkali				

Table I

DETERMINATION OF SiO_2

Sample	by silico-molybdate	by difference (HF)	classical method	gelatine method
Andalusite	47.3%	-	47.8%	-
Flint Clay	30.6%	30.9%	31.0%	-
Sillimanite	47.3%	-	47.6%	-
(Negev Clay)	-	52.8%	-	52.6%
(Negev Clay)	-	51.3%	-	51.1%
Flint Clay	-	-	15.8%	15.7%
Glass Wool	51.7%	-	-	52.3%
Flint Clay	25.0%	24.9%	24.9%	-
Flint Clay	34.1%	33.8%	-	-
Flint Clay	40.0%	40.1%	-	-
Flint Clay	42.5%	42.5%	-	-
Flint Clay	42.6%	42.2%	-	-

After critically surveying all possibilities, it was decided that matters could best be speeded up by the introduction of a combination spectrophotometer-flame-photometer of a far higher sensitivity than our Bausch and Lomb spectrophotometer and EEl flame photometer, and a spectrograph for the analyses of glasses and glazes.

As long as a method was not well established, many parallel determinations were made. When a method had been proved reliable when working with standard solutions, as well as with standard clays, only one method was used. Only when a certificate was required, 2 different methods were used.

Tables I-VII - see pages 7-12.

BIBLIOGRAPHY

1. H. Bennet and W. Hawley - Methods of Silicate Analysis. Br. Cer. Res. Ass., 1958, p. 134-136
2. J. Louvrier - T. Voinovitch: "Sur un dosage volumetrique de la silice" - Ind. Ceram. 510/1959.
3. I. Voinovitch - "Analyse de la silice dans les argiles." Reprint of lecture - congress XXX - Athenes 1957 p. 7-8.
4. Goy de Longugnon - Ber. Ker. Ger. 35/1958 p. 155 - 186.
5. H. Bennet and W. Hawley (See 1) p. 7-8
6. Dr. E. Landsberg - "Quick identification of F. Clay grades II - Determination of Alumina by the D. T. A. Method". Bulletin of Cer. Res. Ass., No. 12 p. 5-15.
7. J. Debras - J. Voinovitch: "Dosage spectrophoto-colorimetrique du fer dans les silicates" - Bull. Soc. Franc. de Ceramique 1958/39 P. 55 - 56.
8. Ella L. Richards "Micro determination of Ca" Brit. Abs., Part II - 1953, p. 481
9. Ref. Lab. de Chimie - Soc. Franc. de Ceramique.
10. Dr. E. Landsberg - Chemical and Physical Properties of our Flint Clays - Bulletin of Cer. Res. Assoc. No. 11 - pp. 25-34.

TiO_2: We are well satisfied with the conventional method, colorimetric determination with H_2O_2. For a quick evaluation of the TiO_2, or for the purpose of checking whether all of the TiO_2 of a high-alumina flint clay has gone into solution by the KOH-fusion, it was found to be quite sufficient to fuse the clay directly with $K_2S_2O_7$ over the Bunsen burner, dissolve the residue in dilute HCl, filter off the undissolved matter, and determine the TiO_2 in the filtrate. The same applies to the Fe, but then the Fe-content was sometimes found to be 0.1 % lower than the Fe-content in the soda- or KOH-fusion.

CaO: We have very little new to add to the existing literature. A colorimetric method by means of molybdate (8) was found to be very complicated and no improvement on the classical determination with oxalate, or the complexometric determination. We have lately introduced calceine as indicator (9), and the method is very reliable as long as R_2O_3 and the ammonium salts are removed prior to the titration (Table V), though results were found to be slightly lower than those obtained by other methods. For the determination of small quantities of Ca our EEl Flame Photometer works quite well, but did not prove to be too sensitive.

MgO: The colorimetric determination with titan yellow is reliable and reproducible as long as no ammonium salts are present. As the removal of these salts is quite time-consuming, titration with complexone is preferable. The addition of triethanolamine is advisable and for concentrations below 5 mg per 100 ml a measured amount of standard Mg. solution should be added for accuracy.

A time-table to show the length of time our routine analyses are taking has been published before (10); it still depends so much on the individual skill and training of the operator, that we rather like to abstain from giving exact figures.

removal of the ammonium salts, would still be time-saving compared to a traditinal analysis and has the added advantage of giving the quantity of the SiO_2 at the same time. By fusion with KOH plus Na_2O_2 and consequent titration of the aluminium with complexone (4) very accurate results can be obtained within $1\frac{1}{2}$ hours which would say nothing about the amount of SiO_2 present, while the afore-mentioned quick method would give the results for SiO_2 as well within the same time-limit. (see also Table II).

For all purposes we found that the titration with complexone was fully reliable and gave the same accurate results as the determination with oxine (5) and the classical methods. It is not inferior in speed to the colorimetric methods which need time to develop the colour, as the number of determinations which can be carried out within a certain time, say 1 hour, depend only on the facilities for heating and cooling the solutions. That is why we do not consider switching over to colorimetric determinations of the Al, while we are still considering to introduce the colorimetric determination of SiO_2.

A quick evaluation of the alumina content of high alumina flint clays by the differential thermal analysis has been reported before (6).

Fe_2O_3: We found the titrimetric determination with potassium dichromate recommended by Bennett and Hawley (5) very reliable for concentrations up to 5% Fe_2O_3, i.e., 7 mg Fe_2O_3 per 100 ml, though results obtained by this method are mostly slightly higher than those received by the colorimetric methods. While for some years we had been working according to the rhodanide method, we prefer now to determine the Fe by the sulfosalicylic method (7) using a Bausch and Lomb spectrophotometer. (Table III).

Fusion: All Israel clays, including the high alumina flint clays, can be quantitatively brought into solution by fusion with KOH to which some Na_2O_2 is added. This applies as well to the clays containing 65 or more % alumina. The addition of Na_2O_2 may lead to a quicker destruction of the Ni-crucibles which are used for the fusion, but only a sufficient quantity of Na_2O_2 guarantees the quantitative solution of the Ti-minerals (see also Table IV).

SiO_2 %:
For quick orientative results we have found that the calculation by difference after the volatilisation of the SiO_2 as SiF_4 is accurate enough, as long as not much alkali is present (see Table I). The gravimetric determination as molybdate as described by Bennett and Hawley (1), is working well as long as proper attention is paid to the p_H and the temperature of the solution prior to the addition of the molybdate. The titrimetric determination used at the laboratories of the Soc. Française de Céramique(2) works well only for quantities of at least 10 to 15 mg SiO_2 in 100 cc. For highest accuracy we still prefer the gelatine method.(3)

Al_2O_3: Until the titration of the Al with complexone was well established, we found that a quick evaluation of the Al_2O_3 by difference was accurate enough for most purposes, i.e., by first volatising SiO_2 as SiF_4, igniting and weighing the residue (difference in weight = SiO_2), fusing the residue with $K_2S_2O_7$ over a Bunsen burner dissolving the cake in dilute acid, and determining the Fe and Ti colorimetrically in this solution. Then the weight of the residue after removal of the SiO_2 minus the weights of the Fe_2O_3 and TiO_2 constitute the weight of the alumina. It is obvious that this method can work only when Mg and Ca are present in very small quantities, but even should they be present in small amounts, the determination of Ca in the Flame photometer and a semiquantitative determination of the Mg with titan yellow in the photocolorimeter without prior

A SURVEY OF THE METHODS OF SILICATE ANALYSIS USED AT THE LABORATORY OF THE ISRAEL CERAMIC RESEARCH ASSOCIATION

Dr. E. Landsberg & R. Fisher, M. Sc.

Though the methods for the analyses of silicates are well established and have been standardized in most countries, the frequent publication of a critical survey of existing methods, their improvement as well as the development of new methods (especially for shortening the experimental procedure), are a sure sign of a general interest in this matter. As all silicates vary strongly in their chemical composition, all methods have to be adapted to local requirements anyway.

Israel red-burning clays contain considerable amounts of calcium and water soluble salts, white-burning clays are generally kaolinitic in structure (so far no highly plastic ball clays have been discovered) and contain very little alkali. They may also contain variable amounts of water soluble salts, and more titanium, generally in the form of rutile and anatase, than clays from other countries. Light-burning clays, apart from the flint clays which may contain up to 65 or more % alumina and up to 5% titania, may contain from 26 to 35% alumina, 0 - 2% alkali (only one sample was found to contain 3%), 0.2 - 15% CaO, traces to 1% MgO, and 0.02 to 0.5% SO_3.

Feldspar and pegmatite deposits are not yet commercially exploited in Israel, and the imported materials, as well as locally mined sands are tested according to conventional methods.

During the execution of some thousand analyses of local clays in our Laboratory, we have gained the following experiences:

THE ISRAEL CERAMIC AND SILICATE INSTITUTE

Dr. Sherman S. Weidenbaum
United Nations Project Manager & Director

With the establishment of the United Nations Special Fund Project, "Israel Ceramic and Silicate Institute", technical assistance towards the economic and industrial development of the related Israeli Industries is entering a new era.

This has been made possible through the efforts of many groups. First of all are the ceramic industries which realized that technical know-how is not a luxury but a necessity, and that if it cannot be afforded on an individual basis, it must be afforded on a cooperative basis. From this realization, and with the help of the government of Israel and, later on, the United States Operations Mission, came the present Ceramic Research Association laboratories. These were geared primarily to ceramic testing and chemical work. Since their establishment, considerable progress has been made in these areas. Now the time has come to expand these laboratories and the scope of their activities. This expansion will give the ceramic and silicate industries the manpower and tools with which to make more basic studies on the materials and processes involved in these industries. The new equipment will enable a trained group of ceramic and silicate specialists to probe the nature of high temperature reactions by such means as X-ray and petrographic methods, and to study the mineralogical and chemical properties of the materials involved in these industries. In addition, the expansion will enable testing and development work in the glass, enamels and cement industries.

Corning Glass Works has published a little book called "Sand and Imagination" which shows the almost limitless industrial possibilities when engineers and scientists with these two ingredients are given the necessary research and development tools. In a land where the impact of the Negev and imagination are everywhere apparent, the Israel Ceramic and Silicate Institute has a challenge ahead of no small proportions.

CERAMIC RESEARCH ASSOCIATION & THE ISRAEL CERAMIC & SILICATE INSTITUTE

E. Wishinski

According to the Agreement signed between the Ceramic Research Assosiation and Government Institutes, the laboratories of the Ceramic Research Association were transferred to the Ceramic and Silicate Institute. In consequence thereof, all research work will be carried out at the laboratories of the Institute, which will be enlarged and properly equipped.

As a result of this transfer, changes will take place in the activities of the Association. It will participate in the management of the Laboratories of the Institute only indirectly, through representation in the Institute. The Association will concentrate on administrative fields in the future, such as: Organization of talks and speeches, Courses, Meetings, Exhibitions, "Ceramic Circles", Publication of the Bulletin, and other publications.

The Association's main aim at present is to bring the ceramic Industry closer to the Ceramic and Silicate Institute.

The pioneers who founded the Ceramic Research Association 13 years ago see in the formation of the Institute the fulfillment of their dreams. Their aim is that the Institute should spread its research work to include not only the ceramic fields, but also others close to it, such as glass, cement and enamels.

Dr. Sherman S. Weidenbaum, the Director of the Institute, who is a U.N. Expert, and who has worked for 10 years for Corning Glass Works in the U.S.A., has included a short note about the Institute. We believe that cooperation between the Institute and the Association will contribute tremendously to the growth of the Ceramic Industry and we wish the Ceramic and Silicate Institute full success in its work.

CONTENTS

HAMAKHPIL, HAIFA, Tel. 4645

NOT FOR SALE

National Council for Research and Development

Ceramics Research Association

BULLETIN

of the Ceramics Research Association

No. 14

HAIFA, TECHNION CITY — APRIL 1963