

B3505

**Pinténné dr. Csordás Tóth Anna**

**ALUMÍNIUMHIDROXIDOK ÉS - OXIDOK, VALAMINT  
BAUXITÁSVÁNYOK SZERKEZETÉNEK KUTATÁSA ELEKTRONSUGARAS  
MÓDSZEREKKEL**

Tézisek alapján készített egyetemi doktori összefoglalás

Szeged

1997.



## TARTALOMJEGYZÉK

	Oldalszám
1. BEVEZETÉS	2
1.1. Az elvégzett munka előzményei és célkitűzései	3
1.2. Vizsgálati anyagok	4
1.3. Alkalmazott módszerek	5
1.4. Alkalmazott berendezések	6
2. EREDMÉNYEK	7
2.1. Nátriumaluminát és böhmít minták valódi szerkezetének kutatása	7
2.2. Timföldhidrátok és timföldek mikroszerkezetének kutatása	9
2.2.1. Timföldhidrátok morfológiai jellemzőinek pásztázó elektronmikroszkóppal történő minősítése	9
2.2.2. Alumíniumhidroxid szemcsék osztályozása méretük és alakjuk szerint	9
2.2.3. Timföldhidrátok felületi összetételének vizsgálata EPMA és ESCA módszerekkel	13
2.2.4. Korund és timföld alapú plazmaporok mechanofúzióval történő előállítása	13
2.3. Bauxitok mikroszerkezetének kutatása	14
2.3.1. A bauxit morfológiai minősítése	14
2.3.2. A bauxit törmeléken mikroásványainak osztályozása kémiai összetételük szerint	15
2.3.3. A bauxit mikroásványainak és extraklasztjainak összetétel vizsgálata	15
3. TÉZISEK	17
4. AZ EREDMÉNYEK HASZNOSÍTÁSA	19
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	20
A TÉZISEKHEZ KAPCSOLÓDÓ PUBLIKÁCIÓK	21
IRODALOM	25

## 1. BEVEZETÉS

Ismeretes, hogy az anyagok legkülönbözőbb tulajdonságait, így például mechanikai, elektromos, mágneses, korróziós, stb. tulajdonságait szerkezetük határozza meg. Az alumíniumiparban mind technológiai, mind tudományos szempontból fontos kérdés volt a nyersanyagban, a közti és végtermékekben, valamint az előállítási folyamatokban szerepet játszó szilárd fázisú alkotók, így például a bauxit ásványok, az alumíniumhidroxid, oxidhidroxid és az alumínium egyéb oxidjainak, köztük a nátriumaluminátnak a szerkezete. Az elektronsugaras módszereknek a hatvanas évek végén, a hetvenes évek elején végbement fejlődése, majd a mini számítógépek elterjedése lehetővé tette, hogy olyan metodikákat dolgozzak ki, amelyek elősegítik a fent említett anyagok szerkezetének alaposabb megismerését. Ebben a munkában a szerkezet különböző lépcsőfokainak megismerésére tettem kísérletet a lefinomabbtól, az ún. "valódi" szerkezettől az egykristályokon, majd a belőlük felépülő kristály együtteseken vagy halmazokon át magáig a szilárd anyagig. A szerkezet különböző fajtáinak megismerésére más - más, az anyag és az elektronsugár kölcsönhatásából származó elektronok és fotonok összegyűjtésén, illetve számlálásán alapuló módszerek alkalmazhatók.

Munkám többféle szeretlen, nem fémes anyag szerkezetének kutatására irányult. Az alábbiakban röviden definiálom a dolgozatban előforduló fontosabb anyagokat.

**Nátriumaluminát:** A  $\text{NaAl}_11\text{O}_{17}$  kémiai formulával leírt hexagonális szerkezetű fázis a 70-es években kedvelt anyaga volt a kutatóknak, mivel a szilárd elektrolitok közé tartozik [3, 4]. Ez a fázis előfordul a timföldgyártási folyamatban is, és egyik alkotója a magas hőmérsékleteken működő kemencék kibélelésére használt kádköveknek.

**Alumíniumhidroxid** - a timföldiparban használt néven **timföldhidrát** vagy **hidrát**: kémiai képlete  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , ásványtani nomenklaturában a gibbsit nevet viseli. Fontos alkotórésze a timföldgyártás egyik legfontosabb nyersanyagának, a bauxitnak. Világméretű ipar épült a timföldhidrát kristályosítási vagy precipitációs folyamatára. A timföldgyárak végterméke, amelyet ma már nemcsak timföld, majd alumínium előállítására használnak fel, hanem töltőanyagként nagyon sokféle anyag, pl. műanyagok, gumi, textil, papír, fogkrém és kozmetikai termékek gyártására is.

A **timföld** - kémiai képlete  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kristálytani szempontból többféle alumíniumoxid alkotja ezt a por halmazállapotú anyagot, közöttük a legjelentősebbek az  $\alpha$  - és a  $\gamma$  - **alumíniumoxid**, de kismennyiségben más, ún. átmeneti alumíniumoxidokat is tartalmaz. A timföldhidrát kalcinálásával, azaz általában 800 és 1200 °C közötti hőmérsékleten való hevítéssel állítják elő. Fő felhasználási területe az alumínium kinyerése, de a timföldhidráténál kisebb mennyiségben használatos különböző töltőanyag célú felhasználásokban is.

**Bauxit:** a világ legjelentősebb alumínium tartalmú érce, amely többféle hidroxidból, oxidből és szilikátból áll. Ásványtani szempontból általában heterogén, minimálisan 3-4, de esetenként 10-nél is több kristályos fázist is tartalmaz. Az alumíniumipar szempontjából legfontosabb ásványai a gibbsit, a böhmit és a diaszpor, szilikátként kaolinitet és kvarcot tartalmaz a leggyakrabban. Előfordulnak benne titán-dioxidok főként anatáz és rutil formájában, vasoxidok és oxid-hidroxidok hematit illetve götit formájában. Az érc minőségétől (amelyet az alumíniumoxid és szilíciumoxid tartalom aránya befolyásol) függően a timföld- és az alumíniumgyártás szempontjából káros szennyező fázisokat: így például karbonátokat (pl. kalcitot és dolomitot, valamint szideritet), szulfidokat (pl. piritet),

foszfátokat (pl. apatitot) is tartalmazhat. Kis mennyiségben előforduló, ún. mikroásványai *bauxitgenetikai szempontból* kiemelt fontosságúak, míg az előzőekben említett egyéb, "szennyező" fázisok a timföldgyártás szempontjából jelentősek.

### 1.1. Az elvégzett munka előzményei és célkitűzései

Az eredeti dolgozat készítése idején nem foglalkoztak az alumíniumipar számára fontos nem fémes anyagok, köztük a bauxitásványok valódi szerkezetével. A  $\beta$ -aluminát (vagy általánosabb néven nátriumaluminátok) fontos területét képezték a valódi szerkezet kutatásának, mivel ez az anyag szilárd elektrolit és azt remélték, hogy az ismernél még nagyobb vezetőképességű aluminátot tudnak majd előállítani, ha megértik a különböző nátriumaluminátok valódi szerkezetét. A kutatók [3, 4, 5] gondosan előállított, jól definiált nátriumaluminát minták nagyfelbontású elektronmikroszkópos vizsgálatával néhány, a  $\beta$ -aluminát 1.13 nm-es periodicitásától eltérő periodicitást találtak, és ezeket a szerkezet elemi építőköveinek, spinel blokkjainak méretével, egyes szennyezőknek, köztük a Mg-nak a szerepével magyarázták [3]. Magyarországon az eredeti dolgozat elkészítése idején csak olyan transzmissziós elektronmikroszkóp állt rendelkezésre (és a helyzet azóta sem változott lényegesen), amely a nagy, 1 nm körüli periodicitások feloldására volt alkalmas. Ma sincs olyan transzmissziós elektronmikroszkóp Magyarországon, amellyel a fémek 0.2 nm körüli rácssíkjai periodicitását le lehetne képezni. A nátriumaluminát nagyfeloldású vizsgálatokra való választását az is indokolta, hogy kíváncsi voltam egy ipari minőségű anyag valódi szerkezetére, és ez az anyag egyik alkotója a már említett kádkőnek.

Az alumíniumiparban fontos timföldhidrát morfológiáját a 70-es években kezdték el pásztázó elektronmikroszkóppal tanulmányozni. A kutatók a morfológia jellemzőivel [6], a kristálynövekedéssel és magképződéssel [7], a másodlagos kristályosodással [8] és a növekedési repedésekkel [9] foglalkoztak. Nem jelent meg olyan közlemény, amely nagyszámú minta vizsgálata alapján a minták minősítésére alkalmas morfológiai jellemzőket kijelölne volna. Szükség volt egy olyan módszer kidolgozására, olyan morfológiai jellemzők kijelölésére, amelyekkel meg lehet különböztetni az eltérő módokon előállított timföldhidrátokat és timföldeket egymástól. A korszerű kohók és a kerámiaipar fejlődése hatására felmerült az igény arra is, hogy mennyiségi adatokkal jellemezzék a timföldek és timföldhidrátok szemcséinek méretét és alakját. Több közlemény foglalkozik a szemcsés anyagok méretének és alakjának mennyiségi adatokkal való jellemzésével (lásd a [10-13]. irodalmi hivatkozásokat). Jelen dolgozat szempontjából kiemelkedik *Matson és munkatársainak* kontúr analízise [10], *White és munkatársainak* képanalitikai munkája [11], *Dinger és White* 3 - dimenziós részecskeanalízise [12] és *Hsiehnek* a polikristályos halmazok kontúrjainak körberajzolásán és Fourier analízisen alapuló módszere [13]. Fentiekben említett módszerek vagy egykristályos, egyszerű alakú - azaz egyszerű geometriai idomokkal közelíthető alakú alumíniumoxid szemcsékre vagy mindössze néhány jellegzetes alakú polikristályos halmaz kerületének analízisére vonatkoztak. Egyik módszer sem foglalkozott polikristályos alakú alumíniumhidroxidok (timföldhidrátok) és timföldek statisztikailag elfogadható számú halmaza méretének és alakjának mennyiségi értékelésével.

Fenti anyagok közül az  $\alpha$  - alumíniumoxid fontos alkotórésze annak a plazmapornak, amelyet a legkülönbözőbb felületek (gépek, sínek, hengerek, stb.) keményítésére, kopásának csökkentésére szolgáló  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  keverékekben használnak. Ezt a keveréket

általában korund és rutil egyszerű mechanikai elkeverésével, ritkábban korundnak finomszemcsés titándioxiddal való lecsapatásával állítják elő.

A bauxitok morfológiai jellegzetességeit is a 70-es években kezdték tanulmányozni, de valamennyi ekkor született közlemény (lásd a {26}. saját közleményben szereplő hivatkozásokat) csak kevés számú mintára, esetenként csak egy bauxitásványra, pl. a diaszporra vonatkozó információkat közölt. A kezelt bauxit minták közül bauxitgenetikai szempontból a törmelékes mikroásványokat tartalmazó un. mikromineralógiai minták a legfontosabbak. A törmelékes ásványok mennyiségéből, az egyes ásványi alkotók arányából az anyakőzetre és a bauxit keletkezési körülményeire lehet információkat kapni. Ilyen törmelékes ásvány például a kvarc, a földpát, az ilmenit, a cirkon, a rutil, a magnetit, stb. Ezeket az ásványokat időt rabló, optikai mikroszkóppal történő csiszolatvizsgálatokkal azonosították és a különböző méretű szemcsefrakciókban lévő ásványok relatív százalékos arányát határozták meg. Az elektronsugaras mikroanalízator alkalmazásával lehetővé vált viszonylag kisméretű, néhány mikrométeres ásványi szemcsék mint pl. galenit, szfalerit és kromit azonosítása is [16]. A különböző korú bauxitok mikromineralógiai mintáiból készített fedetlen optikai mikroszkópos csiszolatokon a mikroásványok azonosítása optikai mikroszkóppal történt, amelynek feloldása nem elegendő ahhoz, hogy a szemcsék belsejében lévő, bauxitgenetikai szempontból fontos ásványtársulásokat egyértelműen azonosítani lehessen. Szükség volt az elektronsugaras vizsgálati eljárások, a SEM + EDX, illetve az EPMA együttes alkalmazására, hogy meg tudjam oldani ezt a problémát.

Munkám egyik célja az volt, hogy Magyarországon meghonosítsam a valódi szerkezet leképezésére szolgáló nagyfelbontású elektronmikroszkópiát, és alkalmazzam azt természetes eredetű és mesterségesen előállított, ipari szempontból fontos anyagok mélyebb megismerésére. Munkám másik célja az volt, hogy feltárjam, melyek azok a mikroszerkezeti jellemzők, amelyekkel le lehet írni a különböző alumíniumhidroxidok - és oxidok, valamint a különböző eredetű bauxitok morfológiáját, és olyan mennyiségi módszereket dolgozzak ki, amelyekkel meg lehet különböztetni az eltérő módon előállított vagy létrejött ásványi anyagokat egymástól. Ehhez nagyszámú, általában ipari körülmények között előállított, illetve a bauxitok esetében a világ különböző részeiről begyűjtött minták szisztematikus vizsgálatára, az eltérő körülmények között keletkezett vagy létrehozott anyagok osztályozási szempontjainak felismerésére és az osztályozásra alkalmas számítógépes módszerek kidolgozására volt szükség. Speciális alpontként célul tűztem ki, hogy hazai gyártású korundból illetve timföldből és a Reanal cégtől beszerzett titándioxidból egy új eljárással, a mechanofúzióval [14] állítsak elő plazmaszórásra alkalmas port, és korszerű elektronsugaras eljárásokkal kövessem nyomon a folyamatot. A fentiekben említett anyag szerkezetének vizsgálatára általában olyan módszereket használtam, amelyek az un. elektronsugaras vizsgálati eljárások közé tartoznak, így például a pásztázó (SEM) és a transzmissziós (TEM) elektronmikroszkópia, az elektronsugaras mikroanalízis és a visszaszórt elektronképekre kidolgozott képanalízis. Speciális transzmissziós elektronmikroszkópos módszernek tekinthető az általam honosított nagyfelbontású (vagy nagyfeloldású) elektronmikroszkópia, amely az eredeti dolgozat megírása óta eltelt időben a korszerű anyagvizsgálat általánosan alkalmazott eszközévé vált külföldön.

## ***1.2. Vizsgálati anyagok***

A nagyfeloldású transzmissziós elektronmikroszkópos munkához ipari körülmények között előállított, két különböző hűtési sebességgel készített nátriumaluminát minta vékony

kristályait, valamint természetes eredetű és mesterségesen előállított böhmít kristályokat használtam.

A timföldhidrátok és timföldek területén rendkívül sokféle, hazai és külföldi gyárából származó, különböző gyártási paraméterek mellett előállított mintát használtam, amelyek közül a fontosabbak paramétereit a {10, 13, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23 és 24.} számú publikációim tartalmazzák.

Három formában vizsgáltam különböző lelőhelyekről származó hazai és külföldi eredetű bauxitmintákat: frissen tört töret, elektromosan vezető műgyantába ágyazott, síkracsiszolt és polírozott felületű metszetek és ún. mikromineralógiai minták formájában. A mikromineralógiai mintákat kb. 1 kilogramm bauxit sósavas kezelésével állítottam elő. A kezelés során a fő bauxitalkotó ásványok, mint pl. a gibbsit, a böhmít feloldódik, és olyan mikroásványok maradnak meg, amelyek a bauxit tömegében csak nagyon kis mennyiségben fordulnak elő. Jelen munkában az iszkaszentgyörgyi bauxitelfordulásból származó bauxit mikromineralógiai mintáit, valamint különböző lelőhelyekről származó albai, senon és paleocén-alsó-eocén korú bauxitok fedetlen optikai mikroszkópos csiszolatait tanulmányoztam.

### **1.3. Alkalmazott módszerek**

Mínt hogy egyes módszereket több tézisben is felhasználtam, ezért az alábbiakban röviden ismertetem az általam alkalmazott, nagyrészt elektronsugaras vizsgálati módszereket. A *transzmissziós elektronmikroszkópiában* a rendkívül vékony, anyagtól függően néhány nm és 1-2 száz nm közötti vastagságú anyagon átbocsátott és/vagy szóródott sugarakkal készített képek a szilárd anyag ún. finomszerkezetéről, hibáiról, az anyagot alkotó egykristályok vagy nem kristályos részletek szerkezetéről adnak felvilágosítást. A nagyfelbontású elektronmikroszkópos eljárást Menzel vezette be [2], matematikai alapjait Cowley fektette le [3]. A transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) nagyfelbontású üzemmódjához rendkívül vékony (néhány nm - néhány tíz nm vastagságú) megfelelően orientált mintára, legalább 100 kV gyorsító feszültségre, jó minőségű készülékre van szükség, hogy a szilárd anyag kristályrács síkjait, azok elrendeződését reprezentáló csíkokat vagy foltokat elő lehessen állítani. Ebben az üzemmódban egy speciális képalkotást valósítunk meg, amelyben nemcsak az eltérítés nélkül áthaladó központi nyaláb, hanem mindazokról a kristálytani síkokról diffraktált nyalábokat is felhasználjuk, amelyek elrendeződését meg szeretnénk figyelni és dokumentálni. A nagyfelbontású elektronmikroszkópiának kiterjedt irodalma, komoly matematikája van (l. hivatkozás referenciái), ma már a rácsképeket számítógépes eljárásokkal szimulálják. Sajnálatos módon Magyarországon mind a mai napig nincs olyan transzmissziós elektronmikroszkóp, amely a fémek rácssíkjai leképezésére rutinszerűen alkalmazható lenne.

A *pásztázó elektronmikroszkópiában (SEM-ben)* néhány nm - 50 nm közötti átméjű, 0-tól 50 keV-ig változtatható energiájú elektronnalábbal a TV elvéhez hasonlóan történik a vizsgálandó szervesen szilárd anyag pásztázása, amely az elektronsugárral kölcsönhatásba lépve többfajta elektront és fotont bocsát ki magából. A tézisekhez kapcsolódó munkában kétféle elektront és a karakterisztikus röntgen fotonokat használtam fel. Az egyik típusú elektron a minta rendkívül vékony, maximálisan 5 nm mélységéből, azaz a felület közeléből származó, kisenergiájú másodlagos elektron, amelynek segítségével a mintafelület morfológiája nagy mélységélességgel figyelhető meg. A másik elektrontípus a mintafelületre beeső nagy energiájú, a felületről gyakorlatilag

energiaveszteség nélkül viasszszórt elektron, amelynek mennyisége a vizsgálandó mintafelület átlagos rendszámának függvénye. Ily módon a viasszszórt elektronkép feketedése szintje a leképezett mintafelület összetételére ad felvilágosítást abban az értelemben, hogy a kisebb rendszámú mátrix vagy például műgyanta világosan elkülöníthető a nagyobb rendszámú elemeket tartalmazó mikroszöveti elemektől vagy szemcséktől. A mintafelület közelében lévő maximum néhány mikrométeres vastagságú részről gyűjthetők össze a karakterisztikus röntgenfotonok és megfelelő detektorokkal, azaz energiadisziperzív (félvezető detektorral) és/vagy hullámhosszdisziperzív (spektrométerekkel működő) analizátorral elemezhető a minta felülethez közeli összetétele.

Speciális poredállítási eljárásnak tekinthető az általam alkalmazott *mechanofúziós módszer*, amelyet 1986-ban vezetett be a japán Hosokawa Micron cég, és elsősorban különleges porok előállítására alkalmas. Az eljárásnak az a lényege, hogy különböző nyíró- és nyomóerők hatásának tesszük ki azt a porkeveréket, amely egy, kettő vagy többféle porból áll, és amelyet a centrifugális erő egy változtatható sebességgel forgó henger és egy álló alkatrész közötti néhány mm-es réssbe kényszerít. A mechanofúziós berendezésben lévő porkeverékre ható komplex erőhatás különböző jelenségekhez vezet, amelyek közül itt csak azt emelem ki, amely összefügg a tézisekben összefoglalt munkámmal:

**Bevonás:** feltétele, hogy a keverékben lévő egyik por a másiknál lényegesen (akár két nagyságrenddel) nagyobb méretű vagy nagyobb keménységű legyen. Ebben az esetben a kisebb szemcseméretű és/vagy puhább por vonja be a nagyobb szemcseméretű és/vagy keményebb szemcsékből álló port.

#### **1.4. Alkalmazott berendezések**

A fentiekben említett különböző anyagok mikroszerkezetének kutatására az ALUTERV-FKI Philips gyártmányú, SEM 505 típusú pásztázó elektronmikroszkópját, EDAX 711 illetve LINK AN 10/55S típusú energiadiszperzív és JEOL Superprobe 733 típusú hullámhosszdisziperzív mikroanalizátorait használtam. A tézisekben ismertetett számítógépes mérő és értékelő programok az ALUTERV - FKI Omnicon Reichert gyártmányú, FAS II típusú képanalizátorára, illetve a képanalizátor és az EDAX 711 típusú energiadiszperzív mikroanalizátor kombinációjára készültek. A disszertációban ismertetett nagyfelbontású elektronmikroszkópos vizsgálatokat a Vasipari Kutató Intézet JEOL gyártmányú JEM 200A típusú transzmissziós elektronmikroszkópjával végeztem el, néhány anyagot az antwerpeni egyetem JEOL 100 CX mikroszkópjával tanulmányoztam. A mechanofúziós anyagelőállítást az ALUTERV- FKI Hosokawa gyártmányú AM 15F típusú laboratóriumi mechanofúziós berendezésével kísérleteztem ki. Az általam előállított bevonatos porokat a BME Plasmatechnik AG gyártmányú plazmaszóró berendezésével szórtuk fel.

## 2. EREDMÉNYEK

### 2.1. Nátriumaluminát és böhmít minták valódi szerkezetének kutatása

Meghonosítottam Magyarországon a nagyfelbontású elektronmikroszkópos eljárást, amelyet néhány mesterségesen előállított nátriumaluminát és különböző eredetű böhmítminták valódi szerkezetének megismerésére alkalmaztam.

Megállapítottam, hogy annak ellenére, hogy nátriumaluminát mintáimat ipari körülmények között állították elő, mindkét, egymástól eltérő hűlési sebességgel előállított anyagban a c-tengely irányú periodicitás a mért értékek több, mint 90 %-ára 1.13 nm. Az ipari anyagokban mindig jelen lévő szennyezők egyik mintában sem hoztak létre olyan kiterjedt tartományokat, amelyekben a (00l) indexű rácssíkok mikrodenzitométerrel mért periodicitása más, a  $\beta$ -alumináténál nagyobb elemi cellájú aluminát periodicitása lett volna. Néhány százalékban mutattam ki olyan periodicitásokat, amelyek más szerzők munkái alapján (lásd a [3, 4] hivatkozásokat) a  $\beta$ -aluminát négy szoros illeszkedésű oxigén réteget tartalmazó szerkezeti egységétől eltérnek. A példaként bemutatott nagyfelbontású elektronmikroszkópos felvétel (lásd az 1.ábrát) a lassan hűlő nagy tömegű mintáról készült. Ezen a felvételen az 1.13 nm-es periodicitás az 1.3 nm-es (az egész mintában 6 %-ban fordult elő) periodicitással váltakozva fordult elő. Ez utóbbi Sato és Hirotsu [4] szerint olyan elemi cellához tartozik, amelyben blokkokként 2 szoros illeszkedésű oxigén réteggel kevesebb van, mint a  $\beta$ -aluminát esetében. A hűlési sebességnek a valódi szerkezetre való hatását abban fedeztem fel, hogy a lassan hűlő, nagytömegű mintában {1} a szennyező atomok (pl. Mg, Fe) feldúsulása kisszögű szemcsehatárok mentén történt, amelyek létét igazoltam {1, 4, 5}. A gyorsan hűlő, kis tömegű mintában gyakran mutattam ki olyan, maximálisan 25 periódus szélességű tartományokat, amelyek rendezettek voltak, és egymással 15-20 fokos szögeket zártak be. A tartományok találkozásánál diszlokációkat és diszlokációpárokat figyeltem meg. Ezek a megfigyelések összhangban vannak azzal, hogy ebben a mintában kevesebb idő állt rendelkezésre a rendeződésre.

Természetes eredetű és mesterségesen előállított böhmít minták nagyfeloldású transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatával megállapítottam, hogy egy kismennyiségű vas szennyezőnek az egyik természetes eredetű mintában való jelenléte a szerkezet elektronsugárral szembeni stabilitását vonta maga után {5, 7, 9}. A vas szennyező jelenlétét transzmissziós elektronmikroszkópban működő energiadiszperzív mikroanalizátor alkalmazásával igazoltam. Hosszú távon rendezett tartományokat figyeltem meg a böhmítmiben, amelyek valódi szerkezetét elsőként tártam fel a rácsfeloldás módszerével. Mesterséges úton előállított, és vas szennyezőt nem tartalmazó böhmít mintákban az elektronsugár hatására dehidratációs folyamatot figyeltem meg {7, 9}.





1. ábra: Ipari nátriumaluminát minta nagyfelbontású transzmissziós felvétele

## **2.2. Timföldhidrátok és timföldek mikroszerkezetének kutatása**

### **2.2.1. Timföldhidrátok morfológiai jellemzőinek pásztázó elektronmikroszkóppal történő minősítése**

Kidolgoztam a timföldiparban gyártott timföldhidrátok morfológiájának kvalitatív - félkvantitatív minősítő módszerét {10, 11}. Több száz hazai és külföldi eredetű timföldhidrát SEM-mel történő morfológiai vizsgálata és a technológia igényei alapján az alábbi jellemzőket találtam fontosnak:

- 1.) A minimális és a maximális halmazméret nagysága információt ad arról, hány nagyságrendet fog át a minta valódi halmazátmérő eloszlási diagramja. A timföldiparban alkalmazott szemcseméret analízátorok általában tömegük szerint adták meg a szemcseméret eloszlást. Ennek következtében nem adtak, nem adhattak számot azokról a kisméretű, 5 µm alatti halmazokról, amelyeknek jelenléte károsan hat a timföldgyártás során (porzási veszteség).
- 2.) A halmazok térkitöltése, azaz hogy mennyire tömör a halmaz, mennyire vannak benne üregek az őket alkotó egykristályok között. Ez a morfológiai jellemző befolyással bír a timföldhidrát vízvesztési folyamatára (azaz magára kalcinálásra) és az aprózódásra.
- 3.) A halmazokat alkotó egykristályok felülete, annak hibái (pl. rétegződési hibák, maratósi üregek, másodlagos kristályok). Ez a jellemző befolyásolja például a minta fajlagos felületét, amely viszont befolyásolja, mennyire alkalmas a timföldhidrát töltőanyagként való felhasználásra.

### **2.2.2. Alumíniumhidroxid szemcsék osztályozása méretük és alakjuk szerint**

Kidolgoztam egy új képanalitikai módszert {18, 20, 24}, amely alkalmas a polikristályos halmazokból álló timföldhidrátok és timföldek méretének és alakjának mennyiségi adatokkal történő jellemzésére. Felhasználható más szemcsés anyagok, így szilikátipari {12, 14, 16.} anyagok méreteinek és alakjának meghatározására is. Módszerem újdonsága, hogy felismertem, hogy a bonyolult alakú polikristályos halmazok relatív méretei jól jellemezhetők, ha elektromosan vezető műgyantába ágyazom a polikristályos anyagokat, felületüket síkra csiszolom és polírozom, és a halmazok visszaszórt elektronképeken megjelenő, a műgyantánál világosabb kontrasztot adó metszetei geometriai méreteit mérem meg. Ez az eljárás sok (legalább 1000 db halmaz) geometriai méreteinek meghatározására használható, és ily módon statisztikailag elfogadható számú halmaz értékelhető. Az általam kidolgozott mérőprogram a következőképpen működik: az analóg visszaszórt elektronképet digitálissá alakítom a képanalizátor analóg-digitális modulja segítségével. A képeket 512 x 512 képpontra bontom fel, és kiválasztom azt a feketedési szintet, amely a mérni kívánt szemcsékhez tartozik. Mintánként min. 1000 db halmaz alábbi geometriai méreteit mérem és tárolom a képanalizátor segítségével: leképezett terület lyukakkal együtt és lyukak nélkül, valódi és illesztett kerület, hosszúság, szélesség, függőleges tengelyre vetített hosszúság, maximális vízszintes irányú húr, a halmazok tömegközéppontjainak x és y koordinátái, 0 és 90 fokos szög alatt mért Feret-átmérők. A mért geometriai adatokból különböző, a timföldhidrátok

és timföldek alakjának jellemzésére használható alaktényezők számíthatók ki, amelyek közül az alábbi három alaktényezőt találtam jellemzőnek:

1.)  $F1 = 2 p^{1/2} AA^{1/2} / PR$

képlettel jellemezhető un. Szaltyikov féle alaktényezőt, ahol AA: a halmaz lyuk nélkül mért területe és PR: a valódi kerülete. Ez az alaktényező azt adja meg, hogy a halmazok alakja mennyire tér el metszetben az ideális kör alaktól. Ez az alaktényező 1, ha a halmaz két dimenzióban kör alakú, és minél jobban eltér egy halmaz alakja a körtől, azaz minél nagyobb a kerülete a területéhez képest, annál kisebb alaktényezőt kapunk.

2.)  $F4 = CP/PR$ ,

ahol PR: a halmaz valódi, és CP: az illesztett kerülete. Ez az alaktényező a halmaz alakja bonyolultságától függ: minél több kristályból épül fel a halmaz, minél bonyolultabb alakú a halmazok kerülete, annál kisebb számot kapunk erre az alaktényezőre, amelynek értéke kör esetén 1.

3.)  $F5 = BR/LD$ ,

ahol BR: a halmaz szélessége és LD: a halmaz hosszúsága.

Minél megnyúltabb a halmaz alakja, annál kisebb ez az alaktényező, amelynek értéke kör esetén szintén 1.

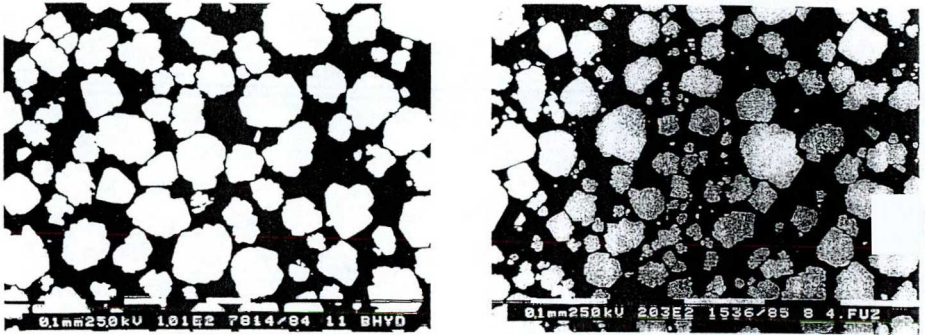
A mért és eltárolt geometriai adatokat különböző, általam készített értékelő programok dolgozzák fel és az alábbi adatokat adják meg:

- 1.) A halmazok szám szerinti hányadát az egyes, általam kiválasztott un. ekvivalens halmazátmérő (ezt az átmérőt a mért, leképezett, lyuk nélküli területből számítja a számítógép kör alak feltételezésével) intervallumokban. Ugyanezekre az átmérő tartományokra megadja a három fentiekben tárgyalt alaktényező átlagát és szórását.
- 2.) A fentiekben definiált három alaktényező előfordulási gyakoriság diagramjait hisztogram formájában.
- 3.) A fenti ekvivalens halmazátmérő tartományokba jutó halmazok tömeghányadait figyelembe véve azt, hogy a halmazokat a beágyazás, csiszolás és polírozás során véletlenszerűen metszettem el {18, 20 és 24}.

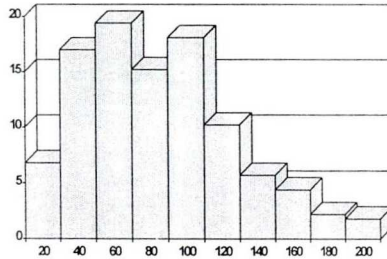
Ezzel a programmal számos hazai és külföldi timföldhidrát és timföld minta halmazait osztályoztam {17, 18, 20, 24}, és az alábbi megállapításokat tettem:

- 1.) A legnagyobb különbség a durva - és finomszemcsés timföldhidrátok között a halmazméret nagyságában, a kicsi (kisebb, mint 10  $\mu\text{m}$ ) halmazok arányában, valamint az F1 és F4 alaktényezők előfordulási gyakoriságában van. Például egy jellegzetes durvaszemcsés timföldhidrátban a halmazok mintegy 55 %-a esik a 0.8 és 1 közötti F1 intervallumba, míg egy finomszemcsés anyag esetén legalább a 70 %-a. Ez a két szám mutatja az agglomerációnak nevezett fontos technológiai folyamat hatását: nagyszámú, nagyméretű szemcsehalmaz agglomerációval történő előállítás sok kristályból álló, bonyolultabb, a gömbtől eltérő (metszetben a körtől) halmazt hoz létre. Az elmondottak illusztrálására az

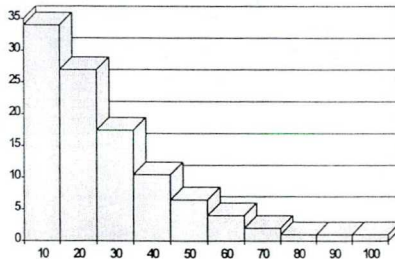
alábbi két ábra és a programmal meghatározott halmazátmérő (ekvivalens körátmérő) és alaktényező hisztogramok szolgálnak.



2.ábra: Jellegzetes durva illetve finomszemcsés titánoxid minták visszacsórt elektronképei

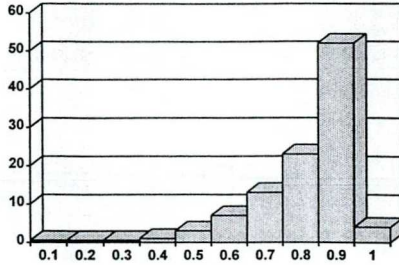


Durvaszemcsés titánoxid halmazok ekvivalens körátmérői (mm)

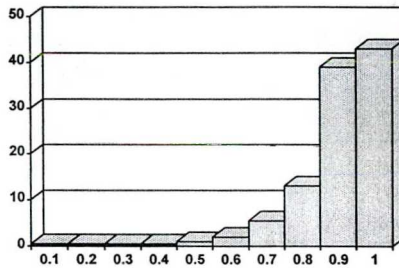


Finomszemcsés titánoxid halmazok ekvivalens körátmérői (μm)

3.ábra: Jellegzetes durva illetve finomszemcsés titánoxid minta halmazainak előfordulási gyakorisága az ekvivalens körátmérő függvényében



F1 értéke



F1 értéke

4. ábra: A 2. ábrán bemutatott minták szemcséinek F1 alaktényezői hisztogramok formájában

- 2.) Megállapítottam, hogy a laboratóriumban történő "újra agglomerációs" folyamat hatására a 0.9 és 1 közötti F1 alaktényezővel rendelkező halmazok száma 19 %-ról 31.6 %-ra növekedett, és közel 50 %-kal csökkent a 20  $\mu\text{m}$ -nél kisebb halmazok száma is. A szemcsehalmazok alakjában bekövetkezett változás kedvezően befolyásolta a technológiai szempontból kritikus töredezési mutatót (definícióját lásd a {18} hivatkozásban), amelynek értéke 32.2 %-ról 12.2 %-ra csökkent.
- 3.) Megállapítottam, hogy a timföldhidrát kristályosítási folyamata során alkalmazott kén adagolás hatására 19 %-ról 33 %-ra növekedett a gömbhöz legközelebb álló tömör halmazok számszerinti hányada és ezzel párhuzamosan csökkent a töredezési mutató (32.2 %-ról 0-ra) {18, 20}.
- 4.) Megállapítottam, hogy a nátriumaluminát lúg szervesanyag tartalmának növekedése az alábbi számokkal jellemezhető módon befolyásolta a timföldhidrát halmazok tömörségét: 1-2 gr./liter szervesanyag tartalmú lúgból kikristályosodott timföldhidrát halmazok F1 alaktényezője a halmazok számának 57 %-ára 0.9 és 1 közé esik. Ez a számszerinti hányad 36 %-ra illetve 43 %-ra csökkent 3-4, illetve 5-6 gr./liter szervesanyag koncentráció esetén {18}.

### **2.2.3. Timföldhidrátok felületi összetételének vizsgálata EPMA és ESCA módszerekkel**

Bizonyítottam, hogy a hazai timföldhidrát felhasználási szempontból kedvezőtlen rózsaszín elszíneződése nem a feltételezett vas, hanem feltehetően szerves szennyezőnek tulajdonítható [19]. Hazai és külföldi gyárakból származó timföldhidrát mintáknak a fentiekben említett módszerekkel történő vizsgálatával megállapítottam, hogy a hazai timföldhidrát felszínén a felső néhány  $\mu\text{m}$ -es rétegben Cl és Na szennyező dúsul fel, míg a külföldi mintában nagyságrenddel kisebb a felületi szennyezők mennyisége. Nem volt kimutatható Fe-dúsulás egyik minta felületén sem. A hazai anyag felületén olyan karboxil típusú szennyezést figyeltem meg, amely nincs jelen a külföldi anyagon, így közvetett módon következtettem arra, hogy nem a Fe, hanem a szervesanyag felelős az elszíneződésért.

### **2.2.4. Korund és timföld alapú plazmaporok mechanofúzióval történő előállítás**

A világon elsőként állítottam elő mechanofúziós eljárással korund, illetve timföld alapú, 3-15 tömeg % mennyiségű, 0,3  $\mu\text{m}$  átlagos szemcseméretű titándioxidral bevont, plazmaszórásra alkalmas speciális kompozit port {21, 22, 23}.

Megállapítottam, hogy a korund és titándioxid mechanofúziós bevonási folyamata a kemény korundszemcsék egymással való ütközése által előidézett maródási gödrök képződésével kezdődik [21]. A folyamat következő lépése az, hogy az így képződött gödröket kitöltik a titándioxid részecskék, amelyekhez adhézió révén tapadnak hozzá újabb titándioxid szemcsék 1-2  $\mu\text{m}$  méretű halmazokat képezve. Megfigyeltem, hogy a mechanofúziós kezelés időtartamának növelésével ez a folyamat tovább folytatódik, újabb titándioxid szemcsék csatlakoznak és a titándioxid mennyiségétől, és a rendelkezésre álló korund szemcsék felületétől függően folytonos, maximálisan néhány  $\mu\text{m}$  vastagságú réteg képződik. Ebben a folyamatban észleltem a korund szemcsék egy részének töredezését, majd a kisebb darabok aggregálódását. SEM és EPMA együttes alkalmazásával mutattam ki a korundszemcsék alakjának változását, amely az éles, hegyes éllel határolt alaktól a forgási ellipszoid felé haladt a mechanofúziós kezelés időtartamának növelésével.

Igazoltam, hogy nemcsak a korund, hanem olyan timföld is alkalmas magszemcsének, amelynek méreteloszlási görbéje viszonylag keskeny. Ez azért fontos, hogy az aprózódással nehegy túl sok 10  $\mu\text{m}$ -nél kisebb méretű szemcse alakuljon ki, amely már kedvezőtlen a későbbi plazmaszórási felhasználás szempontjából.

Megállapítottam, hogy 3 és 15 tömeg% mennyiségű titándioxidral bevont korund illetve timföld szemcsékkel tömör, a kopásnak ellenálló, nagy keménységű bevonat állítható elő acél hordozók felületén plazmaszórással. Összehasonlítottam a mechanofúzióval előállított kompozit porból és a hagyományos, kereskedelmi forgalomban kapható korund + rutil porkeverékből ugyanazon plazmaszórási paraméterek (plazmagáz összetétele, a gáz áramoltatási sebessége, a hordozónak a plazmaégőtől való távolsága) mellett felvitt rétegek koptatási tulajdonságait és mikrokeménység értékeit. Megállapítottam, hogy a mechanofúzióval előállított porból 10 %-kal keményebb, és a hosszú idejű koptatásnak ellenállóbb réteget lehet előállítani, mint a hagyományos porból {23}.

### 2.3. Bauxitok mikroszerkezetének kutatása

#### 2.3.1. A bauxit morfológiai minősítése

Sokoldalúan jellemzett (kémiai analízis, röntgendiffrakció, infravörös spektroszkópia), a világ reprezentatív karszt és laterit bauxitelfordulásairól begyűjtött bauxitminta töretfelületeinek SEM-mel történő vizsgálata {26} során az alábbi morfológiai jellemzőket figyeltem meg: az egyedi kristályszemcsék vagy krisztallitok alakját és méretét, a szemcsehalmazok méretét és formáját, a minta mikroüregeinek méretét és elhelyezkedését és a minta térkitöltését (azaz a kristályok, szemcsehalmazok és mikroüregek egymással való kapcsolatát). A kristályok illetve halmazok formái alapján nem azonosítható ásványok esetén energiadiszperzív mikroanalízist is végeztem az azonosításhoz. A felsorolt morfológiai jellemzők tanulmányozásával az alábbi megállapításokat tettem:

- 1.) A bauxit ásványok egyedi kristálmérete 0.05  $\mu\text{m}$ -tól 100  $\mu\text{m}$ -ig változik, de a másodlagosan képződött ásványok mérete elérheti a mm-es méretet is. Az egyedi kristálméret korrelációban van a bauxit korával (minél fiatalabb a bauxit, annál kisebb), és függ a keletkezés olyan körülményeitől, mint a nyomás és a hőmérséklet. A tektonikai nyomás és/vagy a hőmérséklet növekedése tömörebb halmazokban és nagyobb egykristályok keletkezésében nyilvánult meg.
- 2.) A bauxitásványok közül a gibbsit és a diaszpor képezi a legnagyobb kristályokat, míg a harmadik alumíniumtartalmú bauxitásvány, a böhmít általában 5  $\mu\text{m}$ -nél kisebb kristályokat képez.
- 3.) A bauxitásványok alakja a szabálytalantól a tökéletesen fejlett geometriai formáig változik. Legrosszabbul kristályosodott formákat a fiatal bauxitok ásványai mutatják, ezek alakja gömbhöz hasonló.
- 4.) A bauxitokat térkitöltésük alapján az alábbi osztályokba soroltam: réteges, egyenletesen mikropórusos, egyenletesen tömör, kristályos, vázszerű, kollomorfszivacsos és másodlagosan kilúgozott. A bauxit képződési körülményei, főként a nyomás és a hőmérséklet hatására a lazább szerkezetű, réteges karsztbauxitok egyenletesen mikropórusossá, majd további nyomás hatására egyenletesen tömörre váltak. A képződés helyszíne, a szintmagasság is rányomta bélyegét a bauxit térkitöltésére, például a legtöbb, magas szinten képződött bauxitban vázszerű térkitöltést figyeltem meg.
- 5.) Összefüggést találtam a bauxit morfológiai jellemzői (egyedi kristályainak mérete, a térkitöltés módja) és a technológiai tulajdonságok, mint például az alumíniumtartalmú ásványok feltárhatósága között. Például a jól kristályosodott, nagyméretű gibbsit sokkal nehezebben oldódik, mint a kisméretű, általában néhány tízed  $\mu\text{m}$ -es böhmít. Hasonlóképpen minél tömörebb a bauxit felépítése, térkitöltése, azaz minél kevesebb mikroüreg van benne, annál lassabban megy végbe az alumíniumtartalmú ásványok kioldódása {25, 26}.

### 2.3.2. A bauxit törmelékes mikroásványainak osztályozása kémiai összetételük szerint

Kidolgoztam egy komplex mérési módszert, amely a bauxit mikromineralógiai mintáiban lévő törmelékes ásványok kémiai összetétel szerinti osztályozására szolgál, megadva az egyes kémiai osztályokban lévő szemcsék átlagos F1, F4 és F5 alaktényezőit és azok szórását is. A kidolgozott mérési módszer első lépése az analóg visszaszórt elektronkép digitálissá alakítása, a mérni kívánt szemcsék feketedési szintjének kijelölése, majd a timföldhidrátok/timföldek szemcséinek geometriai adatainál említett adatok mérése és tárolása. A következő lépés az elektronsugárnak a mért szemcsék tömegközéppontjára való visszavezérlése és adott ideig (mérési időre 10 másodpercet választottam) az energiadiszperzív spektrum gyűjtése. Az alábbi kiválasztott elemek intenzitásait mérte és háttér nélküli értékeiket tárolta a program (Al K $\alpha$ , Si K $\alpha$ , K K $\alpha$ , Zr L $\alpha$ , Ti K $\alpha$  és Fe K $\alpha$ ), valamint a háttér intenzitását mérte egy olyan helyen, ahol nem várható értékelhető intenzitású elem. Miután minden a kiválasztott visszaszórt képeken lévő szemcse spektrumát felvette a berendezés, a mért röntgensugár intenzitás adatok alapján az alábbi kémiai (ásványtani) osztályokba sorolta a szemcséket, megadva előfordulási gyakoriságukat, átlagos geometriai adataikat és a timföldhidrátok értékelésénél tárgyalt három alaktényező átlagát és szórását. A módszer iszkaszentgyörgyi bauxitok mikromineralógiai mintáira való alkalmazásával megállapítottam {32}, hogy

- 1.) Az alábbi összetétel/ásvány típusok fordulnak elő: kvarc, ilmenit, cirkon, földpát, Fe-dús szemcse, Ti-dús szemcse és egyéb típusú szemcse, amely rendszerint odatlan alumíniumtartalmú ásvány. Az ásványok szám - illetve tömeg szerinti előfordulási gyakorisága a vizsgált szemcsefrakció átlagos méretétől függ: a 0.32 - 0.2 mm méretű frakcióban a szemcsék 70.3 %-a kvarc, míg a 0.1 és 0.06 mm közötti méretű, azaz 100 és 60  $\mu\text{m}$  közötti méretű frakcióban a domináns alkotó az ilmenit: 70.4 tömeg %-ban fordult elő.
- 2.) A legnagyobb mérettel az ilmenit szemcsék rendelkeznek, és megfigyeltem rajtuk az erózió hatását.
- 3.) Az alaktényezők értékében követhető legnagyobb mértékű eróziós hatást a földpát szemcséken figyeltem meg: az F4 alaktényező átlagértéke 0.81, az F1 átlaga 0.65, míg pl. a kvarcra az F4 átlaga 0.92, az F1 alaktényezője 0.75. A kisebb méretű frakcióban a Ti-ban vagy a Fe-ban dús szemcsék mutatták a nagyobb mértékben az erózió hatását: F4 alaktényezőjük átlaga 0.88, míg a cirkoné 0.94.

### 2. 3.3. A bauxit mikroásványainak és extraklasztjainak összetétel vizsgálata

SEM + EDS és EPMA módszerekkel az alábbi, bauxitgenetikai szempontból fontos megfigyeléseket tettem:

- 1.) Iszkaszentgyörgyi bauxitok mikromineralógiai mintáinak ilmenit szemcséiben apatit és K-földpát zárványok fordulnak elő {32}. Ebből a megállapításból a geológusok arra következtetnek, hogy ez az ilmenit törmelékes ásvány.
- 2.) Erózió hatását mutató ilmenit szemcsékben ilmenit és cirkon összenövéseit mutattam ki. Kétféle irányban növekedő cirkon kristályokat figyeltem meg:



- a cirkon c-tengelye párhuzamos volt az ilmenit (0001) síkjával.
- a cirkon c-tengelye közelítőleg merőleges az ilmenit c-tengelyére.

Ez az utóbbi típusú kristály összenövés nem tud ellenállni a különböző fizikai hatásoknak, pl. a mechanikai erőziónak. Ebből a megfigyelésből a geológusok azt a következtetést vonták le, hogy az ilmenit és a cirkon orientált összenövését, azaz normális nyomás - hőmérsékleti viszonyokat kell feltételezni a bauxit képződése során.

- 1.) Olyan ásványokat, ásvány előfordulásokat figyeltem meg és azonosítottam {36} albai, senon és paleocén-alsó-eocén szintű bauxitokban, amelyek optikai mikroszkóppal nem voltak azonosíthatók. Például megállapítottam, hogy az albai bauxitszint jellemző nehézasványa a titanit, amelyben apatit zárványokat is kimutattam. A legváltozatosabb ásványtársulásokat a paleocén-alsó-eocén szintben azonosítottam: disztént, szillimanitot, sztaurolitot, gránátot, cirkont, turmalint, epidotot és zoizitet.

### 3. TÉZISEK

- 1.) Honosítottam egy korszerű, ma is kiemelkedő fontosságú, az anyagok valódi szerkezete megismerésére szolgáló transzmissziós elektronmikroszkópos eljárást, a nagyfeloldású elektronmikroszkópiát {1., 2. és 3.}.
- 2.) Megállapítottam, hogy ipari körülmények között, két eltérő hűtési sebességgel gyártott nátriumaluminát minta (00l) indexű rácssíkainak távolsága a béta nátriumaluminát fázis 1.13 nm-es periodicitásának felel meg, és a 10 %-nál kisebb mennyiségben előforduló nagyobb periodicitások feltehetően különböző szennyező atomok (pl. Mg, Fe) beépülésének tulajdoníthatók. A hűtési sebesség változtatásával kisszögű szemcsehatárokat (lassú hűtési sebesség esetén), illetve olyan rövid távon (maximálisan 25 periódus) rendezett tartományokat figyeltem meg, amelyek egymással 15-20 fokos szögeket zártak be {1, 4, 5 és 8.}.
- 3.) Természetes eredetű és mesterséges boehmit minták nagyfelbontású elektronmikroszkópos tanulmányozásával feltártam, hogy egy kismennyiségű Fe szennyező jelenléte a szerkezet elektronsugárral szembeni stabilitását vonta maga után. Mesterséges úton előállított, valamint Fe szennyezőt nem tartalmazó természetes boehmit mintákban az elektronsugár hatására dehidratációs folyamatot mutattam ki {7, 8 és 9.}.

Alumíniumhidroxid és alumíniumoxid szemcsehalmazok mikroszerkezetének megismerése területén az alábbi eredményeket értem el:

- 4.) A timföldhidrátok morfológiájának jellemzésére egy olyan kvalitatív-félkvantitatív pásztázó elektronmikroszkópos minősítési rendszert {10, 11. és 13.} hoztam létre, amely alapot képezett a képanalizátorral történő mennyiségi értékeléshez.
- 5.) Elsőként dolgoztam ki egy olyan, képanalizátorral végezhető értékelési módszert {12, 14, 17, 18, 20, és 24}, amely alkalmas arra, hogy különböző technológiai körülmények között előállított alumíniumhidroxid és oxid minták polikristályos szemcsehalmazait méretük és alakjuk szerint osztályozza, és mennyiségi adatokat szolgáltatson nagyszámú szemcsehalmaz átlagos geometriai méreteire és alaktényezőire.
- 6.) Hazai és külföldi gyártásból származó alumíniumhidroxid minták hullámhosszdiszperzív elektronsugaras mikroanalízis és röntgensugár gerjesztésű elektron spektroszkópos vizsgálatával bizonyítottam {19}, hogy a hazai gyártású anyag rózsaszín elszíneződése nem vas szennyezés következménye, hanem valószínűleg a magyar alumíniumhidroxid szemcsék felszínén lévő karboxil típusú szervesanyag rétegnek tulajdonítható.
- 7.) A világon elsőként állítottam elő plazmaszórásra alkalmas, titándioxiddal bevont korund és timföld szemcséket a mechanikai őrlés új fajtájával, a mehanofúzióval {21, 22, és 23.}.

Bauxitok mikroszerkezetének és a bauxitászványok individualizmusa megismerésének területén az alábbi eredményeket értem el:

- 8.) Szisztematikus pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokkal {26} elsőként tártam fel a világ különböző korú, települési helyzetű, egymástól eltérő körülmények között keletkezett karszt -és lateritbauxitjainak legfontosabb morfológiai jellemzőit és térkitöltésük alapján mikroszerkezeti osztályokba soroltam őket.
- 9.) Elkészítettem egy olyan számítógépes értékelési módszert {24., 27., 28. és 32.}, amely a bauxit mikroászványait tartalmazó un. mikromineralógiai minták szemcséit összetételük szerint osztályozza és megadja a különböző összetételi osztályok átlagos geometriai adatait és alaktényezőit.
- 10.) Szisztematikus pásztázó elektronmikroszkópos és elektronsugaras mikroanalízis vizsgálatokkal {36} elsőként tártam fel a bauxitgenetikai szempontból fontos mikroászványok együttes előfordulásait, amelyeket a hagyományosan alkalmazott optikai mikroszkópos eljárással nem lehetett azonosítani.

#### 4. AZ EREDMÉNYEK HASZNOSÍTÁSA

Jelen összefoglaló dolgozatban ismertetett valamennyi eredmény, program, értékelési módszer nem öncélúan született. Legnagyobb részük az alumíniumipar igényeit hivatott az adott kornak megfelelően magas színvonalon kielégíteni. A rácsfeloldási technika és a mechanofúziós porelőállítás a jelen dolgozatban ismertetett munkával, az eredmények nemzetközi és hazai fórumokon történt publikálásával vonult be a hazai {2, 3, 4, 7} és a mechanofúzió esetén a nemzetközi köztudatba {22, 23, 24}. A timföldhidrátok, timföldek és bauxitok morfológiai minősítési módszereit rutinszerűen alkalmaztam a hazai gyárakban folyó technológiai változtatások követésére, illetve a bauxitok esetén a hazai {30, 33} és külföldi előfordulások érceinek minősítésére {29, 30, 35}. Nemcsak bauxitok, hanem más ércek, például a vietnami cirkonhomok ásványi előfordulásait, mikroszerkezetét is a dolgozatban leírt módszerek segítségével tártam fel {34}. Kidolgoztam a korund és a timföld plazmapor alapanyagaként való hasznosítását laboratóriumi szinten {23}. Az ezen a területen végzett munka alapul szolgálhat a nagyüzemi gyártáshoz.

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönetet mondok mindazon kollégáimnak, publikációim valamennyi társszerzőjének, akik hozzájárultak ahhoz, hogy kutatási - anyagvizsgálati elképzeléseimet megvalósítsam. Köszönet illeti a Szegedi József Attila Tudomány Egyetem fizikus karát, amely otthont adott a régebbi és a most elkészült dolgozatnak. Külön köszönöm Csanády Andrásné dr. és dr. Gillemot László kollégáim és volt főnökeim tanácsait, amelyekkel elősegítették a dolgozat jelen formájában való elkészülését, és Dobosy Mária kolléganőmnek a mintaelőkészítési, sokszorosítási és másolási munkák gondos elvégzését.

## A TÉZISEKHEZ KAPCSOLÓDÓ PUBLIKÁCIÓK

### Az 1. témakörhöz tartozó publikációk:

1. **Csordás Tóth Anna:** A rácsfeloldás technikájának alkalmazása nátriumaluminát minták vizsgálatára, doktori értekezés, 1977.
2. **Csordás Tóth A., Gadó P., Barna A.:** A nagyfelbontású elektronmikroszkópia szerepe a szerkezetkutatásban, Fizikai Szemle, XXVII. évf. 3.sz. 1977, 1-8. old.
3. **Csordás Tóth A.:** Direkt rácsfelbontás, Magyar Fizikai Folyóirat, XXVI, 1978, 521-531. old.
4. **\*A. Csordás Tóth, P. Gadó:** Ipari aluminátminták reális szerkezetének vizsgálata, X. Magyar Elektronmikroszkópos Konferencia, Esztergom, 1977, Kiadvány, 92-93. old.
5. **\* Csordás Tóth, P. Gadó:** Application of lattice imaging technique for the investigation of some industrial materials XV-th Czechoslovak Conference on Electron Microscopy, Praga, Proc. 1977, pp. 646-647.
6. **\* A. Csordás Tóth, P. Gadó:** Lattice imaging study of betaaluminate like structures in alfa- $Al_2O_3$  doped by small amounts of sodium, 9th International Congress on Electron Microscopy, Toronto, 1978, p. 662
7. **\* Csordás Tóth A.:** Böhmit, götit és kálciumaluminát elektronmikroszkópos vizsgálata, XI. Magyar Elektronmikroszkópos és Mikroanalízis Konferencia, Szeged, 1979, Kiadvány, 34-35. old.
8. **\* A. Csordás Tóth, P. Gadó:** The application possibilities of lattice imaging technique in the aluminium industry, 3rd Conference The application of Philips electron microscopes for research in biology, medicine and technology, Nov. 14-16. 1979, Zakopane, Poland, pp. 1-2.
9. **\* P. Gadó, A. Csordás Tóth:** Structural development of boehmite crystals during hydrothermal growth, 4th Conference The application of Philips microscopes for research in biology, medicine and technology, Nov. 19-21, 1980, Zakopane, Poland

### A 2. témakörhöz tartozó publikációk:

10. **A. Csordás Tóth, A. Csanády, J. Zöldi:** Timföldhidrát pásztázó elektronmikroszkópos minősítése, BKL Kohászat 114, 1981, 406-409. old.
11. **\* A. Csordás Tóth, A. Csanády, V. Stefániay and I. Imre:** Electron beam investigation possibilities for the purposes of alumina industry, Alumina Production until 2000, Abstracts ICSOBA, Hungary, Tihany, Oct. 6-9, 1981, pp. 81-82.
12. **\* Csordás Tóth A., Wojnárovits I.:** A képanalizátor alkalmazási lehetőségei alumínium- és szilikátipari poranyagok vizsgálatára, XII. Magyar Elektronmikroszkópos és Mikroanalízis Konferencia, Eger, 1982. márc. 29-31. Kiadvány, 19. old.
13. **Gy. Kaptay, M. Tóth, J. Fekete, A. Csordás Tóth:** Materials science characteristics of special aluminas, IV. Yugoslavian Symposium on Aluminium, Ljubljana, 1982, pp. 197-205.

14. **Csillag Zs., Csordás Tóth A.:** Különböző gyors szemcseanalitikai módszerekkel szerzett tapasztalatok, az eredmények összehasonlítási lehetőségei és a mérési eredmények, illetve módszerek gyártástechnológiai jelentőségének értékelése, Szemcseméret analitikai és portechnológiai szimpózium, Balatonfüred, 1983. szept. 27-30., 41-43. old.
15. **Kaptay Gy., Tóth M., Fekete J., Csordás Tóth A.:** Kerámiai timföldek műszaki jellemzői és meghatározásuk, BKL, Kohászat 116, 1983, 324-330. old.
16. \* **A. Csordás Tóth, L. Wojnárovits:** Possibilities of Application of an Image Analyser for Powder Materials in Aluminium and Ceramics Industries, Mikroszkopie, Wien, 40, 1983, pp. 140-154 (csak abstract)
17. \* **A. Csordás Tóth, B. Szikora, S. Kálvin:** Image analysis investigation of aggregates-agglomerates, Hungarian - Austrian Joint Conference on Electron Microscopy held together with XIII. the Hungarian National Conference on Electron Microscopy, Balatonaliga, 1985, 04. 25-27. Konf. Kiadvány, A1-3, p. 30
18. **A. Csordás Tóth, B. Szikora, S. Kálvin, B. Tóth:** Quantitative morphological characterization of alumina hydrate and alumina grains by image analysis, III. Szemcseméret Analitikai és Portechnológiai Szimpózium, (Poranal 1986), Balatonfüred, 1986, pp. 91-103.
19. \* **A. Csordás Tóth, I. Imre, I. Bertóti and M. Mohai:** EPMA and ESCA studies of aluminium trihydroxide samples, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 93, Vol. 2, Chapter 7, Paper presented at EUREM 88, York, England, 1988, pp. 299-300.
20. **A. Csordás Tóth, B. Szikora, J. Kürthy-Komlósy, I. Tassy:** Preparation and characterization of some particulate materials in the aluminum industry: Scanning Electron Microscopy, Vol.5, No.4, 1991, pp. 989-1000.
21. \* **A. Csordás Tóth, Á. Csanády, I. Imre and I. Sajó:** Structure and composition of coated composite powders, Electron Microscopy, Vol.2. EUREM 92, Granada Spain, 1992, pp. 403-404.
22. \* **Anna Pintér - Csordás Tóth, Á. Csanády, Gyula Vincze:** Structure and composition of composite powders made by mechanofusion, Proc. Multinational Congress on Electron Microscopy, Parma, 1993, pp. 297-298.
23. **Anna Csordás Tóth, János Takács, Gábor Búza:** Plasma powders produced by mechanofusion, 15th Conference on Materials Testing in Metallurgy, EUROMAT 94, Balatonszéplak, 1994. Vol. IV., pp. 1144-1148.
24. **A. Csordás-Pintér, L. Varga:** Electron beam studies of some particulate materials in the aluminium industry, 11th International Symposium of ICSOBA on Quality Control in Aluminium Industry, 21-24 May 1996, Tapolca - Balatonfüred, Hungary, Proc. pp. 349-356.

### A 3. témakörhöz publikációk:

25. \* **A. Csordás Tóth, A. Csanády, Gy. Bárdossy:** Bauxitok pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata, X. Magyar Elektronmikroszkópos Konferencia, Esztergom, 1977, Kiadvány, 79-80. old.

26. **Gy. Bárdossy, A. Csanády, A. Csordás Tóth:** Scanning electron microscope study of bauxites of different ages and origins, *Clays and Clay Minerals*, 26, 1978, pp. 245-261.
27. \* **V. Stefániay, B. Szikora, A. Csordás Tóth:** SEM and EPMA based automated phase analysis, *EUREM*, 1984, Budapest, Conference Proc., pp. 395-396.
28. \* **A. Csordás Tóth, I. Vörös, I. Imre- Baán:** Micromineralogical study of bauxites, *EUREM* 1984, Budapest, Conference Proc., pp. 1045-1046.
29. **Zs. Csillag, A. Csordás Tóth:** Role of ore dressing in beneficiation of monohydrate bauxite, *Bauxite Proceedings of the 1984 Bauxite Symposium*, Conference, Los Angeles, California, 27.02. - 01.03. 1984., pp. 708-726.
30. \* **A. Csordás Tóth, I. Imre-Baán, I. Vörös:** Investigation of Iron Containing Textural Features in Bauxites by Electron Beam Methods, Hungarian - Austrian Joint Conference on Electron Microscopy held together with XIII.the Hungarian National Conference on Electron Microscopy, Balatonaliga, 1985, 04. 25-27. *Konf. Kiadvány*, A5-5, p. 74
31. \* **A. Csordás Tóth, I. Imre-Baán, I. Vörös:** Application of computer controlled microprobe for studies of bauxites, *ICSOBA International Symposium on Bauxite Prospecting and Mining*, Conference, Tapolca, Oct. 2-5., 1985, p. 15
32. **A. Csordás Tóth, I. Vörös, B. Szikora, I. Imre:** SEM and EPMA Investigation of Microminerals of Iszkaszentgyörgy Bauxites (Hungary), *International Symposium on Bauxite Prospecting and Mining*, Tapolca, Hungary, Oct. 2-5., 1985, *TRAVAUX ICSOBA*, Vol. 14-15. 1984/1985. pp. 63-72.
33. **Gy. Bárdossy, A. Csordás Tóth, A. Klug:** Scanning electron microscopic and X-ray powder diffraction study of manganiferous bauxite, *Kincsesbánya*, Hungary, *Clays and Clay Minerals*, 33, No. 6, 1985, pp. 523-538.
34. **A. Csordás Tóth, I. Imre-Baán, I. Sajó, J. Sasvári, I. Vörös:** Complex investigation by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and electron beam microanalysis of some raw materials of Vietnam, I. Conference on Geology of Indochina, Ho Chi Minh City, 1986, *Proc. I. Conference Geology of Indochina*, Vol.1., pp. 301-316.
35. \* **A. Csordás Tóth, A. Mindszenty:** SEM/EDS studies of bauxite samples from Austria and Hungary, *Austrian-Hungarian Joint Conference on Electron Microscopy*, Seggau-Leibnitz, Austria, 21-23 May, 1987, *Proc. Optik Zeitschrift für Licht-und Elektronenoptik Supplement 2/Vol.76/17*, 1987
36. **A. Mindszenty, K. Gál-Solymos, A. Csordás Tóth, I. Imre, Gy. Felvári, A.W. Ruttner, T. Böröczky, J. Knauer:** Extraclasts from Cretaceous/Tertiary Bauxites of the Transdanubian Central Range and the Northern Calcareous Alps, Preliminary Results and Tentative Geological Interpretation, *Jubiläumsschrift 20 Jahre Geologische Zusammenarbeit Österreich-Ungarn*, Teil 1, Wien, September, 1991, pp. 309-345.

**Megjegyzések:** \*-gal jelöltem az 1-2 oldalas, nemzetközi vagy nivós hazai konferencián tartott szóbeli vagy poszterelőadás kivonatát. Közleménynek tekintem azokat



a legalább 3-4 oldalas, akár konferenciái kiadványokban megjelent anyagokat, ahol a teljes szöveg szerepel.

A saját publikációkra való hivatkozást úgy különböztettem meg más szerzők munkáira való hivatkozásoktól, hogy az előbbieket {} zárójelekkel, az utóbbiakat [] jelekkel vettem körül.

## IRODALOM

1. *Menter, J.W.*: Proc. Roy. Soc. A **236**, 119 (1956)
2. *Cowley, J.M.*: Acta Cryst. **12**, 367 (1959)
3. *Bevan, D.J.M., Hudson, B., Moseley, P.T.*: Mat. Res. Bull. **9**, 1073 (1974)
4. *Sato, H., Hirotsu, Y.*: Mat. Res. Bull. **11**, 1307 (1976)
5. *Jonghe, L.C.*: J. Mater. Sci. **11**, 206 (1976)
6. *Misra, C., White, E.T.*: J. Crystal Growth, **8**, 172 (1971)
7. *Brown, N.*: J. Crystal Growth, **12**, 39 (1972)
8. *Brown, N.*: J. Crystal Growth, **16**, 163 (1972)
9. *Gnyra, B., Jooste, R.F., Brown, N.*: J. Crystal Growth, **21**, 141 (1974)
10. *Matson, W.L., McKinstry, H.A., Johnson Jr. G.G., White, E.W. McMillan R.E.*: Proc. 1970 Symposium on Computation Photogrammetry, Washington DC, Jan. 1970, (1970)
11. *White, E.W., Görz, H., Johnson, Jr G.G., Lebedzik, J.*: Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl., **5**, 609 (1972)
12. *Dinger, D.R., White, E.W.*: Analysis of polished sections as a method for the quantitative 3-D characterisation of particulate materials, Scanning Electron Microsc. **III**, 409 (1976)
13. *Hsieh, H.P.*: Light Metals, 397 (1985)
14. T. Yokohama, Micromeritics Laboratory - Hosokawa Micron: Mechanofusion: Tomorrow technology today (1991)
15. *Bárdossy, Gy.*: Karst Bauxites Bauxite Deposits on Carbonate Rocks, Budapest, Academia Press (1982)
16. *Bárdossy, Gy., Pantó, Gy.*: Proc. 3rd International Symposium on Bauxite Prospecting and Mining, Nice, 47 (1973)