

302.935

# ÉPÍTŐANYAG

*A SZILIKÁTIPARI  
TUDOMÁNYOS EGYESÜLET  
FOLYÓIRATA*

9

*16. ÉVFOLYAM • BUDAPEST, 1964. SZEPTEMBER*

## A SZILIKÁTIPARI TUDOMÁNYOS EGYESÜLET LAPJA

A mész- és cementipar,  
az üvegipar, a finom-  
kerámia-, a téglá-, cserép-  
és kőbányaipar tudományos  
szakirodalmi folyóirata

\*

Főszerkesztő:

Dr. Korach Mór

\*

Szerkesztő:

Hinsenkamp Alfréd

\*

Szerkesztőbizottság:

Dr. Beke Béla

Dr. Déri Márta

Erdély Imre

Dr. Grofcsik János

Kemény István

Dr. Knapp Oszkár

Lohner Ernő

Dr. Soltész Gáspár

Szentmártony Gusztáv

Dr. Tamás Ferenc

\*

Szerkesztőség:

Budapest, V., Szabadság  
tér 17

Telefon: 124-438

\*

Kiadja:

Műszaki Könyvkiadó,

Budapest, V.,

Bajcsy-Zsilinszky út 22

Telefon: 113-450

\*

Felelős kiadó:

Solt Sándor

Megjelenik havonként

## TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
<i>Takács Tibor</i> : Termikus vizsgálati eljárások a szilikátiparban .....	317
Műszaki Könyvnapok, 1964 .....	332
<i>Jirku Emil</i> : A cementgyári nyersanyagok fizikai sajátosságai .....	333
<i>H. F. W. Taylor</i> : A cementhidratáció kémiája .....	338
<i>Nurse R. W.</i> : Kis mennyiségű összetevők hatása a cement kötésre és szilárdulására .....	349
Egyesületi Élet .....	352
<i>Mcsedlov—Petroszjan O. P.—Djuzsenko M. G.—Bunakov, A. G.</i> : A torkretizálás néhány elméleti kérdése és a torkrétbeton adalékanyagának optimális szemszerkezete .....	353

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
<i>Такач Тибор</i> : Методы термических испытаний в силикатной про- мышленности .....	317
<i>Ирку Эмиль</i> : Физические свойства цементных сырьевых смесей .....	333
<i>Талор, Г. Ф. В.</i> : Химия гидратации цемента .....	338
<i>Нурзе Р. В.</i> : Влияние компонентов, содержащихся в цементе в незначительных количествах, на его схватывание и твердение .....	349
<i>Мчедлов—Петросян, О. П.—Дюженко, М. Г.—Бунаков, А. Г.</i> : Некоторые вопросы теории торкретирования и оптимальный гранулометрический состав заполнителя для торкрета .....	353

## INHALT

	Seite
<i>Takács, Tibor</i> : Thermische Prüfverfahren in der Silikatindustrie .....	317
<i>Jirku, Emil</i> : Physikalische Eigenheiten der Zementrohstoffe ....	333
<i>Taylor, H. F. W.</i> : Die Chemie der Zementhydratation .....	338
<i>Nurse, R. W.</i> : Die Einwirkung in geringen Mengen anwesender Komponenten auf das Abbinden und Festwerden des Zements .....	349
<i>Mtschedlov—Petrossjan, O. P.—Djuschenko, M. G.—Bunakow, A. G.</i> : Theoretische Fragen des Torkretierens und optimaler Kornaufbau der Zuschlagstoffe für Torkretbeton .....	353

## CONTENTS

	Page
<i>Takács, Tibor</i> : Thermal Investigation Methods in the Silicate Industry .....	317
<i>Jirku, Emil</i> : The Physical Properties of Raw Materials in the Cement Industry .....	333
<i>Taylor, H. F. W.</i> : The Chemistry of Cement Hydration .....	338
<i>Nurse, R. W.</i> : The Effect of Some Minor Components on Cement Setting and Hardening .....	349
<i>Mcsedlov—Petroszjan, P. O.—Gjuzsenko, M. G.—Bunakov, A. G.</i> : Some Theoretical Problems of the Torcreted Process and the Optimum Granulometry of Torcreted Concrete. ....	353



# ÉPÍTŐANYAG

16. ÉVFOLYAM 9. SZÁM

## Termikus vizsgálati eljárások a szilikátiparban

TAKÁTS TIBOR

A szilikátipar termékeit égetés útján állítja elő. A finomkerámiai ipar (pl. porcelánipar) és a durvakerámiai ipar (pl. téglaiipar) áruját kiégeti. Az üvegipar magas hőmérsékletre hevített olvadékból készíti termékeit. A cementipar fehér izzásig hevíti anyagát. A tűzállóanyagipar termékeinek előállításához szintén nagy hőmérsékletre van szükség.

Nyilvánvaló, hogy a technológiai szakemberek számára rendkívüli jelentőségű annak ismerete, hogyan viselkedik a nyersanyag hevítés közben, milyen átalakulásokon mennek át alkotórészei, milyen fizikai és kémiai folyamatok játszódnak le a hevítés hatására. Csak ezeknek az adatoknak az ismeretében lehet megfelelően irányítani a technológiai folyamatokat.

Ez a megállapítás természetesen nem új. Már sok évtizeddel ezelőtt ráirányult a kutatók figyelme a termikus folyamatok vizsgálatának fontosságára. A vizsgálati eljárások és a vizsgálatokhoz használt műszerek azonban mindig jobban és jobban tökéletesednek és az utóbbi évtizedekben a szilikátipar területén végzett elméleti kutatások komoly műszaki fejlesztést tettek lehetővé.

Egyike a legfontosabb változásoknak, melyek hő hatására bekövetkeznek s amellyel minden technológiai folyamattal számolnunk kell: a térfogatváltozás.

### Dilatométeres vizsgálatok

A hőokozta kiterjedés vagy zsugorodás az anyagok egyik legjellemzőbb fizikai tulajdonsága. A térfogatváltozás a szilárd halmazállapotban bekövetkező strukturális átrendeződés folyamánya. Számszerű meghatározása dilatométerrel történik. A korszerű dilatométerek közül az alábbiakat említjük meg.

Nálunk és a környező államokban négy készülék-típus a legelterjedtebb. Mindegyik optikai berendezéssel működik és a dilatációs görbét automatikusan rajzolja. Az Ulbricht-féle dilatométer ipari vizsgálatok céljait szolgálja. Pontos

eredményeket ad, de hátránya, hogy kezelése körülményes, mérés közben háromféle hőmérséklet leolvasása szükséges, a tágulási koefficiens kiszámítása bonyolult és a felvétel időtartama több óra. A Bollenrath-féle készülék derékszögű koordináta-rendszerben rajzolja fel a hőokozta kiterjedés értékeit a hőmérséklet függvényében. Differenciális mérések elvégzésére és abszolút mérések elvégzésére egyaránt alkalmas. A hőmérséklet szabályozása kézzel állítható transzformátorral történik. A mérés tetszés szerinti gázatmoszférában elvégezhető. A készülék differenciális—termoanalitikai görbe felvételére is alkalmas. Az elérhető legmagasabb hőmérséklet a régebbi készülék-típusnál  $1100^{\circ}\text{C}$ , a legújabb típusnál  $1400^{\circ}\text{C}$ . A legújabb konstrukció lehetővé teszi azt is, hogy a fénypont mozgását vetítőernyőn követhessük. Ez nagy előnyt jelent a régebbi megoldásokkal szemben, mely esetben a fénypont mozgásának követése csak teljesen lesötétített szobában, illetőleg becsukott kazettaállás mellett volt lehetséges. A Stéger-féle készülék  $1200^{\circ}\text{C}$ , illetőleg  $1450^{\circ}\text{C}$ -ig használható. Összehasonlító anyaggal dolgozik és nagy előnye más készülékekkel szemben, hogy egyidejűleg DTA-görbék felvételére is alkalmas. A készülék a görbét automatikusan rajzolja: a tágulási görbét a hőmérséklet függvényében, a próbatest hőmérsékletét és a kemence hőmérsékletét az idő függvényében. A Chevenard-féle készülék ugyancsak fotografikus úton regisztrálja a kiterjedési görbét, ellenőrzött atmoszférában történő mérést tesz lehetővé, összehasonlító anyaggal dolgozik. Kezelése a fent említett készülékekkel szemben annyiban könnyebb, hogy automatikus programszabályozó berendezése van. Hátránya viszont, hogy a görbét nem derékszögű koordináta-rendszerben rajzolja és a szokásos százalékos kiterjedési görbe megszerkesztése a regisztrált görbéből bonyolult számítási műveleteket igényel. A Netsch-cég két legújabb típusú készüléke közül az egyik  $20^{\circ}\text{C}$ -tól  $1550^{\circ}\text{C}$ -ig, a másik  $-150^{\circ}\text{C}$ -tól  $+400^{\circ}\text{C}$ -ig használható. Automatikus programszabályozóval vannak el-



látva, vákuummal, ill. ellenőrzött atmoszférával is működtethetők.

Bármelyik készülék-típust használjuk, a mintadarab elkészítése kellő szilárdságú anyagok esetében kivágással vagy megfelelő méretre való csiszolással történik, porszerű anyagok esetében pedig sajtolással. A sajtolási nyomás nagysága a mintaanyag minősége szerint változó, értéke általában  $200 \text{ kp/cm}^2$ -től  $1000 \text{ kp/cm}^2$ -ig terjed. Amennyiben a vizsgálandó anyag semmi plaszticitással nem rendelkezik, nagyon kis mennyiségű (p. 5% körüli) plasztifikáló vagy ragasztó-anyagot adagolhatunk hozzá, pl. tilózt. Kísérletsorozattal meggyőződünk arról, hogy a tilóz bekeverése ilyen kis mennyiségben a kiterjedési görbék alakjára nincs befolyással.

Az elkészített mintadarab hevítésére bármilyen rendszerű kemence alkalmas. Legcélszerűbbek természetesen az elektromos fűtésű kemencék.  $1300^\circ\text{C}$ -ig kanthal tekercselésű ellenállás-kemencéket szokás alkalmazni. Lehmann, H. és Gatzke, H. (1957) platina, illetőleg platina-ötvözetű tekercselést használ, Mark, S. D. és Emanuelson, R. C. (1958), valamint Schneider, S. J. és Mong, L. E. (1957) szilíciumkarbid fűtőelemmel  $1500^\circ\text{C}$ -ot el tudott érni. Ennél magasabb hőmérséklet előállítására ( $1800^\circ\text{C}$ -ig) széndara-, széncső-, valamint molibdén-kemencéket konstruáltak (Baron, J. 1953, Baudran, A. 1957), ezeknek az üzemeltetése azonban a közismert kényelmetlenségekkel jár. Chalmin, R. (1953) olyan kemencét szerkesztett, mely a Nap energiáját használja fel és  $2000^\circ\text{C}$ -ot meghaladó hőmérséklet elérésére alkalmas.

A tágulás, illetőleg zsugorodás regisztrálására vagy mechanikus szerkezeteket (indikátoróra) használnak (Keler, E. K. és Andreeva, A. B. 1957, valamint Mark, S. D. és Emanuelson, R. C. 1958), vagy optikai berendezéseket (Bollenrath, F. 1933, Chevenard, P. A. 1929). A hosszváltozás mérésére interferometriai (Merritt, G. E. 1933, Sanders J. B. 1939), vagy röntgenográfiai eljárást is (Büsem, W. 1935, Edwards, J. W., Speiser, R. és Johnston, E. L. 1941) alkalmaznak. A mintadarab hosszváltozását a regisztráló szerkezethez a legtöbb esetben ömlesztett  $\text{SiO}_2$  továbbítja, de alkalmaznak erre a célra korundot (Keler, E. K. és Andreeva, A. B. 1957), grafitot (Heindl, R. A. 1933), átkristályosított szilíciumkarbidot (Mark, S. D. és Emanuelson, R. C. 1958) és mesterséges zafírt is (Liebermann, A. és Crandall, W. B. 1956). Terpstra, J. (1955) nagyon érzékeny dilatometert ír le. Monokrómas fény felhasználásával interferometrikusan méri a hosszváltozást. A mérőtű  $4000 \text{ din}$  erővel nyomódik a próbához. Az érzékeny készülékkel már  $2,20 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$  hosszváltozás kimutatható.

A dilatometerek nemcsak minőségi, hanem mennyiségi mérések elvégzésére is alkalmasak. Kiefer, Ch. (1952) a tágulási görbéből a kvarctartalmat határozta meg. Ugyancsak a kvarceffektus változásával foglalkozik Solomin, N. V. és Friedlender, N. A. (1953) közleménye.

Üvegek hőkiterjedéséről értekezik Reuther, H. (1956), aki a meghatározások pontosságát tette

vizsgálat tárgyává. Különböző laboratóriumok eredményeit hasonlította össze és megállapította, hogy az üvegiparban alkalmazott készülékkel nyert eredmények között a szórás a lineáris hő-kiterjedési koefficiensre vonatkoztatva  $0,15/^\circ\text{C} \cdot 10^{-6}$ .

A dilatometereknek az üzemi nyersanyag-ellenőrzésnél való alkalmazhatóságáról Leo, J. (1962) közöl adatokat.

Nagyon lényeges, hogy a sorozatos méréseket mindig azonos körülmények között hajtsuk végre, mert a tágulási görbék alakját több tényező befolyásolja. Ezek közül a tényezők közül megemlítem az alábbiakat: a kemence felfűtésének sebessége (ez percenkint  $0,7^\circ$ -tól percenkint  $7^\circ$ -ig változik, a különböző munkahelyeken bevezetett szokásnak megfelelően, illetőleg az anyag minőségének és a vizsgálat céljának megfelelően), a felfűtés egyenletessége, a vizsgálandó anyagok szemnagyságának azonossága, a sajtolási körülmények és sajtolási nyomás azonossága.

A dilatométeres mérések főleg a kerámiai ipar és az üvegipar területén hoztak nagyon értékes eredményeket. Intézetünkben hatodik éve folytatunk dilatométeres vizsgálatokat. Ezeknek a vizsgálatoknak egy részéről egyik előző konferencián volt alkalmam beszámolni, így ezek részletes ismertetésétől most el kell tekintenem. Az eredményeket összefoglalóan az irodalomban ismertettük (Takáts, T., Fehér, M. 1960).

### Differenciális termoanalitikai vizsgálatok

Mint ismeretes, az anyagok melegítés közben hőtartalmukat megváltoztatják, bennük a hőmérséklet változtatásának hatására hőtermelő vagy hőelnyelő folyamatok mennek végbe. Ezekre a folyamatokra a figyelmet először le Chatelier (1887) hívta fel. Azóta számos kutató foglalkozott a problémával és a kísérleti berendezések is mindjobban tökéletesedtek. A ma legpontosabbnak ismert eljárás az entalpia változásának meghatározására a differenciális termoanalitika (DTA).

Míg a nagyobb hőtartalom-változásokkal járó folyamatokat (mint amilyen pl. az olvadás) felfűtési, ill. lehűtési görbék felvételével jól tudjuk követni, a kisebb hatásokkal járó változások (mint pl. polimorf átalakulások, szilárd halmazállapotban bekövetkező fizikai-kémiai folyamatok) mérésére ez az eljárás nem elég érzékeny. Erre a célra alkalmazzák ma világszerte a differenciális termoanalitika módszerét. Az eljárás lényegét az alábbiakban adhatjuk:

A vizsgálandó anyagot együtt hevítjük olyan összehasonlító anyaggal, melyben a szóba jövő hőmérséklet-tartományban sem endoterm, sem exoterm folyamat nem folyik le. Hevítés közben mind a vizsgálandó anyag, mind az összehasonlító anyag mindenkor hőmérsékletét egy-egy termoelemmel mérjük. A két termoelemet egymással szembe kapcsoljuk és az eredő áramot mérjük. Mindaddig, míg a vizsgálandó anyagban hőtartalom-változás nincs, a két anyag egyformán melegszik és így árammérő műszerünk (tükrös galvanométer) áramot nem mutat. Ha azonban a vizsgá-



landó anyagban valamilyen hőtermelő vagy hőelnyelő folyamat megy végbe, árammérő műszerünk kitér. A műszer kitérését automatikusan rajzoló szerkezetre vihetjük át. A felrajzolt görbe endoterm folyamat regisztrálása közben szokás szerint lefelé, exoterm folyamat regisztrálása esetében pedig felfelé való kitérést mutat. A DTA-görbe kitéréseit termikus csúcsoknak szokás nevezni.

A készülékek leírásával ezen a helyen nem foglalkozunk, erre vonatkozólag a különböző nyelvű közleményekben sok helyen találunk adatokat (pl. Mackenzie, R. C. és Kathleen R. Farquharson 1953, Pask, J. A. és Warner, M. F. 1954, Lehmann, H. 1954, Földvári—Vogl, M. 1958). Megemlíthjük, hogy hazai viszonylatban mindjobban elterjed az egyik legkorszerűbb és legcélszerűbben konstruált készülék, a Földváriné—Kliburszky-féle „gyors” DTA készülék (Földvári—Vogl, M. és Kliburszky, B. 1957). A kemence kisméretű hőkapacitása lehetővé teszi a gyors felfűtést.

Szemben a szokásos másfélórás időtartammal, ezzel a kemencével 12—15 perc alatt el lehet érni az 1000 °C-os hőmérsékletet. Krämer, H. (1956) olyan DTA készüléket szerkesztett, mellyel 1500 °C-os hőmérsékletet el lehet érni. Lehmann, H. és Hassler, R. (1958) szintén 1500 °C-ig használható készüléket írnak le. A kemence belső átmérője megfelel a minta külső átmérőjének. Így a hőátadás sokkal tökéletesebb. A centrálás problémája megoldódik, horizontális vagy vertikális „kéményhatás” nem mutatkozik. Gasson, D. S. (1962) magas gőznyomású alkatelemek tartalmú vegyületek DTA elemzésére szolgáló készüléket ismertet. Nagasaki és Takagi olyan készüléket fejlesztek ki, mellyel az entalpia-változást és a fajhőt egyidejűleg meg lehet határozni. A mintatartót szokás szerint kívülről hevítik, de ugyanakkor a mintatartó belsejében is izzik egy fűtőszál. Egy beépített „adiabatikus fal” segítségével a munkatér hőmérséklete pontosan szabályozható. A kemence áramát automata szerkezet szabályozza, hogy ne legyen különbség a minta és az adiabatikus fal hőmérséklete között. A minta melegítése állandó watt-mennyiség hozzáadásával történik konstans időközökben, mialatt a minta  $\Delta$  °-kal melegszik. A fajhő arányos az időközökkel, mivel a hozzávezetett energia konstans. Ha  $\Delta t$  idő alatt a minta, mely  $\delta$ -on van,  $\Delta$  °-kal melegszik, a minta fajhője (állandó nyomásnál)  $\delta$ -on:

$$(C_p)v = \frac{0,239 \cdot W \cdot \Delta t}{M \cdot \Delta \theta} \text{ cal/g}^\circ,$$

ahol  $M$  a minta tömege,  $W$  a wattszám.

A megszerkesztett idő-hőmérséklet görbéből az anyag entalpiáját is ki lehet számítani.

A DTA vizsgálati módszer a második világháború után rendkívül gyorsan tért hódított. A fejlődést az idevonatkozó publikációk számán kerpsztül lemérve: Smothers, W. J. és Yao Chiang, M. S. (1958) adatai szerint az 1944-től 1954-ig terjedő 10 év alatt a publikációk száma több, mint tizenkétszeresére nőtt.

A kutatók munkássága az utóbbi évtizedekben arra irányult, hogy a módszert tökéletesítsék és tüzetesen megvizsgálják azoknak a tényezőknek a hatását, melyek a DTA-görbe alakját befolyásolják. Ilyen tényezők pl. a felfűtési sebesség, a minta tömörítettsége, a szem nagyság, a kemence-atmoszféra.

A felfűtési sebességnek a görbe alakulására való hatását részletesen először Speil és munkatársai tanulmányozták (Speil, S.—Berkelhamer, L. H.—Pask, J. A.—Davies, B. 1945, Berkelhamer, L. H. és Speil, S. 1945), megemlítem erre vonatkozólag Lehmann, H. (1954), valamint Honeyborne, D. B. (1955) és Kliburszky, B. (1956) dolgozatait. Kimutatták, hogy ha a felfűtési sebességet növeljük, a csúcs-maximumok a magasabb hőmérsékletek felé eltolódnak. A szem nagyság befolyását Speil és munkatársai, az újabb időkben Weiss E. J. és Stone, R. L. (1954), Sabatier, G. (1954), valamint Földvári—Vogl, M. (1958) tanulmányozta. A kisebb méretű szemcsék hevítéskor előbb elbomlanak, mint a nagyobbak, ha tehát finom szemcsék is vannak az anyagban, a bomlás kezdete valamivel alacsonyabb hőmérsékleten következik be, mint nagyobb szemek esetében. Minél heterogénebb a minta szemcseösszetétele, a termikus csúcs annál szélesebb alakot mutat.

A mintatartókra vonatkozólag megoszlanak a vélemények. Többen kimutatták (pl. Lippmann, F. 1959, Fitch, J. L. 1959), hogy a mintatartó anyaga, alakja, átmérője és száma befolyásolja a csúshőmérsékleteket. Egyes kutatók (pl. Gruver, R. M. 1948) kis hőkapacitású és jó hővezetőképességű mintatartót tartanak előnyösnek (platina), más kutatók viszont nagy hőkapacitású és rossz hővezetőképességű mintatartókkal (kerámia-test) dolgoznak, mint pl. Grimshaw, R. W., Haaton, E.—Roberts, R. L. (1945). Schedling, J. A. (1959) szerint a termoelemvégződés decentráltságának hatása fém mintatartók használatakor kisebb, mint kreámiái blokk esetében. Keler, E. K. és Kuznecov, A. K. (1953) platina kemencét és kerámiái mintatartót használnak. Berendezésük a súlyvesztést és hosszváltozást is egyidejűleg méri.

Grim, R. E. és Kulbicki, G. (1961) platina tekercselésű kemencével és platina blokk mintatartóval dolgoztak. Saját tapasztalataink alapján a kis hőkapacitású mintatartókat alkalmasabbnak tartjuk. Olyan mintatartókat is szokás alkalmazni, melyek több furattal vannak ellátva és így egyidejűleg több ismeretlen anyag vizsgálatát teszik lehetővé (pl. McConell, D. és Earley, J. W. 1951, Lodding, W. és Sturm, E. 1957). Vital, D. A. (1962) tégléket használ tömb helyett, a „gyors” DTA készüléknél (Földvári—Vogl, M.—Kliburszky, B. 1957) nikkel vagy platina hüvelyeket alkalmazunk.

A minta tömörítettsége is befolyásolja a görbék alakját. Arens, P. A. (1951) kaolin-vizsgálatokkal kimutatta, hogy az anyag lazán betöltve nem előnyös, mert a beszorult levegő a hővezetést akadályozza, az endoterm effektusok kisebbnek mutatkoznak. Földvári—Vogl, M. (1958) szerint



viszont, ha a minta erősen tömörített, a gáztermék visszamaradása késlelteti a további bomlást. Kisfokú tömörítettség esetén tehát keskenyebb csúcsot nyerünk, mintha az anyag erősen tömörített lenne. A reprodukálhatóság érdekében tehát a mintát mindig azonos módon kell tömöríteni.

A kemence-atmoszféra hatását többek között Berg, L. G. és Rassonskaja, I. Sz. (1951), Arens, P. A. (1951), Graf, D. L. (1952), Haul, R. A. W. és Heystek, H. (1952), valamint Stone, R. L. (1952) tanulmányozták. Kimutatták, hogy a dolomit bomlásánál a 795°-os csúcsra a CO<sub>2</sub>-nyomás nincs hatással, a 970°-os csúcs azonban a CO<sub>2</sub>-nyomás csökkenésekor 800°-on mutatkozik. Növekvő vízgőz-nyomás hatására az egymást takaró dehidratációs csúcsok szétválászhatók.

A DTA-görbék alakjából a jelenlevő fázisokra vonatkozó mennyiségi következtetéseket is levonhatunk. Az idevonatkozó munkák közül megemlítem Van der Marel, H. W. (1956) közleményét, melyben a mennyiségi vizsgálatok lehetőségeit részletesen kifejti, D. Josselin, G. és DeJong, N. (1957) közleményét, továbbá Földvári—Vogl, M. idevonatkozó munkáit (1954, 1958). A felvételi körülmények gondos betartásával a mennyiségi meghatározás viszonylagos hibája 1—2%-nál nem nagyobb.

A szilikátipar anyagokban leggyakrabban előforduló ásványi alkotórészek közül a kvarc jellemző endoterm kitérést mutat 573 C°-on bekövetkező polimorf átalakulása következtében. Ezt az effektust fel lehet használni anyagok kvarc-tartartalmának mennyiségi meghatározására is (pl. Schedling, J. A. 1951). Köhler, A. és Wieden, P. (1955) erre a célra olyan érzékeny készüléket szerkesztettek, mely 1%-nál kisebb kvarc-mennyiség meghatározására is alkalmas. A földpátok 700° és 900° között mutatnak endoterm csúcsot (Köhler, A. és Wieden, P. 1954). A csillámok szemnagyságuktól függően 700° és 900° körül mutatnak endoterm kitérést. Apró kristályos anyagoknál a csúcs alacsonyabb hőmérsékleten mutatkozik. Az anyagásványokban hevítés közben jellegzetes endoterm és exoterm reakciók játszódnak le, így DTA-görbéjük alakjából jelenlétükre következtethetünk. A kaolinit görbéjén 570°—600°-nál endoterm, 950°-nál és 1200° körül exoterm kitérést észlelhetünk. Az illit 150° körül, 550° és 600° között és 900° körül mutat endoterm kitérést, a montmorillonit pedig 100° és 250° között, 500° és 800° között és 950° körül. A kalcit görbéjén egyetlen nagy endoterm csúcs jelentkezik 800° és 950° között, a dolomitnak viszont két éles endoterm csúcsa van: 800° körül és 910°-on.

A különböző termikus csúcsokat ma már jól értelmezni tudjuk, vízleadást, polimorf átalakulást, termikus disszociációt stb. jeleznek.

A tiszta anyagok jellemző DTA-görbéi az irodalomban több helyen megtalálhatók. Így ismeretlen anyagunkat aránylag könnyen azonosíthatjuk. Bonyolódik természetesen a helyzet akkor — és ez a leggyakoribb eset —, ha anyagunkban egyszerre több olyan alkotórész van, melyekben különböző hőfokokon játszódnak le

endoterm vagy exoterm reakciók. Ilyen esetben a különböző kitérések egymást zavarják, a csúcsok részben vagy egészben fedik egymást vagy alakukat változtatják. Gyakorlat kérdése, hogy bonyolult esetben megfelelően ki tudjuk-e értékelni a DTA-görbét.

A kiértékelés megkönnyítésére különféle fogásokat alkalmazhatunk. Pl. egy nagyobb endoterm kitérés 550° és 600° között a kvarc 573°-os kitérését teljesen elfedheti és így a kvarc jelenléte a görbéről nem ismerhető fel. Ebben az esetben úgy segítünk magunkon, hogy lehülési görbét is készítünk. Lehülés alkalmával a nem megfordítható reakciók (hőokoza disszociáció, vízeltávozás) következtében beálló kristályrács-szétesés stb.) nem jelentkeznek a görbén, a kvarc reverzibilis  $\alpha = \beta$  átalakulása azonban végbemegy és ez a reakció exoterm csúcs alakjában jelentkezik. Ha tehát ez a csúcs a lehülési görbén megjelenik, anyagunk kvarcot is tartalmaz. Más esetben úgy tüntetjük el a zavaró kitéréseket, hogy a zavaró kitéréseket okozó anyagból megfelelő mennyiséget az összehasonlító anyagba keverünk (kompenzációs módszer, Földvári—Vogl, M.—Kliburszky, B. 1954). A szükséges mennyiséget kísérletsorozattal állapítjuk meg. Ilyen módon sikerült kimutatni a bombolyi kaolinban a nakritet dickit mellett (Boros, M. 1963).

A DTA módszert széles körben alkalmazzák a szilikátiparban, nemcsak a nyersanyagok vizsgálatára, hanem a gyártási folyamatok tanulmányozására és ellenőrzésére is.

A kötőanyagok vizsgálatának területéről megemlítem Barta, R. és Satava, V. (1953) munkáit. Bemutatják a módszer alkalmazhatóságát a cementkötés ellenőrzésénél és a mészégetés folyamatának tanulmányozásánál. De Keyser, W. L. (1954) mesterséges portland-cement keverékek viselkedését tanulmányozta hevítés közben DTA-val, röntgennel és dilatométerrel, Van Bemst, A. (1955) trikalciumszilikát és dikalciumszilikát hidratációját vizsgálta. Kalousek, G. L. (1955) a CaO—SiO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O rendszerben kimutatta, hogy hidrotérmiális reakció közben három különböző fázis keletkezik, melyeknek hasonló a röntgen-képe, de DTA-val elválaszthatók. Roy, R. és Osborn, E. F. (1954) az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O rendszert tanulmányozták. Dombrowskaja, N. S. és Mitelman, M. R. (1953) saválló cementek termográfiai vizsgálatáról közöl adatokat. Gaze, R. és Robertson, R. H. (1956), valamint Kalousek, G. L. (1957) a tobermorit csoportba tartozó kalcium-szilikát-hidrátokat vizsgálták DTA-val. Ugyanezt a témát dolgozta fel legújabbban Petzold, A. és Göhlert, J. (1962). Kimutatták, hogy a C<sub>3</sub>S gyorsan hidrolizál és Ca(OH)<sub>2</sub>, ill. olyan kalciumhidroszilikát képződik, mely megjelenésében és szerkezetében a tobermorit-hoz hasonlít (5CaO·6SiO<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O). A DTA görbe első endoterm csúcsa 100° és 200° között szerintük is — egybehangzóan Taylor, H. F. W. (1957) és McConnel, J. D. C. (1954) régebbi megállapításaival — a gélvíz távozását jelzi, az 500° és 600° közötti endoterm csúcs pedig a kalciumhidroxid bomlását. A 800 C° körüli endoterm csúcs a tobermorit szerkezeti



vízének távozását jelenti. Szerzők 800°-on nem találtak exoterm csúcsot, mely effektus Taylor, H. F. W., valamint Saumann, Z. (1959) szerint a tobermorit-anhidrid átkristályosodását jelenti  $\beta$ -wollastonitá. Magyar vonatkozásban megemlítem Székely, I. és Vajda, K. (1955) munkáját, akik magas hőmérsékletre hevítve tanulmányozták DTA-val a cementipari nyersanyagok viselkedését, továbbá Tamás, F. és Liptay, Gy. (1962) közleményét, akik szintén termikus vizsgálatokat alkalmaztak a portland-cementből készült habarcsok vizsgálatához.

Üvegipari vonatkozásban aránylag szűk területen alkalmazhatók a DTA vizsgálatok. Megemlítem Eckert, H. és Westermann, J. (1932) munkáját, akik a szilikátüvegek lágyulási tartományában mutatkozó endoterm effektussal foglalkoztak, valamint Tool, A. Qu. és Insley, H. (1938) közleményét a devitrifikált üvegek vizsgálatára vonatkozólag. Hazai viszonylatban Löcsey, B. foglalkozik üvegkomponensek szilárd állapotban végmenő reakciójának DTA segítségével történő tanulmányozásával (1962). Voldán, J. (1956) olvasztott bazaltokat vizsgált DTA-val.

A legelterjedtebben a kerámiai ipar alkalmazza a DTA vizsgálatokat. Az utóbbi évek nagyszámú közleményei közül megemlítem az alábbiakat.

Murray, H. H. (1954) kaolinit és halloysit kristályossági fokára vonatkozólag végzett méréseket. A DTA elemzést kevert rácú kristályok tanulmányozására illit-montmorillonitra vonatkozólag Cole, W. F. (1955) alkalmazta, pirofillit-gibbsit vizsgálatára Sudo, T. és Hayashi, H. (1956), klorit-vermikulit vizsgálatára Heystek, H. (1956), Stone, R. és Roland, R. A. (1955) DTA-val nagyon tiszta kaolinitet és montmorillonitot vizsgáltak. Kimutatták, hogy kaolinit esetében növekvő gőznyomással az endoterm csúcs magasabb hőmérséklet felé tolódik, az exoterm csúcs viszont alacsonyabb hőmérsékleten jelentkezik, kisebb lesz és elszélesedik. Montmorillonit esetében a gőznyomás a dehidratációs reakciót nem befolyásolja, a 900°-os endoterm csúcs és az exoterm csúcs azonban növekvő gőznyomásra alacsonyabb hőmérsékleten jelentkezik. Sand, L. B. és Crowley, M. S. (1956) természetes bentonitokat és a Wyoming bentonitnak megfelelő szintetikus anyagásványokat vizsgált röntgen-analízissel és DTA elemzéssel. Indiai montmorillonitokat vizsgált ugyancsak röntgen-analízissel és DTA-val Bose, A. K. és Sengupta, P. (1954). Egyik mintánál az exoterm csúcs 950° helyett 1000°-nál mutatkozott, amit szerzők a magas MgO-tartalommal magyaráztak (4,15%). A Mg az oktaéder ráciban helyettesít. Montmorillonitok termikus dehidratációját tanulmányozták Earley, J. W., Milne, L. H. és McWeagh, W. J. (1953). Ötféle montmorillonit termikus reakcióit, vízvesztességét és szerkezeti változásait vizsgálták és kimutatták, hogy a kristályvíz távozása a röntgen-vonalak eltolódásával követhető. Az első és második magas hőmérsékletű endoterm csúcs között fokozatosan távozik a szerkezeti víz, ez a vízleadás csak a második magas hőmérsékletű csúcson fejeződik

be, ezen a hőmérsékleten esik szét a rác. Újabban Grim, R. E. és Kulbicki, G. (1961) közölt részletes adatokat montmorillonitok vizsgálatáról. Mintegy 40 minta viselkedését tanulmányozták 1400 C°-ra melegítve. A fázis-átalakulásokat optikai úton, infravörös spektrográffal, DTA-val és folytonos röntgen-diffraktométer igénybevételével figyelték. Kétféle montmorillonit-típust különböztetnek meg: Cheto-típust és Wyoming-típust, ezek egy-egy mástól az oktaéderes rác felépítésében, kémiai összetételben, kationcserélőképességben különböznek. Kimutatták, hogy a montmorillonit magas hőmérsékletű transzformációja széles variációkat mutat és erősen függ az eredeti anyag összetételétől, valamint szerkezetétől. A Cheto-típusból hevítés hatására kvarc, krisztobalit és kordierit keletkezik, a Wyoming-típusból krisztobalit és mullit.

Hill, R. D. (1953) agyagásványok rehidratációjával foglalkozott. Kaolinitet, illitet, montmorillonitot, vermikulitot, bauxitot és limonitot 500° és 1150° között izzított és telített gőztérben 200°-on 96 óra hosszat kezelve vizsgálta a keletkezett termékeket röntgennel és DTA-val. Kimutatta, hogy a rehidratáció mértéke függ az előzetes izzítás hőmérsékletétől. Meghatározott hőmérsékleti maximumra hevítve az anyagok már nem tudnak rehidratálódni. Ez a maximum kaolinit esetében 1000°, illitnél 950°, vermikulitnál 950°, bauxitnál és limonitnál 500°.

Több szerző foglalkozott karbonátok termikus bomlásával. Ebből a témakörből megemlítem Graf, D. L. (1952) munkáját, aki kimutatta, hogy ha a dolomit-mintát nem karbonátos anyaggal, pl.  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ -mal hígítjuk, a bomlási csúcs kezdőhőmérséklete alacsonyabb hőfokon mutatkozik, ami a  $\text{CO}_2$ -nyomás csökkenésének következménye. Haul, A. W. és Heystek, H. (1952) szerint a 795°-csúcs helyzetére a  $\text{CO}_2$ -nyomás nincs hatással, de a 970°-os csúcs 800°-ra helyezhető át a  $\text{CO}_2$ -nyomás csökkentésével. Földvári—Vogl, M. és Koblenz, V. (1955) a dolomit hőbomlásának rendellenességeire vonatkozóan végeztek vizsgálatokat és különböző alkali- és földalkali-sók hatását tanulmányozták.

While, J. L. (1956) alacsonyán olvadó alkalinitrátok hatását tanulmányozta agyagásványokra és kimutatta, hogy a Li a Wyoming-bentonit szerkezetébe be tud hatolni a rétegek közti víz helyére. Krisztobalit és tridimit szerkezeti anomáliájáról értekezik Flörke, O. W. (1955) és Eitel, W. (1957). Megállapították, hogy a kristály-fázisok defektusainak vizsgálatára a DTA csak a dilatométeres módszerrel együtt alkalmas, a röntgen-elemzés és az optikai vizsgálatok nem elégségesek. A krisztobalit növekvő rendezetlenségével a 230°—260° közt megjelenő csúcs mind alacsonyabb hőmérséklet felé tolódik.

Sasvári K. és Hegedüs A. J. (1955) alumínium-oxihidrátok termikus disszociációját tanulmányozták röntgennel és DTA-val. Saalfeld, H. (1955) előzőleg 500°-ra hevített kaolint autoklávban rehidratált és azt találta, hogy a keletkezett ásvány a fireclayhoz hasonló. Lakin, J. R. és West, C. S. (1957) tűzállóanyagok rugalmassági



modulusát mérték magas hőmérsékleten. Azt találták, hogy összefüggés állapítható meg a szilikát-gla DTA-görbéjén mutatkozó törés és a hőmérséklet függvényében felvett rugalmassági hangmodulus görbéjén mutatkozó diszkontinuitás között. A jelenség a kvarc-krisztobalit-tridimit fázisátalakulásokkal magyarázható.

Mackenzie, R. C. és Robertson, R. H. S. (1961) szerint három DTA-görbe felvétele *a)* természetes állapotban, *b)* nátriumdithionáttal kezelve, *c)* NaOH-val kezelve, lehetőséget ad halloysit, gibbsit, goethit és a higroszkópos nedvesség kvantitatív meghatározására. Vizsgálataikból két érdekes konklúziót vonnak le: 1. ferrihalloysitok létezése kétséges, 2. finomított mineralógiai elemzéssel sem dönthető el, hogy a halloysit kationcserélőképessége izomorf szubsztitúció eredménye-e, vagy egyszerű felületi kötődés.

Juhász Z. (1962) Ca-bentonitok gélöregedésével foglalkozva kimutatta, hogy a Ca-bentonitok alacsony hőmérsékleten (200°) való hőkezelés után minőségromlást szenvednek.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -mal való aktiválás után a szuszpenziók reológiai tulajdonságai romlanak. A jelenség megismerése céljából vizsgálta a vízgőz adszorpciós izotermákban bekövetkezett változásokat, a kationcsere kapacitásban és  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -mal való kölcsönhatásban mutatkozó változásokat. A kísérleti adatok feldolgozásából azt a képet alkotta, hogy a felületen levő Ca ionok és kristályszerkezet közötti kötési erő hőkezelés után megnövekszik. Ennek következtében a bentonit szemcsék felülete között működő adhéziós erők is nagyobbak lesznek és szódás kezelés hatására a bentonit szuszpenzió durvulása következik be.

Sok szerző foglalkozott a kaolinit hevítés hatására bekövetkező átalakulásaival. A nagyszámú idevonatkozó újabb irodalmi adathból csak néhányat említek:

Régebben (pl. Le Chatelier, 1887) a víztelenített kaolintból keletkező vegyületet timföld és kovaföld egyszerű mechanikus keverékének tartották. Insley, H. és Ewell, H. H. (1935) elképzelése szerint a metakaolin rendkívül bensőséges keveréke az amorf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -nak és az  $\text{SiO}_2$ -nek. Amorf összetételű vegyületnek írták le Salmang, H. és Rittgen, A. (1931). Glass, H. S. (1954) különböző szerkezetű és szennyezettségű kaolinokat és halloysitokat vizsgált DTA-val és röntgennel. Megállapítása szerint a dehidratáció után amorf  $\text{SiO}_2$  és  $\text{Al}_2\text{O}_3$  alakul ki, mely az exoterm reakcióig megmarad, azután mullit-magok,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  és amorf  $\text{SiO}_2$  keletkezik. 1200°-on másodrendű mullit keletkezik. Hyslop, J. F. (1928) a metakaolint  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és  $\text{SiO}_2$  szilárd oldatának tekinti. Comeforo, J. E., Fischer, R. A. és Bradley, W. F. (1948) a metakaolint „szemikristályos” anyagnak tartják. Az exoterm effektus hőmérsékletén a rác összeomlik és az instabil fázisból stabil mullitfázis lesz. A metakaolin „kvázikristályosságát” Brindley, W. G. és Hunter, K. (1955) röntgenvizsgálatokkal bizonyították. Lebedev, I. W. (1953) szerint 500° és 600° közt szétesik a rác, az  $\text{Al}^{3+}$  fele az  $\text{OH}^-$  csoportok helyét foglalja el, ill. a tetraéderes réteg

üres pozícióiba kerül. 880—900° között  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  képződik. Az ezt követő exoterm effektus alkalmával a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  átalakul szillimanittá vagy mullittá. Roy, R., Roy, D. M. és Francis, E. E. (1955) egykristályon végzett elektron-diffrakciós vizsgálatai szerint a dehidroxidált kaolin és halloysit két dimenziós szerkezete nagyon hasonlít a kaolinitéhoz. A „metakaolin”  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -dát 825°-on kezd átalakulni, a halloysitban már 650°-on kezd  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mutatkozni. Demediuk, Th. és Cole, W. F. (1958) modellkísérletekkel kimutatták, hogy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és  $\text{SiO}_2$  gél együttes lecsapásakor magas hőmérsékleten mullit képződik. De Keyser, W. L. (1959) dielektromos állandó mérésével igazolta, hogy a szerkezeti víz csak 404° felett távozik, 600° és 900° közt  $\text{SiO}_2$ -háló biztosítja a stabilitást, de az Al-ionok rendezetlenül helyezkednek el. A 950°-on fellépő exoterm effektust szerinte nem mullitképződés, hanem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  kristályodosás okozza, de 950° felett már mullit és krisztobalit van jelen. Freund, F. (1959) az exoterm effektus okát a metakaolin labilis térrácsának összeomlásában látja. Brindley, C. W. és Nakabira, M. (1959) a kaolinit termikus reakcióit úgy magyarázzák, hogy a dehidratáció után megindul a rácsból egy folyamatos  $\text{SiO}_2$  diffúzió. A dehidratáció alkalmával 500° körül metakaolinit keletkezik, ebből 925°-on spinell-típusú fázis keletkezik  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  összetétellel. 1050° és 1100° között a spinell-szerű szerkezet átalakul bizonytalan összetételű mullitfázissá s megjelenik a krisztobalit, a diffúzió tovább tart. 1200° és 1450° között további krisztobalit és mullit-fejlődés következik be, utóbbi  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  állandó összetételt vesz fel. Jelacic, E. (1961) timföld és kovaföld együttesen lecsapott géljével és kaolinnal végezte kísérleteit és az alábbi megállapításokra jutott. Az amorf timföld 800°-on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -dát alakul, de a timföld és kvarc együtt hevítve 900°-on amorf marad. A metakaolinban nincs sem szabad kvarc, sem szabad timföld, benne a két oxid közötti kapcsolatok még fenállnak, a hőmérséklet emelkedésével ezek a kapcsolatok egyre lazábbak lesznek és 900° körül  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  képződik. Halloysit esetében már 670°-on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  képződése figyelhető meg. Mind a 960°-os, mind az 1200°-os exoterm hatással járó reakció alkalmával mullit képződik, mégpedig az alacsonyabb hőmérsékleten alakatlan timföldből és kvarcból, a magasabb hőmérsékleten kristályos timföldből ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) és kvarcból. A  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ugyanis csak ezen a hőmérsékleten veszti el stabilitását. Ennek megfelelően a 960°-nál és az 1200°-nál mutatkozó exoterm csúcsok magassága egymással reciprok összefüggésben áll, minél intenzívebben jelentkezik az első, annál kevésbé intenzív a második és fordítva. A kaolin hevítése során lejátszódó reakciókkal összefoglalóan foglalkozik Grofesik, J. (1961), könyvének IV. részében.

Saját tapasztalataibk szerint a metakaolinban a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  képződése 800° felett megindul, de mennyisége a hőmérséklettől és időtől függően rendkívül változó. Elfogadhatónak tartom Jelacic elméletét, mely szerint 960°-on is és 1200°-on is mullit képződik az exoterm reakció alkalmával,



az első esetben amorf, a második esetben kristályos alumíniumoxidból.

Juhász Z. (1957) szerint a kaolin próbateknek égetés során nemcsak külső mérete, hanem belső morfológiája is megváltozik. E belső változások a pórusos rendszer ekvivalens kapilláris méreteloszlásában jelentkeznek, mely pórusméret eloszlást a kiégetett próbatést víz-felszívásának sebessége alapján határozta meg. Megállapította, hogy a kristályszerkezet szétesésére és új kristályos fázis fellépésére visszavezethető zsugorodás eredményeként a legkisebb pórusok mennyisége a próbatestben csökkent, míg a durvább pórusok mérete növekedett. Ez a jelenség a nyers kaolin szemcséjének aggregált állapotára vezethető vissza és részint dezaggregációval, részint a megmunkálás módjával befolyásolható. Idegen ásványi alkotók közül az önmagukban nem zsugorodók a próbatest külső zsugorodását csökkentik, de egyúttal a pórusméreteket megnövelik. Ez a jelenség az idegen ásványi alkotók által felépített heterogén-vázszerkezetre vezethető vissza. Más önmagukban zsugorodó agyagásványok a kaolinok külső és belső zsugorodását rendkívül bonyolult módon befolyásolják.

Nemecz, E. és munkatársai (1962) egyéb vizsgálati módszerek alkalmazása mellett termikus módszerekkel mutatták ki, hogy Magyarországon, a Tokaj-Hegyaljai hegységben, klinoptilolit, valamint allowardit fordul elő. Takáts T. és Kiss L. a bombolyi kaolint (1959) és a füzérradványi illitet (1960) vizsgálták termikus módszerekkel. Megállapították, hogy a füzérradványi kőzetben illit mellett hidromuszkovit és adulár található.

A felhozott példákból láthatjuk, hogy a differenciális termoanalitikai módszert nagy széles munkaterületen alkalmazzák a szilikátiparban. Nemcsak nyersanyagok, hanem félkésztermékek és késztermékek vizsgálatára is nagyon alkalmas. A kutatók világsszerte nagyon figyelemre méltó eredményeket érnek el a módszer alkalmazásával és így mind több és több tudományos, valamint gyakorlati kérdés kerül megoldásra.

### Vizsgálatok derivatográfál

A súlyváltozás mérése az anyagok jellemzésére szintén nem újkeletű. Az analitikában a termogravimetriát már régóta alkalmazzák, de a szilikátipari vizsgálatoknál is bevezetést nyert. Megemlítem Keler, E. K. és Kuznecsov, A. K. (1953) kombinált készülékét, mellyel DTA-görbét, súlyvesztéseket és dilatációt lehet meghatározni. Ugyanabban a kemencében hevítik azt a mintát, melynek a súlyvesztését mérik, mint amelyben a DTA és dilatométeres méréseket végzik. Mielanz, R. C., Schieltz, N. C. és Ring, M. E. (1953) hangsúlyozzák, hogy a termogravimetrikus módszer agyagok vizsgálatánál jól kiegészíti a DTA vizsgálatokat. Közleményükben számos görbét közölnek és ezeket korrelációba hozzák a DTA eredményekkel. Eiduks, J. és Vaivads, A. (1953) szintén alkalmazzák a termogravimetriát agyagok vizsgálatára röntgen-analízissel együtt. Green—Kelly, R. és Weir, A. H. (1956) agyagásványok dehidra-

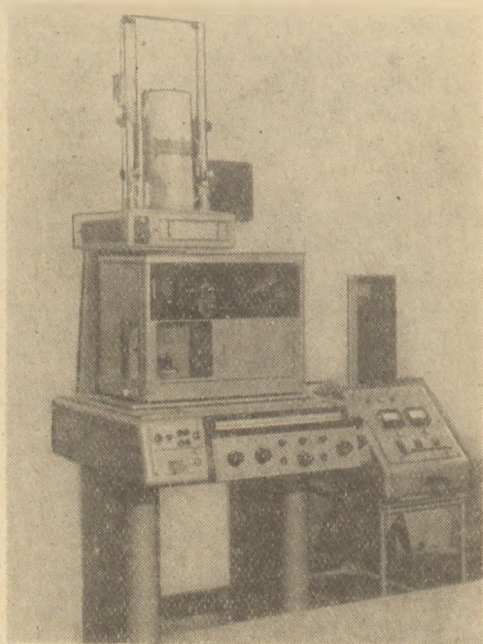
tációját tanulmányozták egy általuk szerkesztett kvarc-spirál termomérleg segítségével. Hofman, U. (1956) agyagásványkeverékek összehasonlító elemzési adatait közli. Röntgen, DTA, dilatometrikus és mikroszkópos vizsgálati eredmények mellett a súlyvesztési görbék adatait is számításhoz veszi.

A termogramokon mutatkozó súlyváltozások mennyiségi kiértékelését úgy igyekeztek pontosabbá tenni, hogy a termogravimetrikus görbét differenciálták. De Keyser, W. D. (1953) olyan differenciális termogravimetrikus készüléket szerkesztett, melyben két teljesen azonos súlyú mintát két azonos felfűtési sebességű, de egymástól pontosan 4 °C-kal eltérő hőmérsékletű kemencében hevítenek. A súlykülönbségek regisztrálásakor a súlyvesztési görbe (TG-görbe) differenciálgörbét nyerik. Ennek a módszernek az elterjedését a kivitelnél mutatkozó technikai nehézségek gátolták.

A TG-görbét természetesen grafikusan is lehet differenciálni, de ez az eljárás rendkívül nehézkes és pontosság tekintetében sem kielégítő. Ezért Paulik, F., Paulik, J. és Erdey, L. (1955, 1957, 1958) olyan műszert konstruáltak, mely a TG-görbét automatikusan deriválja és közvetlenül a differenciált TG-görbét regisztrálja. A „derivatográf”-ban a termomérleg egyik serpenyőjének helyére permanens mágnesrudat függesztettek, mely függőleges tengelyű, párhuzamosan kapcsolt, nagymenetszámú tekercs belsejében az anyag hevítésekor bekövetkező súlyváltozás hatására, azzal arányos sebességgel elmozdul. A mágneses erőterben az elmozdulás sebességével arányos feszültségű áram indukálódik. Az indukált áram feszültsége megfelelő érzékenységgel galvanométer segítségével fotometrikusan rögzíthető. A TG-görbével egyidejűleg felvett derivált görbe nagymértékben megkönnyíti az alapgörbe értelmezését. A szorosan egymást követő folyamatok, amelyek a TG-görbén egybefolynak, a derivált görbén szétválnak és jól megkülönböztethetők. A derivatográf egyidejűleg DTA-görbék felvételére is alkalmas. A műszer automatikusan négy görbét rajzol egyszerre: a hőmérsékleti görbét, a DTA görbét, a termogravimetrikus (TG) görbét és a derivált termogravimetrikus (DTG) görbét.

A TG-görbe nagyon érzékenyen jelez minden olyan reakciót, mely hevítés hatására bekövetkező súlyváltozással jár. A DTG-görbe a kitéréseket még jobban kihangsúlyozza és szemléltetővé teszi, amennyiben a súlyváltozás sebességéről ad felvilágosítást. A DTA- és DTG-görbék egyidejű felvétele megbízható kiértékelést tesz lehetővé és kiküszöböli azokat a jelenségeket, melyek akkor szoktak mutatkozni, amikor a DTA-görbét és a DTG-görbét külön-külön készülékekkel határozzuk meg. Többek között ugyanis pl. a felfűtési sebességet sohasem tudjuk két különböző készülék használatára esetében olyan pontosan összehangolni, hogy a kiértékelésnél zavarok vagy pontatlanságok ne mutatkoznának. A derivatográf képét az 1. ábra mutatja, kapcsolási vázlatát pedig a 2. ábra.





1. ábra. A Paulik F.—Paulik J.—Erdey L.-féle derivatográf

A derivatográfot szilikátipari vizsgálatokhoz az Építőanyagipari Központi Kutató Intézetben kezdtük alkalmazni. Első eredményeinkről Boros M. munkatársam számolt be. Hangsúlyozta, hogy szilikátipari nyersanyagok ásványi összetételének meghatározása kielégítő pontossággal elvégezhető a derivatogramok alapján. A készülék ezenkívül különböző nyersanyagok tisztasági fokának megállapítására is kiválóan alkalmas.

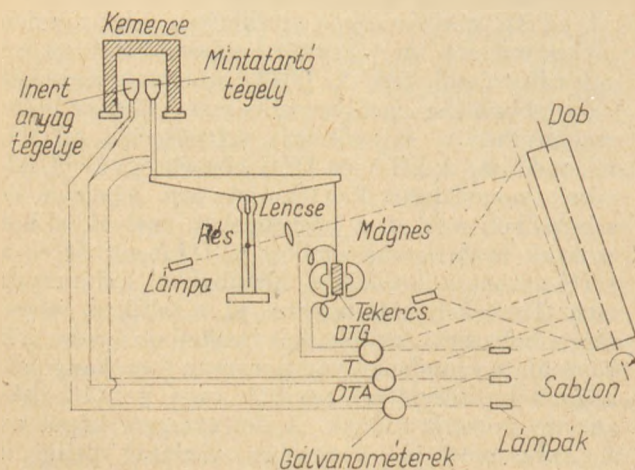
További kutatásaink során (Boros M.—Szepesi K.—Takáts T. 1962) azt tapasztaltuk, hogy a bentonitok — származásuk módjától függően — kétféle típusba sorolhatók. Az egyik típust képviseli a halmirolitikus eredetű istenmezejei Ca-bentonit, a másikat a Koldu környékéről származó bentonit-minták. Az előbbi típusba sorolhatók szerkezeti vizüket  $700^{\circ}$  körüli hőmérsékleten, utóbbi típusúak pedig  $500^{\circ}$  és  $600^{\circ}$  között vesztik el. A  $850^{\circ}$  körüli endoterm DTA esücsra vonatkozóan kétséget kizáróan megállapíthattuk,

hogy ezen a hőmérsékleten nincs súlyváltozás, tehát nem következik be szerkezeti dehidratáció. A DTA-görbének ezt a esücsát a kristályrács összeomlását követő entalpia-változás okozza.

Boros M. (1961) rehidratációs vizsgálatokat végzett montmorilloniton, illiten és hidromuszkoviton derivatográf segítségével. Kimutatta, hogy mindhárom agyagásvány rehidratálható, mégpedig mind rétegeközi, mind szerkezeti vizét illetően. A rehidratáció mértéke legnagyobb a montmorillonitnál, kisebb az illitnél és legkisebb a hidromuszkovitnál. Figyelemre méltó megállapítása, hogy a szerkezeti víz mindhárom agyagásvány esetében olyan módon épül vissza, hogy aránylag szűk intervallumban:  $520^{\circ}$  és  $550^{\circ}$  közt dehidratálódik. Ha tehát olyan montmorillonitot vizsgálunk, mely eredeti állapotában  $700^{\circ}$  körül adja le szerkezeti vizét, rehidratálás útján olyan montmorillonithoz jutunk, mely az OH-gyököket már gyengébb erőkkel köti és  $550^{\circ}$  körül dehidratálódik, bár szerkezete és minden reológiai tulajdonsága „szabályos” montmorillonitnak felel meg. Ez a jelenség magyarázattal szolgálhat arra, hogy miért vannak olyan bentonitok, melyek  $560^{\circ}$ -on adják le szerkezeti vizüket. Ezek a hidrotermális eredetű bentonitok eredetileg talán „szabályos” bentonitok voltak, de posztvulkáni hatások folytán dehidratálódtak, majd természetes úton lassú rehidratációs folyamatokon esetek át.

### Egyéb termikus vizsgálatok

Az egyéb termikus vizsgálati módszerek közül megemlítem Földvári—Vogl M. (1961) eljárását, aki az ásványok dielektromos állandóját és nagyfrekvenciás vezetőképességét vizsgálta a hőmérséklet függvényében. Megállapította, hogy a legjobban a víztartalom változása regisztrálható, de ugrásszerű változás csak akkor lép fel a dielektromos tulajdonságokban, amikor a víz a felületről felszabadul, vagy a szerkezetből kilép. Egyes esetekben a kristálymódosulat változása is ugrásszerű változást eredményez a dielektromos tulajdonságokban. A méréseket  $140\text{ kHz}$  és  $1\text{ MHz}$  frekvenciáknál végezte. A mintákat porrátorve helyezte a kapacitásedénybe, így az ásványok dielektromos tulajdonságainak a kristályirányok szerinti változását nem volt módja vizsgálni. Az alkalmazott módszer a használt frekvencia-tartományon belül az alacsonyabb hőmérsékleteknél felszabaduló víz, tehát főképpen az ásványok felületén kötött víz eltávolításának folyamatát tudja követni. A módszer tehát jobban összefügg az ásvány felületi tulajdonságaival, mint a szerkezetével. Az agyagásványokat a többi ásványokkal szemben általában jellemzi a dielektromos tulajdonságoknak jelentős változása a hőmérséklet függvényében, szonahőmérséklet és  $300^{\circ}\text{C}$  között. A változást jelző esücs alakja az agyagásványfélésekre bizonyos mértékig jellemző. A vizsgálati eljárás módot ad arra, hogy a felületi víz kötöttségi mértékben megkülönböztetéseket tehesünk. Ahol ugyanis már szobahőmérsékleten nagy a kapacitás értéke és ez legfeljebb rövid ideig tartó emelkedés után erőteljesen csökken



2. ábra. A derivatográf kapcsolási vázlat



(pl. kaolinitnél), ott a víz nagy része lazán kötött. A montmorillonit esetében a kapacitás-görbe elhúzódó emelkedése viszont arra utal, hogy a kötéserek csak fokozatosan lazulnak fel. Az ismeretettől tehát alkalmas mintaanyagok vízleadásának tanulmányozására.

Az anyagok hevítés hatására bekövetkező fázisváltozásait nagyon jól lehet követni röntgenvizsgálatokkal. Erre a célra a legújabb időkig csak sztatikus módszer állt rendelkezésre: az anyagot bizonyos ideig meghatározott hőmérsékleten tartjuk, majd lehűtve felvesszük röntgen-diagramját. A diagram az adott hőmérsékleten kialakult új fázisokat fogja mutatni, de csak abban az esetben, ha a fázisváltozás nem reverzibilis. Reverzibilis reakció esetében, ha az új fázis csak magas hőmérsékleten stabilis, ez a módszer nem használható.

Ezért alakították ki az utóbbi időkben azt a röntgenográfiai eljárást, mely hevítés közben folyamatos felvételi lehetőséget biztosít. Az erre a célra konstruált készülékek mindjobban tökéletesednek s ma már olyan készülék is van, mely 1500 °C-ig automatikusan működik és 20°—1500° között tetszőszerinti hőmérsékleten készít diffrakciós felvételeket.

Matuyama, E. (1955) magas hőmérsékleten használható készüléket ismertet, s olyan szénkemence konstrukció adatait közli, mellyel 1000°—1800° között készíthetők diffrakciós felvételek.

Mint egyik legkorszerűbb berendezést, megemlítem a japán Rigaku—Denki cég magas hőmérsékletű röntgen-diffrakciós készülékét. A műszer alsó része szabályos röntgen diffraktométer, ennek goniométerére kell ráhelyezni a magas hőmérséklet elérésére szolgáló feltétet. A maximumán elérhető hőmérséklet 1500 °C, az üzemi hőmérséklet 1400 °C. Különböző atmoszférával működtethető, levegővel, inert gázzal, vagy vákuummal. A termoelem direkt kontaktusban van a mintatartóval. Fogyasztása 1500°-on csupán 500 watt. Teljesen automatikus programszabályozóval működik. Automatikus oszcilláló berendezése is van, melynek segítségével a számlálócső automatikus oszcilláló mozgást végez egy meghatározott szögterületben s így a mutatózó fázisváltozások folyamatosan regisztrálhatók. A készülék egyidejűleg természetesen a hőmérsékletet is automatikusan jelzi. A mintatartó platinából van, a fűtőszál platina-rhodium ötvözet, a termoelem Pt—PtRh. A feltét más gyártmányú diffraktométerekre is alkalmazható. Az elérhető pontossága: 1%, a hőmérsékletre vonatkozólag 0,5%-on belül.

450°-ra melegíthető ionizációs kamrát ír le Heylen, A. E. D. (1962).

A szilikátiparban különös fontosságú a fázisátalakulások regisztrálása, mert csak a fázisátalakulások hőmérsékletének és minőségének pontos ismeretében tudjuk a technológiai folyamatokat helyesen irányítani. Ezeknek a fázisátalakulásoknak a vizsgálatára többfajta módszer áll rendelkezésünkre: DTA vizsgálatok, dilatométeres vizsgálatok, mikroszkópos elemzés, súlyváltozási görbék felvétele, röntgenográfia, infravörös

spektrografia stb. Ezek között legpontosabb a röntgenográfia, mint azt Hofmann, U. (1956) is kihangsúlyozta egyik közleményében, melyben különböző módszerekkel nyert adatokat összehasonlít és kiértékel. A röntgenanalitikai eljárás tökéletesítése olyan irányban, hogy az anyagokat hevítés közben tudjuk vizsgálni, óriási jelentőségű, mert az átalakulások részletes és folyamatos megfigyelését teszi lehetővé és kiküszöböli a hűlés közben esetleg fellépő fázisátalakulásokra váró hatását.

Rowland, R. A., Weiss, E. J. és Lewis, D. R. (1959) olyan készüléket ismertetnek, mellyel röntgen por-diffrakciós felvételek készíthetők a mintaanyag hőmérsékletének 1000°-ig való emelkedése közben. A minta hőmérsékletét programszabályozóval lehet irányítani. Kapcsolási rajzokat is közölnek. A készülék használhatóságának illusztrálására bemutatják vizsgálati eredményeiket agyagok és rokon-ásványok dehidratációjára vonatkozólag. Légszáraz vermikulit, monoionos Na-montmorillonit, Ca-montmorillonit és Mg-montmorillonit elsőrendű diffrakciós maximumát regisztrálták, mialatt a mintát hevítették, percenkint 5 °C-kal. A mérést megismételték úgy, hogy a vizet etilén-glikollal helyettesítették. A dehidratáció és deglikoláció hőmérséklete függ a kicserélhető kation természetétől és a kísérleti adatok szerint növekszik az alábbi sorrendben:  $\text{Na} < \text{Ca} < \text{Mg}$ .

Megállapították, hogy a glikolozott és deglikolozott minták utólag rehidratálhatók vízzel és ebben az esetben a minta pontosan ugyanolyan szerkezetűvé válik, mint amilyen a glikolozás előtt volt.

Mind a Mg-, mind a Ca-montmorillonit két vízréteget tartalmaz atmoszferikus nyomáson. Mindkettő két lépcsőben veszti el vizét. Az első vízvesztési lépcső a víz forrása előtt van, a másik a forrás után. A Mg-atom tovább tudja tartani a vizet, mint a Ca-atom (350° szemben 250°-kal). A sokkal jobban kristályosodott vermikulit is két részben veszti el a vizét.

A Na-montmorillonit — a kétértékű montmorillonitokkal ellentétben — egyrétegű vizét egyszerre veszti el, 60° alatt. Glikolozás alkalmával a Na-montmorillonit is két réteg etilén-glikolt vesz fel. Ezek a rétegek azonban lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten kerülnek leadásra, mint a kétértékű montmorillonitok esetében. Amikor a kétrétegű glikol-komplex egyréteggé alakul, mindegyik mintánál nagyon éles határ figyelhető meg.

Ugyancsak montmorillonitok fázisátalakulásait vizsgálta — más vizsgálati módszereket is alkalmazva — folyamatos röntgendiffrakcióval Grim, R. E. és Kulbicki, G. (1961). Kimutatták, hogy a montmorillonit magas hőmérsékletű transzformációja széles variációkat mutat és erősen függ az eredeti anyag összetételétől és szerkezetétől. Az általuk megkülönböztetett Cheto-típusú és Wyoming-típusú montmorillonitok közül magas hőmérsékletre (1400°) hevítve előbbiekből kvarc, krisztabolit és kordierit képződik, utóbbiakból



pedig krisztobalit és mullit. Az első esetben a kvarc  $900^{\circ}$  és  $1000^{\circ}$  között jelenik meg,  $50$ – $125^{\circ}$ -kal magasabb hőmérsékleten, mint ahogyan a montmorillonit szerkezete eltűnik. Az említett hőmérsékletközben kristályos fázis nem figyelhető meg. A Wyoming-típus esetében a montmorillonit-rács  $900$ – $950^{\circ}$ -on omlik össze és kb.  $200^{\circ}$ -os hőmérsékleti intervallumban semmiféle röntgen-diffrakció nem figyelhető meg  $1100$ – $1150^{\circ}$ -ig, mely hőmérsékleten egyszerre megjelenik a krisztobalit és a mullit.

Magas hőmérsékletű röntgen-analízissel Gruver, R. M. (1950) aragonitnak kaleittá való átalakulását tanulmányozta, Smothers, W. J. és Yao Chiang, M. S. (1958) pedig ezzel az eljárással tisztázta a nátriumaluminát képződési hőmérsékletét.

Szerkezeti maradványoknak az új fázisokra gyakorolt hatását vizsgálta Grim, R. E., Wahl, F. M. és Graf, R. B. (1961). Hevítés közben röntgensugarakkal folyamatosan követték a szerkezet alakulását  $1500^{\circ}$ -ig. A mullit és krisztobalit kialakulásánál megállapítható volt, hogy a kristályosodás különböző fokán álló, de kémiai azonos komponensek eredeti szerkezete befolyásolja az új fázis kialakulását. Pl.  $5^{\circ}$ /min. felfűtési sebesség mellett krisztobalit kvarc-kristályokból  $1200^{\circ}$ -on, szilikagélből, mely amorf, már  $900^{\circ}$ -on képződik. A mullit képződését szintén befolyásolják a kémiai egymáshoz hasonló  $\text{SiO}_2$  és  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keverékek. Az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ra vonatkozólag: diaszporából  $1200^{\circ}$ -on képződik mullit, gibbsitből  $1440^{\circ}$ -on. A korund nem reagált az  $\text{SiO}_2$ -vel még akkor sem, ha 24 óra hosszat tartjuk  $1375^{\circ}$ -on. A  $\text{SiO}_2$  három típusát vizsgálva: krisztobalitból a legkönnyebben keletkezik mullit, kvarcból a legnehezebben. a kovasav közepes helyet foglal el. Kaolinit esetében megfigyelték, hogy jól kristályosodott kaolinitből a mullit  $1190^{\circ}$ -on, a krisztobalit  $1350^{\circ}$ -on keletkezik, rosszul kristályosodott kaolinitből ezek a fázisok  $1120^{\circ}$ -on, illetőleg  $1250^{\circ}$ -on alakulnak ki. Bizonyos ionos szennyezések is képesek elősegíteni vagy visszatartani az új fázis kristályosodását.

Az említett néhány példából is megítélhetjük a termikus röntgenvizsgálatok rendkívüli jelentőségét. Intézetünk most rendezkedik be ezekre a vizsgálatokra és remélem, hogy a legközelebbi konferencia alkalmával már saját újabb eredményeinkről fogok tudni beszámolni.

\*

A fentiekben röviden ismertettem azokat az elterjedtebb termikus vizsgálati eljárásokat, melyeket a szilikátipari vizsgálatoknál szélesebb körben alkalmaznak. Megfelelő körülmények között mindegyik módszer értékes eredményeket szolgáltat. Meggyőződésem azonban, hogy az eredmények pontosságát nagy mértékben tudjuk növelni olyan módon, hogy a többféle módszerrel nyert eredményeket összehangoljuk. Arra kell tehát törekednünk, hogy a gyakorlati problémák megoldásánál minél többfajta vizsgálati eljárást alkalmazni tudjunk.

## IRODALOM

1951. előtt

- Berkelhamer, L. H.—Speil, S.: Differential thermal analysis I.—II— Mine and Quarry Eng. 10. (1945) 221—225, 273—279.
- Bollenrath, F.: Ein neues optisches Dilatometer. Z. Metallkunde, 1933, H. 7., 1934, H. 3.
- Büssem, W.: Röntgenographische Ausdehnungsmessungen kristalliner Massen. I. Ber. DKG 16 (1935) 381—392.
- Cherenard, P. A.: Analyse dilatométrique des matériaux Dunod, 1929.
- Le Chatelier, H.: De l'action de la chaleur sur les argiles. Bull. Soc. Franc. Min. 10 (1887) 204—211.
- Le Chatelier, H.: Sur la dilatation du quartz. Compt. Rend. 108 (1889) 1046—1049.
- Comeforo, J. C.—Fischer, R. A.—Bradley, W. F.: Mullitisation of kaolinite. J. Am. Cer. Soc. 31 (1948) 254—259.
- Eckert, H.—Westenmann, J.: Über den endothermen Effect in Erweichungsbereich von Silikatgläsern. Glust. Ber. 10 (1932) 30—37.
- Edwards, J. W.—Speiser, H.—Johnston, E. L.: High-temperature Structure and thermal expansion of some metals determined by x-ray diffraction data. J. Appl. Phys. 22 (1941) 424—428.
- Gruver, R. M.: Precision method of thermal analysis. J. Am. Cer. Soc. 31 (1948) 323—328.
- Gruver, R. M.: Differential thermal analysis studies of ceramic materials. I.—II. J. Am. Cer. Soc. 33 (1950) 69—101, 171—174.
- Grimshaw, R. W.—Heaton, E.—Roberts, A. C.: The constitution of refractory clays. Thermal analysis method. Trans. Brit. Cer. Soc. 44 (1945) 76—92.
- Heindl, R. A.: Thermal expansion of refractories to  $1800^{\circ}\text{C}$ . J. Research Nat. Bur. Standards 10 (1933) 715—735.
- Hyslop, J. F.—Rookshy, H. P.: Further note on crystalline break-up of kaolin. Trans. Brit. Cer. Soc. 27 (1928) 299—302.
- Tool, A. Qu.—Insley, H.: Observations on crystalline silica in certain devitrified glasses. Journ. Research 21 (1938) 743—772.
- Insley, H.—Ewell, H. H.: Thermal behavior of the kaolin minerals, J. Research 14 (1935) 615—627.
- Merritt, G. E.: Interference method of measuring thermal expansion. J. Research 10 (1933) 59—76.
- Norton, F. H.: Refractories. 3ed Mc. Graw-Hill Book Comp. Inc. New York 1949.
- Norton, F. H.: Critical study of differential thermal analysis for identification of the clay minerals J. Am. Cer. Soc. 22 (1939) 52—63.
- Norton, F. H.: Analysis of high-alumina clays by the thermal method. J. Am. Cer. Soc. 23 (1940) 281—282.
- Salman, H.—Rüttgen, A.: Die Wärmeausdehnung roher ungebrannter Tone. Sprechsaal 64. (1931) 447—449.
- Sanders, J. B.: Improved interferometric procedure with application to expansion measurements. J. Research 23. (1939) 179—195.
- Speil, S.—Berkelhamer, L. H.—Pask, J. A.—Davies, B.: Differential thermal analysis, its application to clays and other aluminous minerals. U. S. Bur. Mines. Tech. Paper 664 (1945) 81.
- Steger, W.: Die Längänderungen von Kaolinen und anderen Tonmineralien beim Brennen auf  $1100^{\circ}\text{C}$ . Ber. DKG 23 (1942) 46, 157.
- Steger, W.: Ausdehnungs- und Schwindungsmessungen an ungebrannten keramischen Massen Ber. DKG 19 (1938) No. 2.
- 1951.
- Arens, P. L.: A study of the differential thermal analysis of clays and clayminerals. Soil. Sci. 72. 406.
- Ball, J. G.—Adams, E. T.: Method of temperature programme control for thermal analysis. J. Sci. Instr. 28. 47—49.
- Beljankin, D. S.—Fedotjev, K. M.: Kaolin és allofa-



- noid. Termooptikai adatok és zsugorodási jelenségek hevítés hatására. *Mém. Soc. Russe Min.* 80. 88—93.
- Berg, L. G.—Rassonskaja, I. S.: Termogravikus elemzés magas nyomáson. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 81. 855—858.
- Brindley, G. W.: X-ray identification and crystal structure of clay minerals. London, 1951.
- Mc. Conell, D.—Earley, J. W.: Apparatus for differential thermal analysis. *J. Am. Cer. Soc.* 34. 183—187.
- Grim, R. E.: Method and application of differential thermal analysis. *Ann. New York Acad. Sci.* 53. 1031—1053.
- Gruver, R. M.: Differential thermal analysis studies of ceramic materials: III. *J. Am. Cer. Soc.* 34. 353—357.
- Haul, R. A.—Heystek, H.: Differentielle thermische Analyse der Dolomitzerersetzung. *Naturwiss.* 38. 283—284.
- Heystek, H.: Clay mineral research. *Journ. Chem. Met. Mining Soc. S. Africa* 51. 360—376.
- Keler, E. K.—Veselova, Z. I.: Tűzállóanyagok termikus jellemzői. *Ögneopüri* 16. 249—257.
- Kerr, P. F.: Preliminary reports on reference clay minerals. *Am. Petrol. Inst. Res. Project* 49. New York, Columbia Univ.
- Linseis, M.: Thermoanalyse. *Ber. DKG* 28. 277—284.
- Mackenzie, R. C.: Differential-thermoanalyse und ihre Anwendung auf technische Staube. *Tonind. Z.* 75. 334—340.
- Penther, C. J.—Abrams, S. T.—Stross, F. M.: Semi-automatic thermal analysis apparatus. *Anal. Chem.* 23. 1459.
- Robertson, H. S.: Über den Feinbau der Tonmineralien. *Tonind. Z.* 75. 286.
- Rouland, K. A.—Lewis, D. R.: Furnace-atmosphere control in differential thermal analysis. *Am. Min.* 36. 80—91.
- Schedling, J. A.: Die differentialthermische Analyse und ihre Anwendung zur Bestimmung des Quarzgehaltes von Stauben. *Staub* 27. 449—454.
- Smyth, H. T.: Temperature distribution during mineral inversion and its significance in differential thermal analysis. *J. Am. Cer. Soc.* 34. 221—224.
- Wittels, M.: The differential thermal analyzer as a microcalorimeter. *Am. Min.* 36. 615—621.
- 1952.
- Barshad, I.: Temperature and heat of reaction calibration of the differential thermal analysis apparatus. *Am. Min.* 37. 667—694.
- Colegrave, E. B.—Rigby, G. R.: The decomposition of kaolinite by heat. *Trans. Brit. Cer. Soc.* 51. 365—367.
- Cunningham, R. L.—Weld, H. M.—Campbell, W. P.: Automatic thermal analysis recorder. *J. Sci. Instr.* 29. 252—253.
- Ficai, C.: A vitrificable clay from Sassuolo. *Ceramica* 7. 41—47.
- Graf, D. L.: Variations in differential thermal curves of low-iron dolomites. *Am. Min.* 37. 1—27.
- Greene-Kelly, R.: Irreversible dehydration in montmorillonite. *Clay Min. Bull.* 1. 221—225.
- Grofszík, J.—Vágó, E.: Agyagok vizsgálatának korszerű módszerei. *Építőanyag* 4. 3—10.
- Grofszík, J.—Vágó, E.: Hazai finomkéramiai anyagok vizsgálata. *Építőanyag* 4. 133—140.
- Haul, R. A. W.—Heystek, H.: Differential thermal analysis of the dolomite decomposition. *Am. Min.* 37. 166—179.
- Kiefer, Ch.: Importance et influence de la nature minéralogique des constituants sur le comportement des masses ceramiques. *Bull. Franc. Cer.* 14—33.
- Konta, J.: Water in minerals. *Sbornik ustredniko Ustavn Geol.* 19. 137—152.
- Linseis, M.: Eine verbesserte Differential-thermoanalyseapparat und deren Anwendung. *Sprechsaal* 85. 423—427.
- Mackenzie, R. C.—Meldau, R.—Robertson, R. H. S.: Die Teilchenform und Mineralogie einiger Nontroinite. *Ber. DKG* 29. 221—228.
- Möhle, W.—Waeser, B.: Thermische Analyse des Rührmischverganges. *Chem. Ing. Techn.* 24. 494—500.
- Radzewski, O. E.—Rafh, R.: Zur Bestimmung der Mineralbestandteile der Tone durch die Differential-Thermoanalyse. *Ber. DKG* 29. 247.
- Rüttgen, A.: Das Dilatometer und seine Anwendung in der keramischen Industrie. *Ber. DKG* 29. 143—158.
- Rowland, R. A.—Beck, C. W.: Determination of small quantities of dolomite by differential thermal analysis. *Am. Min.* 37. 76—82, 299—300.
- Smother, W. J.—Chiang, X.: Differential thermal analysis. *Cer. Age* 41. 25—26.
- Stone, R. L.: Apparatus for differential thermal analysis under controlled partial pressures of H<sub>2</sub>O CO<sub>2</sub> or other gases. *J. Am. Cer. Soc.* 35. 76—82.
- Stone, R. L.: Differential thermal analysis of kaolin group minerals under controlled partial pressures of H<sub>2</sub>O. *J. Am. Cer. Soc.* 35. 90—99.
- Sudo, T.—Nagasawa, K.—Amajui, M.—Kimura, M.—Honda, S.—Muto, T.—Tanemura, M.: Differential thermal analysis curves of Japanese clay minerals. *J. Geol. Soc. Japan* 58. 115—130.
- Talibudeen, O.: The technique of differential thermal analysis. *J. Sci. Ill. Sci.* 3. 251—260.
- Vital, D. A.: Mikrometred termiceszköge analýsa. *Izvest. A. N. SSSR Ser. Geol.* 2. 122—129.
- 1953.
- Baron, J.: Dilatométer pour hautes températures. *Bull. Soc. Franc. Cer.* 18. 4. 11.
- Bárta, R.—Satava, V.: Differenciális termoanalitika, mint a kémiai ipar gyors ellenőrző módszere. *Chem. Prumysl.* 3. 113—117.
- Berg, P. W.: Einfluss der feineren, bzw. größeren Anteile eines Tones auf die Ergebnisse der Differential-Thermoanalyse. *Ber. DKG* 30. 231—236.
- Bárta, R.: Die Bedeutung der DTA für die Mörtelindustrie. *Stavivo* 31. 15—19.
- Chalmin, R.: Utilisation d'un four à accumulation d'énergie solaire pour les études dilatométriques. *Génie Civil Jan.* 536.
- Csekov, A. J.—Valjashikina, E. P.: Az alunit-csoport ásványainak termikus jellemzése. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 89. 1079—1082.
- Csrektor, A. I.: Oldhatatlan ásványi szennyezőanyagokat tartalmazó mészkő és dolomit termikus disszociációja. *Voprosi Petr. i Min. Akad. Nauk. SSSR* 2. 199—210.
- Dombrovskaja, N. S.—Mitelman, M. R.: Saválló cementek termográfiai vizsgálata. *Priklad. Chim.* 26. 18—24.
- Earley, J. W.—Milne, H. I.—McWeagh, W. J.: Thermal dehydration and x-ray studies on montmorillonite. *Am. Min.* 38. 770—783.
- Earley, J. W.—Osthaus, B. B.—Milne, I. H.: Purification and properties of montmorillonite. *Am. Min.* 30. 707—724.
- Eiduks, J.—Vairads, A.: Termographic and röntgenographic studies of the mineralogical composition of various Latvian quaternary clays. *Latvijas PSR Zinatun Akad. Vestis* 74. 103—116.
- Greene-Kelly, R.: Interpretation of DTA diagrams the low temperature endothermic peak. *Clay Min. Bull.* 2. 79—83.
- Grim, R. E.: Clay mineralogy. London, 1953.
- Grimshaw, R. W.: The quantitative estimation of silica minerals. *Clay Min. Bull.* 2. 2—7.
- Hampel, B. F.—Cutler, I. B.: Some ceramic properties of halloysite. *J. Am. Cer. Soc.* 36. 30—34.
- Hedvall, J. A.: Über die thermische Zersetzung von Dolomit. *Z. anorg. allg. Chem.* 272. 22—24.
- Hill, R. D.: The rehydration of fired clay and associated minerals. *Trans. Brit. Cer. Soc.* 52. 589—613.
- Keler, E. K.—Leonov, A. I.: A kaolin viselkedése hevítéskor. *Uspekhi Chim.* 22. 334—354.
- Keler, E. K.—Kuznyecov, A. K.: Szilikátok komplex termikus elemzése. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 88. 1031—1034.



- De Keyser, W. L.: Un nouvel outil de recherche, la termobalance différentielle. *Chim. Anal.* 35. 2—5.
- Koizumi, M.: Water in minerals. I. The differential thermal analysis curves and the dehydration curves of zeolites. *Mineralog. J. (Japan)* 1. 36—47.
- Laponjade, P.: Differential thermal analysis and its usefulness in ceramics. *Bull. Soc. Franc. Cer.* 4—11.
- Lebedev, I. W.: A koalín exotermi effektusának természete. *Silikátechnik* 4. 545.
- Lebedev, I. W.: A koalín exotermi effektusa. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 89. 335—338.
- Lippmann, F.: Die Tonuntersuchung mit der Differential-Thermoanalyse. *Zeigelin.* 6. 44—49.
- Mackenzie, R. C.—Farquharson, K. R.: Standardisation of technique of differential thermal analysis. *Congr. geol. intern. Compt. Rend.* 19th Sess., Algiers 1952. No. 18. 183—200.
- Sand, L. B.—Bates, T. F.: Quantitative analysis of endellite, halloysite and kaolinite by differential thermal analysis. *Am. Min.* 38 271—278.
- Sengupta, P.—Ray, L.: X-ray analysis of some Indian bentonites and soils. *Science and Culture (India)* 19. 205—206.
- Solomin, N. V.—Fridlender, N. A.: Montermit és kaolinit dilatometrikus vizsgálata. *Veprosy Petr. i Min. Akad. Nauk. SSSR* 2. 439—449.
- Stoll, H.: Die Differentialthermoanalyse, Messverfahren und Messgeräte. *Silikátechnik* 4. 123—126.
- Taylor, H. F. W.: Hydrated calcium silicates. Part V. The water content of calcium silicate hydrate. *J. Chem. Soc.* 163—171.
- 1954.
- Bose, A. K.—Sengupta, P.: X-ray and differential thermal studies of some Indian montmorillonites. *Nature* 173. 40—41.
- Das, S. S.: Differential thermal analysis in ceramic research and industry. I. *Indian Ceramics* 1. 197—176.
- Eisenwein, P.: Thermoanalytic investigation of fresh and stored portland cements. *Schweiz. Arch. angew. Wiss. u. Tech.* 20. 365—370.
- Földvári—Vogl, M.—Kliburszky, B.: Neue grundsätzliche Gesichtspunkte zur Theorie und Praxis der Differentialthermoanalyse. *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.* 11. 215—230.
- Földvári—Vogl, M.: Differenciális termikus elemzés. *Magyar Kém. Lapja* 9. 5—12.
- Frederickson, A. F.: Derived differential thermal curves. *Am. Min.* 39. 1023—1025.
- Glass, H. D.: High-temperature phases from kaolinite and halloysite. *Am. Min.* 39. 193—207.
- de Keyser, W. L.: Reakciók szilárd halmazállapotban a  $\text{SiO}_2$ — $\text{CaO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$  hármas rendszerben. *Bull. Soc. Chem. Belges*, 63. 40—58.
- Köhler, A.—Wieden, P.: Vorläufige Versuche in der Feldspatgruppe mittels der DTA. *Neues Jahrb. f. Min. Monatshefte* 249—252.
- McLaughlin, K. J. W.: Quantitative differential thermal analysis of soil clays and silts. *Am. J. Sci.* 252. 555—566.
- Lehmann, H.: Die Differentialthermoanalyse. Beiheft der *Tonind. Z.* 1.
- Lehmann, H.—Fischer, P.: Quantitative Differentialthermoanalyse. *Tonind. Z.* 78. 309—310.
- Mielenz, R. C.—Schietz, N. C.—King, M. E.: Thermogravimetric analysis of clay and claylike minerals. *Proc. 2nd Natl. Conf.* 1953. *Natl. Acad. Sci. Natl. Research Council Publ.* No. 327. 285—314.
- Murray, H. H.: Structural variations of some kaolinites, in relation to dehydrated halloysite. *Am. Min.* 39. 97—108.
- Nagy, K.: A montmorillonit mennyiségének és kristálykémiaili formulájának meghatározása néhány magyar bentonitban. *Föld. Közl.* 84. 3—15.
- Pask, J. A.—Warner, M. F.: Differential thermal analysis methods and techniques. *Am. Cer. Soc. Bull.* 33. 168—175.
- Roy, R.—Osborn, E. F.: The system  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$ . *Am. Min.* 39. 853—885.
- Sabatier, G.: Transzformációs hő mérése differenciális termoanalízissel. *Bull. Soc. Franc. Min.* 77. 953—968.
- Sasvári, K.—Hegedűs, A.: Alumíniumoxihidrátok termikus bomlásának röntgen- és termoanalitikai vizsgálata. *Magyar Kém. Folyóirat* 60. 333—346.
- Weiss, E. J.—Stone, R. L.: Three-sheet minerals in clays. *Am. Cer. Soc. Bull.* 33. 51—54.
- Webb, T. L.: Comparative performance of nickel and porous alumina sample holders for differential thermal analysis. *Nature*, 174. 686—688.
- Wilburn, F. W.: Differential thermal analysis. *J. Soc. Glass Techn.* 38. 371—821.
- 1955.
- Van Bemst, A.: The hydrates of calcium silicate. *Bull. Soc. Chim. Belges*, 64. 333—351.
- Brindley, W. G.—Hunter, K.: The thermal reaction of nacrite and the formation of metakaolin, gamma alumina and mullite. *Min. Mag.* 38. 574—584.
- Cole, W. F.: Interpretation of differential thermal curves of illite and montmorillonite. *Nature*, 175. 384—385.
- Erdey, L.—Paulik, F.—Paulik, J.: Differenciál termogravimetria. *M. Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl.* 7. 55—97.
- Eyraud, Ch.—Goton, R.: Theoretical and experimental considerations in differential heat analysis. *Compt. Rend.* 240. 423—425.
- Flörke, O. W.: Structural anomalies in tridymite and cristobalite. *Ber. DKG* 32. 369—381.
- Földvári—Vogl, M.—Koblencz, V.: Facteurs de la décomposition thermique des dolomies. *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.* 11. 15—26.
- Gordon, L. R.—Harris, G. W.: Effect of particle size on the determination of quartz by x-ray diffraction. *Nature*, 175. 1135.
- Green-Kelly, R.: Dehydration of the montmorillonite minerals. *Min. Mag.* 30. 604.
- Honeyborne, D. B.: Differential thermal analysis and its applications to the study of building materials. *Chem. and Ind.* 662—669.
- Kalousek, C. L.: Tobermorite and related phases in the system  $\text{CaO}$ — $\text{Li}_2\text{O}$ — $\text{H}_2\text{O}$ . *J. Am. Concrete Inst.* 26. 989—1011.
- Konta, J.: Dillnit — ein spezifisches Tonmineral. *Chemie der Erde* 17. 223—232.
- Köhler, A.—Wieden, P.: Die Quarzbestimmung in Gesteinen auf differentialthermoanalytischem Weg. *Tschermaks Min. u. Petr. Mitt.* 5. 209—214.
- Lehmann, H.: Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Differentialthermoanalyse. *Ber. DKG* 32. 172—175.
- Martin, R. T.: Charakterisierung von Bezugchlorit für die Identifizierung von Chlorit in Bentoniten. *Nat. Acad. Sci. Nat. Res. Council Publ.* 395. 117—145.
- Van der Marel, H. W.: Potassium fixation in Dutch soils: mineralogical analysis. *Soil Sci.* 78. 163—179.
- Matuyama, E.: A high-temperature x-ray diffraction powder camera. *J. Sci. Instr.* 32. 229—231.
- Ruse, D. E.—Roy, R.: Phase equilibria in the system  $\text{BaO}$ — $\text{TiO}_2$ . *J. Am. Cer. Soc.* 38. 102—113.
- Roy, R.—Roa, D. M.—Francis, E. E.: New data on thermal decomposition of kaolinite and halloysite. *J. Am. Cer. Soc.* 38. 198—205.
- Saalfeld, R.: Metakaolinnál hidrotermális hatásra keletkező anyagásványok. *Ber. DKG* 32. 150—152.
- Schultz, L.: Quantitative Bestimmung von Kaolinit und Illit in Untertonen. *Nat. Acad. Sci.—Nat. Res. Council Publ.* 395. 421—429.
- Székel, I.—Vajda, K.: Cementipari nyersanyagok magas hőmérsékletű differenciál termoanalitikai vizsgálata. *Építőanyag*, 7. 405—422.



- Stone, R.—Rowland, R. A.: Thermische Differentialthermoanalyse von Kaolinit und Montmorillonit unter Wasserdampfdruck bis zu sechs Atmosphären. Nat. Acad. Sci.—Nat. Res. Council Publ. 395. 103—116.
- Terpstra, J.: Ein optisches Dilatometer. Appl. Sci. Res. B. 4. 434—446.
- Zwetsch, A.: Über die Vorgänge in keramischen Massen beim Anwärmen. Ber. DKG 32. 317—364.
- Zwetsch, A.: Dilatometrische Messungen an keramischen Rohstoffen. Ber. DKG 32. 63—69.
- 1956.
- Brunauer, S.—Copeland, L. E.—Bragg, R. H.: The stoichiometry of the hydration of tricalcium silicate at room temperature. J. Phys. Chem. 60. 102—116.
- Caze, R.—Robertson, R. H.: Calcium silicate hydrate. I. Tobermorite. Mag. Concrete Research, 22. 7—12.
- Gedeon, T.: Bayerit in Hungarian bauxite. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. 4. 95—106.
- Green—Kelly, R.—Weir, A. H.: A silica spiral thermobalance for studies on the dehydration of clay minerals. Clay Min. Bull. 3. 68—78.
- Grimshaw, R. W.—Hargreaves, J.—Roberts, A. L.: Kinetics of the quartz transformation. Trans. Brit. Cer. Soc. 55. 36—53.
- Heystek, H.: Vermiculite as a member in mixed layer minerals. Nat. Acad. Sci.—Nat. Research Council, Publ. 456. 429—434.
- Hill, R. D.: Rehydrated and refired kaolinite minerals. Trans. Brit. Cer. Soc. 55. 441—456.
- Hofmann, U.: Summary of clay mineral studies in Germany 1954—1955. Nat. Acad. Sci.—Nat. Research Council, Publ. 456. 161—165.
- Hyatt, E. P.—Cutler, I. B.—Wadsworth, M. E.: An apparatus for thermogravimetric analysis. Am. Cer. Soc. Bull. 35. 180—181.
- Johnson, W.—Anderus, K. W.: An x-ray study of the inversion and thermal expansion of cristobalite. Trans. Brit. Cer. Soc. 55. 227—236.
- Kliburszky, B.: Thermische Schnellanalyse, ein DTA-Apparat für industrielle Serienprüfungen. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. 4. 107—111.
- Kramer, H.: 1500°C-ig használható DTA-készülék. Zement. Kalk-Gips. 9. 358—360.
- Liebermann, A.—Crandall, W. B.: Design and construction of a self-calibrating dilatometer for high-temperature use. J. Am. Cer. Soc. 35. 304—308.
- Mackenzie, R. C.: Differential thermal analysis and its use in soil-clay mineralogy. Geol. Förening Stockholm Förl. 78. 508—525.
- van der Marel, H. W.: Quantitative differential thermal analysis of clay and other Minerals. Am. Min. 41. 222—244.
- Mitoff, S. P.—Pask, J. A.: A recording differential thermal expansion apparatus. Am. Cer. Soc. Bull. 35. 402—404.
- Reuther, H.: Fehler bei der Bestimmung der Wärmeausdehnung von Glas. J. Soc. Glass. Techn. 40. 70—79.
- Sand, L. B.—Krowley, M. S.: Comparison of a natural bentonite with its synthetic analogue. Matl. Acad. Sci.—Natl. Research Council, Publ. No. 456. 96—100.
- Sudo, T.—Hayashi, H.: Types of mixed-layer minerals from Japan. Natl. Acad. Sci.—Natl. Research Council, Publ. No. 456. 389—412.
- Voldan, J.: Differential thermal analysis of molten basalts. Szko i Ceram. 7. 349—354.
- Volkonszkij, B. V.: A trikalcsiumszilikát és trikalcsiuminát vizsgálata magas hőmérséklet-tartományban. Sztróitel'nüje Materialü 83—92.
- Weiss, E. J.—Rowland, R. A.: Oscillating-heating x-ray diffractometer studies of clay mineral dehydroxylation. Am. Min. 41. 117—127.
- White, J. L.: Reactions of molten salts with layer lattice silicates. Natl. Acad. Sci. Natl. Research Council. Publ. No. 456. 133—146.
- 1957.
- Baudran, A.: Dilatometria á haute température. L'Ind. Ceram. 486. 150—161.
- Osajághy, G.—Emszt, K.—Szepesi, K.: A hazai bentonitokról. Földt. Közl. 87. 274—283.
- Eitel, W.: Structural anomalies in tridymite and cristobalite. Am. Cer. Soc. Bull. 36. 142—148.
- Földvári—Vogl, M.—Kliburszky, B.: Gerät zur thermischen Differential-Schellanalyse. Geologia 6. 542—548.
- Greenberg, S. A.: The chemical reactions of calcium hydroxide, silica and water mixtures at 82°C. J. Phys. Chem. 61. 373—374.
- Greene—Kelly, R.: The differential thermal investigation of clays. Min. Soc. London.
- De Yong, G. J.: Verification of use of peak area of quantitative differential thermal analysis. J. Am. Cer. Soc. 40. 42—49.
- De Josselin, G.—De Yong, M.: Verification of use of peak area for quantitative differential thermal analysis. J. Am. Cer. Soc. 40. 42—49.
- Juhász, Z.: Hazai kaolinok és kaolinjellegű anyagok morfológiájának változása az égetés során. Építőanyag 9. 194—198.
- Kalousek, G. L.: Crystal chemistry of hydrous calcium silicates. I. Substitution of aluminium in lattice of tobermorite. J. Am. Cer. Soc. 40. 74—80.
- Keler, E. K.—Andreera, A. B.: A ZrO<sub>2</sub> és annak Ca-és Mg-oxidokkal képzett szilárd oldatának dilatometrias vizsgálata. Ogneupri. 2. 65—67.
- Kiefer, Ch.: Die Ausdehnungs—Schwindungseigenschaften der blatttrigen Minerale zwischen 0 und 1400°C. Keram. Zeitschrift 9. 382—385, 432—437, 474—470.
- Kishii, T.: Automatikus regisztráló dilatometer üvegek termikus kiterjedésének mérésére. J. Cer. Assoc. Japan 65. 269—272.
- Kulbicki, C.—Grim, R. E.: Etude des Reactions de Haute Température dans les Minéraux Argileux au Moyen des Rayons X. Bull. Soc. Franc. Cer. 36. 21—28.
- Lakin, J. R.—West, C. S.: Determination of the modulus of elasticity of refractories at high temperatures. Trans. Brit. Cer. Soc. 56. 8—13.
- Lehmann, H.: Die Prüfung keramischer Roh und Werkstoffe. Glas-Email-Keramo-Technik 8. 381—389.
- Lehmann, H.—Gatzke, E.: Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Roh- und Fertigprodukten der Steine- und Erden-Industrie bei hohen Temperaturen. Tonind. Z. 81. 217—220, 249—256.
- Lehmann, H.—Gatzke, E.: Entwicklung einer Methode zur Bestimmung von Kerngrößen für das Brennen von Rohstoffen und Massen der Steine- und Erdenindustrie. Tonind. Z. 81. 217—220, 249—256.
- Lodding, W.—Sturm, E.: A new method of differential thermoanalysis employing multiple thermocouples. Am. Min. 42. 78—82.
- Mackenzie, R. C.: The differential thermal investigation of clays. London.
- Meneret, M. J.: Influence des alcalines et des alcalino-terreux sur les propriétés physicochimiques des kaolins. Bull. Soc. Franc. Cer. 35—40.
- Nakamura, S.—Noguchi, C.: Különböző adalékok befolyása a kaolin DTA-görbéjére. J. Cer. Assoc. Japan 65. 253—259.
- Paulik, F.—Erdey, L.: A derivatív termogravimetriai újabb eredményei. M. Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. 9. 15—37.
- Rey, M.: Hidraulikus kötőanyagok vizsgálata DTA-val. Silicates Ind. 22. 533—540.
- Sasvári, K.—Zalai, A.: The crystal structure and thermal decomposition of alumina and alumina and alumina hydrates as regarded from the point of lattice geometry. Acta Geol. IV. 415—466.
- Schneider, S. J.—Mond, L. E.: Thermal length manges of some refractory castables. J. of Research 59. 1—8.



- Taylor, H. F. W.: Die Entwässerung von Tobermorit ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{22}\text{H}_{10}$ ) und seine Umwandlung in  $\text{CaSiO}_3$  und in Xonotlit ( $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ ). *Acta Cryst.* Y0. 767—768.
- 1958.
- Beals, R. J.—Lauchner, J. H.: A high temperature recording dilatometer. *Am. Cer. Soc. Bull.* 37. 486—488.
- Bidet, J. P.—Jouenne, C. A.: Adatok a kaolinit hőmérséklet hatására bekövetkező reakcióinak vizsgálatához. *Bull. Soc. Franc. Cer.* 43—52.
- Brindley, G. W.—Nakahira, M.: A new concept of the transformation sequence of kaolinite to mullite. *Nature* 181. 1333—1334.
- Demediuk, Th.—Cole, W. F.: Exothermic reaction of metakaolin between 950 and 1000 °C. *Nature*, 181. 1400—1401.
- Fearn, N. S.: Minerals in clay. *Claycraft* 31. 144—146.
- Földvári—Vogl, M.—Koblencz, V.: Tanulmány a hazai bentonitok termikus viselkedéséről. *Földt. Közl.* 88. 453—460.
- Földvári—Vogl, M.—Kliburszky, B.: Essai sur la détermination des chaleurs de dissociation des minéraux. *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.* 5. 187—195.
- Földvári—Vogl, M.: The role differential thermal analysis in mineralogy and geological prospecting. *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.* 5. 1.
- Jakobs, J.: Kinetics of the thermal dehydration of kaolinite. *Nature* 182. 1096—1097.
- Lehman, H.—Hassler, R.: Entwicklung einer Apparatur zur Differentialthermoanalyse bis 1500°C für Untersuchungen im Sintergebiet von Zementroh-mehlen Tonind. Z. 82. 445—457.
- Mark, S. D.—Emanuelson, R. C.: A thermal-expansion apparatus with a silicon dilatometer for temperatures to 1500°C. *Am. Cer. Soc. Bull.* 37. 193—196.
- Newirk, T. F.: Differential thermal analysis above 1200°C. *J. Am. Cer. Soc.* 41. 409—414.
- Paulik, F.—Erdey, L.: Der Derviatograph. *Z. anel. Chem.* 160. 141—155.
- Philleo, R.: Some physical properties of concrete at high temperatures. *J. Am. Concrete Inst.* 29. 857—864.
- Sirhal, H.—Kastanek, J.: Einige Erfahrungen bei der Verwendung des dilatometrischen Analyse in der Ziegelei-praxis. *Ziegelind.* 11. 518—522.
- Smothers, W. J.—Yao Chiang, M. S.: Differential thermal analysis, theory and practice. *Neu York.*
- Szönyi, G.: Hőkitérjedés mérése magas hőfokon, Kohászati Lapok. 13. 135—138.
- Torrence Martin, R.: Clay-carbonate-soluble salt interaction during differential thermal analysis. *Am. Min.* 43. 649—655.
- Vaughan, F.: Effect of heat on kandito-containing clays. *Trans. Brit. Cer. Soc.* 57. 38—68.
- Zorkin, J. S.: Egy új dilatometer-konstrukció. *Szteklo i keramika* 15. 40—42.
- 1959.
- McAtee, L.—Concilio Jr. and C. B.: Effect of heat on an organomontmorillonite-complex. *Am. Min.* 44. 1219—1229.
- Brindley, G. W.—Nakahira, M.: The kaolinit-mullite reaction. *J. Am. Cer. Soc.* 42. 311—324.
- Cowley, M. S.—Roy, R.: Equilibrium and pseudo equilibrium low-temperature dehydration of montmorillonoids. *J. Am. Cer. Soc.* 42. 16—20.
- Fitch, J. L.—Hurd, B. G.: A sample holder for differential thermal analysis of fusible or reactive samples. *Am. Min.* 44. 431—433.
- Freund, F.: Eine neue Deutung der exothermen Reaction des Kaolinit zwischen 950 bis 1000°C. *Naturwissenschaften* 46. 375—376.
- Gasparin, C.—Proks, J.—Siske, V.: Methods of accelerated differential thermal analysis. *Szilikáty* 3. 64—73.
- Holdridge, D. A.: Thermal expansion as a method for checking the composition of ceramic clays and of studying mineralogical change during firing. *Clay Min. Bull.* 94—105.
- Kato, Ch.: Differential thermal analysis of clay minerals between the temperatures of 0 and —195°C. *J. Cer. Asses. Japan* 67. 243—246.
- de Keyser, W. L.: Le comportement thermique du kaolin et des matériaux argileux. *Sil. Ind.* 24. 117—123.
- Lippmann, F.: Über eine Apparatur zur Differentialthermoanalyse. *Keram. Zeitschrift* 11. 475—480.
- Pearce, J. H.—Mardon, P. C.: Készülék a termikus elemzés és a dilatometriás mérés együttes elvégzéséhez. *J. Sci. Instruments* 36. 457—460.
- Pospisil, Z.: Brauchbarkeit der exothermen Reaktion für die quantitative Kaolinbestimmung. *Silikáty* 3. 36—49.
- Rahfs, P.—Vieth, C.: Über die zeitlichen Längenänderungen von Jenaer Glas 16<sup>111</sup> zwischen 400 und 560°C. *Glastechn. Ber.* 32. 9—14.
- Rewland, R. A.—Weiss, E. J.—Lewis, D. R.: Apparatus for the oscillatingheating method of x-ray powder diffraction. *J. Am. Cer. Soc.* 42. 133—138.
- Schedling, J. A.: Differentialthermoanalyse. *Radex-Rundschau* 600—611.
- Slaughter, M.—Keller, W. D.: High-Temperature phases from impure kaolin clays. *Am. Cer. Soc. Bul.* 38. 703—707.
- Takáts, T.—Kiss, L.: A bombolyi kaolimbánya anyagának vizsgálata. *Építőanyag* 11. 34—46.
- Vivaldi, J. L. M.—Vilchez, F. C.—Bermudes de Castro, M. H.—Gallego, M. R.: The thermal decomposition of  $\text{NH}_4$  montmorillonites. Part I. *Clay Min. Bull.* 4. 81—87.
- 1960.
- Basden, K. S.: Fluidized bed differential thermal analysis. *Fuel* 39. 270—272, 359—360.
- Brindley, G. W.—Maronay, D. M.: High temperature reactions of clay mineral mixtures and their ceramic properties. II. *J. Am. Cer. Soc.* 43. 511—516.
- Brindley, G. W.—Udegawa, S.: High temperature reactions of clay mineral mixtures and their ceramic properties. I. *J. Am. Cer. Soc.* 43. 59.
- Gran, P. D.—Kessler, J. E.: Thermogravimetry in self-generate atmospheres. *Anal. Chem.* 32. 1563—1565.
- Kassner, B.—Hartwig, K.: Ein Beitrag zum Problem differentialthermogravimetrischer Bestimmungen. *Tonind. Z.* 84. 471—475.
- Lerman, R.—Müller, K. H.: Entwicklung einer DTA-Vacuumapparatur und untersuchung von Karbonatgesteinen. *Tonind. Z.* 84. 335—338.
- Longuet, P.: Applications de la thermogravimetrie á la chimie des ciments. *Revue des Matériaux* No. 537 139—148, No. 540 233—243.
- Longuet, P.: Thermogravimetrische Untersuchung kalkhaltiger Massen in  $\text{CO}_2$  Atmosphäre. *Ber. DKG* 37. V 389. Előadás a Franc. Cer. Soc. 1960. júniusi párizsi üléséről.
- Markowitz, M. M.—Boryta, D. A.: A convenient system of thermogravimetric analysis and of differential thermal analysis. *Anal. Chem.* 32. 1588—1592.
- Murphy, C. B.—Hill, J. A.: Differential thermal analysis and simultaneous gas analysis. *Anal. Chem.* 32. 1374—1375.
- Newkirk, A. E.: Thermogravimetric measurements. *Anal. Chem.* 32. 1558—1663.
- Notz, K. J.—Jaffé, H. H.: Correlation of TGA and DTA temperatures in decomposition reactions. *J. Am. Cer. Soc.* 43. 53—54.
- Reich, H. F.: Über einige Ergebnisse von Wärmedehnungs- und Schwindungsmessungen an feuerfesten Tonen und Massen. *Ber. DKG* 37. 103—127.
- Schramli, J.—Becker, F.: Vakuumdifferentialthermoanalyse einiger minerale und einiger Erden im Vergleich zur Differentialthermoanalyse in Luft. *Ber. DKG* 37. 227—237.



- Stone, R. L.: Differential thermal analysis by the dynamic gas technique. *Anal. Chem.* 32. 1582—1588.
- Takáts, T.—Fehér, M.: Dilatometrs vizsgálatok a szilikátiparban. *Építőanyag* 12. 425—435.
- Takáts, T.—Kiss, L.: A fűzérradványi illitbánya anyagának ásványközettani vizsgálata. *ÉaKKI Tud. Közl.* 10.
- Ziegler, G.: A differenciálthermoanalízis elméleti alapjai és a gyakorlat számára levonható következtetések. *Ber. DKG* 33. 363—364.
- 1961.
- Bollin, E. M.—Kerr, P. F.: Differenciális termikus pirosintézis. *Am. Min.* 46. 823—859.
- Boros, M.: Derivatográfias vizsgálatok szilikátipari anyagokon. *ÉaKKI Intézeti Jelentés*
- Besfort, J.: Nouveaux dispositifs thermogravimétriques. *Chaleur et Ind.* 42. 3—20.
- Brindley, G. W.—Maroney, D. M.—Udagawa, S.: High-temperature reactions of clay mineral mixtures and their ceramic properties, III. *J. Am. Cer. Soc.* 44. 42—47.
- Budnikov, P. P.—Greswajski, S. G.: Az oxid-rendszerek magas hőmérsékletű termoelemzésének módszere. *Silikattechnik* 396—397.
- Földvári—Vogl, M.: Dielektrische Untersuchungen an Tonmineralien. Vortrag am 2. Konferenz für Tonmineralogie und Tonpetrographie, Prag.
- Grim, R. E.—Kulbicki, G.: Montmorillonite high temperature reactions and classification. *Am. Min.* 46. 1329—1369.
- Grim, R. E.—Wahl, F. M.—Graf, R. B.: Structural inheritance in phase transformation of clay components at elevated temperatures. Proc. second conference on clay mineralogy and petrography. Prague.
- Grofszík, J.: Mullite, its structure, formation and significance. Budapest.
- Heller, L. Kalman, Z. H.: Egyes kationok helyzetének körülbelüli meghatározása a dehidroxilát montmorillonitban. *Clay Min. Bull.* 4. 213—220.
- Jakobs, T.—De Fre, M.: A montmorillonit termogravimetrikus hidroxizálásának kinematikus tanulmányozása. *Silicates Ind.* 26. 363—365.
- Jelacic, C.: Contribution a l'étude de la structure de metakaolinite et de la cause de l'effet exothermique a 980°C. *Bull. Soc. Franc. Cer.* 51. 7—18.
- Karsch, K. H.—Schwiete, H. E.: Reaktionen von Tonen mit Calciumkarbonat und Alkalisalzen unterhalb 950°C. *Ziegeling.* 221—225.
- Mc Laughlin, R. J. W.: Effect of dilution on the shape of differential thermal curves of kaolinite. *Trans. Brit. Cer. Soc.* 60. 177—199.
- Lehmann, H.: Nyersanyagok és nyerslisztek vizsgálata a dilatometria és differenciális termoanalízis kombinálásával. *Allg. Bauzeitung* 16. 2.
- Mackenzie, R. C.—Robertson, R. Z. S.: The quantitative determination of halloysite, goethite and gibbsite. Proc. second conference on clay mineralogy and petrography. Prague.
- Martinez, E.: A szemcseméret hatása a szerpentin termikus tulajdonságaira. *Am. Min.* 46. 901—912.
- Mitchell, B. D.: A differenciális termikus elemzés gisztrálási érzékenységgel kapcsolatos problémák. *Clay Min. Bull.* 4. 246—248.
- Moldvai, A. S.: Negatív lineáris hőkiterjedéssel rendelkező kerámiai testek előállításának kísérlete. *Sprechsaal* 94. 532—536.
- Polizzotti, O.: Ricerche roentgenografiche e termiche differenziali su un argilla montmorillonitica ciliciana. *Chim. Ind.* 43. 154—158.
- Proks, I.—Siske, V.: Sledování Prubehu tunnutí a tvrdnutí Cementu Pomoci DTA. *Silikáty* 3. 229—232.
- Ramachandran, V. S.—Garg, S. P.—Kacher, K. D.: Mechanism of thermal decomposition of organo-montmorillonites. *Chem. er. Ind.* 23. 790—792.
- Smith, D.: Hard-to-analyze minerals yield to thermal-analysis Pit and quarry 54. 94—98.
- 1962.
- Bayliss, P.—Werne, S. ST. J.: The effects of the controllable variables on differential thermal analysis. *Am. Min.* 47. 775—778.
- Boros, M.: Hazai agyagelőfordulások differenciális termoanalízisének egyes kérdései. *Földt. Közl. s. a.*
- Boros, M.—Szepesi, K.—Takáts, T.: Bentonitok derivatográfias vizsgálata. *Építőanyag* 14. 364—372.
- Burk, M.: A kerámiai anyagok termikus kiterjedése —200°C-tól 0°C-ig. *J. Am. Cer. Soc.* 45. 305—306.
- Gasson, D. S.: A magas gőznyomású alkatelemek tartalmazó vegyületek differenciális termikus elemzésére szolgáló készülék, *J-Sci. Instruments* 39. 78—80.
- Hoholen, K. J.—Luzsin, L. P.: Differenciális dilatometer laboratóriumi alkalmazása. *Sztoitel'nüje Materialü* 38—39.
- Juhász, Z.: Kalciumbentonitok gél-öregedése, Előadás a M. Földt. Társ. Anyagásvány Szakcsoportjában
- Mc Laughlin, R. J. W.: Slope ratios of differential thermal curves of dickite. *Clay. Min. Bull.* 5. 17—25.
- Leo, J.: A dilatometer alkalmazása az üzemi nyersanyagellenőrzésnél. *Keram. Zeitschrift* 14. 354—355.
- Lőcsei, B.: Mullitképződés aluminiumfluoridot tartalmazó rendszerekben. *Veszprémi Vegyipari Egyetem Közl.* 6. 217—242.
- Lőcsei, B.: Kerámiai termékekben égetés közben végbemenő folyamatok. *Veszprémi Vegyipari Egyetem Közl.* 7. (1963) 93—115.
- Lőcsei, B.: A kaolinit-alumíniumfluorid rendszerben lefolyó mullitképződés termogravimetriai vizsgálata. *Építőanyag* 9. (1963) 329—337.
- Mesedlou-Petrossian, O. P.—Levitschuk, N. A.—Sutrelkova, I. S.: Thermische Untersuchung der Schlackenqualität und Beurteilung der Schlackenzugabe in Zementen. *Silikattechnik* 13. 153—156.
- Nemecz, E.—Barna, J.—Varju, Gy.: Mádi allevaldittartalmú plasztikus agyag teleptani, ásványközettani, genetikai, kolloidkémi és reológiai vizsgálata. Előadás a M. Földt. Társ. Agyagásvány Szakcsoportjában 1962.
- Petzold, A.—Göhlert, J.: A hidratált klinkerásványok differenciális termikus elemzése. *Tonind. Z.* 86. 228—232.
- Tamás, F.—Liptay, Gy.: A tatubányai cement hidratációjának vizsgálata. *Építőanyag* 14. 281—287.
- Takáts, T.—Boros, M.: Termikus vizsgálatok szilikátipari anyagokon. *Építőanyag* 14. 16—26.
- Wachtman, J. B.—Scuderi, T. G.—Gleek, G. W.: Az alumíniumoxid és tóriumoxid lineáris-termikus kiterjedése 1000 K°-tól 1100 K°-ig. *J. Am. Cer. Soc.* 44. 319—323.
- Weir, A. H.—Greene-Kelly, R.: Beidellit. *Am. Min.* 47. 37—146.

Takács Tibor: Termikus vizsgálati eljárások a szilikátiparban

Szerző hangsúlyozza a termikus vizsgálatok fontosságát a szilikátiparban. Részletesen foglalkozik a dilatometrikus, differenciális termoanalitikai, derivatográfus és magas hőmérsékletű röntgen-vizsgálatokkal, megemlíti az elmúlt évtizedben ezen a téren elért fontosabb kutatási eredményeket. Saját munkái közül a hazai bentonitokon végzett kutatások eredményeit ismerteti. Megfelelő körülmények között az említett vizsgálati módszerek mindegyike értékes eredményeket szolgáltat, de az eredmények pontosságát nagy mértékben tudjuk növelni oly módon, hogy a többféle módszerrel nyert eredményeket összehangoljuk. Arra kell tehát törekednünk, hogy a gyakorlati problémák megoldásánál minél többfajta vizsgálati eljárást alkalmazzunk tudjunk.



Такач Тибор: МЕТОДЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ В СИЛИКАТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.

Автор подробно описывает dilatометрические, дифференциально-термоаналитические и высокотемпературные рентгеновские методы испытаний, а также упоминает о наиважнейших результатах, достигнутых в этой области за прошедшее десятилетие. Автор знакомит с результатами собственных испытаний, проведенных с отечественными бентонитами. В определенных условиях каждый из вышеупомянутых методов испытаний может дать интересные результаты, однако для повышения точности последних необходимо согласовывать результаты, полученные различными методами.

Takáts, Tibor: Thermische Prüfverfahren in der Silikatindustrie

Es wird auf die Wichtigkeit der thermischen Methoden nachdrücklich hingedeutet. Die dilatometrischen, differential-thermoanalytischen, derivatographischen Untersuchungen, sowie auch die bei erhöhter Temperatur vorgenommene röntgenographische

Prüfung, werden eingehend behandelt, und die im letzten Jahrzehnt erreichten nennenswerten Erfolge vorgezählt. Von den eigenen Arbeiten beschreibt der Autor der Abhandlung jene, welche die ungarländischen Bentonite betreffen. Jede einzelne der genannten Verfahren vermag unter entsprechenden Umständen wertvolle Daten zu liefern, es kann aber die Genauigkeit beträchtlich gesteigert werden, falls man die auf verschiedentlichen Wegen erhaltenen Resultate zusammenstimmt. Man trachte also bei der Lösung der praktischen Probleme möglichst zahlreiche Prüfverfahren zu adaptieren (S. G.)

Takáts, Tibor: Thermal Investigation Methods in the Silicate Industry

A detailed literature survey is given, summarizing recent results in the dilatometric, DTA, derivatographic and high-temperature X-ray investigations of industrial silicates, with special emphasis to the author's work on Hungarian bentonites. All thermal methods may give valuable results under certain conditions, but the comparison of these results increases the accuracy of measurements to a high extent.

## Műszaki Könyvnapok, 1964

Emlékezőes számunkra az elmúlt esztendő sikere, amiért is örömkre van a legutóbb kézhezvett hivatalos értesítés arról, hogy a művelődésügyi és ipari tárcák együttműködése ezidén is megvalósítja a Műszaki Könyvnapokat.

Október 19. és november 4. időhatárok közé esnek a magyar műszaki könyvkiadás ézévi ünnepnapjai. Az ismétlődő alkalom jelentőségét Lapunk megelőző évfolyamában kellő módon méltattuk, ennek ismétlésére — úgy véljük — nincs szükség. Nem csak azért, mert korábban számszerű adatokkal is utaltunk arra a mennyiségi fejlődésre, amelynek beszédes bizonyága volt a műszaki és tudományos könyvek tavalyi seregszemléje; hanem azért sem, mert az érdekeltek a minőségi fejlődésről is tájékozottak: maguk tapasztalhatták, hogy ma már a magyar-nyelvű műszaki irodalom többnyire ki tudja elégíteni a szűkebb szakmai érdeklődést is. Újabb bizonyossága ennek a harmadikban következő Könyvnapok újdonságjegyzéke. A bányászat és a kohászat, a gépipar és az energiagazdálkodás, a közlekedésügy

és a híradástechnika, az építészet és a vegyipar, és még sok egyéb itt fel nem sorolt ágazat műszaki emberei alighanem találhatnak benne őket érdeklő, magyar szerző tollából eredő, de legalább is magyar nyelven megjelenő műveket. Nem említjük részletezve a legmagasabb színvonalú tudományos munkákat sem, inkább összegezőként állapítjuk meg, hogy mindez a komoly fejlődésnek újabb, örömmel üdvözölhető jele. Örömmel üdvözöljük egyébként azt a tényt is, hogy a hozzánk legközelebb álló szakterületen, az építőanyagiparok körében dolgozók is érdekes újdonságokhoz jutnak a Könyvnapok alkalmából. Megjelenik — egyebek között — Beleznay Géza és Reményi Tibor házagpótló műve: „Műanyag az építőiparban”; továbbá Knapp Oszkár és Korányi György „Üvegipari Kézikönyve”, amely az iprágban foglalkoztatott mérnököknek és technikusoknak napi problémáik megoldásánál hathatós segítséget adni hivatott.

Az 1964. évi Műszaki Könyvnapokhoz sikert kívánunk, azzal a zárómegjegyzéssel, hogy a biztos sikerben nem is kételkedünk. (S. G.)



## A cementgyári nyersanyagok fizikai sajátosságai

JIRKU EMIL  
Építőanyagipari Kutató Intézet, Horne Srnie

A gyakorlati tapasztalatok azt mutatják, hogy nem minden azonos kémiai összetételű és azonos szita-finomságú nyersanyagból kapunk azonos minőségű és mennyiségű terméket. Ez a körülmény hatással van a gazdaságossági kérdésekre is. Szükségessé teheti a nyersanyagok megváltoztatását, adalék alkalmazását, az őrlés-finomság megváltoztatását, sőt gyakran újabb, költséges berendezés pótlólagos beállítását is. A nyersanyagok messzemenően befolyásolják az égetőberendezés megválasztását. Így érthető, hogy a cement-szakemberek az utóbbi időben mind nagyobb figyelmet fordítanak a nyersanyagok tulajdonságainak és a klinkerképződés fizikai kémiájának tanulmányozására. Az égetés gazdaságossága és a klinker minősége, mint a legfontosabb követelmények, megkívánják a felhasznált nyersanyagok és azok legmegfelelőbb előkészítési eljárásának ismeretét, hogy az égetés optimális előfeltételeit biztosíthassuk.

Minden cementgyári nyersanyag még a látószólag homogén márga is, különböző fizikai tulajdonságokkal rendelkező ásványok heterogén keverékéből áll.

Így tartalmaz igen kis felületi energiájú, puha, könnyen őrlhető, nagy felülettel rendelkező, kevésbé stabil kristályrácsú agyagásványokat és kalcium karbonátot, melynek szerkezete és szemcsenagysága a foraminiferák vékonyfalú kagylójától a korallmészkővön át az úrakristályosodott márványig változik. A kalcit Mohs keménysége 3, felületi energiája Kuznecov szerint  $78 \text{ erg/cm}^2$ .

Az agyagásványoknak önmagukban kicsi a szilikátmodulusuk, (0,8—1,5) ezért a cementgyártásra felhasznált agyagkomponenseknek egyéb  $\text{SiO}_2$ -tartalmazó részeket is kell tartalmazniuk, vagy a nyerskeverékhez nagy  $\text{SiO}_2$  tartalmú komponenset kell még hozzáadni kiegészítésképpen.

A nyersanyagok rendszerint tartalmaznak már kvarcot. A kvarc kristályrácsa igen szilárd, keménysége 7, felületi energiája Kuznecov szerint  $780 \text{ erg/cm}^2$ , vagyis tízszerese a kalciténak és kb. negyvenszerese az agyagásványokénak.

A különböző ásványokból történő felépülés következtében a nyersanyagkomponensek az őrlésnél különbözőképpen viselkednek. Még ugyanazon lelőhely anyagai között is igen nagy különbséget találunk. Így pl. Ladčen található egy igen jó márgás mészkő, amelyben a kvarcsemmék mérete  $10 \mu$ -nál kisebb, de közvetlen közelében ugyanabban a fejtésben van olyan mészkő is, amelyben a kvarcerezet vastagsága néhány mm. Ez azt jelenti, hogy az őrlött anyagban az egyes szemcsefrakciók kémiai összetétele eltérő lesz, ami az égethetőség megváltozását eredményezi.

Legreakcióképesebb nyersanyagkomponens az agyag. A kalcit a dekarbonizációs hőmérséklettől a túlégetésig terjedő széles hőmérsékletintervallumban nagy reakcióképességgel rendelkezik, ezért a nyerslisztben a kalcitszemcséknek nem kell

nagyon finomnak lenni. Egyes szerzők szerint (pl. Sycev, Bereczky, Hendrickx) szemnagysága elérheti a  $150 \mu$ -t is.

Bogue már 1928-ban rámutatott arra, hogy nagy kvarcsemmék rontják az égethetőséget. Bereczky szerint a kvarcsemmék nem lehetnek  $60 \mu$ -nál nagyobbak.

Ma is az a helyzet, hogy a nyersőrlés folyamán az agyagásványok és a kalcit finomra őrlődik, ennek következtében nő a nyersliszt fajlagos felülete, de ugyanakkor a kvarcsemmék csak igen nehezen őrlődnek és durvák maradnak. Így pl., ha egy laboratóriumi malomban 1 : 1 arányban összekevert, 0,75—1,0 mm nagyságú kemény mészkövet és normálhomokot őrlünk, azt találjuk, hogy 10 000-es szitán (0,06 mm) 10% maradék mellett a fennmaradt részben a kvarc-kalcit arány már 4,2 : 1, ami nem kívánatos.

Ha a durva kvarcsemméket a zsugorítási folyamat szempontjából vizsgáljuk, azt találjuk, hogy a nyerslisztet hosszú időn át kell magas hőmérsékleten tartanunk, hogy a nagy szemcsék is reakcióba lépjenek. Eközben azonban az igen finom, sok rács hibával rendelkező és ezért energiadús és igen aktív alitkristályok feloldódnak; nagyobb, tökéletesebb, kisebb energiatartalmú és kisebb hidraulikus aktivitású kristályokká alakulnak át (Lehmann és Grzymek). Olyan feltételeket teremtünk tehát, amelyek ellentétben állnak az ismert fizikai kémiai alapelvvel: gyorsan égetni és gyorsan hűteni.

Itt csatlakozhatunk Dyckerhoffnak az igen nagy szilikátmodulusú nyersliszttekkel végzett vizsgálataihoz. A bolognai, novorosijski és Buenos Aires-i nyersliszttek maximum  $20 \mu$  nagyságú kvarcsemméket tartalmaznak, ennek következtében az  $\text{SiO}_2$ -nek nagy a felülete, amelyen a reakció végbemehet és a kisebb kvarcsemmék leépülése is rövidebb idő alatt végbemegy. A nagy felület kedvező feltételt biztosít, hogy az  $\text{SiO}_2$  átalakulásánál a Hedvall effektus érvényesüljön, valamint lehetővé teszi, hogy a klinkerképződés kis mennyiségű folyékony fázis jelenlétében is teljes legyen. Ez azt jelenti, hogy nagy szilikátmodulusú nyerslisztből optimális kristályformájú nagy alittartalmú klinkert égethetünk. Természetesen ilyen gyorsan végbemenő reakciók esetében elsőrendű feltétel, hogy a zsugorítás elősegítésére a megfelelő hőátadási feltételeket, vagyis a kisméretű gránáliákat és nagy hőátadó felületeket biztosítsuk, mint erre Roják és Aleschina felhívják a figyelmet.

Szeretnék még foglalkozni a Hedvall effektussal durvaszemcsés kvarc esetében. A Hedvall effektus ténylegesen akkor érvényesül, ha a mész és kvarc közti reakció a kvarc tömegéhez viszonyítva nagy felületen megy végbe. Ismeretes, hogy az  $\text{SiO}_2$ -nek  $\beta$ -ból  $\alpha$  kvarccá majd tridimitté, illetve krisztoballittá történő átalakulása nagy térfogatnövekedéssel jár, ami a szemcsék széteséséhez vezethet. Megvizsgáltuk, hogy ez a szétesés



az 1 mm és ennél kisebb szemcsék 1000° C-ra felhevítésénél is fellép-e? Sajnos a szétesés nem következett be. A kis szemcsékben fellépő feszültségek túl kicsik ahhoz, hogy ezt a szétesést létrehozzák. Ennek következménye, hogy ha a nyerslisztben nagyobb méretű kvarszemcsék vannak, a Hedvall effektus hatása nem tud teljes mértékben érvényesülni, a szilárd fázisú reakciók periódusában a kvarszemcsék még nem reagálnak és csak a reakciók második periódusában magas hőmérsékleten folyékony fázis közvetítésével lépnek reakcióba.

A mész által megtámadható külső felület abban az esetben is kicsi, ha a kvarszemcsék fűrtzerű képződményt alkotnak, bár a folyékony fázis a kvarszemcsék közé könnyebben behatol és a reakciók a második lépcsőben könnyebben lejátszódnak, mint abban az esetben, ha a kvarszemcsék tömörök.

A különböző agyagásványok sem egyenértékűek. Így pl. ismeretes, hogy a nedves forgókemencékben a nagy iszapvíztartalom szükséglettel és iszapgyűrű képzési hajlamával milyen nehézségeket okoz a nagy montmorillonit-tartalom. Ezzel szemben az illit szerkezete zárt és a forgó és aknakemencében a granália szétesés oka lehet. Ez a helyzet Lietavska Lucskán is — ami igen sok üzemeltetési nehézséget okoz. Lietavska Lucskán 8 nyersanyagtípust vizsgáltunk meg és azt találtuk, hogy gyors felhevítés esetében a nedves granáliák igen különböző módon viselkednek. Megállapítottuk, hogy meghatározott nyersliszt víztartalom mellett a granáliáknak meghatározott porozitással kell rendelkezniük, hogy gyors felhevítés esetén a víz eltávozhassék. Ez a kritikus porozitás pl. 16% víztartalom mellett normál horne srniei nyerslisztnél 33% (léggörus + víztérfogat) a lietavska lucskai nyerslisztnél 33—39%. A granulálás folyamán igen nehéz ezt a szükséges nagy porozitást elérni. Ezzel kapcsolatban érdekes mérősorozatokat kezdtünk. 20—150° C, 150—600° C, és 600—800° C intervallumokban vizsgáljuk a porozitást, térfogat és súlyváltozásokat.

A csehszlovák cementgyárak átlag nyersliszt, illetve iszapmintáit fizikai vizsgálatnak vetettük alá. Meglepő, hogy az egyes iszapok, illetve nyerslisztek között milyen nagy a különbség. A vizsgálatok eredményeit az 1. táblázat mutatja. A táblázat adataiból az alábbiakat olvashatjuk ki:

1. A 60  $\mu$ -os szitamaradék (10 000-es szita, nedves szitálás) 9,9% és 29,4% közt ingadozik.
2. A szilikátmodulus 1,94—3,23, az alumíniummodulus 1,09—2,0; a Lea Parker szerinti mésztelítettség 89,1—106,1%.
3. A 60  $\mu$ -nál durvább részek szilikátmodulusa 2,17—7,17; alumíniummodulusa 0,65—1,71; a Lea Parker szerinti mésztelítettség 84,0—345,0%.
4. A 60  $\mu$ -nál finomabb részek szilikátmodulusa 1,87—3,17; alumíniummodulusa 1,22—2,13 és a Lea Parker szerinti mésztelítettsége 79,6—101,3%. A kralov dvuri nyerskeverék kivételével a többi nyerskeverék 60  $\mu$ -nál durvább részében a szilikátmodulus és a Lea Parker szerinti mésztelítettség nagyobb, az alumíniummodulus pedig kisebb, mint az átlag nyerskeverékben,

illetve a 60  $\mu$ -nál finomabb részben. Látható tehát, hogy az üzemi nyerskeverékeknek a kvarc és mész-kő a durva frakcióban feldúsul. A durva frakcióban ezenkívül megtalálhatók a piritpörk, Lietavska Lucskán pedig a  $\text{FeCO}_3$  nagyobb szemcséi is. A piritpörk durvább szemcséinek kicsi a fajlagos felületük és eloszlásuk sem egyenletes a nyerslisztben. Ez a szilárdfázisban lejátszódó reakciók szempontjából nem előnyös. Sokkal jobb lenne a hatásuk, ha a finom frakcióban lennének jelen.

5. A gyárakban a nyersanyagok reakcióképességét egy 1948-ban bevezetett igen egyszerű módszerrel vizsgálják. A módszer abból áll, hogy 2:1 hígítású hideg sósavban történő oldás után meghatározzák a leülepedett szilíciumot és alumíniumot tartalmazó komponensek térfogatát és ezt  $\text{CaCO}_3$  mentes anyagra számítják át (mivel a különböző nyersanyagok különböző mennyiségű  $\text{CaCO}_3$ -at tartalmaznak). Minél finomabbak a szilíciumot és alumíniumot tartalmazó komponensek, annál nagyobb leülepedés után a térfogatuk és annál reakcióképesebbek. A vizsgált nyerslisztek és iszapok szilícium-alumínium komponenseinek ily módon meghatározott térfogata 5,0—12,3  $\text{cm}^3/\text{g}$ . A legnagyobb értékeket a cizkoviei és horne srniei, a legkisebbeket a prachoviei, kraluv dvuri és malomerici márga adta.

Megvizsgáltuk, mennyire lehet finom őrléssel javítani a nyersanyagok reakcióképességét. Két Bysitréről származó gyenge minőségű anyagot választottunk ki. Az egyik 16% 4900-as szitamaradék mellett 2,4  $\text{cm}^3/\text{g}$  térfogatot adott. Ha a szitamaradékot továbbőrléssel 5,5%-ra csökkenttük, a térfogat 2,6  $\text{cm}^3/\text{g}$ -ra nőtt. A másik anyag 4900-as szitamaradékát 14,2%-ról 5,0%-ra csökkentve, a térfogat 3,5-ről 3,7  $\text{cm}^3/\text{g}$ -ra nőtt. Jól látható, hogy a szilíciumot és alumíniumot tartalmazó komponensek vagyis az agyag és kvarc az őrlés során nem finomodnak és, hogy a nyersliszt fajlagos felületének növekedését a nyerslisztben lévő  $\text{CaCO}_3$  finomodása okozza.

6. Az ásványi összetételt és annak frakciók szerinti eloszlását illetően a durva kvarc és a nem oldódó kemény szilikátok mennyiségének meghatározására az alábbi módszert alkalmaztuk: 10 g nyerslisztet vagy iszapot híg sósavban feloldottunk, főztük, a finom részt dekantáltuk, mostuk, majd a 0,06 mm-es szitán átszitáltuk. A szitamaradékot megszáritottuk és az eredeti nyerslisztre vonatkoztatva adtuk meg. Ezután még a 0,09 és 0,2 mm-es szitán is átszitáltuk és mértük a maradékot. A kvarc, ill. kemény szilikátok mennyisége az egyes nyerslisztekben illetve iszapokban a cizkoviei 0,28%-tól a kraluv dvuri 3,07%-ig terjedt. Nem véletlen, hogy a nagyszilárdságú cementek minőségével kapcsolatban Cizkovicén mutatkozik, a legkevesebb, míg Kraluv Dvurban a normál cementnél is a legtöbb probléma. 0,5% alatti 0,06 mm-es szitamaradékot adott 1 gyár, 0,5—1,0% közöttit 3 gyár, 1,0—1,5% közöttit 4 gyár, 1,5—2,0% közöttit 3 gyár, 2—3% közöttit 1 gyár és 3% fölöttit ugyancsak 1 gyár nyerslisztje, illetve nyersiszapja. Az 1. ábrán ezt az értéket a savval nem kezelt nyersliszt, illetve iszap 0,09 mm-es szitamaradékával összefüggésben







ábrázoltuk. Látható, hogy a normál finomság-meghatározási módszerekkel nem érünk célt. Úgy látszik, hogy a durva kvare mennyisége elsősorban a nyersanyagok karakterétől függ és független az őrlésfinomságtól.

A nyerslisztben levő durva kvareszemecskék mennyisége nem függ a szilikátmodulustól. Így 60  $\mu$  feletti durva kvareszemecskék mennyisége a lietavska lueskai normál márgánál 2,0 szilikátmodulus mellett 0,6%. Nagyobb szilikátmodulusú márgáknál a következő adatokat kaptuk:

Szilikátmodulus	60 $\mu$ -os szitamaradék%
7,6	3,74
7,7	13,08
5,3	7,93

Novorosijski és bolognai márgáknál Dickerhoff szerint 12,8 illetve 5,5-ös szilikátmodulus mellett a 60  $\mu$ -os szitamaradék egyaránt 0%. Kifizetődő tehát, ha az egyes nyersanyagtípusokat minden gyárban felülvizsgálják ebből a szempontból.

7. A továbbiakban a legnagyobb kvareszemecskéket mikroszkóp alatt lemértük és leírtuk alakjukat. A legkisebb maximális szemnagyságot 180  $\mu$ -t Horne Srnie-n találtuk, a legnagyobbat, 380  $\mu$ -t Prahovicén, ahol a szilikátmodulus növelésére homokot adnak a nyersliszthez. Egyes nyersliszttekben pl. Ladcén, ahol a mészkőben flintkőerek vannak, a kvareszemecskék élesek. Más nyersliszttekben, pl. Lochkovban, Horne Srnie-n, Lietavska Lueskán a durva kvareszemecskék kis, 10–30  $\mu$ -os kvaregolyók fűrészzerű konglomerátumából állnak.

8. Meghatároztuk még a 13% víz hozzáadásával kézzel készített 10–11 mm  $\varnothing$ -jú granáliák pontszilárdságát Mussnug szerint, az ejtési szilárdságot és a granália stabilitást Kono szerint (1000 C°-on).

A leülepedett szilíciumot és alumíniumot tartalmazó komponensek térfogata képet ad a nyersanyagok előkészítéséről a zsugorítás első fázisához és a szilárd fázisban lejátszódó reakciók várható sebességéről. A kvareszemecskék, valamint a savban nem oldódó keményszilikátok nagysága és mennyisége az olvadékfázis által igényelt szükséges leépítési munkáról tájékoztat. — Ha a szintézis időt elméletileg két részre bontjuk

$$T = T_1 + T_2$$

ahol  $T_1$  a szilárd fázisban,  $T_2$  pedig az olvadékfázisban lejátszódó reakciók ideje, megállapítható hogy nem közömbös, milyen nagyságrendű az össz szintézisidő és hogy ezen belül hogy oszlik meg a két reakciófajta ideje. Egy példa erre: hasonlítsunk össze egy lietavska lueskai nyerslisztet, melynek jellemzői: fajlagos felület 5000  $\text{cm}^2/\text{g}$  (Blaine), a leülepedett komponensek térfogata 8  $\text{cm}^3/\text{g}$ ; egy horne srniei nyerslisztet, melynek jellemzői: fajlagos felület 7000  $\text{cm}^2/\text{g}$  (Blaine), a leülepedett komponensek térfogata 13,2  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Mindkét nyerslisztből testeket formáltunk, kiszáritottuk, majd 1000° C-on 3 órán át izzítottuk. Ezután meghatároztuk a sósavban oldhatatlan részt, amely a lietavska lueskai nyerslisztben 5,9%, a horne srniei-ben 2,1% volt. Látható tehát, hogy a 12,3  $\text{cm}^3/\text{g}$  üledék-térfogatú nyerslisztben a szilárd fázisú reakció sokkal gyorsabban játszódik le, mint a 8  $\text{cm}^3/\text{g}$  üledék-térfogatúban.

Ezen vizsgálati eredmények alapján az alábbi gyakorlati következtetéseket vonhatjuk le:

1. Hogy a gyors, eredményes és gazdaságos égetést megvalósíthassuk, nagy figyelmet kell szentelni a nyersanyagok fizikai tulajdonságainak.

2. Már a lelőhely előzetes vizsgálatánál pl. a fűróminták ellenőrzése során megszabhatjuk, hogy melyik nyersanyagot termeljék ki. Szükség szerint finomabb őrlést, más nyersanyagkombinációt vagy esetleg speciális előkészítést lehet előírni.

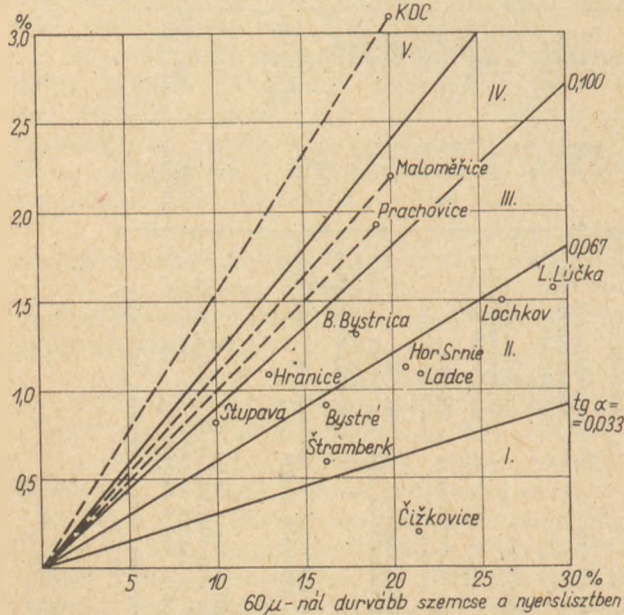
3. A geológiai kutatásoknál a nyersanyag kiválasztásának szempontjait a fizikai tulajdonságok szempontjaival is ki kell egészíteni.

4. Sokkal többet kell foglalkozni a nyersanyagok helyes szelektív őrlésének kérdésével. Meg kell keresni azokat a módszereket, amelyek lehetővé teszik a rendkívül kemény kvare finomőrlését. A jelenlegi őrlési módszerek tulajdonképpen csak akkor megfelelőek, ha a nyersanyagot már a terméshoz előkészítette.

5. A szilikátmodul korrigálására szolgáló  $\text{SiO}_2$  komponens pl. mint Bereczky megjegyzi, előre-őrölt kvare legyen. Nem túl nagy mennyiség esetén erre a célra a vibroőrlés jöhet számításba. Kvarehomok helyett helyesebb  $\text{SiO}_2$  dús, nagyfinomságú anyagokat mint pl. kovaföld, diotomaföld, stb. használni.

6. A lelőhelyek kémiai és fizikai komplex vizsgálata alapján kell a nyerselőkészítés technológiáját megválasztani és nem utolsósorban a vizsgálati eredmények alapján kell a kemenceparamétereket beállítani.

$\text{SiO}_2 > 60\mu$  (sósavas kezelés után)



1. ábra. A 60  $\mu$ -nál nagyobb  $\text{SiO}_2$  szemecskék mennyisége a nyersliszt finomságának függvényében



## IRODALOM

- Mussgnug, G.—Meyenburg, G.: „Sinterfähigkeit von Rohmehl”. Zement-Kalk-Gips 1953. 2. sz. 41. old.
- Valjberg, G. S.: „Polucenije cementnogo klinera na aglomeracionnoj resjotke” Moszkva, 1957.
- Schunk, S.: „Zur Beurteilung der Sinterfähigkeit von Zementrohstoffen” Silikattechnik, 1962. 8. sz. 284. old.
- Kuznecov, V. D.: Einfluss der Oberflächenenergie auf das Verhalten fester Körper 1961. (1954).
- Dyckerhoff, K.: „Untersuchungen an Zementrohmis- schungen mit sehr hohen Silikatmodul” Zement- Kalk-Gips 1958. 5. sz. 196. old.
- Bogue, R. H.: The chemistry of Portland cement, New York 1955.
- Heilmann, T.: Symposium 1952. London.
- Woermann, E.—Spohn, E.: „Potentielle Analyse- Kalkstandard-Kalkfehler” Zement-Kalk-Gips 1962. 2. sz. 56. old.
- Lea, F. M.: „Chimija cementa i betona” 1966, rusky preklad 1961.
- Astachova, M. A.—Sycey, M. M.: „Vlijanije tonkosti izvjestnijakovogo komponenta na spekujemost cementnych sight” Cement, 1962. 3. sz. 12. old.
- Bereczky, A.: „Die Bestrebungen zur Erzeugung, hochwertiger Zemente” Tonindustrie Zeitung 1961. 2/3. sz. 37. old.
- Hendrick, J.: „La burnability” brillante soeur cagette americaine de „l'aptitude a la cuisson”, „Revue des matériaux, 1948, 7. sz. 211. old.
- Girzimek, J.: „Die Beeinflussung der Alitbildung im Portlandzementklinker” Silikattechnik 1959. 2. sz. 81. old.
- Lehmann, H.—Trustel, S.—Jacob, P. J.: „Unter- suchungen zur Bestimmung der Fernordnung von Alit” Tonindustriezeitung 1962. 12. sz. 316. old., 13/14. sz. 339. old.
- Rojak, S. M.—Alesina, O. K.: „O roli tvjordofazovych reakcij v procese klinkeroobrazovanija” Cement 1962. 2. sz. 11. old.
- Greg, S. J.: „The surface Chemistry of Solids” 1958.
- Hedvall, J. A.: „Einführung in die Festkörperchemie” 1952.
- Hedvall, J. A.: „Reaktionsfähigkeit fester Stoffe” 1938.
- Zavgorodnij, N. S.: Mesedlov, Petrosjan, O. P.—Sidoesenko, J. M.
- Strelkova, J. S.: „Termograficeskaja charakteristika mergela Amvrosijevskogo mestorozdenija” Cement 1960. 4. sz. 8. old.
- Neises, H.: „Neuere Ausschauungen über Zement- rohschlammverflüssigung” Zement-Kalk-Gips 1962. 12. sz. 522. old.
- Budnikov, P. P.—Kuznecova, J. P.: „Issledovanie vlijanija gipsa na mineraloobrazovanie v cement- nom klinkere” Zsurnal prikladnoj chimii A. N. SSSR, tom XXXV, 5, 1962. 939. old.
- Vechova, V. V.—Lejcenko, I. Ja.—Lopatnikova, L. Ja.—Tolockova, M. G.: „Polucsenije bystrotverdejuscego cementa na Krasnojarskom cementnom zavode” Cement 1959. 6. sz. 17. old.
- Jirku, E.: Cement, Bratislava 1948.
- Mussgnug, G.: „Beitrag zur Frage der Granulierfä- higkeit von Zementrohmehlen”, Zement-Kalk- Gips 1957. 3. sz. 95. old.
- Kono, H.: „Der praktische Einsatz des Granulier- Tellers beim Schachtofen” Zement-Kalk-Gips 1959. 12. sz. 549. old.
- Hill, G.—Schwiete, H. E.: „Der Einfluss des Mineral- bestandes und der Verformung auf das Brenn- verhalten von Granulien aus Zement-Rohmehlen”, Zement-Kalk-Gips 1958. 5. sz. 181. old.
- Guye, F.: Jahresbericht des Vereins Schweizerischer Zement-Kalk und Gips-fabrikanten 1946.
- Guye, F.: Détermination de l'aptitude a la granula- tion des farines brutes destinées a la fabrication du ciment portland, 1949. II. Revue des maté- riaux, No 401. 35. old.

## Jirku, Emil: A cementgyári nyersanyagok fizikai sajátosságai

A gazdaságos nyerselőkészítés és klinkerégetés felté- teleinek biztosításához a nyersanyagok kémiai össze- tételén kívül ismerni kell azok fizikai sajátosságait is. Ismerteti a csehszlovák cementgyárak nyerskeve- rékeivel végzett fizikai vizsgálatok módszereit és ered- ményeit majd ezek alapján javasolja a nyersanyag- lelőhelyek komplex kémiai és fizikai vizsgálatát. Ju- vaslatot tesz a nyersanyagok szükség szerinti szelektív őrlésére és az  $\text{SiO}_2$  tartalomnak nem kvarcadulék- kal történő növelésére.

## Ирку Эмиль: ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕ- МЕНТНЫХ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ.

Для обеспечения экономических предпосылок подготовки и обжига клинкера, помимо химического состава сырьевых материалов, нужно знать также их физические свойства.

Автор описывает методы и результаты физиче- ских испытаний, проведенных с сырьевыми матери- алами чехословацких цементных заводов, и на основе этого предлагает проведение комплексных химиче- ских и физических испытаний месторождений сыре- вых материалов. Предлагает — в случае необходи- мости — проведение селективного помола сырьевых материалов и увеличение содержание некварцевых материалов за счёт  $\text{SiO}_2$ .

## Jirku, Emil: Physikalische Eigenheiten der Ze- mentrohstoffe

Man muß, um die Wirtschaftlichkeit der Rohvor- bereitung und des Klinkerbrennens zu sichern, außer ihrer chemischen Zusammensetzung auch die physika- lischen Eigenschaften der Rohstoffe kennenlernen.

Es werden Methoden und Ergebnisse der physika- lischen Messungen, welche man mit Rohgemischen in den tschechoslowakischen Zementwerken unter- nommen hat, bekanntgegeben und eine komplexe — physikalische und chemische — Untersuchung der Rohstoffvorkommen angetragen. Weitere Vorschläge: man möge die Rohstoffe nach Bedarf selektiv ver- mahlen und den  $\text{SiO}_2$ -Gehalt nicht mittels eines Zu- schlags von Quarz vermehren (S. G.)

## Jirku, Emil: The Physical Properties of Raw Materials in the Cement Industry

Not only the chemical, but also the physical pro- perties of raw materials determine economic prepara- tion and burning. The methodology of physical tests, used in cement plants of Czechoslovakia are reviewed and results discussed. A complex physical and chemical investigation of raw materials is needed. Suggestions are made to the selective grinding of raw materials, according to necessity and to replace quartz with other siliceous raw materials.



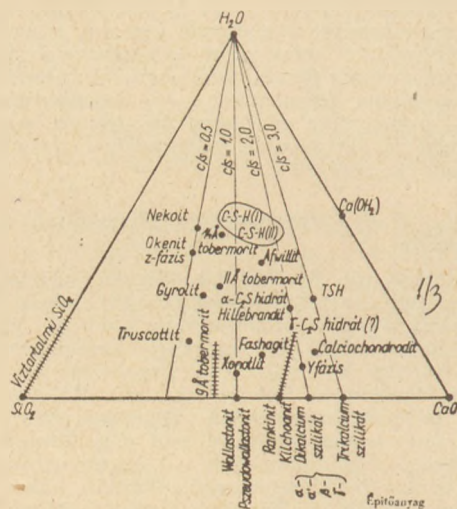
# A cementhidratáció kémiája\*

H. F. W. TAYLOR  
(Aberdeeni Egyetem Kémiai Fakultása, Aberdeen, Skócia)

## Kalciumszilikát-hidrátok

### Általános szempontok

Ezek a vegyületek elsőrendű fontosságúak a portlandcement hidratáció megértéséhez. Az 1. ábra azokat a vegyületeket mutatja, melyeknek jelenléte a  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  rendszerben véglegesen bizonyított. Azok a kalciumszilikát-hidrát fázisok, melyek a cementipar számára közvetlen fontosságúak, a jelenleg használatos érlelési körülmények között, a *tobermorit* csoporthoz tartoznak. A többi vegyületek másodrendű jelentőségűek, bár valószínűleg fontosabbá fognak válni, figyelembe véve az autoklavozás során alkalmazott egyre nagyobb hőmérsékleteket és nyomásokat. Az 1. táblázatban felsoroljuk azokat a vegyületeket, melyek nem tartoznak a *tobermorit* csoporthoz, és egyúttal hivatkozunk az újabb adatokra (1. táblázat). Az e vegyületekkel kapcsolatos, 1960. végéig folytatott munkát máshol már tárgyaltuk (Taylor, 1960).



1. ábra

Egyes irodalmi források azt állítják, hogy a hidratált cementekben vagy awfilit vagy hillebrandit fordul elő. Ezek az állítások aligha alapulnak meggyőző kísérleti bizonyítékokon. Mindkét vegyületnél a képződés ismert körülményei olyanok (Taylor, 1960), hogy bármely, az üzemi gyakorlatban előforduló érlelési mód esetén keletkezésük csaknem teljesen kizárt.

### A tobermorit csoport

Ez a csoport magában foglalja az összes olyan kalciumszilikáthidrátokat, melyeknek a cementhidratációban a mai technikai feltételek mellett közvetlen jelentőségük van. Ide tartozik a fázisok egész sora, melyek mind összetételben, mind a kristályosság mértékében nagy változatosságot

### Nem a tobermorit csoportba tartozó kalciumszilikát-hidrátok

1. táblázat

Megnevezés	Képlet			Hivatkozás, megjegyzés
	C	S	H	
A) Szervezetileg a wollastonittal rokon vegyületek				
Nekoit .....	3	6	8	
Okenit .....	3	6	6?	
Xonotlit .....	6	6	1	Chalmers—
Foshagit .....	4	3	1	Nicol—Taylor
Hillebrandit ....	2	1	1	1962

### B) Szervezetileg girolittal rokon vegyületek

Z. fázis (Assarson)	1	2?	2?	Chalmers et al. 1963
Girolit .....	2	3	3	
Truscottit .....	6	10	3	

### C) Szervezetileg $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ -tal rokon vegyületek

Kilchoanit (Roy-féle Z-fázis)	3	2	0	Roy et al., 1960
Calcio-chondroit	6	3	2+	
	5	2	1	

### D) Osztályozatlan

Awfilit .....	3	2	3	(C csoporttal rokon)
$\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrat .....	2	1	1	Dent Glasser et al. 1961
Y-fázis (Roy) ..	6	3	1	
Trikalcium szilikát hidrat (TSH) ..	6	2	3	

### E) Kétségbevitelt tisztaságú kalcium szilikáthidrát fázisok

„CSH (A)” = scawt (kb.  $\text{C}_7\text{S}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO}_2$ )  
Chalmers et al. 1963

Reyerit = kb.  $\text{KC}_{14}\text{Si}_2\text{O}_{60}(\text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  hidrat kalciumnival közeli rokonságban,  
de valószínűleg keverék

Roy et al. 1960

+ Lehetséges szilárd oldat sorozatok

mutatnak. Az 1959 végéig folytatott munkát másutt már tárgyaltuk (Taylor, 1960; Taylor, 1961). A 2. táblázat hozzávető osztályozást tartalmaz. Minden osztályozás elkerülhetetlenül kissé önkényes, mivel a csoporton belüli variációk bizonyos tekintetben valószínűleg folyamatosak. Néhol részletesebb alosztályokra bontás válik szükségessé. Kémiai szempontból valószínűleg az a helyes, ha a tobermoritfázisokat inkább kevésbé határozott bázikus sók csoportjának tekintjük, mint egyetlen vegyület variánsainak. Ásványtani szempontból a csoport valószínűleg inkább az agyagásványokhoz, mint összességhez hasonlítható, mintsem egyedül bármelyikhez.

\*A VII. Szilikátipari konferencián elhangzott előadás



## A tobermorit fázisok

A) *Kristályos fázisok.* (Ezek teljes porfelvételi képet adnak, mely sok *hkl* reflexiót tartalmaz.) Legjobban az alábbi bázis reflexiókkal jellemezhetők:

14 Å tobermorit	( $C_5S_6H_9$ )	
11,3 Å tobermorit	( $C_5S_6H_5$ )	tobermoritnak is nevezik
9,3 Å tobermorit	( $C_5S_6H_{0-2}$ )	riversideitnek is nevezik
12,6 Å tobermorit		bizonytalan összetételek
10 Å tobermorit		

Tacharanit, Sweet (1961) leírása szerint valószínűleg a 12,6 Å tobermorithoz hasonló

B) *Félkristályos fázisok.* Főleg 6–10, *hk* vagy *hkO* reflexióból álló röntgen porfelvételi képet adnak, rendszerint 9–14 Å bázisreflexióval együtt. Legjobban a Ca/Si aránnyal és morfológiával osztályozhatók:

<i>C-S-H(I)</i>	gyűrött fóliák	C/S 0,8–1,5
<i>C-S-H(II)</i>	rostok vagy hullámos lemezek	C/S 1,5 vagy afölött.

C) *Közel-amorf fázisok.* Nagyon gyenge röntgen képet adnak, mely 1–3 *hk* vagy *hkO* sávból áll, bázisreflexió nincs. C/S arány rendszerint 1,5 vagy afölött. Magukban foglalnak olyan fázisokat, mint a szabálytalan lemezes anyag  $C_3S$  vagy  $\beta-C_2S$  pépekben 100 °C alatt, valamint hasonló kristályosságú szuszpenziókban képződött anyagokat.

Jegyzet. 1. *Crestmoreit* = apatit ásványok szabályos összenövésai egy vagy több kristályos tobermorittal, nem tiszta fázis (Taylor, 1953),  
2. *Plombierit* = természetes anyag, hasonló *C-S-H(I)*-hez de nem mutat bázisreflexiót  
3. *Tobermorit gél* (vagy *C-S-H-gél* =  $C_3S$  vagy  $\beta-C_2S$  pépekben 100 °C fölött képződött félkristályos és közel-amorf tobermorit fázisok keveréke.

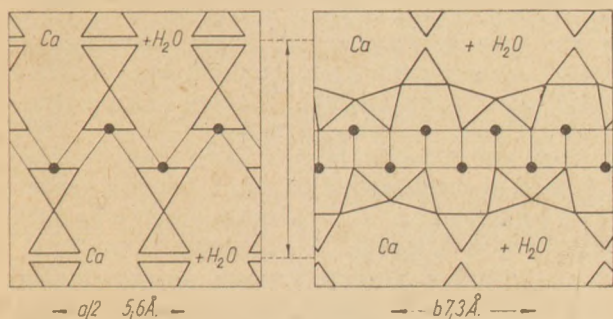
A tobermorit fázisokat (vagy „tobermoritok”-at), mint csoportot, az a tény jellemzi, hogy szerkezetben közelebb állnak magához a tobermorithoz, mint bármelyik a csoporton kívüli kristályos vegyülethez. Ez az anyag, melynek összetétele  $C_5S_6H_5$ , előfordul mint természetes ásvány és autoklávval kezelt cementtermékekben is képződhet. Zavar elkerülése végett a fázisra mint 11,3 Å tobermoritra fogunk hivatkozni, a szerkezet elemi rétegének vastagsága miatt. A 11,3 Å tobermorit kristályszerkezete nagy vonalakban ismert (Megaw—Kelsey, 1956) és lényeges alapja minden arra irányuló kísérletnek, hogy megértsük a többi tobermoritfázis szerkezetét, beleértve azokat, melyek szobahőmérsékletnél érlelt portlandcementekben képződnek.

A 2. ábra a 11,3 Å tobermorit szerkezetét mutatja, ahogyan azt Megaw és Kelsey találták. A központ:  $CaO_2$  réteg, melyet a  $Ca(OH)_2$ -ben levő hasonló réteg nagyon eltorzított formájának lehet tekinteni. Ez a réteg mindkét oldalon Dreierkette típusú láncokkal folytatódik, melyek a wollastonitban találhatóakra emlékeztetnek. (Dornberger—Schiff—Liebau—Thilo, 1955). Az így képződött rácson belül vízmolekulák és a visszamaradó kalcium ionok fordulnak elő. A szerkezet néhány rész-

lete még mindig ismeretlen. A 2. ábrán mutatott idealizált szerkezet megfelelt a  $Ca_4(Si_3O_9H)_2 \cdot Ca \cdot 4H_2O$  szerkezeti képletnek, ahol  $Ca_4(Si_3O_9H)_2$  az összetett réteget és a  $Ca \cdot 4H_2O$  a rétegek közötti komplexumot képviseli. A rombos elemi cella, melyben  $a = 11,2$  Å,  $b = 7,3$  Å,  $c = 22,6$  Å, 4 képletegységet tartalmaz. Elektronmikroszkóp alatt a 11,3 Å tobermorit „normál” sima lapok formájában mutatkozik, melyeknek gyakran jól meghatározott, egyenes élei vannak. Ez a tobermoritfajta jól elhatárolt elektron elhajlási (SED) képeket ad (Chalmers, Farmer, Harker, Kelly, Taylor, 1963).

A 11,3 Å tobermoritnak több határozott változata van, melyek alaktanilag, dehidratációs viselkedésben és SED képrészletekben különböznek (Taylor, 1960; Gard—Taylor, 1957; Kalousek—Prebus, 1958; Grothe—Schimmel—zur Strassen, 1960). Az eltérések oka ismeretlen, de összefüggésbe hozható a rétegek elhelyezkedési különbségeivel, vagy esetleg a szomszédos rétegek közötti Si—O—Si kapcsolódások képződésével. Grothe, Schimmel és zur Strassen (1960) úgy vélik, hogy a mészhomok téglák szilárdságát a 11,3 Å tobermorit jelenlévő formája befolyásolhatja.

A félkristályos tobermoritfázisok, *C-S-H(I)* és *C-S-H(II)* (2. táblázat) a legtipikusabban vizes reakciókkal nyerhetők, bár, amint később látni fogjuk, pépekben is képződhetnek. A *C-S-H(I)* és *C-S-H(II)* jelölések mint rövidítések használatosak „kalciumszilikáthidráttal (I)”, ill. „(II)” helyett, ezeket a szerző eredetileg 1950-ben vezette be (Taylor, 1950); az idézőjel használata azért ajánlatos, hogy világosan mutassa, nem feltétlenül a pontos  $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$  képletről van szó. Grudemo úttörő munkája, melyet azóta többen igazoltak, azt mutatja, hogy a *C-S-H(I)* az elektronmikroszkópon gyűrött fóliaként jelenik meg, míg *C-S-H(II)* rendszerint rostos (Gru-



2. ábra



demo, 1955). Azóta már felfedezték a  $C-S-H(II)$  több változatát, melyek legtöbbször rostosak, de alakitanilag különbözők (Kalousek—Prebus, 1958; Gard—Howison—Taylor, 1959; Funk—Schreppel—Thilo, 1960; Copeland—Schulz, 1962; Grudemo, 1960; Kantro—Brunauer—Weise, 1959; Assarsson, 1960; Akaiwa—Sudo, 1956). A  $C-S-H(I)$  gyűrött főlák gyenge, SED diffrakciós képeket adnak; a  $C-S-H(II)$  rostok néha szórt, kristályos SED diffrakciót, melyek a 11,3 Å tobermorittal (Gard—Howison—Taylor, 1959; Copeland—Schulz, 1962; Grudemo, 1960) való szerkezeti rokonságot igazolják. A  $C-S-H(I)$  röntgen porfelvétele széles bázisreflexiót mutat 10–14 Å-nál hevítetlen anyag esetén (3. ábra);  $C-S-H(II)$ -nél a bázisreflexió kb. 10 Å-nál van (Taylor, 1960; Kalousek—Prebus, 1958; Taylor, 1950; Grudemo, 1955; stb.)

Csaknem amorf tobermorit fázisok fordulnak elő abban a gélben, mely  $C_3S$ ,  $\beta-C_2S$  vagy portlandcement pépben szobahőmérsékleten történő hidratáció során képződik. Ezt a következő fejezet tárgyalja. Csaknem amorf tobermoritok mint kezdeti, változó összetételű reakciótermékek szuszpenziókban is képződnek, mind szobahőmérsékleten, mind hidrotermálisan; erre példák a „III. hidrát” (Kantro—Brunauer—Weise, 1959) és mindenesetre Assarson (1960) „B-anyag”-ának néhány változata. Csaknem amorf tobermoritok rendszerint 1,5 vagy nagyobb Ca/Si arányt mutatnak, bár valószínűleg vannak kivételek.

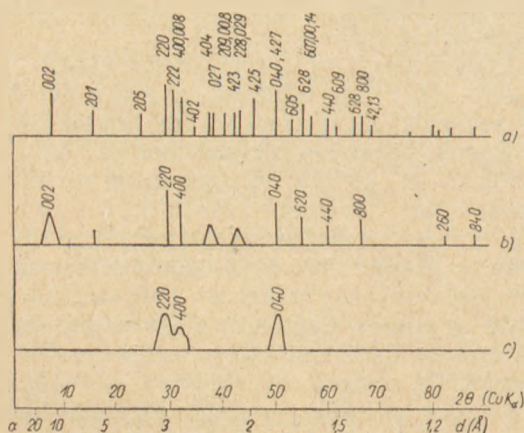
#### $C_3S$ és $\beta-C_2S$ hidratációja pépekben, $100^\circ C$ alatt

Ha  $C_3S$ -ből vízzel pépet készítünk, az a portlandcementhez nagyon hasonló módon köt és szilárdul meg és ezért viszonylag egyszerű mintául szolgál. A  $\beta-C_2S$  szintén megköt és megszilárdul, de sokkal lassabban. Mindkét vegyületnél  $Ca(OH)_2$  és egy tobermorit fázis, vagy ilyen fázisok keveréke, („tobermorit gél”) keletkezik. Először ennek az anyagnak a tulajdonságait tárgyaljuk és másodszor a különböző feltevéseket, melyeket a tulajdonságok magyarázatául hoztak fel.

#### Tulajdonságok:

Ca/Si arány.

Ezt általában 1,5 és 2,0 közöttinek vélték, de sok vita folyt a pontos értéke körül. Elvben



3. ábra

a kérdés megoldható a jelenlevő  $Ca(OH)_2$  és a reakcióban részt nem vett  $C_3S$  vagy  $\beta-C_2S$  mennyiségének meghatározásával. Víztmentes szilikátokat mennyiségileg is meg lehet határozni röntgenográfiai úton. (Van Bemst, 1954; Brunauer—Copeland—Bragg, 1956; Brunauer—Kantro—Copeland, 1958); a problémát el is lehet kerülni, ha csak olyan pépeket vizsgálunk, melyekben a reakció teljes. A  $Ca(OH)_2$  kvantitatív meghatározására különböző módszerek voltak használatosak, a legfontosabbak a röntgenográfia (Brunauer—Copeland—Bragg, 1956; Brunauer—Copeland—Kantro, 1958), a súlyvesztés-görbék (Van Bemst, 1954; Bessey, 1938; Buckle—Taylor, 1959), a dinamikus differenciál-kalorimetria (A DTA egyik változata) (Kurczyk—Schwiete, 1960) és kémiai módszerek (Bessey, 1938; Funk, 1957). E módszerek nagyjában mind 1,7–1,9 körüli értékeket adnak  $20-30^\circ C$ -on hidratált pépekre. A hőmérséklet emelkedésével a nagyobb értékek felé irányuló tendencia lehetséges.

Brunauer és munkatársai azt állították, hogy ezek az értékek túl nagyok az amorf  $Ca(OH)_2$  jelenléte miatt. Kalousekkel (1952) és másokkal egyetértésben azt a következtetést vontuk le, hogy az egyszerű kioldásos eljárás nem tett világos különbséget a tobermorit gélben jelenlevő mészh és a  $Ca(OH)_2$  formájában jelenlevő mészh között, míg egyéb módszerek, mint pl. röntgenográfia vagy súlyvesztés, csak a kristályos  $Ca(OH)_2$ -t határozzák meg. Módszereket dolgoztak ki (Pressler—Brunauer—Kantro, 1956; Pressler—Brunauer—Kantro—Weise, 1961), melyek vagy ismételt kioldáson alapultak vagy olyan párhuzamos kísérletsorozatokon, melyekben az idő, vagy a szilárd anyag: oldószer arány változott és úgy vélték, hogy ezúton el lehet különíteni a kristályos  $Ca(OH)_2$ -ként, az amorf  $Ca(OH)_2$ -ként, és a tobermorit gélben lekötötten jelentkező mészfajtákat. Az amorf  $Ca(OH)_2$  volt a legkönnyebben és a gélből származó a legkevésbé kioldható.

Az amorf  $Ca(OH)_2$  jelenlétét csak kevés elektromikroszkópiai adat bizonyítja: a feltevés az volt (Taylor, 1961; Buckle—Taylor, 1959), hogy az „amorf  $Ca(OH)_2$ ” valójában a tobermorit gélnek egy része. Ennek ellentmond az, hogy amorf  $Ca(OH)_2$ -t fel lehet fedezni olyan kísérletnél, ahol tobermorit gél nem fordul elő (Kantro—Brunauer—Weise, 1959; Takashima, 1956).

Korábbi tanulmányaikban Brunauer és munkatársai arra a következtetésre jutottak, hogy a tobermorit gél igazi Ca/Si aránya kristályos és amorf  $Ca(OH)_2$ -re történő korrekció után 1,5 és erősen kihangsúlyozták az anyag látszólagosan pontos sztöchiometriáját. További kutatás (Brunauer—Greenberg, 1960; Kantro—Brunauer—Weise, 1959; Kantro—Brunauer—Weise, 1962) azonban azt mutatta, hogy a Ca/Si arány változó.  $C_3S$ -nál 3-at megközelítő kezdeti értékeket kaptak, melyek gyorsan 1,6–1,8-ra, majd amint a hidratáció előrehaladt, lassan 1,4–1,5-re csökkentek.

$\beta-C_2S$ -nál a kezdeti értékek megközelítették a 2-t, amit 1,1–1,2-re történő csökkenés, majd kb. 1,6-ig tartó emelkedés követett. A hőmérséklet



változtatása 5 °C és 50 °C között csak csekély hatással járt.

### $H_2O/Si$ arány

Ezt a mennyiséget nehéz meghatározni a megkötött víz és a nem kötött víz közötti megkülönböztetés problémája miatt. Súlyvesztés-görbék nem mutatnak egyéb határozott fokozatokat, mint amelyek a  $Ca(OH)_2$ -nek tulajdoníthatók (Buckle—Taylor, 1959). A szokásos érték 1,3–1,4 között volt 100 °C-on és 6 Hgmm parciális nyomású nedvességnél  $P_2O_5$ , illetve  $Mg(ClO_4)_2$  fölött, szobahőmérsékleten szárított  $C_3S$  vagy  $\beta-C_2S$  pépekben lévő tobermorit esetében (Brunauer—Kantro—Copeland, 1958; Buckle—Taylor, 1959; Funk, 1957). Intenzívebb — 78 °C hőmérsékletű vákuum szárítás lecsökkenti a  $H_2O/Si$  arányt kb. 1,0-ra (kristályos és amorf  $Ca(OH)_2$ -re való korrekció után) (Brunauer—Kantro—Copeland, 1958; Kantro—Brunauer—Weise (1962) úgy találták, hogy olyan pépeknél, melyekben a végső, állandó  $Ca/Si$  arányt elérték, összefüggés volt a  $Ca/Si$  és  $H_2O/Si$  között. Azt találták, hogy a tobermorit gél összetétele ilyen pépekben — 78 °C hőmérsékleten való szárítás után, a  $C_3S_2H_2 \cdot xCa(OH)_2$  képlettel vot kifejezhető.

### Röntgen porfelvétel

A tobermorit gél  $C_3S$  vagy  $\beta-C_2S$  pépekben csak három vonalat mutat (3. ábra), ami megfelel a 11,3 Å tobermorit legerősebb hk0 reflexiójának (Brunauer—Kantro—Copeland, 1958; Bernal—Jeffery—Taylor, 1953, stb.). Ezek a vonalak akkor is megmaradnak, ha a  $Ca(OH)_2$ -t kivonták.

### Infravörös abszorpciós színekép

A tobermorit gél abszorpciós színeképéről számolt be Hunt (1960) és Midgley (1960). A főjellemzők, a  $Ca(OH)_2$ -nek vagy víznek tulajdonítható sávoktól eltekintve, széles, kb. 7 és 10–11 mikronnál mutatkozó sávok. Farmer (szóbeli közlés) hangsúlyozta, hogy a 7 mikronos sáv valószínűleg karbonát ionnak tulajdonítható.

### Morfológia

Grudemo (1960) összefoglalta az újabb elektronmikroszkóp tanulmányokat  $C_3S$  és  $\beta-C_2S$  pépeknél; további tanulmányokat jelentettek meg Copeland—Schulz, (1960, 1962). Bizonyos eltérés van a különböző kutatók eredményei között, de egészében legalább három különböző részecsketípust találtak. Ezek a következők:

(I)  $Ca(OH)_2$  pikkelyek gyakran 1 mikron feletti átmérővel, de rendszerint elég vékonyak ahhoz, hogy az elektronokat átengedjék, jó SED képet adnak.

(II) Rostos anyag. A rostok 1 mikron hosszúságig és néhány száz Å szélességig terjednek és láthatólag kisebb rostok kötegeiből vagy sodrott hártályból állnak. Néha szórt, egykristályos SED képeket adnak, tobermoritfázisra jellemző 3,05, 2,8 és 1,8 Å reflexiókat mutatva. Nagyon hasonló

tanak és talán azonosak a vizes szuszpenziókban nyert  $C-S-H(II)$  néhány formájával.

(III) Kicsi, torz lemezek szabálytalan tömegei. Ezek valószínűleg néhány száz Å átmérőjűek és legfeljebb 20–30 Å vastagságúak a SED kép legfeljebb egy egyes szórt gyűrűt ad 2,9–3,0 Å-val.

A két utóbbi alkotórész viszonylagos arányát illetően bizonyos véleményeltérés áll fenn. Többek között Funk (1959), Copeland—Schulz (1960, 1962) a rostokat találták a leggyakoribb vagy éppen az egyetlen fázisnak, míg Grudemo (1960) úgy találta, hogy ez a kettő összehasonlítható mennyiségben jelen van  $C_3S$  pépekben, míg a szabálytalan tömeg a  $\beta-C_2S$  pépekben dominál. A gél szolgáltatott röntgenreflexió ritkasága valószínűleg alátámasztja Grudemo nézetét. Ha rostos anyag dominálna, talán jobb képet lehetne remélni. Bizonyos jelek arra mutatnak, hogy a hidratáció előre haladásával a szabálytalan tömeg aránya a rostokhoz képest növekedhet. A rostok növekedésére a hőmérséklet emelkedése szintén kedvező, első sorban  $C_3S$  esetében. Grudemo olyan jeleket talált, hogy a  $C_3S$  pépben a rostok vázat alkotnak és hogy a szabálytalan lapok annak réseiben vannak.

### Fajlagos felület

Brunauer—Kantro—Copeland (1958) arra a következtetésre jutottak, hogy ennek legmegbízhatóbb meghatározása a BET módszerrel történik, vízgőz abszorbatum alkalmazásával. A legújabb kutatások (Kantro—Brunauer—Weise, 1962) általában 100 és 450 m<sup>2</sup>/g közötti értékeket adtak; úgy találták, hogy a  $Ca/Si$  arány csökkentésével a fajlagos felület növekedett és hogy értéke azoknál a pépeknél, melyekben a  $Ca/Si$  állandósult, 350 m<sup>2</sup>/g körül volt. Ezen érték megfelel 2–3 elemi réteg közepes vastagságú krisztallitoknak.

### Fajsúly és törésmutató

Brunauer—Kantro—Copeland (1958) beszámoltak telített  $Ca(OH)_2$  oldat átrendezésével nyert fajsúly értékekről; 2,86 g/cm<sup>3</sup> értéket találtak a  $C_3S_2H_2$  és 2,71 g/cm<sup>3</sup>-ot a  $C_3S_2H_3$  összetételű szárított gélek esetében. Ezeket az értékeket korrigálták a pépben jelenlevő  $Ca(OH)_2$ -re. Ezek sokkal nagyobbak, mint azok, melyeket a kristályos 11,3 Å tobermoritra (2,42–2,46) (McConnel, 1954; Claringbull—Hey, 1952), vagy plombierit-re, egy a természetben előforduló  $C-S-H(I)$ -hez hasonló tobermorit fázisra találtak (2,04–2,19) (McConnell, 1955). A kalciumszilikátok sűrűségét megbízható módon ki lehet számítani a törésmutatóból (Howison—Taylor, 1957), mely tobermorit gél esetében 1,51–1,56 (Brunauer—Kantro—Copeland, 1958; Buckle—Taylor, 1959). A módszer 2,1–2,3 g/cm<sup>3</sup> körüli eredményeket ad, a tobermorit gél összetételétől függően; ez az érték közel van a plombieritéhez. Nagyon nehéz megérteni a Brunauer és munkatársai által nyert nagy értékeket, mivel egy olyan gyengén kristályosodott anyagnál mint a tobermorit gél, kisebb és nem nagyobb sűrűséget várnánk mint egy hasonló összetételű viszonylag jól kristályosodott anyagnál. A sűrűség jelentősége azonban az ilyen nagy



fajlagos felületű anyagoknál nem egyszerű és a különböző módszerek valószínűleg különböző mérési eredményeket adnak.

### A tobermorit gél szerkezete

#### A kérdés jelenlegi állása

A tobermorit gél és a 11,3 Å tobermorit közötti különbségekre vonatkozó feltevések közül három különösen jelentős.

#### (I) Az „áthidaló” tetraéderek elmaradása

A 11,3 Å tobermorit Dreierkettenjeiben minden három tetraéder közül egy nem kapcsolódik közvetlenül a központi  $\text{CaO}_2$  laphoz. Taylor—Howison (1956) úgy vélték, hogy a Si és ezeknek az „áthidaló” tetraédereknek a meg nem osztott oxigén atomjai elhagyhatók, hátrahagyva így  $\text{Si}_2\text{O}_7$  csoportokat; a hidrogénatomokat szintén elhagyták és külön kalcium ionokat adtak hozzá. Brunauer—Greenberg (1960) nemrégiben ezt a feltevést módosított formában elfogadták.

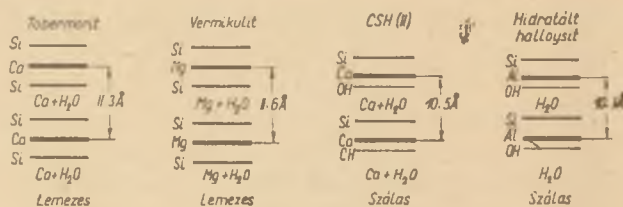
#### (II) $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ csoportokon alapuló szerkezetek

Ezek visszavezethetők Bernal-nak egy gondolatára, melyet még akkor fejtett ki, amikor a 11,3 Å tobermorit és a Dreierketten-t tartalmazó egyéb fázisok kristály szerkezetét nem határozták meg (Bernal, 1952). A különálló  $\text{H}_2\text{SiO}_4$  csoportokra vonatkozó feltevés azóta újra felmerült, (Assarson—Brunauer—Greenberg 1960, Greenberg—Pressler).

#### (III) Dreierkettenek helyettesítése hidroxil csoportokkal

Ezt a feltevést egymástól függetlenül hangoztatta Grudemo (1960), valamint Taylor és munkatársai (Gard—Howison—Taylor, 1959; Buckle—Taylor, 1959). A feltevés az, hogy egész Dreierketten övezetek helyettesíthetők hidroxil csoportokkal, melyek így a központi Ca ionokhoz koordináltak. E feltevés alapján C—S—H(II) azonos egy halloysit típusú agyagásvánnyal; azaz, a központi  $\text{CaO}_2$  lap egyik oldalán végig kondenzált Dreierkettenekből és a másik oldalon végig hidroxilcsoportokból áll (4. ábra).

Ezidáig ez az egyetlen feltevés, mely megmagyarázza a nagy mésztartalmú tobermoritfázisok előfordulását a viszonylagosan jól rendezett rostok jelenlétét a C—S—H(II) különböző formáiban, melyek rendszerint önmagukban is összetettek: sodrott és hullámos lapokból, valamint sokkal kevésbé jól rendezet lemezekből állnak. Ha Dreierketten helyettesítése hidroxillal az egyik oldalon teljesen megtörtént és egyáltalán nem történt meg a másikon (amint a 4. ábra mutatja), azt várják, hogy olyan lapokat kapunk, melyek rostokba tekerednek, ugyanazon okból mint a halloysitban vagy krizotilban. Hullámos lapokat is adhatnak, mint az antigoritban. Az ilyenfajta szerkezet ugyancsak megindokolná a kb. 10 Å értékű C—S—H(II)-ben megfigyelt alapelhelyezést. Viszont találomra történő helyettesítés esetén, ha minden  $\text{CaO}_2$  lap mindkét oldalán vannak



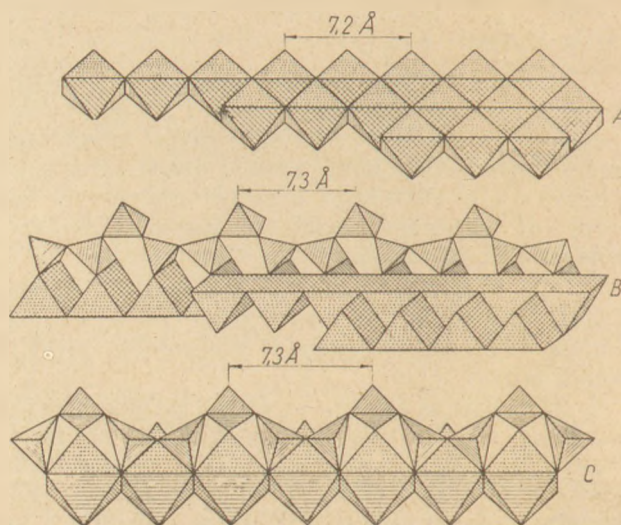
4. ábra

mind lánc, mind hidroxil területek, jogosan várható, hogy csaknem amorf lemezes anyagot kapunk. A különböző képződési feltételek ugyancsak megmagyarázhatók, mivel a jobb ionvándorlásból, melyet a többletvíz jelenléte vagy a hőmérséklet emelése tesz lehetővé, azt váránk, hogy lehetővé teszi rendezettebb anyag képződését.

#### További megfontolások

A tobermorit gél szerkezetének megvitatásában valószínűleg fontos az, hogy a rostokat és a szabálytalan lemezeket külön vegyük figyelembe. A rostos anyag összetétele valószínűleg viszonylag állandó és benne a Ca/Si arány nagyjából kétszerese a tobermoriténak, azaz kb. 1,7. Minimális víztartalmát az egy vízmolekulának minden egyes a központi lapban levő kalcium ionhoz való aránya szabja meg; ennek alapján a minimális  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$  arány 0,66.

Ez a lemezes anyag esetleg még kevésbé kristályos, mint ahogyan azt feltételeztük. A gél porfelvételének reflexióképe főleg a rostos alkotórésznek tudható be; úgy látszik, hogy a lemezes anyag csak egészen rövid szakaszon rendezett szerkezetű. Valószínűleg sokkal kevésbé kristályos, mint sok szerves polimer. Ezért az eddigig kissé eltérő szerkezet-vizsgálati módszer alkalmazása látszik szükségesnek. Talán nem nagyon hasznos a 11,3 Å tobermorit szerkezetével kezdeni, úgy tekintve mint megismétlődő képletet és megnézni, hogy hogyan lehetne ezt módosítani. Jobb megközelítés lehet az, ha megnézzük, hogy milyen helyi szerkezetek felelnek meg a 11,3 Å tobermoritban a 3,05, 2,8 és 1,8 Å-nál fellépő erős



5. ábra



vonalaknak és így állapítjuk meg a rendezettség minimális fokát, mely szükséges a megfigyelt elhajlásos hatások megmagyarázásához.

Az 5. ábra összehasonlítást ad a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  réteges szerkezete és a 11,3 Å tobermoritban és wollastonitban levő szerkezetek közt. Mind a 11,3 Å tobermorit, mint a wollastonit  $\text{CaO}_2$  rétegekkel kondenzál Dreierketteneket, de a kapcsolás módja a két esetben egészen különböző. A tobermorit fázisok 3 jellegzetes röntgen reflexióját nem csupán a Dreierketten-nek a  $\text{CaO}_2$  rétegekkel való kapcsolása okozza, hanem az a különleges mód, ahogyan ez a kapcsolás történik, közvetlenül a  $\text{CaO}_2$  réteg torzul a kapcsolódás következtében.

Csábító gondolkodni e nézetek azon nézetekkel való szintézisének lehetőségén, melyeket Assarson Greenberg és mások nyilvánítottak, akik úgy vélik, hogy elszigetelt tetraéderek előfordulnak tobermorit gélben. Az 5. ábrából lehetségesnek látszik, hogy nem a Dreierketten az, amely a  $\text{CaO}_2$  lemezt a tobermoritban torzítja, hanem az a mód, ahogyan az egyedi tetraéderek a lemezhez kapcsolódnak. Ha ez így van, a pikkelyek különálló tetraédereket tartalmazhatnak, legalábbis képződésük korai szakaszában. E nézet szerint  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  csoportok az oldatból lerakódnak egy  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  réteg felszínére. Ennek eredményeként a lemez eltorzul és ezt követően mint alapanyag szolgál az ionok kondenzálásához a Dreierkettenben. A szabálytalan lemezes anyagnak így nagyon határozatlan szerkezete lehet, melyben a kalcium ionok társulnak hidroxil ionokkal, különálló tetraéderekkel és változó hosszúságú és különböző irányú láncokkal.

A problémának ez a megközelítése lényegesen különbözik attól, amit Brunauer és munkatársai alkalmaztak. A jövő fogja megmutatni, hogy kialakítható-e a két nézet valamilyen szintézise.

### Kalcium-aluminát-hidrátok és rokon vegyületek

Az alumíniumoxid-tartalmú hidrátok, melyek a portlandcement pépek 100 C° alatti hőmérsékleten történő hidratációjához fontosak, 3 csoportra oszlanak (Jones, 1960), éspedig:

Hexagonális lemezes fázisok, melyekre  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ,

Hexagonális hasáb fázisok, melyekre az ettringit,

Szabályos fázisok, melyekre  $\text{C}_3\text{AH}_6$  jellemző.

Ebben az összefüggésben a „hexagonális” magában foglalja a pszeudohexagonális is. Mint-hogy e vegyületek legtöbbje jól ismert, csak röviden fogjuk azokat tárgyalni.

#### Hexagonális lemezes fázisok

Rétegszerkezetük van pszeudohexagonális a tengellyel, mely kb. 5,7 Å vagy ennek többszöröse a rétegsíkban (Buttler—Dent—Glasser—Taylor, 1959; Aruja, 1960, 1961; Zur Strassen, 1960). Az a korábbi 8,8 Å körüli csak porfelvételi adatok indexelésén alapulnak és csaknem bizonyos, hogy

helytelenek. Ezek a fázisok jó por-reflexiókat adnak, erős bázisreflexióval 7—13 Å-nál (az elemi réteg vastagsága). Ezt a vastagságot *c*-nek nevezzük, bár a *c* valódi értéke gyakran nagyobb, az elhelyezkedési variációk miatt. Ez összetettségek miatt az elemi cella fogalom nem nagy eredménnyel alkalmazható e fázisok tárgyalásánál.

A cementkémia szempontjából legfontosabb fázisok felsorolását, a 3. táblázat adja. Ezek magukba foglalnak kalcium-aluminát-hidrátokat és olyan fázisokat is, melyek egyéb anionokat tartalmaznak. A következő pontokra kell felhívni a figyelmet:

(I) A vizes oldatokkal kapcsolatban szoba-hőmérsékleten egyensúlyban levő  $\text{C}_4\text{A}$  hidrát a  $\text{C}_4\text{AH}_{19}$ . A  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  csak száradásnál keletkezik (Roberts, 1957).

(II) A legújabb irodalomban gyakran  $\alpha\text{-C}_4\text{AH}_{13}$ -ként leírt vegyület valójában egy kvaterner fázis, mely lényegében karbonát-ionokat tartalmaz (Seligmann—Greening, 1962, Roberts, 1960).

(III) Ma már általánosan egyetértenek abban, hogy egyetlen olyan  $\text{C}_3\text{A}$  hidrát sincs, mely ehhez a csoporthoz tartozik. A korábbi irodalomban gyakran  $\text{C}_3\text{AH}_{12}$ -ként leírt fázis valójában négy-összetevős: valószínűleg  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  volt.

(IV) Régebbi fázis egyensúly és optikai vizsgálatok  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  és  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  szilárd oldatának jelenlétére mutattak. Újabb röntgenvizsgálatok nem támasztják alá ezt az elméletet (Turriziani—Schipa, 1954), valószínűbbnek látszik, hogy a feltételezett szilárd oldatok valójában szoros irányított összenövések, melyeket a szilárd oldatoktól röntgenográfiai úton meg lehet különböztetni, de nem lehet megkülönböztetni optikai vagy fázis egyensúlyi módszerekkel. Legújabban (Jones, 1960) szilárd oldatokat feltételeztek  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  és  $\text{C}_2\text{AH}_8$  között. Talán ezeket is jobbára szabályos összenövésnek lehet leírni.

#### Hexagonális hasábszerű fázisok

Ezek közül a cementkémia szempontjából legfontosabb az ettringit ( $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ). Egy  $\text{C}_6\text{AH}_{33}$  (vagy  $\text{C}_5\text{AH}_{33}$ ) szerkezetileg, az ettringittel azonos szerkezetű vegyületről szóló korábbi feltevések nem igazolódtak be. Azonban az ettringit és ennek az összetételnek egy feltételezett utolsó tagja közötti elegykristályosodás legújabban DTA és röntgenográfiai bizonyítások alapján feltételezhető (Midgley—Rosaman, 1960).

#### Szabályos fázisok

A  $\text{C}_3\text{AH}_6$  hidrogránát fázis jól ismert, ugyan-csak ismertek a szilárd oldat lehetőségei is  $\text{CFH}_6$ -tal vagy  $\text{C}_3\text{AS}_3$ -mal vagy mindkettővel. A cella nagysága és összetétele közötti viszony és annak kérdése, hogy vajon a szilárd oldatsorozat a  $\text{C}_3\text{AS}_3$ -mal folytonos-e vagy sem, nemrég került megvitatásra (zur Strassen—Schmitt, 1960, zur Strassen—Schmitt, 1960, zur Strassen, 1958; Roy—Roy, 1960).



3. táblázat

## A cementkémia szempontjából fontos hexagonális lemezes fázisok összefoglalása

Megnevezés	Képződési körülmények	Bázisreflexió (Å)	Irodalmi hivatkozás
A) Kalciumaluminát-hidrátok			
$C_4AH_{19}^*$	Víz jelenlétében .....	10,7	Howison—Taylor, 1957 ; Yamaguchi et alii, 1960
$C_4AH_{13}^{**}$	Szárítás 20°-on, 12—81 % relatív nedvességtartalom mellett ...	7,9	Hansen, 1952 ; Hansen 1960; Howison—Taylor, 1957 ; Yamaguchi et alii 1960
$C_4AH_{11}$	Szárítás vízmentes $CaCl_2$ felett	7,4	Hansen, 1952 ; Hansen, 1960 ; Yamaguchi et alii, 1960
$C_4AH_7$	Szárítás 120°-on vagy vízmentes $P_2O_5$ felett .....	kb. 6,0	Hansen, 1952 ; Hansen, 1960
$\alpha-C_2AH_8^*$	Víz jelenlétében .....	10,7	Howison—Taylor, 1957 ; Yamaguchi et alii, 1960
$\beta-C_2AH_8$	Normális nedvességtartalmú levegőben .....	10,4	Howison—Taylor, 1957 ; Yamaguchi et alii, 1960
B) Kalciumaluminát-karbonát-hidrátok			
$C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$	Víz jelenlétében és normális nedvességtartalmú levegőben	7,6	Yamaguchi et alii : 1960 ; Kalousek—Davis—Schmertz, 1949
$C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot CaCO_3 \cdot xH_2O^{***}$	Szárítás 20°-on, 12—81 % relatív nedvességtartalom mellett ...	8,2	Yamaguchi et alii, 1960 ; Jones, 1960
$Ca_{16}Al_8(OH)_{54}(H_2O)_{21} \cdot CO_3$	Hidro-kalunit ; csak természetes ásványként ismeretes	7,86	Hansen, 1952 ; Hansen, 1960
C) Kalciumaluminát-szulfát-hidrátok			
$C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 16H_2O$	Víz jelenlétében 20°-on .....	9,59	Kalousek—Adams, 1951
$C_2A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$	Szárítás 20°-on, 35—90 % relatív nedvességtartalom mellett ...	8,99	
$C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 10H_2O$	Szárítás 20°-on, 0,2 Torr vízgőznyomás mellett .....	8,26	
$C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 8H_2O$	Szárítás 20°-on, vízmentes $P_2O_5$ felett .....	8,05	
$C_3A \cdot CaSO_4 \cdot xH_2O$	Víz jelenlétében, 1°-on .....	10,3	
D) Kalciumaluminát-szilikát-hidrát			
$C_2ASH_8$	Gehlenit-hidrát. Víz jelenlétében és normális nedvességtartalmú levegőben .....	12,6	Hunt, 1960 ; Kalousek 1952

\* Mindegyik hidráthból két politípus (elhelyezkedési módosulatok) ismeretes

\*\* Néha  $\beta-C_4AH_{13}$  néven említik, de ez szükségtelen, mert a feltételezett  $\alpha-C_4AH_{13}$ -ról ( $c = 8,2 \text{ Å}$ ) megállapították, hogy nem tiszta ásvány, hanem karbonátot tartalmaz\*\*\* A régebbi irodalomban  $\alpha-C_4AH_{13}$ 

## Hidratált portlandcementben jelenlevő fázisok

## Kísérleti módszerek

A legeredményesebb módszernek a röntgenográfia, akár fotografikus, akár diffraktométeres értékeléssel (Taylor, 1954 ; Copeland—Kantro—Verbeck, 1960 ; Midgley, 1960 ; Turriziani, 1959;) és a DTA (Midgley, 1960; Turriziani, 1959; Kalousek—Davis—Schmertz, 1949; Greene, 1960) bizonyult. Felhasználták továbbá a röntgenképen részleges dehidrációval okozott változásokat (Taylor, 1954; Copeland—Kantro—Verbeck, 1960). Infravörös abszorpciót (Midgley, 1960; Lehmann—Dutz, 1959) és elektronmikroszkópiát, elektrondiffrakciót (Copeland—Schulz, 1960, 1962; Grudemo, 1960) csak újabban alkal-

maztak, de ezek sokatígérőnek látszanak. Használatos módszerek még az optikai mikroszkópia, különösen ultravékony metszetekkel (Midgley, 1960), az elektronszórás módszerek (Midgley, 1960), a nukleáris paramágneses rezonancia (Watanabe—Sasaki, 1960; Kawachi—Murakami—Hirahira, 1955; French—Warder, 1959; Blaine, 1960), a súlyvesztés görbék (Taylor, 1954) és az oldószeres kivonás (Bessey, 1938). A fázisok részleges vagy teljes elválasztásának lehetőségét szintén megvizsgálták, nehéz folyadékos elválasztás látszik a legtöbbször ígérő módszernek, de eddig csak korlátozott sikereket ért el (Taylor, 1954; Midgley, 1960). A folyadékfázis kivonható és analizálható, legalábbis a friss pépek esetében (Hansen, 1952) stb.



## Eredmények

A felfedezett fázisok, eltekintve a reakcióban részt nem vett kiinduló anyagoktól, az előző fejezetben tárgyalt 3 típus mindegyikét, tobermorit gél,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ot és aluminátos fázisait magukban foglalják. Első megközelítésre úgy látszik, hogy a klinker 4 főfázisa egymástól függetlenül reagál.

Általános az egyetértés a tobermorit gél és a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  képződését illetően.

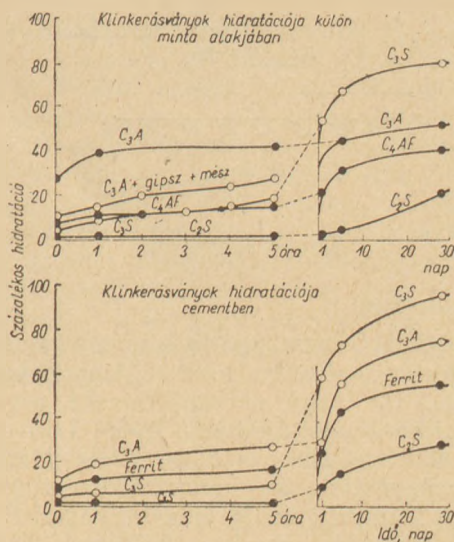
Elektronmikroszkópos vizsgálatok arra mutatnak, hogy a tobermorit gél nem nagyon különbözik a  $\text{C}_3\text{S}$  vagy  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  pépekben képződött géltől; rostokat és szabálytalan lemezes anyagokat egyaránt találtak. Jelek mutatnak arra, hogy a tobermorit gél még rosszabbul kristályosodott mint a tiszta kalciumszilikát pépekben; ez talán az Al bizonyos részének a szerkezetbe való beépülésével magyarázható. A  $\text{C}-\text{S}-\text{H}(\text{I})$ -hez megjelenésben erősen hasonló gyűrött fázisokat figyeltek meg kisfajcsúlyú azbesztcement pépben (Gaze—Robertson, 1957), de nem közönséges cement-pépekben.

Kevésbé általános az egyetértés a timföld-tartalmú fázisok körül; különböző cementek valószínűleg egyáltalán nem viselkednek azonos módon. Néhány kutató, pl. Greene, (1960) arra a következtetésre jutott, hogy először mindig ettringit keletkezik, feltéve, hogy elegendő gipsz van jelen és, hogy a hexagonális lemezes fázisok csak akkor képződnek, ha már minden gipsz felhasználásra került. Néha úgy látszik, hogy a hexagonális lemezes fázisok az ettringit rovására képződnek (Taylor, 1954; Copeland—Kantro—Verbeck, 1960), némelyik cementnél azonban láthatólag egyáltalán nem képződött ettringit. Kantro—Copeland—Verbeck, (1960) arra következtettek, hogy kis  $\text{C}_3\text{A}$ -tartalmú cementek ettringitet adnak, míg nagy  $\text{C}_3\text{A}$ -tartalmúak a  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  monoszulfátot. Midgley, (1960) véleménye szerint ettringit, monoszulfát és  $\text{C}_4\text{A}$ -hidrátok bármely időpontban képződhetnek és, hogy kinetikai megfontolások, mint a mész- és szulfátkoncentrációk a  $\text{C}_3\text{A}$  felszínen határozzák meg a képződött fázisok minőségét.

A ferrit fázisból származó vas sorsa már régóta nehézséget jelentett. Copeland—Kantro—Verbeck (1960) azt a fontos felfedezést tették, hogy a legtöbb korábban vallott véleménynel szemben a hidrogránát típusnak egy szabályos fázisa előfordul szobahőmérsékleten érlelt cementekben. Ennek egyedi cellanagyságából arra következtettek, hogy ennek összetétele  $\text{C}_6\text{S}_2\text{AFH}_8$  lehet.

Kalousek és munkatársai (Kalousek—Davis—Schmertz, 1959; Kalousek—Adams, 1951) DTA vizsgálatokból arra következtettek, hogy az alumínát fázisok közül egyiknek sincs több mint időleges létezése, végül is régebbi pépeknél az összes  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  és  $\text{SO}_4^{2-}$  a kalciumszilikát fázisba lép.

Az ezt követő munka nem ezt igazolta; külön alumínát fázisokat régi pépekben is ki lehet mutatni (Grudemo, 1960). Több különböző forrásból bizonyíték van arra, hogy az alumínátok



6. ábra

kristálynagysága sokkal kisebb pépekben, mint akkor, amikor ugyanazok a vegyületek szuszpenziókból képződtek; a részecskék nem sokkal lehetnek nagyobbak a kolloidméreteknél (Taylor, 1961; Grudemo, 1960; Powers—Brownyard, 1948).

## A portlandcement hidratációjának kinetikája

A röntgendiffraktometria újabb fejlődése a klinkerásványok viszonylagos hidratációs arányának sokkal pontosabb tanulmányozását tette lehetővé mint az korábban lehetséges volt. A 6. ábra Yamaguchi és munkatársainak néhány eredményét mutatja (Yamaguchi—Takemoto—Uchikawa—Tagaki, 1960). Néhány fontos megjegyzés:

(I)  $\text{C}_3\text{S}$  először lassan reagál, de néhány óra múlva hidratációja gyorsabb lesz.

(II)  $\text{C}_3\text{A}$ -nál a helyzet fordított; a kezdeti reakció nagyon gyors, de ezt követően lassú.

(III) A  $\text{C}_3\text{A}$  reakciójának kezdeti arányát viszonylag kevésbé befolyásolja akár gipsz, akár mész külön hozzáadása, azonban késlelteti azt mindkettő együttes adagolása. Cementre erre a célra rendszeren elegendő meszet szolgáltat a  $\text{C}_3\text{S}$ .

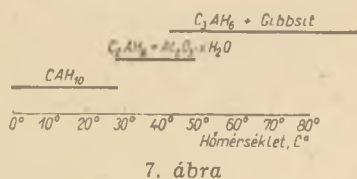
(IV) A ferritfázis kezdeti reakciója gyorsabb mint a  $\text{C}_3\text{S}$ -é, de később lassul és arányában inkább hasonlítható a  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ -éhez.

(V) A négy fázis reakcióinak viszonylagos arányai a cementben nem nagyon különböznek azoktól, melyeket akkor figyeltek meg, amikor mindegyiket külön vették (feltételezve gipsz hozzáadását  $\text{C}_3\text{A}$  esetében).

Nagyjából hasonló eredményeket kapott Kantro—Copeland—Verbeck (1960). E kutatók azt találták, hogy a ferritfázis hidratációjának aránya annak összetételétől függ: lassabb a reakció, ha a vas aránya abban megnőtt.

Ezek az eredmények nem támasztották alá az egyenlő frakcionált reakcióarányok feltevését, melyet néhány évvel ezelőtt Powers—Brownyard (1948), hangoztattak.





### Egyéb cementek

#### Aluminátcement

A legtöbb, ha nem éppen valamennyi aluminátcement legfontosabb alkotórésze a CA (monokalcium aluminát). CA vagy aluminátcement pépekben történő hidratációját Assarsson (1938), Lea—Desch (1956), Wells—Carlson (1956), Nicol (1955) és mások ismertették, az eredményeket a 7. ábra rögzíti. A főtermék rendes hőmérsékleten  $CAH_{10}$ , melynek képződése nagyban felelősnek látszik a megszilárdulásért. A  $CAH_{10}$  képződése a fázisviszonyokon alapuló megfontolásokból várható (Buttler—Taylor, 1958, 1959).

Ha aluminát cementet forró, nedves légkörben érlelünk, csökkenés áll be a szilárdságban; ugyanezzel a hatással jár az érlelés utáni hőhatás is. Ezt általában a  $CAH_{10}$  bomlásának és a  $C_3AH_6$  képződésének tulajdonítják, mely mint ismeretes megtörténik (Percival—Buttler—Taylor, 1960 stb.) bár a timföld gél visszakristályosodását gibbsit-té szintén egyik oknak tekintik (Wells—Carlson, 1956).

$CAH_{10}$  leírás szerint prizmás, de ezt nem lehet bebizonyítottan tekinteni. Általában akár pépekben akár szuszpenziókban képződik, kristályai szubmikroszkopikusak és sem az egyedi cella, sem a morfológia nem határozható meg. A vegyület elektronmikroszkópiai és SED vizsgálatára irányuló kísérletek sikertelenek voltak, mert a vegyület megváltozik az elektronsugárban és a műszer nagyvákuuma hatására.

Az aluminátcement használata a tűzálló beton előállításában kívül esik ennek az értekezésnek a célján. Az aluminátcementet felhasználják duzzadó vagy nagy teherbírási cement készítéséhez, melyben gipsszel vagy anhidrittel és egyéb alkotóelemekkel keverik (Mihailov, 1960; Budnikov, 1960). A duzzadás az ettringit képződésének tulajdonítható.

#### Portlandcement termékek autoklavozása

A kb. 120 °C alatti hőmérsékleten való érlelése során láthatólag olyan szilikáthidrát fázisok keletkeznek, melyek alapján nem különböznek szoba-hőmérsékleten képződött szilikátoktól (bár az aluminátok viselkedése kissé különbözik) (Kalousek—Adams, 1951). Telített gőzben 170—200 °C-on történő érlelés azonban alapvetően megváltoztatja a termék szerkezetét.

Menzel úttörő munkája (1934) azt mutatja, hogy autoklávban kezelt termék szilárdsága csak akkor megfelelő, ha a  $SiO_2$  meghatározott része megfelelő reakcióképes formában kerül a keverékbe. További munkák (Kalousek—Prebus, 1958; Kalousek—Adams, 1951, stb.) azt mutatták, hogy

reakcióképes  $SiO_2$  hiányában  $\alpha-C_2S$  hidrát képződik, míg optimális mennyiségű reakcióképes  $SiO_2$  hozzáadásával 11,3 Å tobermorit termelődik. Ezt a következtetést azóta sok kutató megerősítette (Sanders—Smother, 1957; Neese—Spangenberg—Weiskirchner, 1957; Aitken—Taylor, 1960; Berkovics—Heiker—Gracseva—Kuprejeva, 1958; Berkovics—Heiker—Gracseva—Zevin—Kuprejeva 1958 stb.) Eredményeiket és más kutató eredményeit összefoglalva Aitken—Taylor (1960) arra a következtetésre jutottak, hogy első megközelítésre a cement úgy viselkedik, mint mészs- és  $SiO_2$  forrás; a fázisok további fejlődése azonban a szokásos érlelési körülmények mellett erősen hasonló az ugyanolyan Ca/Si arányú mészkvare pépeknél talált fázisokhoz. Az elsődleges reakció a cement  $SiO_2$  pépben valószínűleg mindig a cementhidratáció, melynek során egy mészben gazdag tobermorit gél és  $Ca(OH)_2$  keletkezik. Mindkét termék tovább reagál a  $SiO_2$ -vel, mészben szegény tobermorit fázis keletkezik, mely valószínűleg hasonló  $C-S-H(I)$ -hez. Ez a fázis később visszakristályosodik 11,3 Å tobermorittá.

Általánosságban beszélve, az autoklávban kezelt cement  $SiO_2$  termékekben a külön  $Al_2O_3$ -tartalmú fázisok jelenlétének kevés bizonyítékát találták; Az  $Al^{3+}$  nagyrésze valószínűleg a szilikáthidrátokba kerül. Mindazonáltal a hidrogénát képződés néhány jelét tapasztalták (Aitken—Taylor, 1960; Butt—Raskovise—Tumor—Kina, 1958). Kalousek—Adams (1961), Sanders—Smother (1957), valamint Berkovics és munkatársai (Berkovics—Heiker—Gracseva—Kuprejeva 1958; Berkovics—Heiker—Gracseva—Zevin—Kuprejeva, 1958) összefüggést fedeztek fel a képződött 11,3 Å tobermorit mennyisége és a nyomószilárdság között; Taylor és Moorehead (1957) hasonló eredményeket kaptak mészkvare pépekre. Ezekből az eredményekből széles körben feltételezték, hogy a szilárdság kifejlődése a 11,3 Å tobermorit képződésétől függ és hogy az ideális az, ha minél több ilyen fázist képzünk. Sheykin 1944-ben eltérő véleményt nyilvánított, melyet tovább fejlesztettek Bozsénov és munkatársai, akik azt a következtetést vonták le, hogy a legnagyobb szilárdságot akkor nyerik, ha bizonyos arányú kristályos és gél állapotú anyag keletkezik.

Bozsénov és munkatársai beszámoltak egy kiterjedt vizsgálat eredményeiről, melyben az autokláv kezelés két további lehetőségét derítették fel. Először a jelenlegi technikai gyakorlatban általánosságban használt nyomásnál sokkal nagyobb nyomások használatának lehetőségeit vizsgálták (200 kg/cm<sup>2</sup>-ig 364 °C). Úgy találták, hogy nagy szilárdság nyerhető csökkentett érlelési ciklusokkal, melyekben a hőmérsékletet és a nyomást 2—4 órán keresztül maximálisra emelték, majd ezután azonnal légköri körülményekre csökkentették. Másodszor megvizsgálták különböző ipari hulladék használatának lehetőségeit autoklavozásnál (dehidratált rossz minőségű azbeszt vagy a timföldgyártás maradékai); jó szilárdságú terméket nyertek akkor, amikor 8 kg/cm<sup>2</sup> nyomást használtak. E két vizsgálati irány azt mutatja, hogy mind az előregyártott termékek, mind a nyersanya-



gok ésszerűbb felhasználására a lehetőségek megvannak.

Autokláv kezelésű cementtermékek rendszeresen olyan cementből készülnek, melyet normál érlelésnél a lehető legjobb teljesítmény nyújtására terveztek. Azonban a hidratációs reakciók a két esetben annyira különböznek, hogy nem biztos, hogy egy ilyen cement autokláv kezelésre is a legalkalmasabb. Butt és munkatársai (Butt—Raskovics—Tumarkina, 1958; Butt 1956; Butt—Raskovics—Danilova, 1956) különböző összetételű és azonkívül külön klinkerásványokból álló cementek viselkedését tanulmányozták változó arányú finom homokkal történő autokláv kezelésben. Arra a következtetésre jutottak, hogy helyes autokláv feltételek esetén egy  $\beta$ - $C_2S$ -ben gazdag,  $C_3A$ -ban szegény és ferritben gazdag klinker nem kívánatos (Butt, 1956).

Azonkívül úgy találták, hogy a reakció meggyorsítható és a szilárdság kissé fokozható magképző anyagokkal is (Butt—Maier, 1957; Butt 1956).

### Befejezés

Két kérdés került röviden megvitatásra: először a kötési folyamat természete és másodsor az a kérdés, hogy a cement hidratációs reakciói egy „oldaton keresztüli” mechanizmussal mennek-e végbe, vagy a szilárd anyag megváltoztatásával, topokémiai folyamattal magyarázható. A le Chatelier és Michaelis közötti régi ellentét jól ismert. 1952-ben Bernal azt ajánlotta, hogy ez az ellentmondás feloldható annak elfogadásával, hogy a szilárdulás kolloid méretű rostok egymásbafonódásának eredménye. Kifejtette, hogy a klasszikus gélek, mint pl. zselatin, finom rostok hálójából állnak, melyek egymás között vizet tartalmaznak. Hasonló szerkezetek lehetségesek a cementben.

Nagyjából hasonló volt szovjet kutatók (Mihajlov 1960; Rebinder 1956 stb.) álláspontja. E nézőpont szerint a hidratáció kezdeti szakasza egy gél vagy tixotróp tulajdonságú „koagulációs szerkezet” képződését eredményezi. Amint a szilárdulás halad, a koagulációs szerkezethez egy „kristályosodási szerkezet” jár. Ez olyan kristályokból áll, melyek összetartozó vázat alkotnak. Megkeményedett pépben ez a váz lényeges szilárdságot ér el és pórusait a gél-anyag, reakcióban részt nem vett klinker ásványi mag és egyéb fázisok töltik meg.

Ezt az elméletet azon az alapon érte bírálat (Greene, 1960), hogy abban a formában, ahogyan azt közölték (Rebinder, 1956), túl nagy jelentőséget tulajdonít az alumínátok szerepének a megkötési reakcióban. Azonban a megkeményedett pép végleges szerkezetének olyan felfogása, hogy az két különböző szerkezeti fokozatú anyagból áll, megegyezni látszik a kalciumszilikát pépekre már leírt elektronmikroszkópos eredményekkel (Grudem, 1960). Ezen eredmények szerint a váz maga olyan anyagból áll ( $C$ — $S$ — $H(II)$ ) rostok, melynek mérete nem haladja meg a kolloid méreteket. Nem látszik valószínűnek az, hogy a váz kalciumszilikát vagy portlandcement pépekben kalcium alumínát hidrátokból áll; ezeknek a fázisoknak

a kristályai valószínűleg befolyásolják a kalciumszilikát hidrátok morfológiáját, melyekkel érintkezésben állnak, de nem alkotnak vázat (Grudem, 1960).

A hidratáció korai szakaszaiban kevés kétely áll fenn abban az irányban, hogy legalább részben hidrálás történik egy „oldaton keresztüli” mechanizmussal. Későbbi szakaszokban, amikor az anyag szállítása nehezebb, egy topokémiai mechanizmus szintén működhet, különösen  $\beta$ - $C_2S$ -nél. McConnel (1955) kimutatta, hogy ezen a módon a természetben tobermorit gél képződhet  $C_2S$ -ből és Funk (1960) hasonló folyamatot hajtott végre laboratóriumában.

### IRODALOM

- Megjegyzés: Symp. = A negyedik nemzetközi cementkémiai szimpózium anyaga, Washington, 1962.
- Agrell, S. O.—Gay, P. (1961): *Nature*, **189**, 743
- Aitken, A.—Taylor, H. F. W. (1962): *Symp*, 285
- Akaiwa, S.—Sudo, G. (1956): *Semento Gijutsu Nenpo* **10**, 14
- Assarson, G. (1938): *Proc. Symp. Chem. Cement*, Stockholm, 441
- Assarson, G. (1962): *Symp*, 190
- Aruja, E. (1960): *Acta Cryst.*, **13**, 1018
- Van Bemst, A. (1954): *Compt. rend. 27e Cong. Chem. Indust.*, Bruxelles, **3**, 67
- Berkovics, T. M.—Heiker, D. M.—Gracseva, O. I.—Kuprejeva, N. I. (1958): *Dokl. Akad. Nauk SZSZSZR* **120**, 372
- Bernal, J. D. (1952): *Proc. 3rd. Ynt. Symp. Chem. Cement*, London, 216
- Bernal, J. D.—Jeffery, J. W.—Taylor, H. F. W. (1953): *Mag. Concr. Res.*, **3**, 49
- Bessey, G. E. (1938): *Proc. Symp. Chem. Cements*, Stockholm, 178
- Bozszenor, P. I.—Karalerova, V. I.—Szabnikova, V. Sz.—Szurorova, G. F. (1962): *Symp.*, 327
- Brunauer, S.—Copeland, L. E.—Bragg, R. H. (1956): *J. Phys. Chem.*, **60**, 112
- Brunauer, S.—Kantro, D. L.—Copeland, L. E. (1958): *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 761
- Brunauer, S.—Greenberg (1962): *S. A. Symp.* 135
- Buckle, E. R.—Taylor, H. F. W. (1959): *J. Appl. Chem.*, **9**, 163
- Budnikov, P. P. (1962): *Symp.* 469
- Butt, Ju. M. (1956): *Trudü Szovsesanija Him. Cementa* **320**
- Butt, Ju. M.—Raskovics, L. N. (1956): *Cement* **22**, 21
- Butt, Ju. M.—Raskovics, L. N.—Danilova, S. G. (1956): *Dokl. Akad. Nauk SZSZSZR* **107**, 571
- Butt, Ju. M. (1956): *Trudü Moszkovszkogo Him.—Tech. Inszt.* **21**, 144
- Butt, Ju. M.—Majer, A. A. (1957): *Trudü Moszkovszkogo Him.—Tech. Inszt.* **21**, 61
- Butt, Ju. M.—Raskovics, L. N.—Tumarkina, G. N. (1958): *Naucsnye Dokl. Vűszs. Skolü. Him. I. Him. Tech.* **3**, 580
- Buttler, F. G.—Taylor, H. F. W. (1958): *J. Chem. Soc.* 2103
- Buttler, F. G.—Dent, Glasser, L. S.—Taylor, H. F. W. (1959): *J. Amer. Ceram. Soc.*, **42**, 121
- Buttler, F. G.—Taylor, H. F. W. (1959): *J. Appl. Chem.*, **9**, 616
- Carlson, E. T. (1957): *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **59**, 107
- Chalmers, R. A.—Nicol, A. W.—Taylor, H. F. W. (1962): *Miner. Mag.* **33**, 70
- Chalmers, R. A.—Farmer, V. C.—Harker, R. I.—Kelly, S.—Taylor, H. F. W. (1963): *Sajtó alatt*
- Claringbull, G. F.—Hey, M. H. (1952): *Miner. Mag.* **29**, 960
- Copeland, L. E.—Schulz, E. G. (1962): *Symp.* 648
- Copeland, L. E.—Kantro, D. L.—Berbeck, G. (1962): *Symp.*, 429
- Dent, Glasser, L. S.—Funk, H.—Hilmer, W.—Taylor, H. F. W. (1961): *J. Appl. Chem.*, **11**, 186



- Dornberger-Schiff, K.—Liebau, F.—Thilo, E. (1955): *Acta Cryst.* 8, 752
- French, G. M.—Wardner, J. F. (1959): *J. Appl. Chem.* 9, 561
- Funk, H. (1957): *Z. anorg. allg. Chem.* 291, 276
- Funk, H.—Schreppel, B.—Thilo, E. (1960): *Z. anorg. allg. Chem.* 304, 12
- Funk, H. (1962): *Symp.* 29
- Gard, J. A.—Taylor, H. F. W. (1957): *Miner. Mag.* 31, 361
- Gard, J. A.—Howison, J. W.—Taylor, H. F. W. (1959): *Mag. Concr. Res.* 11, 151
- Gaze, R.—Robertson, R. H. S. (1957): *Mag. Concr. Res.* 9, 25
- Greene, K. T. (1962): *Symp.* 359
- Grothe, H.—Schimmel, G.—zur Strassen, H. (1962): *Symp.* 194
- Grudemo, Å. (1955): *Swedish Cement and Concrete Research Inst. Proc. No. 26.*
- Grudemo, Å. (1962): *Symp.* 615
- Hansen, W. C. (1952): *Proc. 3rd. Int. Symp. Chem. Cement, London*, 318
- Howison, J. W.—Taylor, H. F. W. (1957): *Mag. Concr. Res.* 9, 13
- Hunt, S. M. (1962): *Symp.* 297
- Yamaguchi, G.—Takemoto, K.—Uchikawa, H.—Takagi, S. (1962): *Symp.* 387
- Jones, F. E. (1962): *Symp.* 205
- Kalousek, G. L.—Davis, C. W.—Schmertz, W. E. (1949): *J. Amer. Concrete Inst.* 45, 693
- Kalousek, G. L.—Adams, M. (1951): *J. Amer. Concrete Inst.* 48, 77
- Kalousek, G. L. (1952): *Proc. 3rd. Int. Symp. Chem. Cement, London*, 296
- Kalousek, G. L.—Prebus, A. F. (1958): *J. Amer. Ceram. Soc.* 41, 124
- Kantro, D. L.—Brunauer, S.—Weise, C. H. (1959): *J. Colloid Sci.* 14, 363
- Kantro, D. L.—Brunauer, S.—Weise, C. H. (1962): *Advances in Chem. Series (Amer. Chem. Soc.)* 33, 199
- Kuruczky, H. G.—Schwiete, H. E. (1962): *Symp.* 349
- Lea, F. M. (1938): *Proc. Symp. Chem. Cements, Stockholm*, 459
- Lea, F. M.—Desch, D. H. (1956): „The Chemistry of Cement and Concrete” 2nd. Ed. revised by F. M. Lea, Arnold (London)
- Lehmann, H.—Dutz, H. (1959): *Tonind. Z.* 83, 219
- Mamedov, H. Sz.—Belor, N. V. (1958): *Doklady Akad. Nauk SSSR* 123, 163
- McConnerll, J. D. C. (1954): *Miner. Mag.* 30, 293
- McConnell, J. D. C. (1955): *Miner. Mag.* 30, 672
- Megaw, H. D.—Kelsey, C. H. (1956): *Nature*, 177, 390
- Menzel, C. A. (1934): *J. Amer. Concrete Inst.* 31, 125
- Midgley, H. G. (1962): *Symp.* 479
- Midgley, H. G.—Roseman, D. (1962): *Symp.* 259
- Midgley, H. G. (1962): *Symp.* 479
- Mihailor, V. V. (1962): *Symp.* 927
- Nesce, H.—Spungenberg, K.—Weiskirchner, W. (1957): *Tonind. Z.* 81, 325
- Nicol, A. (1955): *Rev. Mat. Constr. Nos.* 478 es 479
- Percival, A.—Taylor, H. F. W. (1959): *J. Chem. Soc.* 2629
- Percival, A.—Buttler, F. G.—Taylor, H. F. W. (1962): *Symp.* 277
- Powers, T. C.—Brownyard, T. L. (1948): *Portland Cement Association (Chicago) Bulletin No. 22*
- Pressler, E. E.—Brunauer, S.—Kantro, D. L. (1956): *Analyt. Chem.* 28, 896
- Pressler, E. E.—Brunauer, S.—Kantro, D. K.—Weise, C. H. (1961): *Analyt. Chem.* 33, 877
- Rebinder, P. A. (1956): *Trudy Szovescsanija Him. Cementa* 125
- Roberts, M. H. (1957): *J. Appl. Chem.* 7, 543
- Roy, D. M.—Gard, J. A.—Nicol, A. W.—Taylor, H. F. W. (1960): *Nature*, 188, 1187
- Roy, D. M.—Roy, R. (1962): *Symp.* 307
- Sanders, L. D.—Smothers, W. J. (1957): *J. Amer. Concrete Inst.* 54, 127
- Schmitt C. H. (1962): *Symp.* 244
- Seligmann, P.—Greening, N. R. (1962): *J. Research Portland Cement Assoc. Research and Development Labs.* 4, (2) 2
- Zur Strassen, H. (1958): *Zement-Kalk-Gips*, 11, 137
- Zur Strassen, H.—Schmitt, C. H. (1962): *Symp.* 243
- Zur Strassen, H. (1962): *Symp.* 244
- Sweet, J. M. (1961): *Miner. Mag.* 32, 745
- Takushima, S. (1956): *Semento Gijutsu Nenpo*, 10, 51
- Taylor, H. F. W. (1950): *J. Chem. Soc.* 3682
- Taylor, H. F. W. (1953): *Miner. Mag.* 30, 155
- Taylor, H. F. W. (1954): *Compt. rend. 27e Cong. Chim. Indust. Bruxelles*, 3, 63
- Taylor, H. F. W.—Howison, J. W. (1956): *Clay Min. Bull.* 3, 98
- Taylor, W. H.—Moorehead, D. R. (1956): *Mag. Concr. Res.* 8, 145
- Taylor, H. F. W. (1961): „Progress in Ceramic Science” (Pergamon Press), 1, 89
- Taylor, H. F. W. (1962): *Symp.* 167
- Turrisiani, R.—Schipka, G. (1954): *Ricerca Sci.* 24, 2356
- Turrisiani, R.—Schipka, G. (1955): *Ricerca Sci.* 25, 2894
- Turrisiani, R.—Schipka, G. (1956): *Ricerca Sci.* 26, 2792
- Turrisiani, R. (1959): *Ind. Ital. Cemento*, 29, 185, 219, 244, 276
- Watanabe, K.—Sasaki, T. (1962): *Symp.* 491
- Wells, L. S.—Carlson, E. T. (1956): *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 57, 335,

### Taylor, H. F. W.: A cementhidratáció kémiája

A szerző részletesen ismerteti a cement hidratációjának során lezajló folyamatokat az eddig publikált irodalom alapján. A kritikai jellegű értékelés elsősorban kémiai és mineralógiai szempontokat hangsúlyoz. A munka az alábbi beosztásban tárgyalja a cementhidratációt: kalciumszilikáthidrátok — a kalciumszilikátok hidratációs termékei — kalciumalumináthidrátok — a portlandcementhidratáció során keletkező fázisok — a portlandcementhidratáció kinetikája — az alumínátcementek hidratációja — az autoklávkezelés folyamatai.

### Талор, Г. Ф. В.: ХИМИЯ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА.

На основе опубликованной до настоящего времени литературы автор подробно излагает процессы, происходящие при гидратации цемента. В оценке критического характера отмечаются в первую очередь химические и минералогические точки зрения. Гидратация цемента излагается по следующему разделению: гидраты силиката кальция — продукты гидратации силикатов кальция — гидраты алюмината кальция — фазы, возникающие в процессе гидратации портландцемента — кинетика гидратации портландцемента — процессы автоклавной обработки.

### Taylor, H. F. W.: Die Chemie der Zementhydratation

Es werden — auf Grund der bis nun veröffentlichten Fachliteratur — die während der Hydratation des Zements verlaufenden Vorgänge eingehend beschrieben. Die kritische Bewertung betont insbesondere die chemischen und mineralogischen Gesichtspunkte. Die Hydratation des Zements wird in folgender Einteilung behandelt: Calciumsilikathydrate — Hydrationsprodukte der Calciumsilikate — im Laufe der Hydratation von Portlandzementen entstehende Phasen — Kinetik der Portlandzementhydratation — Hydratation der Aluminatzemente — Prozesse der Autoklavbehandlung. (S. G.)

### Taylor, H. F. W.: The Chemistry of Cement Hydration

The author gives a detailed account about the processes of cement hydration. The references are critically evaluated, primarily from the point of chemistry and mineralogy. The hydration of cements is discussed under following headings: calcium silicates hydrates — the hydration of anhydrous calcium silicates — calcium aluminate hydrates — phases formed during portland cement hydration — the kinetics of portland cement hydration — the hydration of high-alumina cements — processes of autoclave curing.



# Kis mennyiségű összetevők hatása a cement kötésre és szilárdulására\*

NURSE, R. W.  
(Építési Kutatóállomás, Watford, Anglia)

## Bevezetés

A cement nyersanyagai, különösen ha ipari melléktermékeket használunk fel erre a célra, gyakran tartalmaznak kismennyiségű, szennyezésként említett anyagot, melyeket a cement tulajdonságainak becslése, illetve vizsgálata során nem veszünk figyelembe. Számos ilyen szennyezés azonban befolyásolja a cement kötését és szilárdulását, rendszerint csak kisebb mértékben, de néhány szennyezés esetében oly hátrányosan, ami a cement tulajdonságait teljesen elrontja. A szennyezések hatása gyakran ellentétes, egyik a másikat befolyásolja, ezért a kérdés részletes vizsgálata mindig indokolt, de különösen akkor, ha a hagyományos nyersanyagok helyett más anyagokat, ipari melléktermékeket stb. használunk fel. Ilyenkor elengedhetetlen a felüzemi kísérlet, a nagyipari gyártásnak megfelelő nyersliszt-összetétellel.

Mai tudásunk alapján már számos vegyi összetevő hatását előre megmondhatjuk, a kedvezőtlen tulajdonságok kiküszöbölésére javaslatot tehetünk olyan esetekben is, ahol régebben teljesen megtiltották az illető anyagból készülő cementgyártást. Jellemző példa erre a foszfortartalmú mészkő (Nurse, 1952).

A szennyezések a cement minőségét háromféle módon befolyásolhatják: a) módosítják a zsugorodási hőmérsékleten fennálló fázisviszonyokat és ezzel a mész lekötődését, b) módosítják a cementásványok vízzel szemben mutatott reakcióképességét és c) vízben oldódó sók képződését segítik elő, mely a kötés és szilárdulás folyamatát befolyásolja.

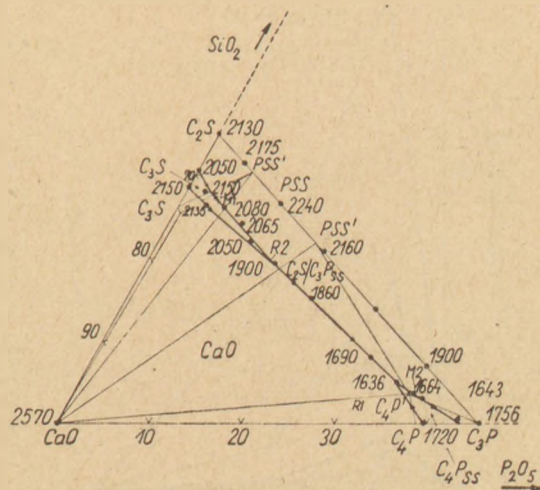
## Szennyezések hatása a fázisviszonyokra

Számos körülmény befolyásolhatja a Bogue-féle potenciális fázisszámítás eredményeinek helyességét. Megemlíthető a hőkezelés hatása, a ferrit-fázis összetételének hatása, az alkálitalom és a magnéziumoxid szerepe stb. Ez utóbbi két tényezőnél elsősorban szilárd oldatok képződésére van meg a lehetőség, melynek következtében rendszerint csökken a trikálciumszilikát és növekszik a dikalciumszilikát mennyisége. Számos szerző vizsgálta az elkrisztályosodás hatását, különösen a foszfát-tartalom befolyását, bár ma már nyilvánvaló, hogy a kromátnak, borátnak stb. hatása teljesen analóg a foszfátéval. Ez a hatás azon alapszik, hogy a kalciumszilikátokban lévő  $\text{SiO}_2$  tetraédert részben  $\text{SO}_4$ ,  $\text{CrO}_4$ ,  $\text{BIO}_4$  helyettesíti. Ugyancsak elegykristályosodást okoz a bárium, stroncium és esetleg a vastartalom is. Azáltal, hogy a Ca helyébe lépnek. Valamennyi felsorolt esetben a lényeg az, hogy az 1. ábrán látható módon a dikalciumszilikát és a szóban forgó

szennyezés közötti elegykristályok lesznek egyensúlyban a trikálciumszilikáttal és a  $\text{CaO}$ -val. A szennyezés hatására a trikálciumszilikát rovására dikalciumszilikát elegykristályok képződnek, a szabadmész-tartalom megnő, mely csak a nyersliszt mésztelítettségi tényezőjének csökkentésével ellensúlyozható. Nurse idézett cikkében megállapítja, hogy a cementben legfeljebb 2–3%  $\text{P}_2\text{O}_5$  engedhető meg.

A nyersanyagok vagy a tüzelőanyag kéntartalma, illetve szulfát-tartalma következtében a portlandcementklinker mindig tartalmaz bizonyos mennyiségű  $\text{SO}_3$ -t. Ez a szulfát-tartalom a foszfáttal analóg módon csökkenti a klinker trikálciumszilikát tartalmát, még kozzá nagyon lényeges mértékben. Ha a klinker  $\text{MgO}$  tartalma 1% alatt van, 1½%  $\text{SO}_3$  tartalom már elegendő ahhoz, hogy a klinkerek szokásos trikálciumszilikát-tartalmát teljesen elbontsa. Ebből a szempontból határozottan előnyös az  $\text{MgO}$  jelenléte: 2%  $\text{MgO}$  jelenlétében 10%  $\text{SO}_3$  is eltűrhető. Ez a jelenség is világosan bizonyítja a szennyezések kölesőhatását. Az elegykristályképződést okozó, ún. „mérgező” összetevők hatását folypát (kalcium-fluorid) adagolásával ellensúlyozni lehet, de az adagolt fluormennyiség rendkívül gondos ellenőrzése szükséges.

Egyes szennyezések az elegykristályosodáson kívül más módon is befolyásolhatják a fázisviszonyokat: azáltal, hogy a négyösszetevős rendszer invariáns pontját eltolják. Swayze (1946) szerint ilyen az  $\text{MgO}$  hatása. Az elegykristályképződés azonban lényegesen nagyobb mértékben befolyásolja a cement tulajdonságait, mint az invariáns pont eltolódása: ha más nem



1. ábra. A dikalciumszilikát–trikalciumfoszfát–kalcium-oxid fázisdiagram (súlyszázalék).

A vastag kihúzott vonal fázishatárt, a vékony kihúzott egyenesek az 1500° hőmérsékleten mért kompatibilitást jeleznek. A nyílak iránya mutatja a csökkenő hőmérsékletet. További jelölések: C =  $\text{CaO}$ , S =  $\text{SiO}_2$ , P =  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ss = elegykristály, PSS = dikalciumszilikát–trikalciumfoszfát elegykristálysorozat; az elegykristálysorozat két végpontját PSS' illetve PSS'' mutatja.



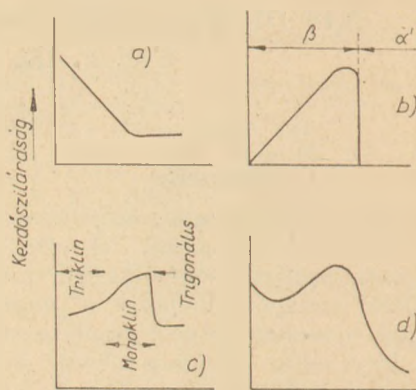
is történik, csak a trikalciumszilikát-tartalom csökken, már nagymértékben romlik a cement szilárdsága.

### A dikalciumszilikát hidraulikus tulajdonságai

A szilikátok hidraulikus tulajdonságainak vizsgálata során a szennyezőknek mind elegykristályképző, mind polimorfiát előidéző hatását figyelembe kell venni. Számosan foglalkoztak a dikalciumszilikát béta és gamma módosulatainak hidraulikus értékével. Budnikov—Azelikaja (1956) szerint a  $\gamma$ -dikalciumszilikát lényegesen aktívabb, mint ahogy azt általában képzelik; a hidraulikus tulajdonság azonban csak sajtoló próbatestek és — vagy gőzkezelés esetében jelentkezik. A szokványos tárolási és érlelési viszonyokat feltételezve a  $\gamma$ - $C_2S$  teljesen értéktelen.

Számos szerző vizsgálata szerint (Nurse. 1952b; Ersov, 1955) a  $\beta$ - $C_2S$  hidraulikus tulajdonságait a szilárd oldat alakjában lekötött egyéb anyagok igen nagy mértékben befolyásolják, szélső esetben a trikalciumszilikát kezdő szilárdsága is elérhető. Az  $\alpha$ - $C_2S$  és  $\alpha'$ - $C_2S$  hatását már sokkal nehezebb tanulmányozni, mert ezek a fázisok csak nagy mennyiségű stabilizátor jelenlétében maradnak meg szobahőmérsékleten. Welch—Gutt (1960) vizsgálatai szerint az  $\alpha$ -módosulat hidraulikus szempontból értéktelen, az  $\alpha'$ - $C_2S$  már hidraulikusnak mondható, de a szilárdság kialakulása igen lassú. Hozzá kell tenni, hogy az említett szerzők a dikalciumszilikát módosulatokat meglehetősen nagy mennyiségű  $P_2O_5$ -dal stabilizálták.

Ersov (1955) véleménye szerint a  $\beta$ - $C_2S$  szilárdságának növelésére igen jól beválik a bárium-foszfát. Véleménye szerint maximális hatás akkor érhető el, ha mind a kation, mind az anion részben kicserélésre kerül olyan módon, hogy a helyettesítő ion mérete és töltése nagyobb legyen, mint az



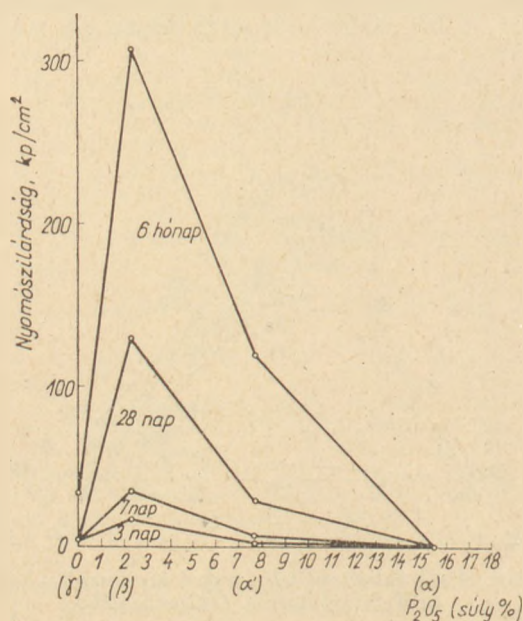
3. ábra. A szennyezők hatását mutató általános kép  
a) a  $C_3S = C_2S + CaO$  reakció hatása, b) a dikalciumszilikátban lévő elegykristályok hatása, c) a trikalciumszilikátban lévő elegykristályok hatása, d) az összesített hatás

eredetié. Valószínűnek látszik tehát, hogy a hidraulikus kötőképeséget elsősorban a rács hibák okozzák. A 2. ábrán látható jelenség más stabilizátorokkal is hasonló módon előidézhető, valószínűsítve azt, hogy az eredményeket csakugyan a polimorfia hatások okozzák. Ugyanakkor ha csak a  $\beta$ - $C_2S$  módosulatot vesszük figyelembe, arra a megállapításra kell jutni, hogy a hidraulikus tulajdonságokat elsősorban a rács szabálytalanságai, ezt pedig a szilárd oldatban jelenlevő szennyezők befolyásolják. A végső hatás az, hogy a szennyezők bizonyos mennyiségig a cement értékét növelik. Az általános kép a 3. ábrán látható. Ennek az az oka, hogy igaz ugyan a trikalciumszilikát mennyiségének csökkenése, de a megnövekedett mennyiségű dikalciumszilikát a szennyező anyagok révén olyan aktívvá válik, mely a  $C_3S$  csökkenését ellensúlyozza.

### Elegykristályosodás a trikalciumszilikát esetében

A trikalciumszilikát elegykristályosodását a múltban is nagy intenzitással kutatták, de a kérdés új lendületet kapott a röntgendiffraktometria széles körű elterjedésével. Ismeretes, hogy a portlandcementben a trikalciumszilikát nem tisztán, hanem alit alakjában fordul elő; a kérdés tehát az volt, hogy mesterségesen elő lehet-e állítani olyan trikalciumszilikát készítményt, melynek szennyezettsége és röntgendiffraktogramja teljesen megfelel az aliténak. A cementkémiával foglalkozó londoni szimpóziumon Jeffery (1952) e sorok írójának adatait közölte arra vonatkozóan, hogy az eredeti Jeffery-féle alit-képlet kissé gyengébb, mint a tiszta triklin  $C_3S$ . Ugyanakkor azonban Midgley adatai azt bizonyítják, hogy a monoklin módosulat szilárdabb egy-, illetve háromnapos korban. Gutt a trigonális rendszerű trikalciumszilikát módosulatot (Mn és F-val stabilizálva) megvizsgálva, igen kis szilárdságokat kapott. Az eredményeket az 1. táblázatban tüntetjük fel.

Nyilvánvaló, hogy e téren számos további vizsgálatra van szükség; amyi azonban bizonyos, hogy gyakorlati szempontból egyedül a trigonális módosulat az, mely a  $C_3S$  kezdőszilárdságát döntő módon rontja.



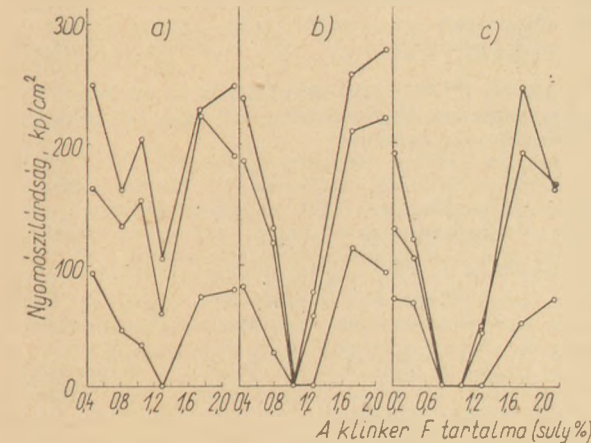
2. ábra. A dikalciumszilikát—trikalciumfoszfát kompatibilitási vonal mentén fekvő összetételeknek megfelelő keverékekből készült habaraskockák nyomószilárdsága. Jól látható a dikalciumszilikát-polimorfia hatása



1. táblázat

Trikalciumszilikát-készítmények nyomószilárdsága

Szerző	Módosulat	Képlet	Fajlagos felület cm <sup>2</sup> /g	Gipszkő-tartalom %	Nyomószilárdság, kp/cm <sup>2</sup>		
					1 napos	3 napos	28 napos
					korban		
Midgley	Triklin	C <sub>3</sub> S	3500	—	91	212	247
Midgley	Triklin	C <sub>154</sub> M <sub>2</sub> S <sub>52</sub>	3500	—	94	195	232
Gütt	Triklin	C <sub>3</sub> S	3400	4	120	187	237
Nurse	Triklin	C <sub>3</sub> S	4000	4	196	305	385
Midgley	Monoklin	C <sub>150</sub> M <sub>7</sub> S <sub>52</sub>	3500	—	164	251	278
Nurse	Monoklin	C <sub>54</sub> AMS <sub>16</sub>	4000	4	126	305	355
Gütt	Trigonális	C <sub>3</sub> S + Mn + F	3400	4	52	63	92



1. ábra. Különböző mennyiségű fluoridot tartalmazó klinker nyomószilárdsága

a) 1%, b) 2% és c) 4% gipszkő adagolása esetében. A legfelső görbe a 28, a középső a 7 és a legalsó a 3 napos habarcskockák szilárdságát mutatja

A 4. ábrán a klinker fluortartalmának hatását mutatjuk be. Látható, hogy a fluortartalom a cement szilárdságát teljesen megszüntetheti. Ez igen figyelemreméltó, mert ugyanakkor sok szerző ajánlja a folypát használatát a C<sub>3</sub>S mennyiségének növelésére. E szerzők legnagyobb része azonban a szilárdságot nem közli, noha az ábrából jól látható, hogy a nagyobb mennyiségű C<sub>3</sub>S tartalom ellenére előfordulhat, hogy a szilárdság 0-ra esik vissza. A 4. ábrából látható továbbá, hogy az eredményeket az adagolt gipszmennyiség nagymértékben befolyásolja. Ez a tény arra utal, hogy a fluor valamilyen módon a cementhidratációt az oldatfázison keresztül befolyásolja.

Oldható vegyületek keletkezése

Számos vízoldható vegyület befolyásolja a cement kötését és szilárdulását. Ezt a hatást a gyakorlatban is szokták használni (cukor mint kötésslassító, klorid mint kötégysorsító stb.). Feltehető, hogy a klinkerképződés során is végbemehet olyan vegyületek képződése, melyek később a betongyártáshoz használt vízben feloldódnak és annak tulajdonságait befolyásolják.

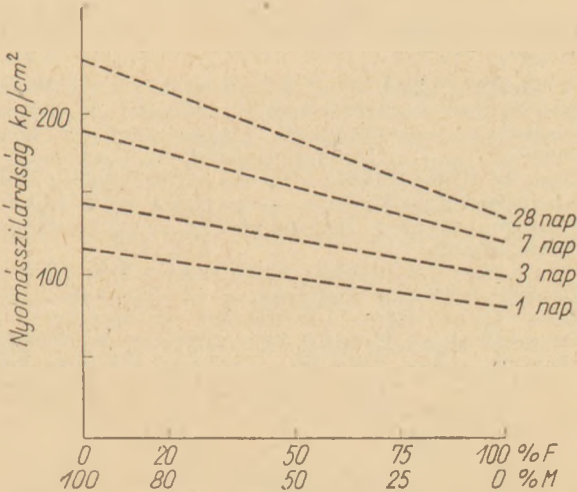
Néhány előkísérletet végeztünk, melynek alapján bizonyítottunk vehető, de legalábbis valószínűsíthető, hogy a klinker képződése során keletkező oldható sók befolyásával nem kell számolnunk. Példa: kétféle cementet választottunk ki

egy olyan cementgyár termékeiből, ahol a mészkő foszfátot tartalmazott. A gyártás során folypát adagolás történt. A kétféle cement kémiai összetétele igen hasonló volt, ugyanakkor szilárdság szempontjából az egyik cement lényegesen gyengébb sajátosságokat mutatott. Mikroszkópia és röntgenvizsgálat segítségével bebizonyítottuk, hogy mindkét cement trikalciumszilikát tartalma azonos volt. Az oldaton keresztül történő mechanizmus vizsgálatára a gyengébb cementből nagy v/c tényezőjű pépet készítettünk, majd néhány óra múlva az anyagból a folyadékfázist centrifugálásal eltávolítottuk és ezt a folyadékot használtuk fel a jó minőségű cementhez. Ez utóbbi cement szilárdsága változatlan volt; nem lehet tehát szó arról, hogy a rosszabb cementből bizonyos sók oldódtak volna ki, melyek a kötést befolyásolták volna.

Másik kísérletsorozat során kétféle trikalciumszilikátfeleséget állítottunk elő, az egyik mangánt, a másik fluort tartalmazott. A kapott szilárdsági értékeket az 5. ábrán tüntettük fel. Jól látható, hogy a szilárdság a szennyezők mennyiségével lineárisan változik. Abban az esetben, ha oldaton keresztül történő mechanizmusról volna szó, úgy kiugró eredmény a közbeeső összetételeknél lett volna tapasztalható.

IRODALOM

Budnikor, P. P.—Azelickaja, R. D. (1956): Dokl. Akad. Nauk SZSZSZR 108 57



5. ábra. 1% MnO<sub>2</sub>-ot (M) illetve 0,7% F<sub>2</sub>-t (F) tartalmazó trikalciumszilikátból és azok keverékeiből készített habarcskockák nyomószilárdsága



Ersov, L. D. (1955): *Cement* No. 4 19.

Jeffery, J. W. (1952): *Proc. 3rd Symposium Chem. Cement (London)* 30.

Nurse, R. W. (1952/a): *J. Appl. Chem.* 2 708.

Nurse, R. W. (1952/b): *Proc. 3rd Symposium Chem. Cement (London)* 56.

Swayze, M. A. (1946): *Amer. J. Science* 244 1, 65.

Welch, J. W.—Gutt, W. (1960): *Proc. 4th Symposium Chem. Cement (Washington)* 59.

#### Nurse, R. W.: Kis mennyiségű összetevők hatása a cement kötésére és szilárdulására

A cement kisebb mennyiségű előforduló alkatrészeit a cementtulajdonságok számításánál rendszerint szennyezőknek tekintik és hatásukat figyelmen kívül hagyják. E szennyezők azonban gyakran lényeges mértékben megváltoztatják a cement tulajdonságait vagy azáltal, hogy módosítják a fázisviszonyokat és polimorfia lehetőségeket, vagy befolyásolják (közvetlenül vagy közvetve) a klinkerásványok vízzel szemben mutatott reakcióképességét. Kimutatták, hogy ez utóbbi hatás figyelmen kívül hagyható. Részletesen vizsgálták a foszfor hatását a  $\text{CaO-C}_2\text{S}$  fázisdiagramra, a  $\text{C}_2\text{S}$  polimorf módosulatának hatását, valamint a  $\text{C}_2\text{S}$  elegykristályosodása által képződött fázisok hidraulikus tulajdonságait.

Нурзе Р. В.: ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ЦЕМЕНТЕ В НЕЗНАЧИТЕЛЬНЫХ КОЛИЧЕСТВАХ, НА ЕГО СХВАТЫВАНИЕ И ТВЕРДЕНИЕ.

Компоненты, встречающиеся в цементах в незначительном количестве, при расчете свойств цемента обычно принимаются за примеси и их влияние не учитывается. Однако эти примеси часто в незначительной степени изменяют свойства цемента, или за счет видоизменения фазовых условий и возможности полиморфии, или же оказывают влияние (непосредственно или косвенно) на реакционную способность клинкер-

ных минералов с водой. Было показано, что последнее влияние можно оставить без внимания. Подробно было исследовано влияние фосфора на систему  $\text{CaO-C}_2\text{S}$ , влияние полиморфных модификаций  $\text{C}_2\text{S}$ , а также гидравлические свойства фаз, образующихся за счет кристаллизации  $\text{C}_2\text{S}$ .

#### Nurse, R. W.: The Effect of Some Minor Components on Cement Setting and Hardening

The minor components of Portland Cement are usually considered as contaminations and neglected in the calculation of potential phase composition. These „contaminations”, however, may change the properties of cement to a considerable extent, either by the modification of phase and polymorphism relationships or by altering the reactivity of clinker minerals against water in a direct or indirect way. The effect of phosphorus upon the  $\text{CaO-C}_2\text{S}$  phase diagram, the effect of  $\text{C}_2\text{S}$ -polymorphs on mortar cube strength and the hydraulic properties of  $\text{C}_2\text{S}$ -solid solutions are discussed.

#### Nurse, R. W.: Die Einwirkung in geringen Mengen anwesender Komponenten auf das Abbinden und Festwerden des Zements

Die in kleinen Mengen anwesenden Bestandteile des Zements werden allgemein als Verunreinigungen betrachtet und außer Acht gelassen. Dennoch rufen diese Verunreinigungen nicht selten beträchtliche Änderung der Zementeigenschaften hervor; entweder dadurch, daß sie die Phasenverhältnisse und Möglichkeiten der Polymorphie umgestalten, oder aber beeinflussen sie — mittelbar oder unmittelbar — die Reaktionsfähigkeit der Klinkermineralien gegen Wasser. Es wurde bewiesen, daß letztere Wirkung vernachlässigt werden kann. Es wurden die Wirkung von Phosphor auf das Phasendiagramm  $\text{CaO-C}_2\text{S}$ , die Wirkung der polymorphen Modifikationen vom  $\text{C}_2\text{S}$ , ferner die hydraulischen Eigenschaften der vermittels der Mischkristallisation des  $\text{C}_2\text{S}$  entstehenden Phasen eingehend untersucht. (S.G.)

## Egyesületi élet

**Herend jubilál.** Világhírű porcelángyárunk október hónapban ünnepli 125 éves fennállását. A jubileum műsorának összeállításánál Egyesületünk is közreműködött és — a Herendi Gyárral, az Országos Vállalattal, az Iparművészeti Múzeummal és egyéb illetékes külső szervekkel karöltve — tevékeny részt vállalt a két napon át tartó, Herend híréhez méltó ünnepségek rendezésében.

Október 8-án délelőtt nyílik meg az Iparművészeti Múzeum jubileumi kiállítása, s ez alkalommal *Tasnádiné Marik Klára* — a Múzeum osztályvezetője — tart előadást „A Herendi Gyár története és művészeti fejlődése” címen. Délután a Technika Házában kerül

sor a külföldi és hazai szakemberek találkozójára, este pedig ünnepi vacsora következik a Royal Szálló termeiben.

A második napon — október 9-én — Herenden folytatódik az ünneplés, a Gyár területén: miniszteri megnyitóval kezdődik és Veszprémbe, a színházban tartott díszelőadással zárul ugyanaznap este. A második nap programján — természetesen — a Gyár és a gyári Múzeum megtekintése is szerepel.

A jubileum elé — idehaza és határainkon túl is — érdeklődéssel tekintenek a szakmai és a tudományos körök. (S. G.)



## A torkretizálás néhány elméleti kérdése és a torkrétbeton adalék anyagának optimális szemszerkezete

MCSEDLÓV-PETROSZJAN, O. P.—DJUSZENKO M. G.—BUNAKOV, A. G.  
(Vasútmérnöki Főiskola Építőanyag Tanszéke, Harkov, Szovjetunió)

A korszerű építőiparban a vékonyfalú vasbeton szerkezetek gyártására, vízzáró vakolatok készítésére, hibák kijavítására, továbbá a vasbeton szerkezetek (és néha fémszerkezetek) javítására és erősítésére stb. gyakran alkalmazzák a torkretizálást. A torkrét alkalmazását értékes tulajdonságai segítik elő: nagy mechanikai szilárdsága, vízzárósága, korrozioálló tulajdonsága stb.

A torkretizálásnak azonban van egy igen komoly hibája — „visszapattanás” és ennek következtében a torkrét összetételének az eredeti cement-homokkeverék összetételéhez viszonyított megváltozása.

Ez utóbbi körülmény megnehezíti a torkrétbeton tulajdonságainak előzetes meghatározását. A torkretizálási folyamat elméleti elemzése alapján próbáljuk megkapni a mennyiségi alapösszefüggéseket, amelyeknek felhasználásával a cement-homokkeverék összetételének tervezésénél figyelembe lehetne venni a visszapattanás hatását. Azonkívül a minimálisra lehetne csökkenteni ennek mennyiségét minden egyes esetben megfelelő szemszerkezetű töltőanyag alkalmazása útján.

A torkretizálási módszerre az jellemző, hogy a cement-homokkeverék különálló részecskék vagy a víz felületi feszültsége következtében apró részecskékből álló halmazok formájában kerül a felületre. Mivel az anyagnak a felületen való lerakódását különböző okok idézik elő, a torkrét réteg kialakulása bonyolult folyamat, amely két egyszerűbb folyamat formájában képzelhető el.

Az első folyamat (nevezzük *A* folyamatnak) akkor játszódik le, amikor a cement-homokkeverék részecskéi hozzáütődnek a rugalmas felülethez (ez a torkretizálás kezdetén, valamint az anyag további felhordása során akkor játszódik le, amikor az apróbb részecskék hozzáütődnek a torkrét rétegben levő nagyobb részecskék felületéhez). Ezekben az esetekben rugalmas ütésről beszélhetünk, amelynek következtében a részecskék megpróbálnak visszapattanni a felületről és csupán a legkisebbek (főleg a cementrészecskék), amelyeket a víz felületi feszültsége tart vissza, tudnak a felületen maradni.

A második folyamat (nevezzük *B* folyamatnak) akkor kezdődik, amikor a torkretizálandó felületen apró részecskékből álló viszkózus réteg képződik. E réteg képződésekor a felület elveszíti a rugalmas tulajdonságait és az újra beáramló részecskék a rétegbe, mint viszkózus rendszerbe hatolnak be, miközben kinetikai energiájuk teljesen felhasználódik az ellenállási erő legyőzésére és a réteg tömörítésére. Az *A* folyamatban az *M* tömegű és *v* sebességű ütődő részecske kinetikai

energiája az ütés előtt  $E_k = \frac{Mv^2}{2}$ , az ütés után

mutatkozó részleges sebességveszteség következtében pedig:

$$E_k^* = \frac{Mv^2k^2}{2} \text{ lesz,} \quad (1)$$

ahol *k* — az ütés utáni sebességveszteséget jelölő tényező.

Mivel a részecskéket a víz felületi feszültségének ereje tartja a torkretizálandó felületen, ezek csak az alábbi feltétel mellett maradhatnak a felületen:

$$\Delta E_n \geq E_k^* \quad (2)$$

ahol  $\Delta E_n$  — a víz felületi rétegenergiájának növekedése a részecskének a torkretizálandó felületről való elszakadásakor.

Mivel a felületi réteg energiájának növekedése a folyadék felületének növekedésével arányos, gömb alakú részecskékre a következőt kapjuk:

$$\Delta E_n = 0,14 \pi D^2 \sigma \quad (3)$$

ahol *D* — a részecskék átmérője  
 $\sigma$  — a víz felületi feszültsége.

Az (1, 2, 3) egyenletek alapján a következőt kapjuk:

$$0,14\pi D^2\sigma \geq \frac{\rho\pi D^3v^2k^2}{12}$$

ahol  $\rho$  — a részecske tömörsége.

A víz felületi feszültsége révén a felületen megmaradó részecskék maximális átmérőjét az alábbi egyenlőtlenség adja meg:

$$D \leq \frac{1,68\sigma}{\rho v^2 k^2} \quad (4)$$

Az elvégzett számítások azt mutatják, hogy a kvarchomoknál a víz felületi feszültsége által visszatartható részecskék átmérője nem haladhatja meg a 0,1–0,15 mm-t. Minthogy azonban az adalék anyag részecskék zöme sokkal nagyobb méretű, ezek az *A* folyamat során jórészt visszapattannak. A cementklinker 20–40 mikron méretű részecskéi viszont, amelyek a maximálisnál jóval kisebbek, a felületen maradnak.

A *B* folyamat során a részecskéknél a viszkózus rétegbe való behatolása a Newton törvény szerint játszódik le:

$$F = k_1sw \quad (5)$$

ahol *F* — a viszkózus deformációhoz szükséges erő,

*w* — a deformáció sebessége,

*s* — terület,

*k*<sub>1</sub> — a közeg sajátosságaitól és a behatoló részecske formájától függő állandó.

A részecskének a viszkózus rétegbe való behatolási mélysége:



$$k_{p_{n-1}} = k'_{p_{n-1}} + \frac{D_{n-1}}{D_n} k'_{p_n}$$

Az összes frakció visszapattnásának össz-mennyisége az egész töltőanyagra vonatkoztatva, százalékban kifejezve frakcionált töltőanyagnál közös képletet ad a visszapattnási együtthatóra:

$$k_p = \frac{x_1 k_{p_1} + x_2 k_{p_2} + \dots + x_n k_{p_n}}{x_1 + x_2 + \dots + x_n} \quad (24)$$

A (24) képletből, amely mint néhány  $x_1, x_2, \dots, x_n$  változó függvényét fejezi ki a visszapattnási együtthatót, az következik, hogy a frakciók számán kívül a visszapattnás a közöttük levő mennyiségi aránytól is függ. E függvény minimális értékének közönséges matematikai elemzési módokkal való levezetése nehézkes, ezért nem lehet gyakorlati jelentőségű. Elektronikus számítógép segítségével végzett próbaszámolási módszerrel (0,1%-os pontossággal) megállapítottuk, hogy az összes változó azonos értékei mellett az adott függvény megközelíti a minimumot.

Ebből az a következtetés vonható le, hogy optimális szemszerkezet mellett (a minimális visszapattnás szempontjából) az adalékanyagot alkotó összes frakció térfogatban kifejezett mennyiségeinek azonosaknak kell lenniük.

Mcsedlov-Petroszjan, O. P.—Djuzsenko, M. G.—Bunakov, A. G.: A torkretizálás néhány elméleti kérdése és a torkrétbeton adalék anyagának optimális szem-szerkezete

A torkrétbeton készítésénél lezajló folyamatok matematikai elemzése lehetőséget adott arra, hogy a

kiindulási beton és a torkrét betonréteg összetétele tudományosan alapon tervezhető legyen. Az új módszer helyességét elektronikus számítógéppel végzett próbaszámítás igazolta.

Мчедлов—Петросян, О. П.—Дюженко, М. Г.—Бунаков, А. Г.: НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ТОРКРЕТИРОВАНИЯ И ОПТИМАЛЬНЫЙ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ТОРКРЕТА.

Математический анализ процессов, происходящих при изготовлении торкрета, позволил на научной основе проектировать состав исходного бетона и торкретного бетонного слоя. Правильность нового метода подтверждается пробными вычислениями, произведенными на электронной вычислительной машине.

Mcsedlov-Petroszjan, O. P.—Gjuzsenko, M. G.—Bunakov, A. G.

Some Theoretical Problems of the Torcreting Process and the Optimum Granulometry of Torcreted Concrete.

The mathematical analysis of the torcreting process enabled the development of a new method by which the composition of the starting concrete batch and the torcreted concrete layer can be designed according to scientific principles. Trial calculations by electronic computers proved the accuracy of the method.

Mtschedlov-Petroszjan, O. P.—Djuschenko, M. G.—Bunakov, A. G.: Theoretische Fragen des Torkretierens und optimaler Kornaufbau der Zuschlagstoffe für Torkretbeton

Die mathematische Analyse der während der Herstellung von Torkretbeton verlaufenden Prozesse ermöglicht eine vorangehende planmäßige Zusammensetzung des Ausgangsbetons und der Torkretschicht auf wissenschaftlicher Grundlage. Die Stichhaltigkeit der Methode wurde mittels eines Versuchs auf elektronischer Rechenmaschine bewiesen. (S. G.)

#### ÉPÍTŐANYAG

Főszerkesztő: Korach Mór. Szerkesztő: Hinsenkamp Alfréd — Kladja a Műszaki Könyvkiadó, V., Bajcsy-Zsilinszky út 22. Telefon: 113-450

Felelős kiadó: Solt Sándor — Megjelent 1300 példányban

64-20080-689/2 - Révai Nyomda, Budapest, V., Vadász utca 16.

Terjeszti a Magyar Posta. — Előfizethető a Posta Központi Hírlapiródnál (Budapest, V., József nádor tér 1. Telefon: 180-850) és bármely postahivatalnál.

A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultura” P. O. B. 149. Budapest 62

Előfizetési díj: negyedévre 18,— Ft; félévre 36,— Ft; egyes szám ára: 6,— Ft. — Csakkszámlaszám egyéni: 61.252, közületi: 61.066 vagy átutalás az MNB 8. sz. folyószámlájára



# AZ ÉPÍTÉSÜGYI DOKUMENTÁCIÓS IRODA KÜLFÖLDI LAPSZEMLEJE

BAUSTOFFINDUSTRIE 1964.

Weigert, K.—Wittig, J.: A betonipar gépesítésének és automatizálásának helyzete és fejlődése. (p. 97—103, á: 5, t: 3.)

A betonipar gépesítetttségének beható vizsgálata és a nemzetközi adatok összehasonlítása alapján igen nagy eltérések állapíthatók meg ezen a téren. Kiderül, hogy a kézi erővel végzett munka részaránya a fő folyamatban nagyobb, mint a teljes termelési folyamatban. Az NDK betonüzemeiben tapasztalt munkaerőráfordítás összehasonlítása nemzetközi szinten. 4. sz.

Bornschein, G.: Cementművek optimális méretei. (p. 118—121., á: 6. b: 4.)

Cementművek optimális méreteit kutató vizsgálatok folytak az NDK-ban. Ezek során az ott gyártott legnagyobb (850 tonna névleges befogadóképességű) Lepol-kemenéből indultak ki. A vizsgálatok eredménye azt mutatja, hogy a legjobb eredmények a négy termelési vonalból álló változattal érhetők el. Ahhoz azonban, hogy az NDK cementművei a nemzetközi színvonalat elérjék, termelékenyebb és takarékosabb gépekre van szükség, amelyeknek gyártását a tervekbe fel kell venni.

BETON I ZSELEZOBETON 1964. 4. sz.

Ivanor—Djatlav, I. G.: Nagyszilárd-ságú keramzitbeton és alkalmazása a hídépítésben. (p. 153—158. á: 6, t: 5, b: 4.)

A Szovjetunióban mindjobban terjed a keramzitbeton alkalmazása a hídépítésben. Jelenleg 24 közúti és városi híd épült keramzitbetonból többek között az egyik moszkvai metro-híd, egy 200 m-es híd, egy 101 m-es híd. Érdekessége az 1963-ban épült első alumínium gerendákból álló híd, melynek borítása 300-as monolitikus keramzitbeton lapokkal készült. A szerző vizsgálatai szerint, a keramzitbeton, kis súlya mellett egyéb kedvező tulajdonságokkal is rendelkezik, elsősorban kitűnő a fagyállósága.

Kozlov, N. J.: Keramzitbeton szerkezetek gyártása folyamatos vibrálásos hengerléssel. (p. 158—160., á: 4.)

Kidolgozták és üzemszerűen kipróbálták a keramzitbetonból készült hengerelt falpanelek gyártását. A beton összetétele: cement 250 kg/m<sup>3</sup>, 10—20 mm-es keramzitkavics 670 l/m<sup>3</sup>, 5—10 mm-es keramzitkavics 300 l/m<sup>3</sup>, keramzit-homok 400 l/m<sup>3</sup>, víz 180—190 l/m<sup>3</sup>. A panelek mérete 8×2,72 méter, térfogatsúlya 900 kg/m<sup>2</sup>,

szilárdsága — 60 kg/cm<sup>2</sup>. A panelek méretpontossága igen jó, így pl. 6,4 m-es paneleknél a hossz-méret tűrés 3 mm. A paneleket csavarozással szerelik. Kipróbálták a fehércementből és márványkizalékból készített, egybehengerelt díszítőréteg készítését, valamint a csempéburkolatú panelek készítését. A BSZP-6 típusú gép-csoport évi termelékenysége 250 ezer m<sup>2</sup>.

Koznev, N. A.: Keramzitbeton szerkezetek az ipari építésben. (p. 162—164, á: 3, t: 2.)

A keramzitbetonból készült fal- és födémlelemek alkalmazás általában gazdaságosabb, mint a téglából vagy nehézbetonból készült elemeké. A különféle méretű keramzitbeton panelek, blokkok, gerendák, bordák lapok és más elemek különösen a vegyipari üzemek és a hőerőművek építésénél terjedtek el. A cikk ismerteti a különböző gyártakat, ahol egyréteges, valamint többreteges keramzitpaneleket gyártanak, többek között 24 méter hosszúakat, amelyeket a kujbisevi vízierőmű építésénél használtak.

Kornev, N. A.—Kudrjavcev, A. A.: Keramzitbeton az előfeszített szerkezetekhez. (p.: 165—169, á: 5, t: 3, l: 2.)

A keramzitbeton különleges viselkedése feszített állapotban. Ha a keramzitkavics litersúlya 700 kg/m<sup>3</sup> alatt van, vagy ha örölt keramzit-homokot használnak — úgy az előfeszítés mértéke legfeljebb 0,25 R lehet, mert ellenkező esetben igen nagy a krep. Súlyosabb keramzitkavics, vagy duzzasztott homok esetén az előfeszítés a szokásos lehet.

Szkrantsev, B. G.: Örölt könnyű töltőanyagok hidraulikus tulajdonságai. (p.: 169—170.)

A könnyű töltőanyagok alkalmazásánál nagymennyiségű finom frakció keletkezik. A szerzők megvizsgálták a finom frakció örölt állapotban való alkalmazását, cement-pótlás céljából. A megvizsgált anyagok közül csak a horzsákó, a keramzit és a perlit mutatott hidraulikus tulajdonságot. Az egyéb adalékanyagok nem rendelkeznek hidraulikus tulajdonságokkal. A perlit és a keramzitpor alkalmazása 10%-kal csökkenti a cement szükséges mennyiségét, autoklavozás esetén pedig a keramzitpor 30%-kal csökkentheti a cement felhasználást.

Buzsevics, C. A.: Keramzitbeton tulajdonságainak vizsgálata. (p.: 170—174, á: 5, t: 5, b: 5.)

Vizsgálat tárgyává tették a különböző keramzitfajták alkalmazását,

a keramzit-homok hatását a szilárdságra és a térfogatsúlyra, a keramzitkavics szemcsézetének hatását a beton szilárdságára és térfogatsúlyára, valamint egész sor más összefüggést.

Megállapították, hogy a keramzitkavics beadagolása minden esetben csökkenti a cementmassza szilárdságát, különösen kis szilárdságú kavics esetén. Nem-plasztikus betonoknál a keramzitkavics különösen károsan hat, 400 kg/m<sup>3</sup> cementfogyasztás esetén a keramzitkavics szemcsézte, a keramzit-homok jellege és szemcsézte alig befolyásolja a beton minőségét. Megállapították, hogy az összes könnyű töltőanyagok közül a keramzitkavics biztosítja a legkisebb térfogatsúlyt.

Scekanenko, R. A.: Keramzitbeton összetételének megválasztása, teherhordó szerkezetekhez. (p.: 174—178, á: 4, b: 7.)

A keramzitbeton számítási módszere. A jelenleg alkalmazott módszerek nem kielégítőek. A számításhoz szükséges adatok grafikonokban vannak összefoglalva. Két számítási példa, amelyekből kiderül, hogy azonos térfogatsúlyú és szilárdságú betont (1750 kg/m<sup>3</sup>, ill. 250 kg/cm<sup>2</sup>) lehet előállítani 800-as márkájú keramzitból, 254 kg/cm<sup>3</sup> cement adagolásával, vagy 500-as márkájú keramzitból 465 kg/m<sup>3</sup> cement adagolásával.

Baslaj, K. I.: Keramzitbeton alkalmazása decentralizált építkezések esetén. (p.: 178—181, á: 3.)

A keramzitbeton panelek alkalmazása igen gazdaságos. A többévi tapasztalat azt mutatja, hogy az ilyen panelek egyben teherhordók és hőszigetelők. A keramzitkavics gyártó üzemet célszerű bekapcsolni a panelgyártó üzembe, hogy az üzem operatív tudja szabályozni a kavics minőségét. A SzÜ-ban 1—4 kemencés egységeket fejlesztettek ki, amelyeket közvetlenül az agyagelőfordulás mellé lehet telepíteni.

Rozenfeld, L. M.: Felületaktív adalékok hatása a gázbeton tulajdonságaira. (p.: 191—192, á: 2, t: 1.)

Régebbi vizsgálatokkal sikerült megállapítani, hogy a gázbeton gyártásnál alkalmazott izzított alumíniumpor helyett felületaktív anyagokkal kezelt nem izzított alumíniumport lehet alkalmazni. Megvizsgálták a különféle felületaktív adalékokat, az optimálisnak a szappan jellegű adalékok bizonyultak. A szulfitszennylűg és a szaponingyökér-kivonat alkalmazása hátrányos.



# MŰSZAKI KÖNYVNAPOK

1964 október 19—november 5.

## KÖNYVNAPI ÚJDONSÁGOK

### MŰSZAKI KÖNYVKIADÓ KIADVÁNYAI:

**Bányagépek kezelése és karbantartása**  
II. kötet. Ipari Szakkönyvtár  
*Bocsánczy—Gózon—Sasvári—Serfőző*

**Acélhengerlés**  
Ipari Szakkönyvtár  
*Komlósy Antal*

**Öntészeti kézikönyv**  
Főszerkesztő  
*Dr. Varga Ferenc*

**Szállítószalagok — szalag hidak**  
(Szállítóberendezések)  
*Galgóczy Gábor szerkesztő*

**Köszörülés**  
Ipari Szakkönyvtár  
*Keller Bence—Radnóti György*

**Gépműhelyi zsebkönyv**  
*Surowiak, W.*

**Idomszerkészítés**  
Ipari Szakkönyvtár  
*Szilágyi László—Nagy Imre*

**A gőzturbina gépész**  
Ipari Szakkönyvtár  
*Újhelyi Géza*

**A fotorelé alkalmazása az automatikában**  
Automatizálás  
*Litvak V. I.*

**Szabályozási körök arányos és integrál szabályozókkal**  
Automatizálás  
*Schwarze, G.*

**Körzetszerelők zsebkönyve**  
*Andits Károly—Kiss Elemér—Pintér Sándor*

**Tranzisztor**  
„Telefunken”

**Fluidizáció**  
*Leva, M.*

**A vegyészmérnöki tudomány alapjai**  
*Dr. Benedek Pál—dr. László Antal*

**Termikus fémbevonatok**  
Korrózióvédelem  
Sorozatszerkesztő: *Kiss Béla*

**Műanyagok az építőiparban**  
*Beleznay Géza—Reményi Tibor*

**Üvegipari kézikönyv**  
*Dr. Korányi György—dr. Knapp Oszkár*

**Tatarozási zsebkönyv**  
2. átd. bőv. kiadás  
*Dános György—Hir Alajos*

**Iskolaépületek**  
Szerkesztő  
*Zempléni Antal*

**Ferde hajlítás és ferde nagy, külpontosságú nyomás**  
T, I és  $\square$  alakú vasbetonkeresztmetszetek  
méretezése. Új Technika  
*Konrád Kálmán*

**Központi fűtés**  
3. kiadás  
*Milley—Völgyes*

**Kötött-hurkolt kelmék szabása és varrása**  
*Hegedüs Margit—Baranyi Péter*

**Cukoripari zsebkönyv**  
*Wertán Pál*

**Autótípusok 1964.**  
*Liener György*

**A hajógyártás technológiája**  
Ipari Szakkönyvtár  
*Visi István*

**Fotoműszerész**  
Ipari Szakkönyvtár  
*Botta Dénes*

**Optika**  
2. kiadás. Bolyai-könyvek  
*Brückner János*

**Ábrázoló geometria I.**  
Bolyai-könyvek  
*Edöcs Ottó*

**Kvantummechanika**  
2. átdolgozott és bővített kiadás  
*Marx György*

**Fizika**  
2. javított kiadás  
*Dr. Szalay Béla*

**1000 kérdés — felelet**  
a technika világából  
Szerkesztő  
*Pap János*

### TÁNCSICS KÖNYVKIADÓ KIADVÁNYAI:

**Kazánszerkezetek**  
Kazánok kezelése és karbantartása  
*Cáha, V.—Mader A.*

**Lakatosok könyve**  
*Lupták Ernő*

**Személygépkocsik elektromos berendezéssel**  
*Fehér Ferenc*

**Pamutipari alapismeretek**  
*Szemmáry László—Hajós István*

**Len-, kender- és jutaipari ismeretek**  
*Farkas Károly*

### AKADÉMIAI KIADÓ

Villamosságtan 3. javított kiadás  
*Simonyi Károly*