

302935

2

# ÉPÍTŐANYAG

*A SZILIKÁTIPARI  
TUDOMÁNYOS EGYESÜLET  
FOLYÓIRATA*



6

XXV. ÉVFOLYAM  
BUDAPEST 1973. JÚNIUS

EPITAA 25 (6) 201—240 (1973)

Főszerkesztő:

Dr. Talabér József

Felelős szerkesztő:

Dr. Székely Ádám

\*

Szerkesztő bizottság:

Dr. Beke Béla  
Bretz Gyula  
Csizi Béla  
Erdély Imre  
Dr. Grofcsik János  
Dr. Hinsenkamp Alfréd  
Dr. Kovács Róbert  
Lenkei György  
Dr. Lőcsei Béla  
Pallós Imre  
Dr. Szentmártony  
Gusztáv  
Dr. Tamás Ferenc  
Dr. Tóth Kálmán  
Träger Tamás

\*

Szerkesztőség:

1368 Budapest VI.,  
Anker köz 1—3.  
Telefon: 226-497

\*

Kiadója:

Lapkiadó Vállalat,  
1073 Budapest VII.,  
Lenin körút 9—11.  
Telefon: 221-285  
Levélcím: 1906. Posta-  
fiók 223

\*

Felelős kiadó:

Siklósi Norbert

Megjelenik havonként

Terjeszti a Magyar Posta. Előfizethető bármely postahivatalnál, a kézbesítőknél; a Posta Központi Hírlap Irodánál (KHI. 1900 Budapest V., József nádor tér 1.) közvetlenül vagy postautalványon, valamint átutalással a KHI 215—96 162 pénzforgalmi jelzőszámára. — A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra” P. O. B. 149. Budapest 62. Előfizetési díj: negyedévre 22,50 Ft; félévre 45.— Ft; egyes szám ára: 7,50 Ft.

Index: 25 250

XXV. ÉVFOLYAM, 1973. 6. SZÁM JÚNIUS

### TARTALOMJEGYZÉK

<i>Beke Béla: Örlőtestnagyság és a cement szilárdulása</i> .....	201
<i>Bálint Pál—Tóth Kálmán: Nagyszámú téглаagyag vizsgálati adat számítógépes feldolgozásának eredményei</i> .....	208
Egyesületi élet .....	211, 224
<i>Tamás Ferenc—Fábry Mária: Szilikátanionok reakcióképességének változása a kalciumszilikátok és a cement hidratációja során</i> .....	212
<i>Molnár László: A herendi porcelánművészet és európai összefüggései</i> .....	217
<i>Obst K. H.—Stradtman J.: A dikalcium-szilikát képződésének befolyásolása újszerű acélgártási kalcium-oxid termékekkel</i> .....	225
A világ szilikátiparából .....	228
<i>Duma György: Égetett agyag rehidratációja a talajban</i> .....	229
<i>Csordás István: Termolumineszcenciás vizsgálati módszer alkalmazása szilikátipari nyersanyagok kutatásában</i> .....	235
Lapszemle .....	239
Könyvismertetés .....	B/3

### СОДЕРЖАНИЕ

<i>Beke, B.: Величина мелющего тела и прочность цемента</i> .....	201
<i>Балинт, П.—Тóth, К.: Результаты обработки данных испытания большого числа кирпичных глин с помощью вычислительной машины</i> .....	208
<i>Тамаш, Ф.—Фабри, М.: Изменение реакционной способности силикатных анионов при гидратации силикатов кальция и портландцемента</i> .....	212
<i>Мольнар, Л.: Херендское фарфоровое искусство и европейские связи</i> .....	217
<i>Обст, К. Х.—Штрадтманн, Я.: Влияние окиси кальция, образующейся при новейших методах производства стали, на образование двухкальциевого силиката</i> .....	225
<i>Дума, Д.: Регидратация обожженной глины в грунте</i> .....	229
<i>Чордаш, И.: Применение метода термолуминесценции при исследовании сырьевых материалов силикатной промышленности</i> .....	235

### INHALT

<i>Beke, B.: Größe der Mahlkörper und die Verfestigung von Zement</i> .....	201
<i>Bálint, P.—Tóth, K.: Ergebnisse einer Computer-Aufarbeitung zahlreicher Untersuchungsdaten von Ziegeln</i> .....	208
<i>Tamás, F.—Fábry, M.: Die Änderung der Reaktivität der Silikatanione im Laufe der Hydratation der Kalziumsilikate und des Zementes</i> .....	212
<i>Molnár, L.: Porzellankunst in Herend und ihre europäischen Zusammenhänge</i> ...	217
<i>Obst, K. H.—Stradtman, J.: Beeinflussung der Dikalziumsilikatbildung mit Hilfe neuartiger, bei der Stahlerzeugung verwendeter Kalziumoxyd-Erzeugnisse</i> .....	225
<i>Duma, Gy.: Rehydratation des gebrannten Tons im Boden</i> .....	229
<i>Csordás, I.: Anwendung der Thermoluminiscenz bei der Untersuchung von Rohstoffen der Silikatindustrie</i> .....	235

### CONTENTS

<i>Beke, B.: Grinding Body Size and the Hardening of Cement</i> .....	201
<i>Bálint, P.—Tóth, K.: Computer Processing of a High Number of Clay Test Data</i> .....	208
<i>Tamás, F.—Fábry, M.: The Change in Reactivity of Silicate Anions during the Hydration of Calcium Silicates and Cement</i> .....	212
<i>Molnár, L.: Ceramic Art of Herend and its European Connexions</i> .....	217
<i>Obst, K. H.—Stradtman, J.: Effect of Novel Steelmaking Calcium Oxide Products upon the Formation of Dicalcium Silicate</i> .....	225
<i>Duma, Gy.: Rehydration of Fired Clay in the Soil</i> .....	229
<i>Csordás, I.: Thermoluminescence Analysis in Prospecting Raw Materials for the Silicate Industry</i> .....	235

73.6., 887 Révai Nyomda.  
Budapest V., Vadász utca 16.  
F. v.: Povárný Jenő.

## Örlőtestnagyság és a cement szilárdulása

BEKE BÉLA

Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet, Budapest

### 1. Bevezetés

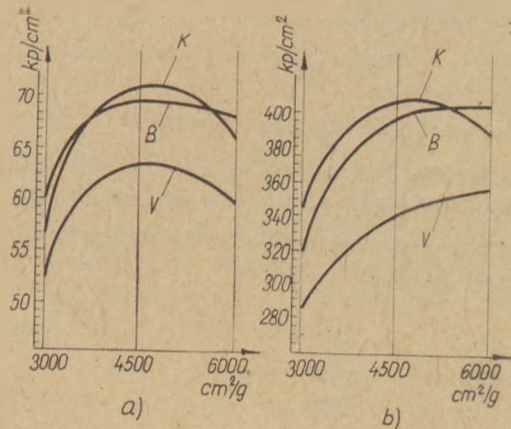
A cementek szilárdságát és szilárdulási ütemét azonos kémiai- ásványtani összetétel mellett a szemcseméreteloszlás szabja meg. Sok kutató sok kísérlete tanúsítja, hogy az optimális szemcseméreteloszlásra az őrlési folyamatok sokfélesége miatt egyértelmű előírást aligha lehet adni. Saját kísérleteink, elméleti megfontolásaink és bőséges irodalmi anyag tanulmányozása alapján mégis arra a következtetésre jutottunk, hogy a cementek szilárdulási szempontból való értékelésére a túl gyorsan, már a bedolgozás előtt hidratizálódó, klinkerásványokban szegény igen apró, másrészt a szilárdulás megítélése szempontjából szobahajóvíz idő alatt csak a felületükön és nem tömegükben hidratizálódó durvább szemcsék kizárásával a közepes, mintegy 3 és 30  $\mu\text{m}$  közötti frakció maximumára kell törekedni. Erre vonatkozó vizsgálataink és megfontolásaink két régebbi tanulmányban vannak összefoglalva. [1, 2]. A 3 és 30  $\mu\text{m}$  szemcseméret-határok nyilván csak nagyságrendi előírást jelentenek, és a későbbi megfontolások hasonló eredményre vezetnek, ha pl. 3  $\mu\text{m}$  helyett 2 vagy 5, 30  $\mu\text{m}$  helyett akár 25 vagy 50  $\mu\text{m}$ -el számolunk. A 3 és 30  $\mu\text{m}$  közötti frakció kívánatos értékét a hivatkozott tanulmányokban nagy szilárdsági értékű cementekre legalább 70%-ban állapítottuk meg.

A hidratáció a szemcsék felületén indul meg, gyors kezdeti szilárduláshoz ezért nagy fajlagos felület szükséges. A felület túlnyomó részét a leg-

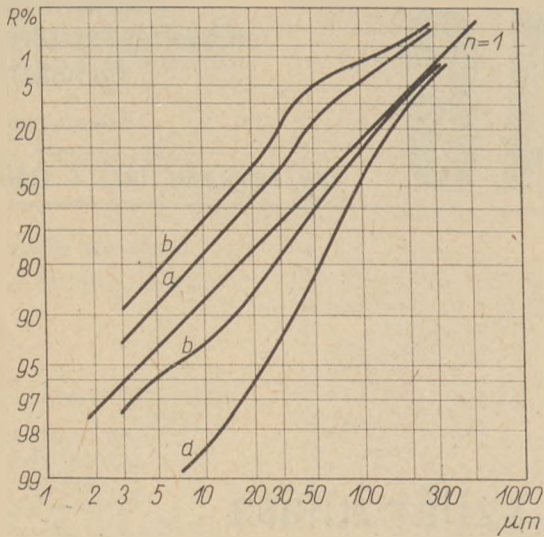
apróbb, mondjuk 0–3  $\mu\text{m}$  közötti frakció szolgáltatja.

A következőkben ezért megfontolásainkban a 3–30  $\mu\text{m}$  frakció mellett a 0–3  $\mu\text{m}$  frakciót is figyelembe fogjuk venni.

A cement végszilárdságát azonban — elterjedt nézetekkel ellentétben — döntő mértékben nem a fajlagos felület nagysága befolyásolja. Ezt igazolja, hogy a fajlagos felületet bizonyos határon, mintegy 5000  $\text{cm}^2/\text{g}$  Blaine értéken túl növelve a 28 napos szilárdság mért és a 3–30  $\mu\text{m}$  közötti frakció mennyiségének, pl. az Anselm-féle közelítő képlettel számított értéke egyaránt visszaesik. Az 1. ábra a NIICement moszkvai intézetben végzett kísérletek alapján háromféle cementre mutatja be a



1. ábra. Fajlagos felület és 28 napos szilárdság összetartozó értékei 3 különféle cementnél, Ivanov Gorodov kísérletei. a) hajlítás, b) nyomás



2. ábra. Fajlagos felület és a 3—30  $\mu\text{m}$ -es frakció összetartozó értékei. Anselm képlete szerint számított értékek  $n=1,2$

Blaine-féle fajlagos felület és a 28 napos szilárdság összefüggését, a 2. ábra a fajlagos felület és a 3—30 mikronos frakció mennyiségének számított összefüggését ábrázolja  $n=1,2$  egyenletességi tényező feltételezésével [2].

## 2. Őrlőtestméretek és szemcseméreteloszlás

Az őrlőtestek méretét úgy kell megválasztani, hogy mozgási energiájukkal az őrlendő anyag szemcséit széttörni képesek legyenek. Ez az őrlőtestek egy minimális méretét kívánja.

Az egyszerűség okából gömbalakúnak feltételezett őrlőtestek mozgási energiája arányos tömegükkel, vagy térfogatukkal és kinematikai hasonlóság, tehát a malom üzemi fordulatszám és a  $42,3/\sqrt{D}$  kritikus fordulatszáma azonos aránya mellett a malomdob átmérőjével, vagyis  $Dd^3$ -al ( $d$  az őrlőtest,  $D$  a malomdob átmérője).

Az őrlőtestmérethez vonatkozó általános egyenlet tehát ilyen alakú lesz

$$Dd^3 = f(x) \quad [1]$$

ahol  $x$  a megőrlendő szemcse mérete.

Legegyszerűbb útmutatást az aprítás régi „térfogati” (Kick, Kirpicsev) elmélete adja, amely szerint az aprítás energiaigénye arányos az aprítandó szemcse térfogatával, vagyis

$$Dd^3 \sim x^3 \quad (2)$$

Papadakis a

$$Dd^3 \sim x^2 \quad (3)$$

képlettel számol, ahol nem az energiát, hanem a töréshez szükséges erőt veszi figyelembe [3].

Bombled cementőrlésre a

$$d = 93 \frac{x_{80}^{n-1}}{\sqrt[n]{BD}} \quad (4)$$

képletet adja. Itt  $x_{80}$  az aprítandó halmaz 80%-os áthullást adó szemcseméretét,  $d$  a golyóátmérőt (mindkettő mm-ben),  $D$  a malomdob átmérőjét (m-ben),  $B$  az anyag őrlhetőségét ( $\text{cm}^2/\text{joule}$ -ban) jelenti.  $B$  értéke klinkerre 50—100  $\text{cm}^2/\text{joule}$  [4]. Megjegyzendő, hogy más források a klinker őrlhetőségére kedvezőtlenebb értékeket adnak meg, ami az őrlőtest nagyobb méretét eredményezi.

Bond vonatkozó képlete [5]

$$d = \sqrt{\frac{x_{80}}{K}} \sqrt[3]{\frac{\gamma W_i}{C_s \sqrt{D}}} \quad (5)$$

ahol  $d$  és  $D$  angol hüvelykben,  $x_{80}$  mikronban számítandó.  $W_i$  a Bond-féle munkaindex, értéke cementklinkerre kb. 13,5;  $C_s = n/n_{kr}$  %,  $\gamma$  a fajsúly, cementklinkerre kb. 3,1  $K$  értéke száraz őrlésnél acélgolyókra 335. Feltűnhet, hogy Bond képletében az (1) képlettől eltérően nem  $d^3 D$ , hanem  $d^3 \sqrt{D}$  a mértékadó, vagyis a képlet a malomátmérő növekedésének a többiekéhez képest kisebb befolyást tulajdonít.

A gyakorlatban nagyon elterjedt a malomdob átmérőjének figyelmen kívül hagyásával, egyazon malmon belül az őrlőtestméret fokozatos csökkenése a

$$cx_{80} = d^2 \quad (6)$$

képlet használata. Cementőrlésre  $c$  értéke kb. 625, vagyis

$$d = 25 \sqrt{x_{80}} \quad (6a)$$

( $x_{80}$  és  $d$  értéke mm-ben)

A (6a) gyakorlati képlet a Bombled és Bond képletéknél valamivel nagyobb őrlőtestméretet ad. Így pl.  $D = 2\text{m}$  malomdobátmérő mellett  $x_{80} = 10\text{ mm}$  feladott klinkerméretre a (4) képlet 50, az (5) képlet 55, a (6a) képlet 80 mm őrlőtestátmérőt ad, (4)-nél  $B = 50\text{ cm}^2/\text{joule}$  őrlhetőséggel számolva. A malomkiömlésnél  $x_{80} = 0,03\text{ mm}$  mellett sorra 5, 3. illetve 4 mm-t kapunk.

A számított méretek a szemcse eltöréséhez szükséges mozgási energiát szolgáltató őrlőtesteket határozzák meg, vagyis minimális méretek. Látható, hogy a szokásos malomszerkezeteknél a kiömlőoldali kiszámított méretek nem alkalmazhatók, tekintettel a kamrafalak 12—14 mm-es legkisebb résznyílásaira.

Mi történik tehát, ha a malom közepétől kezdve, de főleg a kiömlővégén a számítottnál jóval nagyobb őrlőtestek helyezkednek el?

Az energia túladaolása ismeretes módon a nagy felületű, nagy szabad felületi energiájú apró részecskék erélyes közelítésére és ebből adódó újlagos összenövésére, az agglomerációnak az őrlési effektust rontó, káros jelenségére vezet.

Az agglomeráció káros hatásának számszerű jellemzésére Papadakis az agglomeráció  $A$  tényezőjének bevezetését javasolta, amely tényező megadja a Rittinger-törvény szerinti energiaarányos felületnövekményből hiányzó hányadot. E tényező értéke [3]

$$A = 1 - \frac{1}{e^b D d^m} \quad (7)$$

ahol  $b$  és  $m$  állandók.

Saját korábbi, laboratóriumi és üzemi malmokra vonatkozó vizsgálataink szerint a szemcseméreteloszlás egyenletességi tényezőjének változását egy tört jellemzi, amelynek számlálójában az őrlési idő, nevezőjében az őrlőtestek becsapódási energiájával rokon mennyiség szerepel:

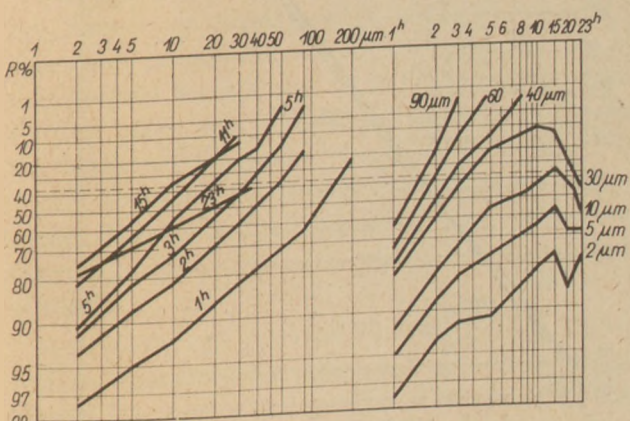
$$n = f \left( \frac{t}{D d^p} \right) \quad (8)$$

ahol  $t$  az őrlési időtartam, a  $p$  állandó értéke 3, vagy még nagyobb. Az őrlés előrehaladásával, tehát  $t$  növekedésével  $n$  először lassan növekszik, azután rohamosan csökkenni kezd.

Erre példát a 3. ábrán látunk, ahol normálhomok laboratóriumi golyósmalomban való őrlésének folyamatát RR hálón figyelhetjük. Az ábra bal oldalán az abszcissza a szemcseméret, paraméter az őrlési időtartam, jobboldalán az abszcissza az idő és a paraméter a szitanyílás.

Ha a (7) és (8) képletet összehasonlítjuk, világosan feltűnik, hogy az agglomeráció fellépését és az egyenletességi tényező (vagy eloszlási szórás) változását ugyanazok a paraméterek befolyásolják:

— nagyobb malomátmérő és nagyobb őrlőtestátmérő — bizonyos őrlési idő után — agglomeráció



3. ábra. Normálhomok őrlése laboratóriumi malomban. Szitamaradék RR ábrázolásban, baloldalt a szitanyílás, jobboldalt az őrlési idő függvényében

ciót és egyidejűleg nagyobb szemszerkezeti szórást (kisebb egyenletességi tényezőt) eredményez.

Másként fogalmazva: az egyenletességi tényező csökkenésével érvényre jut az agglomeráció, az agglomeráció elkerülésének pedig feltétele a nagyobb egyenletességi tényező. A megvalósítás lehetőségei ezek szerint:

1. kis malomdobátmérő,
2. az energetikailag szükségesnél nem nagyobb őrlőtest,
3. rövid őrlési idő.

Az 1. alatti követelmény ellentmond a nagy őrlési teljesítmények elérését célzó egyértelmű irányzatnak, a 2. követelmény, mint már láttuk, a szokásos kamrafalakkal nem teljesíthető, a 3. követelmény finomőrlést eleve kizár.

Az őrléstechnika korszerű fejlődése ezen ellentmondások feloldásának módszereit keresi.

Megjegyzendő, hogy az agglomeráció fékezésére szokásos és nagy őrlési finomságok esetén elengedhetetlen a felületaktív őrlési segédanyagok adagolása. Ennek problematikáját e tanulmányban nem taglaljuk.

### 3. A mértékadó szemcseméretfrakciók és az egyenletességi tényező

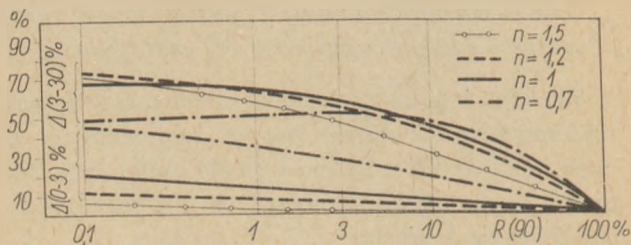
Láttuk, hogy az egyenletességi tényező az agglomeráció elkerülésének, vagyis a hatásos őrlési folyamatnak legfőbb befolyásolója. Másrészt azt is láttuk, hogy a cement kezdeti szilárdulásának a 0–3  $\mu\text{m}$  frakció, végső szilárdságának, a cement valódi értékének pedig a 3–30  $\mu\text{m}$  frakció a mutatószáma.

A Rosin-Rammler eloszlás érvényességét elfogadva az alábbiakban három ábrán mutatjuk be ezeket az összefüggéseket:

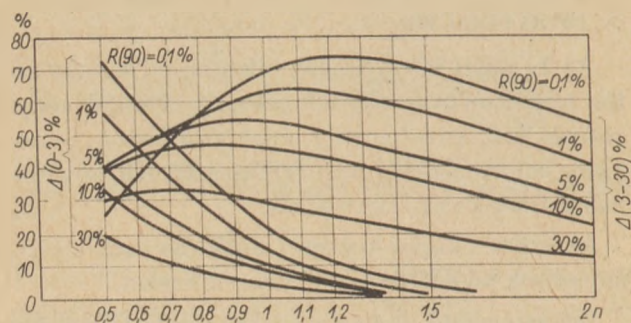
A 4. ábrán a 90  $\mu\text{m}$ -es szitamaradék függvényében különböző  $n$  értékek mellett a 0–3 és 3–30  $\mu\text{m}$  frakciót látjuk. A nyílt folyamatban szokásos 3–10% őrlési finomság mellett a legkedvezőbb viszonyokat az  $n=1$  egyenletességi tényezőnél látjuk. Cementőrlésnél általában ennek a közelében járunk. De azt is látjuk, hogy igen nagy őrlési finomságnál már nagyobb egyenletességi tényező,  $n=1,2$  körül érjük el a 3–30  $\mu\text{m}$  frakció legnagyobb mennyiségét.

Az 5. ábrán ugyanezt még világosabban látjuk. Itt az egyenletességi tényezőt vettük abszcisszának és a 90  $\mu\text{m}$ -es szitamaradékot paraméternek.

A 6. ábrán a fajlagos felületre mértékadó 0–3  $\mu\text{m}$  frakció függvényében látjuk a 3–30  $\mu\text{m}$  frak-

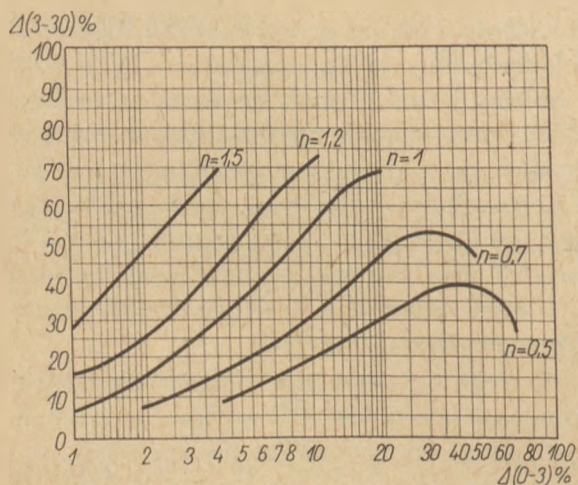


4. ábra. A 3—30 és 0—3 μm frakció nagysága az R(90) szitamaradék függvényében. Paraméter: n egyenletességi tényező



5. ábra. 3—30 és 0—3 μm frakció nagysága az egyenletességi tényező függvényében. Paraméter: R(90) szitamaradék

ció mennyiségét az egyenletességi tényező különböző értékei mellett. Világosan kitűnik, hogy azonos fajlagos felület (0—3 μm frakció) mellett az egyenletességi tényező növekedésével nő a cement értékét megszabó 3—30 μm frakció mennyisége. Más-ként fogalmazva: nagy egyenletességi tényező esetén viszonylag kis fajlagos felülettel is kiváló cement állítható elő, másrészt viszont a fajlagos felület tetszésszerű növelése nem is lehetséges: nagy egyenletességi tényező, vagyis kis eloszlási szórás mellett a nagy felületet adó kis szemcsék csak kis mennyiségben vannak jelen.



6. ábra. A 3—30 μm frakció nagysága a 0—3 μm frakció függvényében. Paraméter: egyenletességi tényező

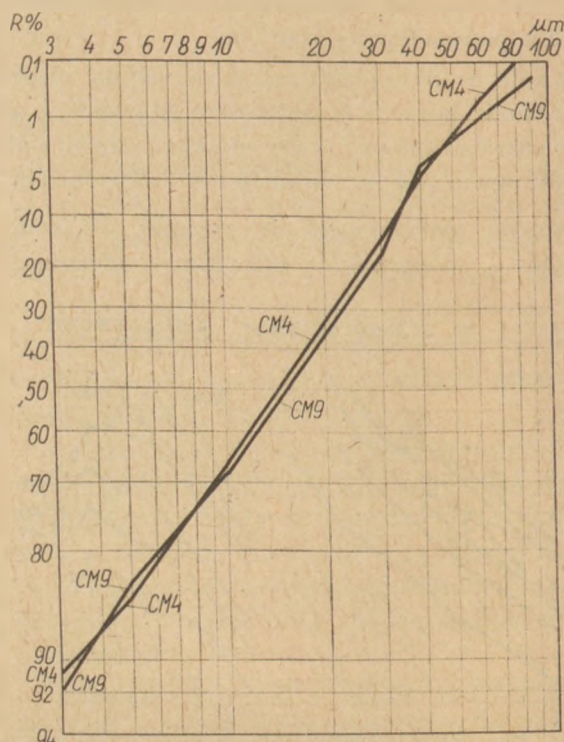
#### 4. Kedvező szemese méreteloszlás előállításának lehetőségei

4.1. A fentebb megadott elméleti lehetőségek közül a D malomátmérő kis méretre korlátozása korszerű berendezésnél nem kerülhet szóba.

4.2. A szokásos kamrafalszerkezetek 15—20 mm-nél kisebb őrlőtestek alkalmazását nem engedik meg. Ennek a (6) képlet szerint  $x_{80} = 0,36—0,64$  mm, 3—10% 90 mikronos szitamaradék, illetve a 4. vagy 5. ábra szerint 46—54% 3—30 mikronos frakciómennyiség felel meg. A szokásos szerkezetű malmok tehát nyílt folyamatban csak közepes cementminőség előállítására alkalmasak.

Figyelemreméltó új szerkezet az újabban megjelent „Minipebs” malom, amely a kiömlőoldali kamrafal elhagyásával és a kihordás különleges megoldásával 4—8 mm méretű őrlőtestek alkalmazását is lehetővé teszi, ez pedig már tizedszázalékos szitamaradékot is elérhetővé tesz [6].

Az F. L. Smidth cég szívességéből lehetőségünk volt két, azonos üzemből származó cementet összehasonlító vizsgálatnak alávetni, amelyek egyike (CM 9) minipebs malomból, másik a (CM 4) körfolyamatos malomból származott. A két cement szemszerkezete a 7. ábrán látható. Az eloszlás jellemzői és a cementek szilárdulási értékei az 1. táblázatban vannak felsorolva. Figyelemreméltó, hogy a két, eltérő őrlési eljárással előállított őrleménynek közel azonos a szemcseméreteloszlása,  $n = 1,28$ ,



7. ábra. Körfolyamatos (CM 4) és „minipebs” (CM 9) malom termékének szemcseméret-eloszlása

Körfolyamatos (CM 4) és „minipebs” (CM 9) malom termékének összehasonlító vizsgálata

Nyomó/hajlító szilárdság, kp/cm<sup>2</sup>

	CM 4	CM 9
1 nap .....	292/55,6	302/56,3
3 nap .....	406/60,8	429/65,0
7 nap .....	493/69,1	465/71,1
28 nap .....	607/81,8	598/80,1
90 nap .....	649/87,0	634/85,5

Szemcseméret-eloszlás

R(90) % .....	0,02	0,2
Blaine felület, cm <sup>2</sup> /g .	3353	3459
(0—3), % .....	9,2	8,1
(3—30), % .....	76,1	75,7
n .....	1,28	1,28
d' μm .....	19	19

illetve 1,26 igen kedvező egyenletességi tényezővel.

Az *n* egyenletsségi tényező kiszámítására itt és a későbbiekben az

$$n = \pi / \sqrt{6} \sqrt{\sum \ln^2 x \cdot AR - (\sum \ln x \cdot AR)^2} \quad (9)$$

képletet használtuk [7]. E képlet értelmében *n* fordítva arányos az eloszlás szórásával, ha a szemcseméretet annak logaritmusával vesszük számításba.

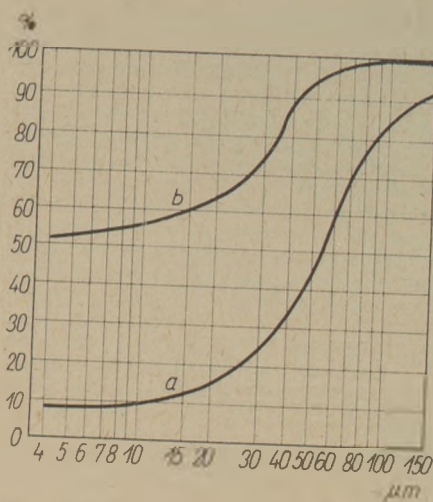
A szilárdsági értékek az ISO, illetve KGST új szabványai szerint lettek meghatározva.

4.3. Rövid őrlési idő, kevés őrlési behatás csakis durva őrleményt eredményezhet. De ha körfolyamatos őrlést végzünk, vagyis az előállított durva őrleményből annak finom hányadát késztermékként leválasztjuk, és a véletlenszerűen nem elegendő számú behatást elszenvedett, durván maradt hányadot a malomba visszavezetjük, az őrlés finom fokozatát elkerülve az agglomerációt is elkerülhetjük.

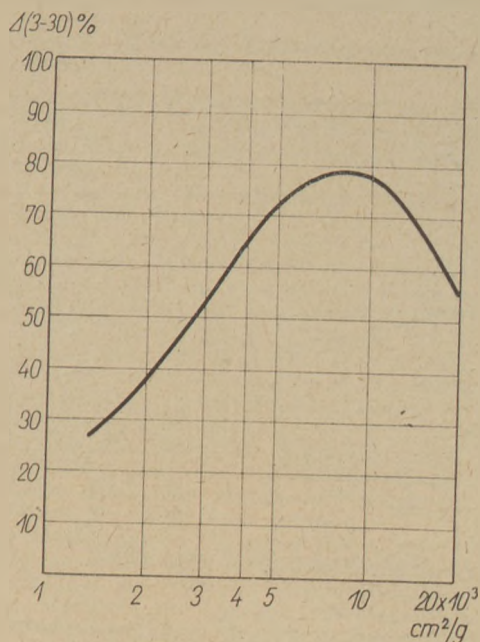
Az őrlési termék körfolyamatban nem a malomból, hanem az osztályozóból kerül ki, aminek a szemcseméreteloszlásra is következménye van; az osztályozott termék már nem követi a RR eloszlást, RR hálón nem ábrázolható egyenessel, menete a leválasztást jellemző Tromp görbétől függ.

A 8. ábrán a és b jelzéssel két jellegzetes Tromp görbét látunk, amelyek megadják a szemcseméret függvényében a durva hányadba kerülés valószínűségét.

A 9. ábrán egy *n* = 1, *R*(90) = 30% által jellemzett, az agglomerációs tartomány elkerülésével előállított őrlemény *a* és *b* szerinti leválasztás mellett keletkezett frakcióinak számított szemcseméret-eloszlását tüntettük fel.



8. ábra. Szóróosztályozó Tromp görbéje kétféle beállítás mellett



9. ábra. *n* = 1, *R*(90) = 30% által jellemzett őrlemény finom és durva termékei a 8. ábra szerinti leválasztás mellett

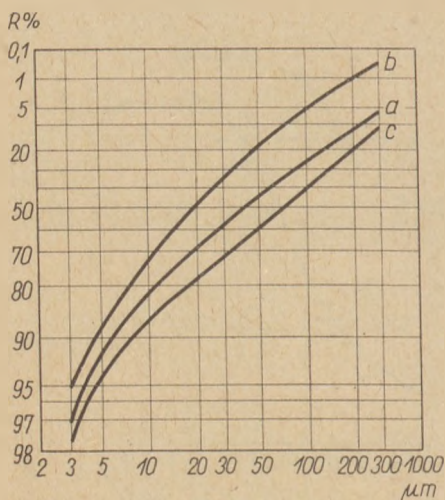
Az *a* szerinti leválasztás eredménye *n* = 1,04

$$\Delta(3-30) = 51\%, \Delta(0-3) = 8\%$$

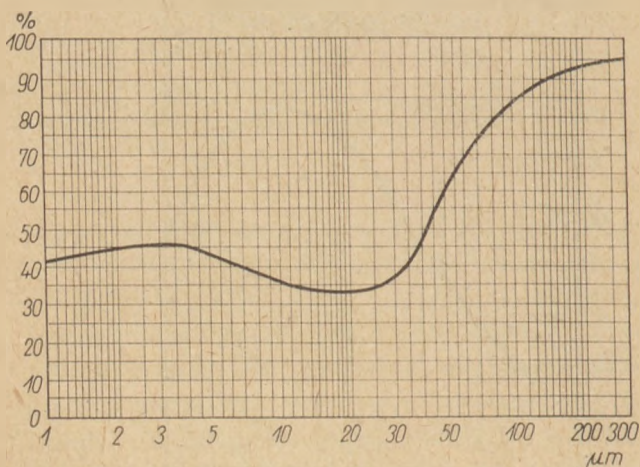
*b* szerint *n* = 1,10,

$$\Delta(3-30) = 69\%, \Delta(0-3) = 12\%$$

Egy körfolyamatosan üzemelő hazai cementmalomra a szemcseméreteloszlás a 10. ábrán látható. A malomtermékre *R*(90) = 28%, *n* = 0,84,  $\Delta(3-30) = 38\%$ ,  $\Delta(0-3) = 3,1\%$ . Az osztályozott késztermékre *R*(90) = 8%, *n* = 1,12,  $\Delta(3-30) = 60,7\%$ ,  $\Delta(0-3) = 4,3\%$ , Blaine-felület 2590 cm<sup>2</sup>/g. Az agglomerációmentesen megőrölt termék átlagos minőségű cement. A vonatkozó Tromp görbét a 11. ábra tünteti fel.



10. ábra. Hazai körfolyamatban működő cementmalom termékének szemcseméret-eloszlása. a) malomkiömlés, b) osztályozó finom termék (kész cement), c) osztályozó durva termék, visszafolyó dara

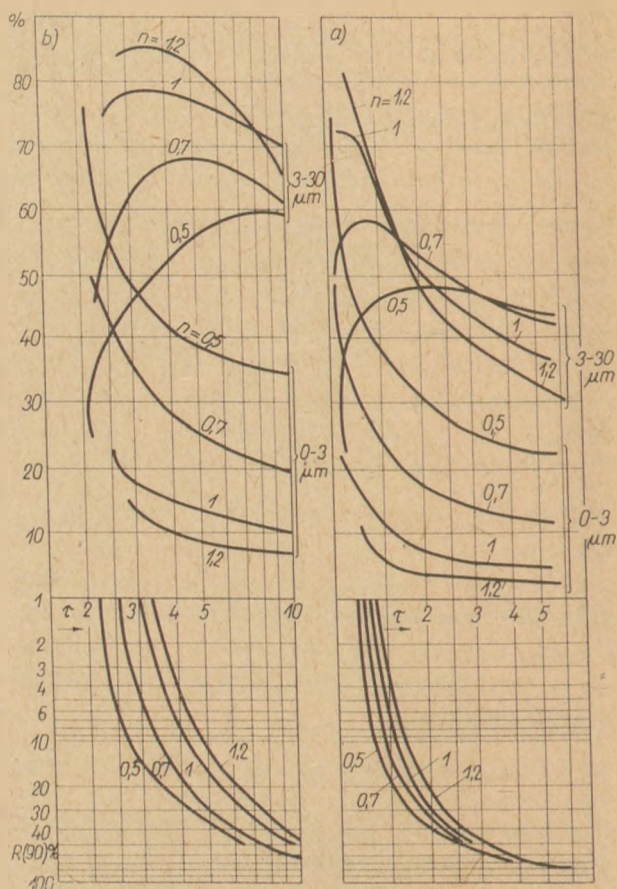


11. ábra. A 10. ábrának megfelelő Tromp görbe

A Tromp görbének, vagyis az osztályozás karakterisztikájának hatását elemezve megállapíthatjuk, hogy uralkodó jelentőségű a görbe jobboldali, a durvább szemcsék leválasztását jellemző szakasza. Minél jobban közelíti ez a 100%-ot, annál kevésbé kerül durva szemcse a finom termékbe, a cementbe.

Így tehát jobb szemcseméreteloszlási jellemzőket, nagy 3–30  $\mu\text{m}$ -es frakciót és nagy egyenletességi tényezőt érhetünk el. A Tromp görbe baloldala, a kis szemcseméretetek oldalára eső szakasza a kedvező szemcseméreteloszlás tekintetében kisebb jelentőségű, az magasan is járhat, sőt ezáltal a jobboldal is szükségszerűen magasabbra kerül (8. ábra).

Ezen általános megállapításokat igazolják a 8–11 ábrák is. Miután pedig a nagy szemcsék leválasztása tökéletesebben megoldható, mint a kis



12. ábra. A körbejárás szám, a 0–3 és 3–30  $\mu\text{m}$ -es frakció mennyisége a 90  $\mu\text{m}$ -es szitamaradék függvényében a 8. ábra) a és b) vonala szerinti leválasztásnál

szemcséké, ez az elv az osztályozók szerkesztőinek jelent könnyebbséget.

A finom szemcsék körbenjáratása azonban növeli a rendszer átmenő terhelését, vagyis csökkenti a berendezés kapacitását. Az osztályozó nagyobb terhelése amellet még tovább rontja az osztályozás élességét. Mindennek következménye a nagyobb körbejárás és annak energiafogyasztása.

Itt azután újból szerephez jut az egyenletességi tényező és vele az őrlőtestek mérete: kisebb egyenletességi tényező csökkenti a körbenjárás számot, vagyis javítja az energiafogyasztást.

A kis egyenletességi tényező (nagyobb őrlőtestek alkalmazása) tehát a szemcseméreteloszlásra kedvezőtlen, a körbenjárásra és annak — egyébként nem jelentős — energiafogyasztására viszont kedvező befolyású.

E hatásokat összevontan tünteti fel a 12. ábra, amely a 8. ábra a) és b) görbéje szerinti leválasztás esetére mutatja be a 90  $\mu\text{m}$ -es szitamaradék függvényében a  $\tau$  körbenjárás számot, majd annak függvényében a 3–30 és 0–3  $\mu\text{m}$ -es frakció nagyságát [2].



## 5. Következtetések

A nagyértékű cement szemcseméreteloszlását a nagy egyenletességi tényező, vagy ami ugyanaz, kis szórás jellemzi. Ugyanez a követelmény az őrlést akadályozó agglomeráció lehető elkerülésére is.

Az egyenletességi tényező nagy értéke nyílt folyamatban a malom kiömlő oldalán igen kis őrlőtestek alkalmazását követeli. Ez a konvencionális kamrafalakkal nem érhető el, az újabban megjelent „minipebs” malom erre lehetőséget nyújt. Zárt folyamatban nagyobb méretű kiömlőoldali őrlőtestekkel is megelégedhetünk, mert az egyenletességi tényezőt az osztályozás karakterisztikája is befolyásolja, az agglomeráció elkerülését pedig a malmon való gyors átmenet, a rövid őrlési idő teszi lehetővé; a durva őrleményből a finom frakciókat az osztályozó választja le.

### Irodalom

- [1] *Beke, B.*: Őrlési eljárás a különféle cementfajták előállítására. *Építőanyag 13* (1961), 81—84. Mahlverfahren, Kornaufbau und Festigkeitsverlauf verschiedener Zemente. *Zement-Kalk-Gips 13* (1960), 419—424.
- [2] *Beke, B.*: A cementőrlés egyes kérdéseiről. *Építőanyag 17* (1965), 7—11. Einige Fragen der Zementvermahlung. *Zement-Kalk-Gips 18* (1965), 259—264.
- [3] *Papadakis, M.*: Contribution à l'étude des broyeurs à boulets industriels. *Revue des Matériaux de Construction 542* (1960), 295—308.
- [4] *Bombled, J. P.*: Recherches des dimensions optimales et de l'achèvement des corps broyants dans les broyeurs à boulets. 2. Symposium Européen sur la fragmentation. *Dechema Monographien 57* (1967), 633—665.
- [5] *Bond, F. C.*: Grinding Ball Size Selection. *Mining Engineering 1958.*, 592—595. (AIME Trans).
- [6] *Cleemann, J.*: Entwicklung der Durchlaufmahlung. *Zement-Kalk-Gips 25* (1972), 63—66.
- [7] *Beke, B.*: Aprításméret. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1963. 33. Die Gleichmässigkeit der Kornverteilung des Mahlgutes. *Zement-Kalk-Gips 23* (1970) 401—406. Őrlemények szemcseméreteloszlásának egyenletességi tényezője. *Műszaki Tudomány 44* (1971) 83—96.

### *Beke Béla: Őrlőtestnagyság és a cement szilárdulása*

A szemcseméreteloszlás szórásának kis értéke, vagy ami azzal egyenértékű, a Rosin—Rammler eloszlás nagy egyenletességi tényezője:

— gátolja az őrlés során fellépő káros agglomerációt  
— azonos fajlagos felület mellett növeli a cement értékére mértékadóan tekinthető 3—30  $\mu$ m-es frakció mennyiségét.

Nagy egyenletességi tényező az egyes őrlőtestek kis mozgási energiájával, vagyis kis méretű őrlőtestekkel érhető el.

A nagyértékű cementeknek megfelelő egyenletességi tényező nyílt folyamatban 4—8 mm-es őrlőtestek alkalmazását kívánja. Konvencionális kamrafalakkal ez nem lehetséges, az újszerű „minipebs” malomszerkezet erre módot nyújt.

Körfolyamatban megfelelő leválasztású osztályozóval kis egyenletességi tényezőjű durva őrleményből nagy egyenletességi tényezőjű finom őrlemény választható le.

### *Beke, B.: Величина мелющего тела и прочность цемента*

Низкое значение разброса зернового состава, или же однозначный этому высокий коэффициент равномерности зернового состава распределения Розин—Раммлера оказывают следующее влияние — затрудняют агрегацию, являющуюся нежелательным явлением процесса помола; при одинаковой удельной поверхности увеличивают количество ценной с точки зрения твердения цемента-фракции 3—30 микрон. Высокий коэффициент равномерности зернового состава может быть достигнут при низком значении энергии движения мелющих тел, т. е. при применении мелющих тел маленького размера.

Получение высокого коэффициента равномерности зернового состава для высокопрочных цементов в открытом цикле помола требует применения мелющих тел размеров 4—8 мм. В случае применения конвенциональных разделительных перегородок последнее является невозможным. Однако новейшие конструкции мельниц т. н. „минипебс” делает применение таких мелющих тел возможным.

В мельницах замкнутого цикла путем применения соответствующих сепараторов можно получить из грубого продукта помола тонкий с высоким коэффициентом равномерности зернового состава.

### *Beke, B.: Größe der Mahlkörper und die Verfestigung von Zement*

Ein geringer Wert der Streuung der Korngrößenverteilung, oder was damit gleichwertig ist, ein hoher Wert des Gleichmäßigkeitsfaktors der Rosin-Rammler-Verteilung

— verhindert die schadhafte Agglomeration im Laufe des Mahlprozesses

— erhöht bei gleicher spezifischer Oberfläche den, für den Wert des Zementes als maßgebend zu betrachtenden Anteil der Fraktion von 3—30  $\mu$ m.

Ein hoher Wert des Gleichmäßigkeitsfaktors kann durch eine kleine kinetische Energie der Mahlkörper, d. h. mit kleinen Mahlkörpern erzielt werden.

Zur Erreichung eines, den hochwertigen Zementsorten entsprechenden Gleichmäßigkeitsfaktors müssen bei offenem Mahlprozess Mahlkörper von 4 bis 8 mm verwendet werden. Bei den konventionellen Kammerseitenwänden geht das bekanntlich nicht, aber mit Hilfe der neuartigen „minipebs” Mühlenkonstruktion wird dazu die Möglichkeit geboten.

In geschlossenem Kreislauf kann mit Hilfe eines Klassierers entsprechender Abscheidung aus einem groben Mahlgut mit kleinem Gleichmässigkeitfaktor ein feines Mahlgut mit großem Gleichmäßigkeitsfaktor abgetrennt werden.

### *Beke, B.: Grinding Body Size and the Hardening of Cement*

A small standard deviation of the particle size distribution or — which is equivalent — a high uniformity number according the Rosin—Rammler formula

— retards the agglomeration detrimental for the grinding process

— increases the quantity of the fraction 3 to 30  $\mu$ m considered essential to the quality of cement — supposed a constant specific surface.

To attain a high value of the uniformity number small kinetic energy of the grinding bodies i. e. small size grinding bodies are required.

For production of high quality cement this means in open circuit the application of very small-size grinding bodies (4—8 mm); this however were impossible in grinding mills with conventional diaphragms. The up-to-date „minipebs” mill satisfies this demand.

In closed circuit a raw product of low uniformity is obtained in the first stage i. e. in the grinding mill; by applying an air classifier with a favourable T curve a product of high fineness and high uniformity number can be separated.

# Nagyszámú téглаagyag vizsgálati adat számítógépes feldolgozásának eredményei

BÁLINT PÁL — TÓTH KÁLMÁN  
Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet, Budapest

A magyarországi agyagok nagyszámú vizsgálati adatainak elemzésében a számítógépes feldolgozás eredményesnek bizonyult. Az 1969—1972. években vizsgált 68 agyagtelepülés 202 agyagának 5050 adatát dolgozták fel FORTRAN 4. tip. számítógéppel. Ennek során  $r=0,87$ ;  $r=0,88$ ;  $r=0,92$ ; korrelációs együtthatójú, 100% megbízhatóságú matematikai összefüggéseket nyertek az agyagok képlékenysége, kémiai, ásványi és szemcseösszetétele, valamint néhány egyéb tulajdonsága között.

## 1. Téглаagyagok jellemzése

A téглаagyagok olyan színesre égő, 1150—1400 °C-on olvadó, többnyire üledékes kőzetek, melyek felépítésében az agyagásványok mellett a kvarc, földpát, kalcit, dolomit és egyéb kis mennyiségben jelenlevő kísérő ásványok is részt vesznek.

A téглаagyagok geológiai koruk, keletkezési körülményeik, ásványi összetételük és technológiai tulajdonságaik alapján osztályozhatók.

A magyarországi agyagok közül legidősebbek a tengervízből leülepedett *oligocén korú*, túlnyomórészt meszes-márgás agyagok (Budai hegyek, Eger, Putnok). Nagy számban található Magyarországon a *pliocén* geológiai korszak pannóniai időszakából származó agyagok, melyek főleg a Dunántúlon fordulnak elő. Az ország harmadik nagy tájegységére az Alföldre, a *pleisztocén és holocén korú* folyóvízi, öntési, valamint *eolikus* eredetű agyagok jellemzők.

A téглаagyagok *agyagásványai* a kaolin-, illit-, a montmorillonit- és a klorit-csoportba tartoznak. N. Biehl (1964) ajánlása alapján a téглаagyagok (aszerint, hogy mely agyagásvány van túlsúlyban bennük) három fő csoportba oszthatók. Az első csoportba a *montmorillonit*, a másodikba az *illit* és a harmadikba a *kaolinit* tartalmú agyagok tartoznak.

Albert (1967) felhasználhatóságuk, ill. technológiai tulajdonságaik alapján meszes és mészszegény, ill. -mentes, ezeken belül kis-, közepes-, képlékeny és nagyképlékenységű agyagokat különböztet meg. A mészszegény (kalcit + dolomit  $\leq 8\%$ ) agyagok általában alacsony (950—1000 °C) hőmérsékleten tömörre égethetők, s megfelelő képlékenyséjük, valamint gyártástechnológia esetén nagyszilárdságú fagyálló épületkerámiai termékek előállítására is alkalmasak. A meszes agyagok (kalcit + dolomit  $> 8\%$ ) tömörre égési hőmérséklete magasabb ( $> 1100$  °C) és általában olvadáspontjukhoz közel áll, ezért kis porozitású termékek gyártására kevésbé alkalmasak.

Irodalmi adatok szerint az agyagok kerámiai tulajdonságait döntően ásványi- és szemcseösszetételük, valamint ionsere kapacitásuk határozza meg.

Albert (1965) szerint az agyagok képlékenysége annál nagyobb, minél több agyagásványt, köztük *montmorillonitot* tartalmaznak, s ezeknek minél nagyobb mennyisége található a finom szemcséjű alkatrészek mérettartományáiban. Hofmann (1967) egyenes összefüggést állapított meg a *montmorillonit* tartalom és az agyagokból készített idomok hajlítószilárdsága között. Alviset (1967) az agyagok ásványi összetétele és száradási érzékenysége között talált összefüggést.

Mindezek aláhúzzák a kerámiai nyersanyagok ásványi és technológiai tulajdonságai közötti pontosabb összefüggések keresésének jelentőségét, melyet jelen munkánkban mi is célul tűztünk ki.

Az 1969—1972. években a 68 legjelentősebb magyarországi agyagtelepülés (téglagyári bánya) 202 agyagrétegének kémiai, ásványi, szemcseösszetételét, valamint legfontosabb kerámiai jellemzőit határozzuk meg. A kapott vizsgálati adatok alap-

ján, számítógépes feldolgozással, összefüggéseket kerestünk a legjellemzőbb agyagtulajdonságok között.

## 2. Vizsgálati módszerek

Az agyagok kémiai összetételét az MSz. 5920. sz. szabványban leírtak szerint vizsgáltuk.

Az agyagok ásványi összetételét a SZIKKTI Rigaku-Denki tip. röntgendiffraktométerével határoztuk meg. A vizsgálati módszer (1971), ill. a számítás azon alapul, hogy az egyes ásványi komponensek mennyisége a röntgendiffraktogramon kapott intenzitásértékek, ill. a komponensekre jellemző faktorok alapján kiszámítható. Valamely kristályos komponens mennyisége arányos a reá jellemző röntgendiffrakciós csúcs intenzitásával (csúcs alatti terület nagyságával). A 100% kristályos kvarccal felvett kalibrációs görbe segítségével az egyes kristályos komponensek mennyiségét korrigáltuk, és a korrigált ásványi alkotók mennyiségének összegét 100-ból levonva az agyagban levő röntgenamorf hányadot kaptuk.

A kísérleti agyagok szemcseanalízisét Andreasen-féle ülepitőhengerrel végeztük el, 1%-os szuszpenzió töménység mellett. Peptizáló szerként g szárazagyagonként 2 ml 4,5%-os  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  oldatot használtunk. Az ülepitési magasság 20 cm, a szemcsefrakció határok 63, 40, 25, 10, 5 és 2  $\mu\text{m}$ .

Kationcsere kapacitás meghatározása során a vizsgálandó mintához feleslegben 0,5 n; 1 n; 2 n és 3 n  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oldatot adtunk, majd az ioncsere lejárás után indirekt módon meghatároztuk az  $\text{NH}_4^+$  mennyiséget. A feleslegben levő  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oldat mennyiségét formaldehid pufferoldat jelenlétében végzett n NaOH-os titrálással határoztuk meg fenolftalein indikátor mellett.

Az agyagra vonatkozóan kapott ioncsere kapacitás értékeket az  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oldat koncentrációjának függvényében ábrázoltuk, s az agyagra jellemző kationcsere kapacitási értéként a kapott görbe maximumának megfelelő értéket fogadtuk el.

Az agyagok képlékenységeinek meghatározását Atterberg módszerével, a hajlítószilárdság meghatározását  $70 \times 10 \times 10$  mm méretű hasábokon O. Graf: Handbuch der Werkstoffprüfung-ban leírtak szerint végeztük el. (1957).

A 950 – 1000 °C-on kiégetett próbatestek testsűrűségét, térfogat- és tömegméréssel, a sűrűségét piknométeres méréssel határoztuk meg, mely adatokból a valódi porozitás értékét számítással nyertük.

Az agyagok száradási érzékenységét elsősorban Alviset szerint vizsgáltuk.

Az agyagok száradási érzékenységét az Alviset-féle egyenesek alapján számszerűen a 0,01 száraz-

sági mértékszám növekedéshez tartozó kötési energia értékkel jellemeztük.

Macey száradási érzékenység vizsgálati módszerének megfelelően az egyes agyagokból kellő előkészítés után  $10 \times 5 \times 2,5$  cm méretű próbatesteket formáztunk, s azokat az egyik  $5 \times 2,5$  cm-es oldallapjuk kivételével vízzáró lakkréteggel vontuk be. Ezután az idomokat belakkozott legkisebb oldallapjukra állítva 24 óráig 30 °C hőmérsékletű térben  $v = 0,1$  m/sec légsebességgel szárítottuk.

24 óra szárítási idő után a próbatesteket hossz tengelyükre merőleges irányban 10 egyforma szeletre vágtuk és meghatároztuk az egyes szeletek szárazanyagra vonatkoztatott nedvességtartalmát. A próbatestek 24 óra szárítási idő után mért nedvességeloszlását a párolgó felülettől való távolság függvényében grafikusán ábrázoltuk. A függőleges tengelyen a nedvességszázalékot, a vízszintes pedig a párolgó felülettől való egységnyi távolságokat tüntettük fel. A Macey-féle száradási érzékenységi számot a próbatestnél kapott maximális nedvesség differencia adta meg.

## 3. Vizsgálati adatok számítógépes feldolgozásának eredményei

Az 1969 – 1972. években 68 agyagtelepülés 202 agyagrétegét vizsgáltuk, amely összesen 5050 adatot szolgáltatott. Az adathalmaz számítógépes feldolgozását FORTRAN típ. számítógéppel végeztük el. A feldolgozás során összefüggéseket kerestünk az agyagok kémiai, ásványi, szemcseösszetétele, képlékenysége, valamint az agyagból formázott próbatestek száradási érzékenysége és a kiégetett testek szilárdsága között.

3.1 Az agyagok Atterberg-féle képlékenységi száma, montmorillonit-, klorit-,  $< 10 \mu\text{m}$  szemcsetartalma és ioncserekapacitása között fennáll az alábbi összefüggés:

$$K = 0,178 \text{ Mo} - 0,239 \text{ Kl} + 0,218 \text{ Sz}_{10} + 0,417 I - 1,841$$

amelyben:

$K$  = Atterberg-féle képlékenységi szám,

$\text{Mo}$  = Montmorillonittartalom, %

$\text{Kl}$  = Klorittartalom, %

$\text{Sz}_{10}$  =  $< 10 \mu\text{m}$  szemcsetartalom, %

$I$  = Ioncserekapacitás, mgekv/100 g

— a regressziós együtthatók szórása rendre:

0,069; 0,137; 0,022; 0,037,

— maradék becslt szórása: 2,866,

— többszörös korrelációs együttható: 0,921,

— az együtthatók megbízhatósága: azonosan 100 %.

3.2 Az agyagok képlékenységének az (agyagászvány + röntgenamorf) tartalomból és  $< 2 \mu\text{m}$  szemcsetartalomtól való függését a következő egyenlet adja meg:

$$K = 0,186 AM + 0,496 Sz_2 - 2,602$$

amelyben:

$K$  = az agyag képlékenysége

$AM$  = az agyagászvány + röntgenamorf-tartalom, %

$Sz_2$  =  $< 2 \mu\text{m}$  szemcsetartalom, %

— a regressziós együtthatók szórása rendre:

0,029; 0,030,

— maradék szórása: 3,598,

— többszörös korrelációs együttható: 0,871,

— az együtthatók megbízhatósága azonosan:

100 %.

3.3 Az agyagok együttes agyagászvány és rtg.amorf-tartalma az alábbi egyenlet szerint szoros összefüggésben áll a kémiai összetételükben résztvevő  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  mennyiségével és az ásványi összetételükben megadott kvarctartalommal.

$$AM = 1,944 \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,720 \text{SiO}_2 - 1,080 K_v + 13,282$$

amelyben:

$AM$  = az agyag együttes agyagászvány és rtg.amorf-tartalma,

$\text{SiO}_2$  =  $\text{SiO}_2$ -tartalom a kémiai összetételben, %

$K_v$  = kvarctartalom az ásványi összetételben, %

$\text{Al}_2\text{O}_3$  =  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -tartalom a kémiai összetételben, %

— a regressziós együtthatók szórása rendre: 0,141;

0,080; 0,085,

— az együtthatók megbízhatósága azonosan:

100 %.

— a totális korrelációs együttható: 0,879,

— maradék szórása: 5,080.

3.4 Az agyagból labor. vákuumprésen kiformázott és 950–1000 °C-on kiégetett próbatestek hajlítószilárdságát, az agyag kaolinít-, kalcit-, és együttes montmorillonit + illit + rtg. amorftartalmának függvényében vizsgáltuk.

Ebben az esetben csak közepes „erősségű” korrelációt kaptunk, melyet az alábbi egyenlet fejez ki:

$$HSz_2 = 5,050 K_a + 1,554 \text{CaCO}_3 + 3,966 MIAM - 43,854$$

amelyben:

$HSz_2$  = a kiégetett próbatestek hajlítószilárdsága,  $\text{kp/cm}^2$

$K_a$  = az agyag kaolinittartalma, %

$\text{CaCO}_3$  = az agyag kalcittartalma, %

$MIAM$  = az együttes montmorillonit + illit + rtg. amorf-tartalom, %.

— a regressziós együtthatók szórása rendre: 0,943;

0,731; 0,428,

— az együtthatók megbízhatósága azonosan:

100 %

— totális korrelációs együttható: 0,587,

— maradék szórása: 56,896.

3.5 Az agyagok Macey-féle száradási érzékenységeinek függését az agyagból formázott próbatestek kiszáritott állapotban mért hajlítószilárdságától és valódi porozitásától az alábbi egyenlet adja meg:

$$M = 0,047 HSz_1 - 0,183 P_1 + 7,548$$

amelyben:

$M$  = a Macey-féle száradási érzékenységi szám,

$HSz_1$  = a hajlítószilárdság kiszáritott állapotban,  $\text{kp/cm}^2$ ,

$P_1$  = valódi porozitás kiszáritott állapotban, %

— a regressziós együtthatók szórása rendre: 0,009; 0,086.

— az együtthatók megbízhatósága: azonosan 100 %.

— maradék szórása: 3,927,

— totális korrelációs együttható: 0,418.

3.6 Az agyagok Alviset-féle száradási érzékenysége, montmorillonit + illit + rtg. amorftartalma, kiszáritott állapotban mért hajlítószilárdsága és valódi porozitása összefüggését a következő egyenlet fejezi ki:

$$AV = 0,245 HSz_1 + 0,662 MIAM - 0,751 P_1 + 30,634$$

amelyben:

$AV$  = Alviset-féle száradási érzékenységi szám,

1. táblázat

202 Magyarországi agyag vizsgálati adatainak határértékei

Függő változó	Független változó
$K = 11-48$ 3.1 egyenletben	$M_0 = 0-27\%$ $K_1 = 0-7\%$ $Sz_{10} = 29-87\%$ $I = 6-67$ mgekV/100 g
$K = 11-48$ 3.2 egyenletben	$AM = 22-77\%$ $Sz_2 = 8-66\%$
$AM = 22-77\%$ 3.3 egyenletben	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 7,6-20,7\%$ $\text{SiO}_2 = 37,7-82,1\%$ $K_v = 12-50\%$
$HSz_2 = 54-361$ $\text{kp/cm}^2$ 3.4 egyenletben	$K_a = 0-27\%$ $\text{CaCO}_3 = 0-24\%$ $MIAM = 14-64\%$
$M = 1,2-16,1$ 3.5 egyenletben	$HSz_1 = 20-152$ $\text{kp/cm}^2$ $P_1 = 18,3-34,6\%$
$AV = 14-185$ 3.6 egyenletben	$HSz_1 = 20-152$ $\text{kp/cm}^2$ $MIAM = 14-64\%$ $P_1 = 18,3-34,6\%$

$HSz_1$  = a hajlítószilárdság kiszáritott állapotban,  $kp/cm^2$

$MIAM$  = az együttes montmorillonit + illit + rtg. amorf-tartalom, %

$P_1$  = valódi porozitás kiszáritott állapotban, %

— a regressziós együtthatók szórása rendre: 0,038; 0,119; 0,359.

— az együtthatók megbízhatósága: azonosan 100%.

— maradék hecsült szórása: 15,313,

— totális korrelációs együttható: 0,683.

A megadott egyenletek a vizsgálati adatok 1. táblázatában található határértékei között érvényesek.

#### 4. Értékelés

A közölt egyenletekből, ill. a hozzátartozó együtthatókból megállapítható, hogy a vizsgált agyagtulajdonságokat jellemző számértékek meghatározott intervallumában három esetben szoros (0,92; 0,87 és 0,88-as korrelációs együtthatójú), két esetben közepes erősségű (0,59 és 0,68-as korrelációs együtthatójú) egy esetben laza (0,42-es korróziós együtthatójú) összefüggést kaptunk.

Ezek szerint az agyagok Atterberg képlékenysége kialakításában az adott határértékek között lényeges szerepet játszik (0,92 és 0,87-es korrelációs együtthatóval) az agyagásvány + rtg. amorf-, a  $< 10 \mu m$  és  $< 2 \mu m$  szemcsetartalom, a kationcserekapacitás nagysága, valamint a montmorillonit és a klorit mennyisége.

Ugyancsak szoros összefüggés (0,88-as korrelációs együtthatóval) állapítható meg az agyagásvány + rtg. amorf-tartalom, valamint a kémiai összetételben résztvevő  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  és az ásványi összetételben szereplő kvarctartalom között.

Az agyagból formázott és 950–1000 °C-on kiégetett próbatestek hajlítószilárdsága függ az ásványi összetételben résztvevő kaolinit-, kalcit-, montmorillonit-, illit-, és rtg. amorf-tartalomtól, de az összefüggés korreláció együtthatója (0,59) csak közepes értékű.

Az agyagok *Alviset*-féle száradási érzékenysége nagyságának kialakításában a montmorillonit + illit + rtg. amorf hányad, a kiszáritott próbatestek hajlítószilárdsága és valódi porozitása közepes erősséggel (0,68-as korrelációs együtthatóval) játszik szerepet. Ezzel szemben a *Macey*-féle száradási érzékenység és a fenti tényezők között csak igen laza kapcsolat (0,42-es korrelációs együtthatóval) állapítható meg.

A számítógépes feldolgozás, mint az elmondottakból kitűnik az agyagok nagyszámú vizsgálati adatainak elemzésében eredményesen alkalmazható.

#### Irodalom

- Biehl, N.—Müller, H. (1964): Deutsche Bauencyklopädie. 12. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin.
- Albert, J. (1967): Téglagyagok és felhasználásuk a durvakerámia iparban. Szilikátkémiai monográfiák. 9. Akadémiai Kiadó, Budapest.
- Albert, J. (1965): Építőanyag 17. 113.
- Hofmann, V.—Schembra, W. (1967): Berichte der DKG. 44. 131.
- Graf, O. (1957): Handbuch der Werstoffprüfung. Springer Verlag, Berlin. p: 253—280, p: 912—916.
- Alviset, L.* (1967., 1968.): Terre Cuite Informations Techniques et Scientifiques. 32. sz. p: 9.; 33. sz. p: 11; 34. sz. p: 12; 38. sz. p: 21; 39. sz. p: 29.
- Tamás F.—Takáts T.—Péter Tiborné (1971): Építőanyag 23. 441.

Балинт, П.—Тот, К.: Результаты обработки данных испытания большого числа кирпичных глин с помощью вычислительной машины

Bálint, P.—Tóth, K.: Ergebnisse einer Computer-Aufarbeitung zahlreicher Untersuchungsdaten von Ziegelton

Bálint, P.—Tóth, K.: Computer Processing of a High Number of Clay Test Data

## Egyesületi élet

Egyesületünk Durvakerámiai Szakosztályának kaposvári csoportja 1973. április 9-én klubnap keretében tárgyalta meg az alagútkemenecés téglagyáraknál a szárítóknaál végzett légtechnikai mérések eredményeit.

A klubnapon meghívott előadóként résztvett Kóti Imre, a Békéscsabai Téglaiipari Vállalattól, valamint Szegletes Emil, a pécsi Téglaiipari Vállalattól.

Kóti Imre előadásában a békés-

csabai I—II. Téglagyár szárítójának fajlagos hőfelhasználását elemezte. Előadásában ismertette azokat az intézkedéseket, melyeket a szárítók jobb hatásfokának érdekében tettek. Előadása folyamán foglalkozott azokkal a tényezőkkel is, melyek az égetett áru fajlagos hőfelhasználását befolyásolják.

Epidiaszkópon levetítette a most készülő 72 db kemencekocsi gyártásának technológiáját.

Szegletes Emil a görcsönyi Téglagyár légtechnikai műszereinek elhelyezését és a műszerek által mutatott eredményeket ismertette. Előadásában kitért arra, hogy a szárítók jobb működésének feltétele a bemenő áru egyenletes minősége. (Nyersgyártási technológiai utasítás maradéktalan betartása).

*Fogarasi István* (kaposvári Téglaiipar) A köröshogyi téglagyárban a szárítónál végzett kísérleti mérések eredményeit ismertette. Előadásában bejelentette a mérések alapján szükségesse vált átalakítások elvégzését.

Előadások után széles körű vita alakult ki a szárítókkal kapcsolatos tapasztalatokról.

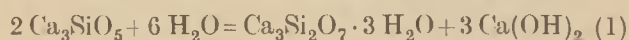
Keller Antal

# Szilikátanionok reakcióképességének változása a kalciumszilikátok és a cement hidratációja során

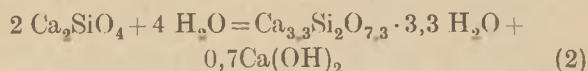
TAMÁS FERENC—FÁBRY MÁRIA  
Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet, Budapest

## Bevezetés

Amikor vízmentes trikálcium-szilikát,  $\beta$ -dikalcium-szilikát vagy portlandcement vízzel reagál, hidrolízis-hidratációs folyamat játszódik le, melynek sztöchiometriáját az alábbi egyenletek írják le: trikálcium-szilikát esetében [1]



és dikalcium-szilikát esetében [1]



A keletkező termék rosszul kristályosodott; szerkezete hasonlít a természetben előforduló tobermorit nevű ásványéhoz, ezért Brunauer [1] és az ő nyomán valamennyi többi kutató ezt a terméket tobermorit-gélnek nevezte. A tobermorit-gél „változó összetételű hidrátokból áll. Az általunk talált legalacsonyabb  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  arány stabilis tobermorit-gél esetében 1,39, a legmagasabb pedig 1,75 volt” [1]. Annak ellenére, hogy első pillanatban a fenti két egyenlet által mutatott reakciótermék diszilikátot jelezne, azaz olyan szilikátot, melyben molekulánként egy hídállású oxigénion van, Brunauer a termék képletét az alábbi módon adja meg:  $\text{Ca}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ez a képlet hídállású oxigénanionokat nem tartalmazó szilikátra utal, melynek szerkezete lényegében megegyezik a kiindulási anyag szerkezetével. Ez a képlet azonban nem tudja megmagyarázni a tobermorit-gél kísérletileg igazolt összetételbeli változatoságát.

Annak ellenére, hogy a kalcium-szilikátok és a portlandcement hidratációjával óriási szakirodalom foglalkozik, gyakran elhanyagolták az anion-szerkezet megváltozását a hidratációk során. Ennek oka elsősorban az volt, hogy az anionszerkezet megállapításának klasszikus módja: az erősebb

savval való kiszorítás módszere szilikátok esetében nem használható, mert a felszabaduló kovasavak nem stabilisak, és önként kondenzálódnak magasabb molekulású termékekké. A felszabadított kovasavak tehát a szokásos módszerekkel nem választhatók el úgy, hogy a kiindulási anyag anion-szerkezetét tükrözzék.

Újabbán leírtak néhány olyan módszert, melyek alkalmasak víz- vagy savoldható szilikátok anion-szerkezetének tanulmányozására. Lentz módszere [2] a felszabadított kovasavakat olyan módon védi meg a polikondenzálódástól, hogy a reakcióképes végesoportokat trimetil-szililezés útján blokkolja. Az ilyen módon blokkolt kovasavakat gázkromatográfiával vagy tömegspektrométerrel [3] lehet elkülöníteni. Lentz módszerét többszörösen ellenőrizték és módosították [3, 4, 5] de az eredeti gondolat, a szerkezet megőrzése a módosított eljárásokban is megmaradt.

A felszabadított kovasavak gyors megváltozását azzal is el lehet kerülni vagy legalábbis késleltetni, hogy az oldáshoz hideg és híg savakat használunk. A felszabaduló kovasavak ezután papírkromatográfiával szétválaszthatók [6, 7] vagy komplexképző szerekkel szemben tanúsított reakcióképességük alapján azonosíthatók. Rendszerint molibdátokat használnak komplexképzésre; ilyenkor a kovasavak jellegzetes sárgaszínű szilikomolibdát heteropolisavvá alakulnak át, melynek keletkezési sebessége fotometriával követhető [8], bár más komplexképzők pl. kinolin alkalmazásáról is beszámol a szakirodalom [9].

A fent leírt módszereket eddig elsősorban ismert szerkezetű szilikátok vizsgálatára alkalmazták (pl. olivin, forsterit, hemimorfit, szodalit, stb. esetében) abból a célból, hogy a módszerek érzékenységét és szelektivitását meghatározzák [10, 11], de nat-

rium-szilikát oldatok, kalcium-szilikátok, azok hidratációs termékei és rokon anyagok is vizsgálatra kerültek [9, 13, 14, 15].

## Kísérleti rész

### Anyagok

Kísérleteinkhez kiindulási anyagként trikálcium-szilikátot,  $\beta$ -dikalcium-szilikátot és kereskedelmi cementet használtunk. A tiszta szilikátokat a Veszprémi Vegyipari Egyetem Szilikátkémiai Tan-székén állították elő; ezek tisztaságát kémiai elem-zéssel, mineralógiai azonosságát pedig röntgen-diffrakcióval ellenőriztük. Az alkalmazott cement lábatlani „600” minőségű volt. Kémiai összetételét, számított ásványi összetételét és szilárdsági ada-tait (a KGST ajánlott szabvány szerint) az 1. tá-b-lázatban adjuk meg.

### Lábatlani 600-as cement tulajdonságai

Izz. veszt. ....	1,38%	C <sub>3</sub> S .....	40,17%
SiO <sub>2</sub> .....	21,17	C <sub>2</sub> S .....	30,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	5,60	C <sub>1</sub> A .....	9,77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	3,00	C <sub>4</sub> AF .....	9,12
TiO <sub>2</sub> .....	0,47	CaSO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O ..	4,06
CaO .....	62,17	szabad CaO ...	0,79
MgO .....	2,70	oldhatatlan ...	0,32
K <sub>2</sub> O .....	0,36		
Na <sub>2</sub> O .....	0,26		
SO <sub>2</sub> .....	2,39		

### Szilárdsági adatok

Kor-osztály	1	3	7	28	90	nap
$\sigma_{haj}$	24,5	40,1	50,6	73,1	77,7*	kp/cm <sup>2</sup>
$\sigma_{nyom}$	110	226	337	446	509*	kp/cm <sup>2</sup>

\*90 napos szilárdsági adat nem állt rendelkezésre. Helyette a hasonló összetételű tatabányai 600 cementre vonatkozó adatot adjuk meg.

### Minták készítése

A szilikátanionok reakcióképességét cementpé-pek-ből készített próbatesteken határoztuk meg. Ezeket az alábbi módon készítettük: a finom por-alakú kiindulási anyagokat a vizsgálat előtt kiizzi-tottuk a levegő nedvességtartalmának hatására esetleg képződött hidrátok elbontása céljából. A ki-izzított mintákat légmentesen lezárt edényekben őriztük. A cementpépeket 0,35 víz/cement ténye-zővel készítettük el szén-dioxidmentes légkörben. A kapott iszapokat vákuum-exszikkátorban 15—20 percen keresztül vákuum alatt mentesítettük a léghuborékoktól, majd 10 mm belső átmérőjű és 100 mm hosszú műanyagcsövekbe szivattuk. A pé-pekkel telt csöveket ezután gondosan lezártuk, hogy megakadályozzuk a víz elpárolgását és az esetleges karbonátosodást. Az anyagokat szobahő-mérsékleten hosszabb időn át érleltük, majd a mű-anyagcsöveket lefejtve vizsgáltuk.

## Módszer

A szilikátanionok reakcióképességét a molib-dénsavval szemben mutatott reakciósebességi ál-la-lódó ( $k$ ) alapján fejezzük ki. A  $k$  meghatározásá-hoz módosított Thilo—Wieker—Stade módszert [8] használtunk.

A módszer leírása: az anyagot hideg híg sósav-ban oldjuk ( $2 \pm 0,5$  °C, 0,05  $N$ ). A SiO<sub>2</sub> koncentrá-ciója nem haladhatja meg a 2 mg-ot 100 ml oldatra vonatkoztatva. Az oldás 2—3 perc alatt befeje-ződik. Ezután az oldatot gyorsan 25 °C-ra melegít-jük, hozzáadunk 2 ml 10%-os ammóniummolibdát oldatot, melynek hőmérsékletét ugyancsak 25 °C-on tartjuk és gyors keverés után az oldatot a foto-méter küvettájába töltjük. Az oldat fényátereszté-sét 400 nm hullámhosszúságon az idő függvényé-ben regisztráljuk. A mérés alatt a fotométer kamra hőmérsékletét 25 °C-on kell tartani. Vizsgálataink során magyar gyártmányú Jurány—Kovács rend-szerű „Extinkciometert” használtunk, melynek kimenetét magyar gyártmányú (KUTESZ) kom-penzográfhoz csatlakoztattuk.

A módszer alapja a következő reakcióegyenlet:



A molibdénsavval csak a SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> ionok reagálnak; valamennyi többi szilikátanion először SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> io-nokká alakul depolimerizáció útján és csak azután reagál a molibdénsavval. Mivel ez a depolimerizá-cióis idő a kovasav szerkezetétől függ, a sárgaszínű sziliko-molibdát heteropolisav keletkezési sebessé-gének mérése útján a kiindulási anyag szilikát-anion szerkezetére következtethetünk.

A heteropolisav képződése elsőrendű reakció lé-vén, a sebességi állandó,  $k$  kifejezhető mint

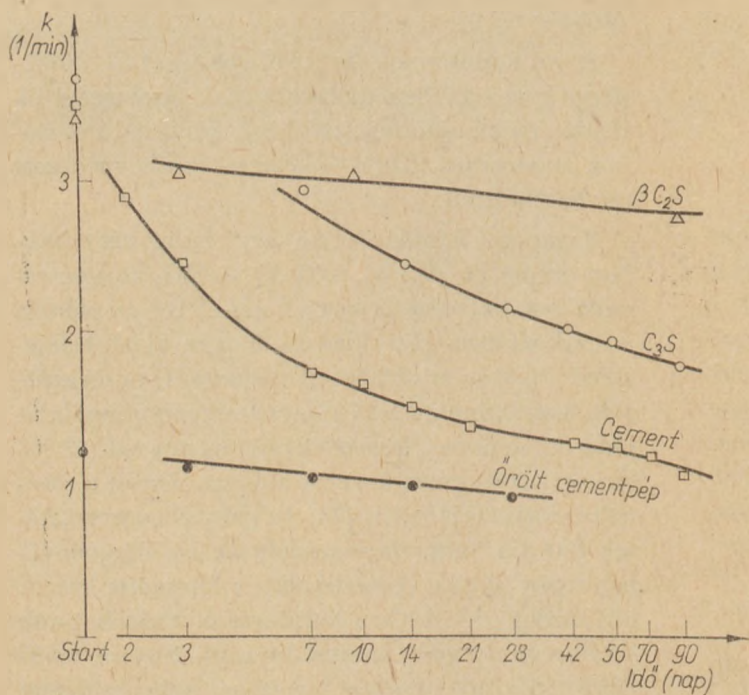
$$\frac{dc}{dt} = k \cdot c$$

ahol  $c$  a koncentrációt,  $t$  az időt jelenti. A  $k$  reakció-sebességi állandó dimenziója 1/perc. Mivel híg ol-datokban érvényes a Lambert—Beer törvény, az extinkció ( $E$ ) arányos a  $c$  koncentrációval, tehát a fenti egyenlet így is írható:

$$\frac{dE}{dt} = k \cdot E$$

A  $k$  értékeit a legkisebb négyzetek módszerével szá-mítottuk ki. Általában 3—10 párhuzamos mérést végeztünk; a mérések standard szórása  $\pm 0,09$ -nek adódik.

A módszert a Német Tudományos Akadémia Szervetlen Kémiai Intézete által rendelkezésünkre bocsájtott egyásványos standard anyagokkal hite-lesítettük. Erre a hitelesítésre azért volt szükség,

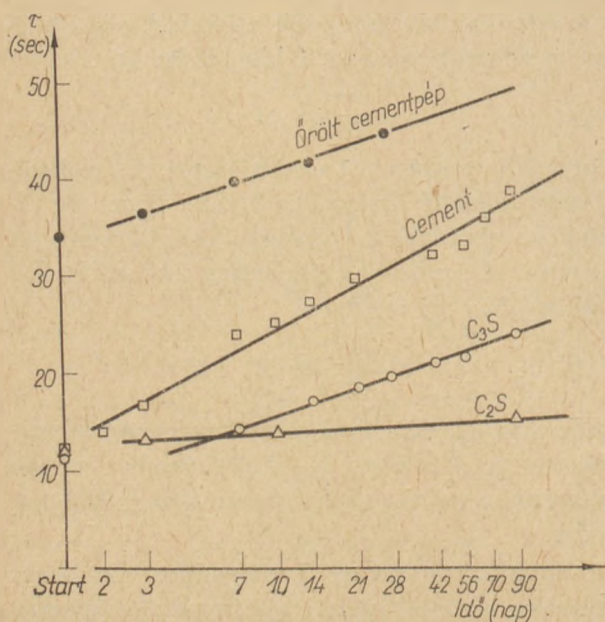


1. ábra. A  $k$  értékének változása a szilárdulási idő függvényében

mert a mi kísérleti körülményeink eltértek a német laboratóriumban alkalmazott körülményektől. A hitelesítés eredményeit a 2. táblázat mutatja.

### Eredmények és azok értékelése

A kapott eredményeket grafikus formában az 1. ábrán mutatjuk be. Ha nem magát a  $k$  értéket, hanem a reakció felezési idejét, ( $\tau = \ln 2/k$ ) ábrázoljuk az érlelési idő logaritmusának függvényében (2. ábra), egyeneseket kapunk. Jól láthatjuk, hogy mindhárom kiindulási anyag: a trikálcium-szilikát, a  $\beta$ -dikálcium-szilikát és a cement csaknem azonos



2. ábra. A felezési idő ( $\tau$ ) változása a szilárdulási idő függvényében

2. táblázat

Standard anyagokkal végzett hitelesítés eredményei

Anyag	Anion szerkezet	Sebességi állandó, $k$ 1/perc	
		(8)	SZIKKTI
$\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	monoszilikát	1,7	3,54
$\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	diszilikát	0,90	0,86
$\text{KHSiO}_3$	ciklo-tetraszilikát	0,67	0,63
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_8$			
$\text{Si}_8\text{O}_{20}$	diciklo-tetraszilikát	—	0,27
$\text{Ca}_2\text{Na}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$	ciklo-hexaszilikát	—	0,43

$k$  értékkel rendelkeznek (rendre 3,68; 3,49 és 3,44). A hitelesítés eredménye alapján feltételezhetjük, hogy ezek mind monoszilikátok (a standard monoszilikát  $k$  értéke 3,54).

Az ábrákon jól látható, hogy a szilikátanionok reakcióképessége ( $k$  értéke) a hidratációs idő előrehaladásával egyre csökken. A csökkenés mértéke legnagyobb a cement, közepes a trikálcium-szilikát, és igen kicsi a  $\beta$ -dikálcium-szilikát esetében. Ez jól mutatja, hogy a cementben levő kalciumszilikátok hidratációsebességét a többi klinkerásvány is befolyásolja.

A szilikátanionok reakcióképességének csökkenését az anionban levő hídállású oxigén-ionok okozák. Ennek alapján a hidratáció alapvető lényegét az alábbi egyenlet fejezi ki:



azaz az oxigén-ionok diszproporcionálódnak.



A (4) egyenletben az  $O^-$  olyan oxigén-iont jelent, melynek két vegyértéke közül az egyik szilíciumhoz, a másik kalciumhoz (vagy más kationhoz) kötődik;  $O^{2-}$  olyan oxigén-iont jelent, melynek mindkét vegyértékét kation köti le; végül  $O^0$  olyan oxigén-iont jelent, melynek mindkét vegyértéke szilíciumhoz kötődik (hidállású oxigén-ion).

A kiindulási cementásványok egyike sem tartalmaz  $O^0$  iont azaz más szavakkal kifejezve mindkettő monomer: a  $\beta$ -dikalcium-szilikát 4  $O^-$  iont a trikalcium-szilikát 4  $O^-$  iont és 1  $O^{2-}$  iont tartalmaz [16, 17].

A kalcium-szilikátok hidratációja esetében Brunauer két egyenlete (1) és (2) úgy is értelmezhető, hogy a kiindulási klinkerásványok monoszilikát-anionjaiban az  $O^-$  ionok egynolcad része  $O^0$  ionokká alakul és ezt egy  $O^{2-}$ -ion képződése ellen-súlyozza. Ez az  $O^{2-}$  ion kötődik a szerkezetből kilökődő  $Ca^{2+}$  ionhoz,  $CaO$ , vagy helyesebben  $Ca(OH)_2$  keletkezik. Az egy hidállású oxigén-ionnak megfelelően tehát a kiindulási monomerből dimer képződött. A folyamat tovább is folytatódhat, hosszabb  $SiOSiOSiOSi$  láncok, ezek egymáshoz kapcsolódásával pedig gyűrűk, rétegek térszerkezetek alakulnak ki. Mivel természetesen különböző polimerizációs fokú szilikátanionok egyidejűleg vannak jelen, mintáink  $k$  értéke az átlagot fogja mutatni.

A  $k$  vizsgálataink során elért legkisebb értéke 1,04. Ez valamivel nagyobb, mint a diszilikát-anion  $k$  értéke. Ez azonban semmiképpen sem jelenti azt, hogy a 90 napig hidratált cementpép túlnyomó mennyiségben diszilikát-anionokat tartalmazna. Először, a szilikát-anionok reakcióképességét nem közvetlenül a molekulasúly befolyásolja. Másodsor: még a leghosszabb ideig hidratált mintákban is röntgendiffrakcióval kimutatható a vízmentes kalciumszilikátok jelenléte. Ugyanezt más módszerrel is bebizonyítottuk: a 10 hétig hidratált cementmintát (ezalatt a  $k$  érték 3,41-ről 1,22-re csökkent) ismét megőröltük, vízzel kevertük, majd a szokásos módon szilárdítottuk. A minta tovább hidratálódott és szilárdult és eközben a  $k$  érték tovább csökkent egészen 0,87-ig, azaz elérte a tiszta diszilikátra jellemző  $k$  értéket. És még ez a minta is meglehetősen nagy mennyiségben tartalmazott vízmentes monomert, elsősorban  $\beta$ -dikalcium-szilikátot, jelezve azt, hogy szükségszerűen nagyobb molekulájú szilikátok is jelen vannak. A polimerizációfok azonban kicsiny a szerves műanyagokéhoz képest, helyesebb azért az „oligomerizáció” szó használata [18].

Az oligomerizációt jelzi a tobermorit-gél fajlagos felületének állandó csökkenése a szilárdulás és táro-

lás során [19]. A folyamat követhető volna továbbá a szilárdulás során keletkező tobermorit-gél  $CaO/SiO_2$  arányának vizsgálata útján, természetesen a képződött szabad mésztartalmat valamilyen szelektív oldószerrel kioldva. Steinherz [20] e módszer fordítottját használta: meghatározta a szilárdulás során kialakuló tobermorit-gélből kioldható szabad mésztartalmat a hidratációs idő függvényében. Az előbbi esetben a  $CaO/SiO_2$  arány állandó csökkenése, az utóbbi esetben a kioldható szabad mésztartalom állandó növekedése várható a hidratációs idő előrehaladásával. Figyelembe kell azonban venni, hogy a szelektív kioldáson alapuló módszerek eredményeit a szemcsenagyság nagyon erősen befolyásolja: apró szemcsékből feltehetően nemcsak a szabad, hanem a kötött mészs is kioldódik. Ez lehet az oka annak, hogy Steinherz [20] a hidratációs idő függvényében nem egyenletes növekedést tapasztalt, hanem a kioldott szabad mésztartalom időnként visszaeséseket is mutatott; az általa publikált görbék általános trendje azonban határozott növekedésre utal.

### Következtetések

1. A trikalcium-szilikát,  $\beta$ -dikalcium-szilikát és a portlandcement hidratációja során keletkező szilikát-anionok reakcióképessége a hidratációs idővel állandóan csökken.

2. E csökkenés mértéke legkisebb a  $\beta$ -dikalcium-szilikát, közepes a trikalcium-szilikát és legnagyobb a portlandcement esetében.

3. A reakcióképesség csökkenése a szilikát-anionban keletkező hidállású oxigén-ionokkal, vagy más szavakkal kifejezve a  $SiO_4^{4-}$  monomerek polimerizációjával és nagyobb molekulasúlyú termékek (láncok, gyűrűk, rétegek stb.) keletkezésével hozható összefüggésbe. Mivel azonban ez a polimerizáció a szerves műanyagokhoz képest sokkal kisebb mértékű, az oligomerizáció kifejezés használatát javasoljuk.

4. A reakcióképesség meghatározása csak átlagosan jellemzi a polimerizáció fokot; a valóságban különböző összetételű és szerkezetű szilikát-anionok egyensúlyáról van szó a megszilárdult portlandcementben.

### Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki dr. W. Wiekernek, a Német Tudományos Akadémia Szervetlen Kémiai Intézete (Berlin-Adlershof, NDK) igazgatóhelyettesének a hitelesítéshez szükséges szilikát minták rendelkezésre bocsájtásáért.

### Függelék

A  $k$  értékének számítása a legkisebb négyzetek módszerével

A kompenzográf az idő ( $t$ ) függvényében rajzolja fel a transzmisszió ( $T$ ) értékeit. Ebből az extinkciót ( $E$ ) a következőképpen számítjuk:

$$E = \lg \frac{100}{T}$$

Mivel Lambert — Beer törvénye érvényes, így is írhatjuk:

$$\frac{\Delta E_i}{\Delta t_i} = k \cdot E_i + a$$

ahol  $E_i$  a  $t_i$  időben mért extinkciót jelenti, az  $a$  állandó. Azaz elsőfokú egyenletet kaptunk. Vezessük be az alábbi jelölést:  $\Delta E_i / \Delta t_i = Y_i$  és válasszunk ki  $n$  számú összetartozó  $Y_i - E_i$  értéket. Számítsuk ki azt a  $k$  értéket, amelynél a mért értékek és a számított értékek közötti különbségek négyzeteinek összege minimumot ér el. Ehhez az alábbi egyenletrendszerrel kell megoldani:

$$\sum_{i=1}^n Y_i - n \cdot a - k \sum_{i=1}^n E_i = 0$$

és

$$\sum_{i=1}^n Y_i \cdot E_i - a \sum_{i=1}^n E_i - k \sum_{i=1}^n E_i^2 = 0$$

## Irodalom

- [1] Brunauer, S. (1962): American Scientist 50, 210.
- [2] Lentz, C. W. (1964): Inorg. Chem. 3, 574.
- [3] Wu, F. F. H.—Götz, J.—Jamieson, W. D.—Masson, C. R. (1970): Jour. Chromatography 48, 515.
- [4] Götz, J.—Masson, C. R. (1970): Journ. Chem. Soc., Sect. A 2683.
- [5] Götz, J.—Masson, C. R. (1971): Journ. Chem. Soc., Sect. A 686.
- [6] Wieker, W.—Hoebbel, D. (1969): Z. anorg. allg. Chem. 366, 139.
- [7] Wieker, W. (1972): Épitőanyag 24, 188.
- [8] Thilo, E.—Wieker, W.—Stade, H. (1965): Z. anorg. allg. Chem. 340, 261.
- [9] Funk, H. (1969): Proc. 5th Symp. Chemistry of Cement, Tokyo, 2, 128.
- [10] Thilo, E. (1967): Silikattechnik 18, 171.
- [11] Wieker, W. (1968): Silikattechnik 19, 240.
- [12] Stade, H.—Wieker, W. (1971): Z. anorg. allg. Chem. 384, 53.
- [13] Lentz, C. W. (1966): Highway Res. Board, Spec. Report No. 90 p. 269.
- [14] Komatsu, K.—Tohyama, I.—Kawahara, A.—Nakamura, T. (1971): Kogyo Kagaku Zasshi 74, 160.
- [15] Wieker, W.—Stade, H. (1967): Proc. Int. Symp. on Autoclaved Calcium Silicate Products, London p. 125.
- [16] Cruishank, J. (1965): Acta Cryst. 17, 685.
- [17] Jeffery, J. W. (1952): Acta Cryst. 5, 26.
- [18] Tamás, F. (1972): Proc. Symp. on Science and Research in Silicate Chemistry, Brno p. 70.
- [19] Collepari, M.—Massidda, L.—Usai, G. (1971): il cemento 68, 3.
- [20] Steinherz, A. R. (1971): Revue Matériaux, No. 652—653, 36.

Tamás Ferenc—Fábrý Mária: Szilikácionok reakcióképességének változása a kalciumszilikátok és a cement hidratációja során

Megvizsgáltuk a trikálcium-szilikát,  $\beta$ -dikalcium-szilikát és portlandcement hidratációja során keletkező szilikácionok reakcióképességét olyan módon, hogy mértük az anionokból képződő szilikomolibdén-sav kialakulási sebességét. E reakció sebességi állandója ( $k$ ) mindhárom kiindulási anyag esetében azonos és megfelel a monoszilikát  $k$  értékének. A hidratáció során a  $k$  értéke állandóan csökken: a csökkenés mértéke legnagyobb a cement és legkisebb a  $\beta$ -dikalcium-szilikát esetében. A  $k$  csökkenését a szilikát-anionokban keletkező hidálási oxigén-ionok okozzák. A  $k$  értékek a hidratáció során határozott végső értékekhez közelednek; különleges módszerrel pl. a megszilárdult cementpép újraőrlésével és újrahidratálásával a  $k$  a határértéken túl is csökkenthető.

Тамаш, Ференц—Фабри, Мария: Изменение реакционной способности силикатных анионов при гидратации силикатов кальция и портландцемента

Изучалось изменение реакционной способности силикатных анионов трехкальциевого силиката,  $\beta$ -двухкальциевого силиката и портландцемента в процессе гидратации путем определения констант скорости реакции ( $k$ ) формирования из них силико-молибденовой кислоты. Для негидратированных веществ значения „ $k$ “ идентичны, что свидетельствует о том, что анионная структура их одинаковая (моносиликатная). В ходе гидратации величина „ $k$ “ постепенно уменьшается, причем наибольшее уменьшение наблюдается в случае портландцемента, а наименьшее — в случае  $\beta$ -двухкальциевого силиката. Такое снижение величины „ $k$ “ должно приписываться образованию мостовых кислородных ионов в силикатном комплексе. Величина „ $k$ “ стремится к некоторому постоянному значению; дальнейшее снижение „ $k$ “ может достигаться например повторным помолком затвердевших образцов с последующей вторичной их гидратацией.

Tamás, Ferenc—Fábrý, Mária: Die Änderung der Reaktivität der Silikatanionen im Laufe der Hydratation der Kalziumsilikate und des Zementes

Es wurde die Reaktivität der im Laufe der Hydratation von Trikalziumsilikat, von  $\beta$ -Dikalziumsilikat und von Portlandzement entstehenden Silikatanionen untersucht, indem die Entwicklungsgeschwindigkeit der sich aus den Anionen bildenden Silikomolybdensäure gemessen wurde. Die Geschwindigkeitskonstante ( $k$ ) dieser Reaktion ist bei allen drei Ausgangsstoffen gleich und entspricht dem  $k$ -Wert des Monosilikates. Der Wert der Konstante  $k$  nimmt im Laufe der Hydratation stetig ab; das Maß dieser Abnahme ist bei Zement am größten und bei  $\beta$ -Dikalziumsilikat am kleinsten. Die Abnahme der Konstante  $k$  wird durch die in den Silikationen entstehenden Brückensauerstoffionen verursacht. Die Werte der Konstante  $k$  streben im Laufe der Hydratation einem gewissen Endwert zu; mit besonderem Verfahren, z. B. durch ein wiederholtes Mahlen und neuerlicher Hydratation des verfestigten Zementbreis kann der Wert der Konstante  $k$  auch über den Grenzwert hinausgehend herabgesetzt werden.

Tamás, Ferenc—Fábrý, Mária: The Change in Reactivity of Silicate Anions during the Hydration of Calcium Silicates and Cement

The change in reactivity of the silicate anion complex of tricalcium silicate,  $\beta$ -dicalcium silicate and portland cement during hydration was studied by measuring the rate constant ( $k$ ) of the silicomolybdic acid formation. The three anhydrous starting materials have identical  $k$  values indicating their identical monosilicate anion structure. During hydration the value of  $k$  decreases continuously; the rate of decrease of  $k$  is highest in case of cement and lowest in case of  $\beta$ -dicalcium silicate. The decrease of  $k$  can be attributed to the formation of bridging oxygen ions in the silicate complex.  $k$  tends to reach a final, limiting value; beyond this  $k$  can still be decreased by special techniques as e.g. by regrinding and rehydrating the hardened samples.

# A herendi porcelánművészet és európai összefüggései

MOLNÁR LÁSZLÓ

Éötvös Loránd Tudományegyetem Művészettörténet Tanszék

Az európai porcelánművészet alakulására és fejlődésére erősen rányomta bélyegét a felvilágosodást közvetlen megelőző évtizedek természettudományi fejlődése. Az európai kerámia és ötvös formahagyomány, valamint a keleti porcelánok folyamatos beáramlása eredményezték a stílus formálódását. Ennek mintegy eredményeként jött létre az európai porcelánművészet, mint *önálló stílus kategória*. Szükséges azonban egy alapvető ellentmondást felfedni, illetve a fogalom használatakor figyelembe venni. Az európai porcelánnak, majd stílusának megszületése, alakulása és fejlődése, első nagy korszakának (kb. 1740—1753) virágzása, majd hanyatlásának időszakában, de azt megelőzően is jelen van kontinensünkön a kelet művészete. Ez a jelenlét szoros függvénye a gazdasági és kereskedelmi tevékenységnek, Kelet és Európa évszázadok alatt létrejött kapcsolatának, amely tárgyi és szellemi vonatkozásaiban egyaránt érzékelhető. — Tehát, amikor az európai porcelán stílusáról, *mint egy adott kor egyetemes, társadalmilag létrehozott művészeti eredményének* létrejöttéről szólunk, abban szükségszerűen kelet tárgyi, szellemi és szemléleti hatásaira is utalunk. Tények bizonyítják, az európai művészetben, hogy különösen a porcelánművészet, de az iparművészet más területei sem immunisak a kelettel szemben.

A keleti művészet felszívódása azonban korántsem egysíkon ment végbe. A XVIII. században még egyideig fennmaradtak a sajátos keleti formálású edények az európai porcelánok között, amelyek többé-kevésbé európaizálva, de keleti hatásukat megőrizték. Éppen Hüröld, de más gyárakban dolgozó művészek is — gyakran — fordulnak kelethez ötletért, témáért. Ettől eltérőnek tekintjük, és másféle hatást mutatnak az olyan edények, amelyek a keletitől különböző — étkezésnek megfelelő formák megalkotását igényelték, de hatá-

sukban, vagy — és ez a gyakoribb — diszítésükben megtartották kelet szín, motívum kompozíció világát. Ebben ismét két irányzat figyelhető meg. Az egyik a keleti kerámiák diszító motívumainak hatása, a másik — az európaihoz mért dekoratív — keleti képzőművészeti alkotások, amelyek előképpül szolgálnak a tervezőknek, a festőknek.

Az önálló stílus kategória második ismérve,



1. ábra. Alt-Wien szobor J. J. Niedermeyer (?) 1750 k.

illetve eredője a porcelánplasztika, illetve annak önállósága, autonóm jellege. Mint előbb megjegyeztük az anyag újdonsága és előállításának, megmunkálásának sokoldalúsága lehetővé tette széles körű alkalmazását mind a szakrális, mind a profán témák ábrázolására. Nem vita kérdése, hogy a porcelánplasztika a művészettörténeti diszciplínák között foglal helyet. Önálló, mint bármelyik más anyagból készített plasztikai alkotás, amely témájában, mondanivalójában ugyanúgy alkalmas a társadalmi valóság érzékletes kifejezésére. *A porcelánművészet, mint kategória fogalma* (plasztika, edény, díszmű) *is feltétlen tükrözi kora társadalmának, nem csak a művészet, de a technikai fejlettség vonatkozásában is.* Amennyiben ez a tétel helyes: magában hordozza a szüntelen változást, a technika tökéletesedését, a társadalmak egymásutániságát és azon belül, a művészet szerepét, feladatát.

Az edény és díszmű önálló stílusával kapcsolatban, a részben már vázolt problémák képezhetik vita tárgyát. Az európai táplálkozási igény és annak állandóan változó — minőséget nem mindig eredményező étkezési kultúrája hatással lehet az edények milyenségére, a kor iparművészeti stílusáramlatai, gyártási technológiája pedig annak megjelenési formájára. Ebben a vonatkozásban a XVIII. század uralkodó stílusformái nyomonkövethetők valamennyi porcelánterméken, szinte az uniformizálódásig.

Az európai porcelánművészet eredőinek elemzésénél a létrehozó gyártól függetlenül jelentkezik a

keleti hatások és a fémformák átvétele, a korábbi európai kerámiaművészeti eredmények szublimálódása a porcelánművészetben. Szükséges azonban legalább vázolni azokat a törekvéseket, amelyek tovább motiválják e művészet összetevőit: Meissen szerepe iránytmutató és stílust szülő helyzete miatt feltétlen kiemelendő. Bécs—Velence—Nápoly—Sèvres—Szentpétervár stb., tevékenysége említhető mint olyan, ahol a meisseni eredményeket a helyi társadalmi körülmények is alakították, gazdagabban formálták és számos olyan egyéni jellemzőjét alakították ki a porcelánnak, amely feltétlen külön is értékelendő. A karakterisztikusabb formákat mutató fejlődés vált azután a nagyobb regionális területeken újabb erjesztővé. A szentpétervári cári porcelánüzemtől földrajzilag a moszkvai és dulovoi ugyan távol esik, de az előző kisugárzásának hatása a klasszikus korban jól érzékelhető. Hasonló a helyzet a thüringiai manufaktúrákkal, de a XVIII. század végén és a XIX. század első évtizedeiben létrejött csehországi gyárakkal, illetve azok művészeti munkásságával kapcsolatban is. Amikor rámutatunk a helyi és regionális sajátosságára, csak hangsúlyozzuk ezáltal azt a nagyfokú integrálódást, aminek a XVIII. századi virágzás korában Meissen a fókusza. A klasszikus-kort felváltó következő század az eklektika kora, amikor megszűnik Meissen primátus szerepe az európai porcelánművészet alakulására és fejlődésére gyakorolt hatása. A XX. század korának problémáit csak megkíséreljük felvázolni,



2. ábra. Herendi porcelán Capodimonte másolat 1846

az eddigi történeti tapasztalatok szerint vázlatosan értékelni, rendszerbe foglalni.

Talán túlzottnak tűnő időzés után könnyebb annak kifejtése, hogy miért is hanyatlott le a virágzó meissenai, vagy akár ludwigsburgi porcelánművészet. A művészettörténettudomány szakmai nyelvezetében ilyenkor a stílus kifáradásról, elerőtlenedésről szólhatunk, de *elsősorban a társadalom változása az előidéző tényező*. A formák és díszítmények túlhajtása, az anyagszerűség felső határainak áttörése, egyáltalán a porcelánanyag teljes birtokbavétele történt meg az adott fejlődési fokon. Korunkban messze túlszárnyalható, éppen a technika és technológia magasszintű fejlődése következtében mind az, ami akkor virtuozitásnak, kuriozitásnak számított. — Mégsem azt igényli a társadalom, hanem azt, ami szemléletéhez kapcsolódik. Továbbá, ahogyan az ábrázolóművészetben megjelentek az új formák, a XVI. Lajos korának egyszerűsítő művészeti szemlélete, majd eredményei, úgy a porcelán mint anyag, nem maradt immunis az áramlatoktól. Az empire, mindössze néhány évig virágzik, utána egymást követik a korábbi stílusok „neo” változataikkal, és már a XIX. század egyre gyorsuló, magávalragadó kora jelzi a porcelánt, előbb az országos kiállításokon, majd a társadalmi szükségletből fakadó világtárlatokon. (London 1851, New-York 1853, Párizs 1855, 1867, London 1862, Bécs 1873, Philadelphia 1876. Bruxelles 1880., stb.)

Szükséges ez esetben Herend történetére utalni, ahol minden bemutatóra újabb és újabb — már a múltat idéző — keleti, vagy európai stílust teremtettek újjá, lehetőleg a XVIII. századi virágzás korát idéző előadásmódban. Nem túlzás, ha a legtöbb európai porcelángyár tevékenységére is jellemzőnek tartjuk ezt, még Meissen esetében is, ahol a reneszánsz (!) porcelánstílust is megteremtik a XIX. sz. utolsó harmadában. — Természetesen „neo-reneszansz”-ról és rövid életű kísérletéről van szó. — Mi idézte elő végső soron azt a gyors változást, ami az iparművészet egészét tekintve a korban talán a porcelánban fejeződik ki legszembetűnőbben? Az anyag egy évszázad múlva is újnak és egyre nélkülözhetetlenebbnek minősült. Egyre több használható jótulajdonságát fedezték fel az évtizedek során, nemcsak a művészet, de a technika számára is. Előállítására egyszerűsödött, mind három területe; a plasztika, az edény és a díszmű használata nagymértékben popularizálódott. Ugyanakkor *szaporodtak a XIX. században a társadalom belső ellenmondásai, amelyek törvényszerűen hatottak a művészet egészére, azonban belül a porcelánművészet alakulására is.*



3. ábra. Szentpétervári porcelánszobor Sz. Sz. Pimenov 1818

A magyarországi porcelánművészet története korban és jellegben egyaránt eltérő az európai fejlődéstől. Társadalmi eredőit kutatva, azzal a sajátossággal találjuk magunkat szemben, ami a képzőművészet fejlődésének egészére is vonatkozik, és a porcelánművészet fejlődése is csak azzal összefüggésben vizsgálható. — A szobrászat, a festészet, a grafika, de az építészet fejlődése sem egyszerűen csak időbeli fázis eltolódással jelentkezik, hanem az európaiktól eltérő tematikában is.

Amikor a herendi porcelángyár alapjait 1825-ben megvetik és az azt követő évtizedekben az ipari és a művelődési eszközök is a nemzetivé válást, a függetlenséget szolgálják, így a herendi fejlődést is ez irányítja. Az első londoni világtárlat 1851-ben döntő folyamatot elindító az európai gazdasági életben, de kihat az egész földre is. Herend, előzményei bár eltérőek az általános fejlődési ismérvektől, ekkor bekapcsolódik a nemzetközi életbe és ez ismét két és fél évtizedes korszakát jelenti az üzemnek. Az akkori időszakban létrehozott porcelánokat a XX. századiakhoz viszonyítva, azoktól megkülönböztetve nevezik ó-herendi-nek, vagy más klasszikus gyárhoz hasonlóan „Vieux Herend”-nek. A herendi művészet létrehozása, virágzása az 1873-as bécsi világkiállításig bezárólag nevezhető Ó-herendi stílusorszaknak. A *Vieux*



4. ábra. Vieux Herend tányér 1875 k.

Herend kifejezi azt a folyamatos compilláló újratemtő tevékenységet, ami a klasszikus XVIII. századi európai, valamint általában a kínai és japán porcelán előképek felhasználásával ottani műhelyekben létrejött. Ma már éppen az újabb és korszerűbb kutatások eredményei világítanak rá Herend sajátos szerepére, elsősorban a gyár történetének idézett szakasza (1851–1876) művészeti eredményeire. Huszonöt esztendő alatt nem történt más a herendi modellműhelyben és festődében, mint időről-időre, azaz egyik világhiállításról a másikra történő felkészülés, — ami minden esetben egy újabb klasszikus forma, dekor, technika birtokbavételével gazdagította a magyar porcelánt. Ez a tevékenység szorosan kapcsolódott a hazai társadalom mindvégig feudális jellegű igényéhez, valamint a külföld egyre nagyobb tempóban iparosodó világától elforduló, nosztalgikusan romantikát kereső rétegek aktívan ható igényéhez.

Ahogy a XVIII. században a porcelán sajátos anyaga szükségszerűen formálta és olvasztotta magában egyé az anyagtól (porcelán) korábban idegent és hozta létre az európai porcelánművészet első nagy szintézisét, hasonlóan, de más társadalmi és történelmi viszonyok között alakították kellő tudatossággal a művészettörténet tudomány számára alkalmazható és a lényegét magába foglaló herendi művészetet.

A XIX. század ipari fejlődésének a tömegtermelés, a mennyiség a meghatározója, az ipari termelési mód uralmának kiépítése. A porcelánipar és ez esetben nem művészet — is szükségszerűen követte ezt a tendenciát. Más kérdés a művészetre gyakorolt hatása az ipar ilyen fejlődésének. — A folyamatosan feltöltődő ipari munkásság igénye formálódik, a polgári rétegek, mint mobiliák előtérbe

kerülnek, anyagi helyzetek viszonylag gyorsan változnak. Az uralkodó körök stabil jellege megszűnik, ez a művészet iránti szükségletet alapjában változtatja meg. A megváltozott összigeny további ösztönzést adott a porcelántermelésnek. Ahogy a klasszikus átfogó stílusok kora befejeződött a nagyművészetben, ugyanúgy megszűntek az olyan stíláriis tendenciák a porcelánnál. A termelés szerkezete mennyiségi tényezők arányában fejlődött, a minőség háttérbe szorult. A XIX. században a klasszikus meissenai porcelánokat, a Watteau-jeleneteket, a japán teaházak belsőjét ábrázoló metszeteket, barokk puttókat, a nyomdai sokszorosításban kialakult raszterre bontott formában (matrica) alkalmaznak az edényeken, és olcsó aranyozást. Ismételten mennyiségi tényezők kerültek előtérbe.

Egy-egy uralkodói, főúri készlet létrehozása továbbra is feltétlen művészi, tervezői feladat, az eredmény tükrözi a kor eklektikus szemléletét mind Meissenben, mind Leningradban, de Herenden is. A termelés egészére a fentebb vázoltak minőségi szintje jellemző. Tehát a megteremtődött nagyüzemi termelés hatott a porcelániparra, ugyanakkor a termeléshez mérten, valóban új művészet nem jöhetett létre, mert a társadalom igénye, a művészet egészének helyzete még ezer szállal kötődött az előző kor képeihez. A technikai eszközökkel sokszorosított díszítmények, a „matricák” témája nem új, a régít konzerválta és terjesztette széles körben tovább. Ennek a maga korában sem tekinthető örvendetes jelenségnek a következményei a XX. században is érzékelhetők. Végső so-



5. ábra. Herendi tányér, keleti minta eklektikus XIX. sz. vége

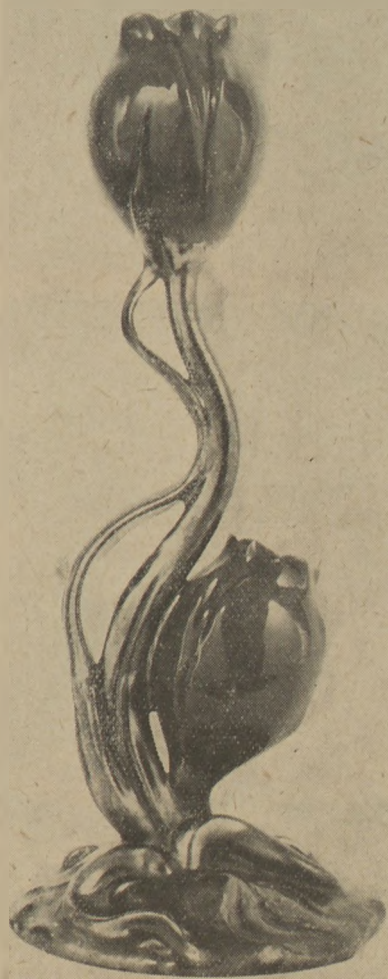


6. ábra. Herendi váza, neo-rocoko modorban XIX. sz. vége

ron a XIX. században elindult ipari fejlődés művészeti eredményei a porcelán tömegtermelés esztétikai vonatkozásában csak a század második felében bontakozik ki. Ugyanekkor azonban újabb tendencia érvényesülése figyelhető meg a porcelán művészetben. Egyre erősödő nosztalgia a múlt, a romantika irányában. Szükségszerűen kerülnek ismét a nagyhírű gyárak műterméibe és festődéibe a klasszikus XVIII. századi figurák és edények. Azokat felújítják, korszerűsítik, átmintázzák mind a formában, mind a díszítményben. Ez a törekvés azonban ugyanúgy, mint a múlt században egy-egy reprezentatív készlet összeállítása nem volt társadalmi méretekben hatással a porcelán művészi szintjére, ma sem befolyásolja a társadalmi méretű porcelánművészeti eredményeket.

Amikor 1923-ban a harmadik részvénytársaság megalakult a Herendi porcelángyár megmentésére, még szerte Európában, az első világháború következményeként létrejött gazdasági pangás volt a jellemző. A herendi porcelángyár ezideig, pontosab-

ban 1896-tól közel három évtizedig működött a Farkasházy Jenő tulajdonaként, művészeti irányításával. Az általa meghonosított, de inkább csak a kísérlet, mint sem az üzemszerű termelésbe bevezetett szecesszió formai megoldás és a „pate sur pate”, mint művészi kifejezés újabb lehetősége, nem váltak széles körben ismertté, mindössze néhány nemzetközi kiállításon hoztak sikert a gyárnak (Paris 1900, Szentpétervár 1900.). Az a tény, hogy a herendi manufaktúra az európaiaktól eltérő fejlődés útján jutott el a századfordulóhoz, erősen rányomta bélyegét a következő évtizedre is. Amikor már a családi vállalkozásként működő manufaktúra, semmilyen vonatkozásban nem volt életképes. A felszerelésében és a vezetés szemléletében, a termelés szervezésében egyaránt magát túlélő vállalkozás megmentése csakis egy újabb részvénytársaság keretében volt lehetséges. Az új Herendi Porcelángyár Rt. akkor már csak is a fejlett kapitalisztikus termelés általános elvei alapján szerveződhetett.



7. ábra. Zsolnay váza, szecessziós modorban 1880 k.



8. ábra. Herendi váza, szecessziós modorban 1900 k.  
(másolat)

A két világháború közötti évtizedek társadalmi és politikai, művészeti helyzetével kapcsolatban, a hazai társadalomtudományokban kialakult vélemény fenntartásának előrebocsátásával, megállapítható, hogy az akkori herendi viszonyok között a gyáron belüli termelés-szervezés és művészeti irányítás példamutatónak tekinthető. A műszaki, művészeti és kereskedelmi vezetés az új viszonyok között fejlesztette tovább a „herendi hagyomány”-okat.

Szükségszerűen vetődött fel a kérdés, hogy melyik úton haladjon a részvénytársaság. Kövesse az akkor uralkodó tömegtermelés irányát, amihez megfelelő korszerűsítéshez, a gyártástechnológia alapvető megváltoztatásához volt szükség, de még ezután sem bizonyos a verseny eredményessége az óriási mennyiségeket termelő csehszlovákiai és németországi gyárakkal szemben. Másik lehetőség, talán nem tűnik paradoxitásnak, a Horthy Magyarországon, visszatérni a fischeri koncepcióhoz, tovább vinni a vieux Herend-et, ami az európai porcelánművészet XIX. századi szerves részét képezi, természetesen más felkészültséggel és más társadalomban fogyasztó közönséggel. Az újabb lehetőség, annak mint szükségszerűségnek a felismerése, majd tudatos kihasználása jelentette nemcsak az ipari létesítmény fennmaradását és gazdasági felvirágzását, de eredményezte egy újabb porcelánművészeti kategória megteremtődését az Új-herendi, vagy „Neo Herendi” — mint összefog-



9. ábra. Neo-Herend készlet, meissenai modorban 1930–40 között



laló stílusáramlat fejlődésének elindítását. A háború előtti felszerelés, termelési szemlélet nem volt fenntartható. Szükséges volt annak belső megváltoztatása, amely a művészet vonatkozásaiban először megmutatkozott abban a törekvésben, ami a formák és dekorok teljességre törekvő igényű katalogizálását jelentette, azaz valamennyi forma (edény, díszmű típus) rendszerbe foglalását és kiegészítését, végrehajtották a készletek komplettizálását. Ez lehetővé tette a kereskedelmi tevékenység korszerűbb honyolítását. Továbbá ezekben az évtizedekben indult meg, helyesebben születt meg Herenden az önálló, a maga idején korszerű porcelánszobrászat.

Mindezen szervezeti változások eredményezték a minták típusainak rendszerbe foglalását is. Ekkor alakulnak ki pl. olyan változatok, mint az Apponyi, eredeti purpur színállása mellett a kék, zöld, és sárga változatok, vagy a Waldstein purpur mellett annak ugyancsak kék és zöld változatai. Az új csoportosítás (AP. AV. AB. A.J. és WP WV. WB) összegezte a közel egy évszázados minta és dekor kollekcióit és bár százas és ezres nagyságrendű variációja lehetőséget teremtett — konzerválta a korábban „szabad” festő felkészültségéből eredő, a megrendelő speciális kívánságától függő, illetve befolyásolt termelést, művészi minőséget. Talán ezzel a régiek újra készítésével, kompozíciók szerkezetének megváltoztatásával, bizonyos technikai újításokkal, már el is jutottunk a neo herendi porcelánokhoz. A részvénytársaság időszakában a korábbiakhoz mérten összehasonlíthatatlanul fokozódott a termelés, azonban éppen az égető porcelánművészeti kérdések megkerülésével, — a hagyományos tervszerű és tudatos fenntartásával minőségi devalválódás jött létre, ami a hazai és a külföldi vásárlóközönség körében erősen éreztette hatását.

Összességében az *új-herendi* megteremtése a hazai viszonyainkra jellemző egyfajta társadalmi szükségletből fakadt, amely fejlett kapitalista rendszerű termelésimód keretein belül realizálódott. Amíg Fischer Móric több évtizedes tevékenységének útjelzői a nemzetközi tárlatokra való felkészülés, ami minden esetben a klasszikus európai és keleti porcelánok herendi újjáteremtését jelentette, addig a részvénytársasági korszak, a már így herendinek ismert értékeket formában és dekorban csak felújította, vagy egyszerűen másolta. Kivételt jelentett a porcelánplasztika, amely ebben a megfogalmazásban „herendi porcelánszobor” teljesen új eredménynek számít abban az évtizedekben.

Az első világháborút követő időszak porcelánművészeti törekvései között — a pangás időszakát



10. ábra. Herendi szobor „Fésülködő nő” Lux Elek 1938 k.

leszámítva — ismételten megjelennek azok a művészet egészére jellemző általános vonások, amelyekre a korábbi problémáknál már nem egy alkalommal utaltunk. Az 1920-as évek újabb formai törekvései egyrészt a szecesszió bizonyos továbbéléséről tanúskodnak, másrészt a Bauhaus egyre szélesebb körben hullámzó elméleti és gyakorlati célkitűzéseit juttatják érvényre. E kettős hatás végül is „modernizmus”-ban megfogalmazható eredményt hozott létre. Amilyen mértékben az európai társadalmak polarizálódtak, olyan mértékben differenciálódott a porcelánművészet. A fejlettebb és nagyobb hatósugarú gyárak tervező műtermeiben (Rosenthal, Sévres, Hutschenreiter) a klasszikus barokk és rokokó, de az empire formákat is a kornak megfelelően átalakították. Megfosztották azokat a jellegzetes plasztikus díszítő elemeiktől, a proporciókat racionálták a könnyebb gyárthatóság érdekében. Lényegében visszafordultak a szecesszió által likvidált anyaghoz és abból több-keve-

sebb sikerrel létrehozták a szemléletében retardáló, de megjelenítésében korszerűnek ható porcelánt. Az eredmények inkább a technológiában jelentettek előrelépést a korszerű kemencék, és más létesítmények termelésbe való állításával. Kisebb mértékű volt a hatás a formaképzéssel kapcsolatban a díszítmények fejlődésére. Az egyszerűbb tömegű edények befoglaló formáihoz változatlanul alkalmasnak bizonyultak a már évszázados csokor elrendezésű dekorok (matrica eljárással), és a különböző szélességű párhuzamos csíkozások. A különlegesebb formák és díszítmények a mondriani kompozíciós rendszerből és színvilágból merítettek, máshol a futurizmusból. Ezek az uralkodó tendenciák európai méretekben ismertek. Az 1950-es esztendőik jelentenek fordulatot olyan mértékben, ami művészeti vonatkozásban is eltérő a korábbi-tól. Kísérletek történtek a fejlettebb, európai gyárak műterméiben jelenkori porcelánművészet szintézisének létrehozására.

A porcelánedény ipari tömegtermelése viszonylag korán a XIX. sz. közepétáján bontakozott ki. Díszítése azonban a technikai fejlődés ellenére is megmaradt, a régít matrica formában utánzó. — Korunk porcelán edényművészetének szintézisre törekvése abban jut kifejezésre, hogy a korszerű technológia során létrehozott magas művészi igénytel tervezett edények díszítménye, nemcsak a gyárthatóság, hanem a kompozíció, a dekoratív mondanivaló vonatkozásában is új. A jelentős német, skandináv és olasz porcelángyárak edénytermékeinek seregszemléjén a rendszeresen ismét-

lődő faenzai nemzetközi tárlatokon bemutatott edények a fentiek legjobb kifejezői.

Amikor a fentiekhez mint egyik végső következtetéshez eljutunk, szükségszerűen vetődik fel a másik következtetés, amit vázlatosan bár, de érinteni tartozunk. Ez pedig a klasszikus porcelánstílus egészének „post” jelentkezése, általa korunk társadalmában levő visszahúzóerők művészeti szükségletének kifejezésre jutása. E jelenség olyan mérvű, hogy a ma tevékenykedő jelentős porcelángyárak egyike sem vonhatja ki magát alóla. Létrehozzák, akár kis sorozatok formájában azt, amit a korábbi századok társadalmi és ízlésgénye akkor kialakított. Ez a tendencia jelen körülmények között, már több mint egy évtizede paralell halad a fenti korszerű törekvéssel. Az évtizednyi idő, amely folyamatában vizsgálendő, szükségszerűen veti fel annak a kategóriának létrehozását, amely a kettős szemléletből fakadó porcelánművészet két, egymás mellett élő faktorát veszi figyelembe. Ez a kettősség az európai porcelánművészet, több mint két és fél évszázadát áttekintve, — ezideig sohasem jelentkezett érzékelhetően és kitapinthatóan ilyen formában. Ezen utóbbi kérdés, alaposabb vizsgálatot igényel a porcelánművészet sajátosságán túl, érinti az iparművészet egészét.

*Мольнар Ласло: Херендское фарфоровое искусство и европейские связи*

*Molnár, László: Porzellankunst in Herend und ihre europäischen Zusammenhänge*

*Molnár, László: Ceramic Art of Herend and its European Connexions*

## Egyesületi élet

A *Kő-Kavics* szakosztály 1973. április 19-én rendezett klubéletében Simon Jenő (ÉVM Iparfejlesztési Főo.) vetítettképes beszámolót tartott a dániai kavicsüzemekben szerzett tapasztalatairól. Elmondta, hogy az országban kő nincsen, azért fokozott mértékben használják ki a kavicslelőhelyeket, amelyek általában agyag-iszap szennyeződéstől mentes anyagot szolgáltatnak. Néhány nagy, évi 1 millió és számos kisebb, évi 100–200 ezer m<sup>3</sup> kapacitású bányában termelnek, a helyi viszonyoktól függően szárazon, vagy talajvíz alól, többnyire egy, nyújtott műszakban. Üzemi épületeik a legszükségesebb mértékre korlátozódnak, szociális létesítményekről (melegedő, étkezdé, mosdó) nem gondoskodnak, mert dolgozóik közeli településeken laknak. Gépparkjuk megbízható, kipróbált géptípusokból válogatják össze, sokszor, főleg a vezérgépeknél, túlméretezett egységeket alkalmaznak,

ami biztonságossá és rugalmassá teszi a termelést, lehetővé teszi a kisebb-nagyobb fokozatú automatizálást és ezáltal a munkáslétszám minimalizálását. Az előadó látott üzemeket, amelyekben az egész technológiai folyamatot egy fő irányította. A kavics-termelő üzemek gyakran transzportbeton gyárhoz, vagy betonelemgyártó üzemhez kapcsolódnak, ami lehetővé teszi a gyártott kavicsfrakciók számának minimumra csökkentését. Deponiákat nem képeznek, az elszállítás fennakadása esetén leállnak az üzemmel.

A kis dolgozólétszám következtében ezek az időszakos üzemleállítások nem túlzottan terhesek. Az előadó által felvázolt kapitalista termelési rend számos sajátossága rámutatott arra, hogy a termelő vállalatok teljes mértékben a saját kockázatokra kalkulálnak, terveznek, investálnak, amely körülmény a munkaerőhiánnyal párosulva, a termelési techno-

lógia leegyszerűsítésére és ésszerű mértékű automatizálására szorítja azokat.

Az előadást követő élénk és tartalmas megbeszélés folyamán számos részletkérdés merült fel. Az előadó válaszaiból megtudtuk, hogy a termelt kavics szilárdsága kiesiny, sok benne a mészkő és dolomit szemese. Ezért pl. a betonutak koptatórétegéhez egy dún szigetről, vagy Norvégiából hozatnak megfelelő szilárdságú kőanyagot. A gépkarbantartást, tartálékalkatrészek előrelátó beszerzésével, ezek eszerjére redukálják. Szennyeződés hiányában a mosás, depóniák hiányában a késztermékek szétosztályozódása, és a túlnyomórészen saját gépkocsiparkkal végzett elszállítás következtében a vagonhiány, hazai termelésünknek ezek a súlyos nehézségei, a dún termelőknél nem okoznak gondot. A beruházásokkal járó veszélyeséget a kavics-termelők válláról olyan kivitelező vállalatok veszik le, amelyek a műszaki tervezést is elvégzik. Komoly nehézséget a területszerzés okoz, a kisajátítási eljárás körülményessége, drágasága, vagy lehetlensége következtében.

E. I.

# A dikalcium-szilikát képződésének befolyásolása újszerű acélgyártási kalcium-oxid termékekkel

OBST, K. H. — STRADTMANN, J.  
Wülfrath, N. Sz. K.

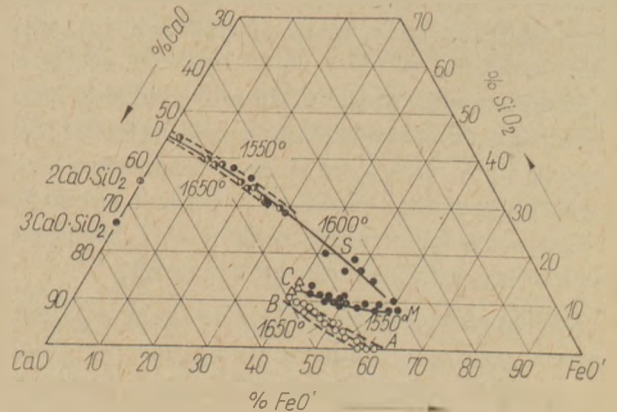
A kohók tűzálló bélésének tartóssága és a melléktermékként keletkező kohósalak felhasználhatósága nagymértékben függ a mész feloldódásától a salakképződés során. A kis foszfortartalmú nyersvas frissítése során (a Siemens—Martin—LD eljárásban) komplex dikalcium-szilikát elegykristályok, míg a foszforban gazdag nyersvas fúvatása után (Thomas—LDAC—OLP eljárás) sziliko-foszfátok keletkeznek; mindezek bevonják a mészszemcsét és megakadályozzák a salakban való gyors és könnyű oldódást (1. ábra). Különösen akkor káros a szilikátréteg hatása, ha a mész fizikai szerkezete utóégetés következtében romlik [1]. Ilyenkor a frissítési eljárás szabálytalanul és változó körülmények között megy végbe. Mindazok a fáradozások, melyek arra irányulnak, hogy a kohászati folyamatot egyenletesebbé tegyék és lehetőség szerint meggyorsítsák, elsősorban a dikalcium-szilikát képződés révén valósulhatnak meg. Ehhez először is az állapotdiagramokat kell tanulmányozni; ezek segítségével megmagyarázhatjuk a megfigyelt jelenségeket. A 2. ábrán a CaO—FeO—SiO<sub>2</sub> rendszer egyensúlyi diagram-



1. ábra. A mész szemcsét körülvevő sziliko-foszfát réteg mikroszkópi képe

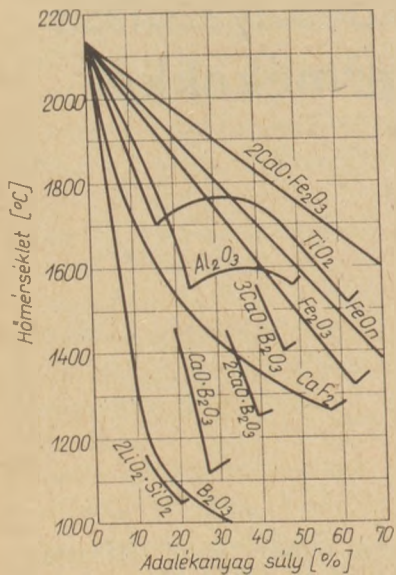
jának szempontunkból érdekes részét láthatjuk, melyen feltűnik a dikalcium-szilikátnak a rendszerbe messze belenyúló telítési felülete; az acélgyártás során ugyan nem háromösszetevős, hanem ennél lényegesen bonyolultabb, sok összetevős rendszerek fordulnak elő, de a dikalcium-szilikát nagy telítési területe mindegyikben fontos szerepet játszik. Ezen a területen a salak összetétele helyileg, vagy összességében a CaO irányába mozog. Ennek következtében a CaO szemcséket dikalcium-szilikát kéreg veszi körül.

- CaO-tégely
- " (2CaO·SiO<sub>2</sub> telített)
- △ 3CaO·SiO<sub>2</sub> tégely
- 2CaO·SiO<sub>2</sub> tégely



2. ábra. A CaO—FeO—SiO<sub>2</sub> rendszerben 1550 °C, 1600 °C és 1650 °C hőmérsékleten végzett kísérletek

A dikalcium-szilikát keletkezés módosításához valamilyen módon csökkenteni kell a dikalcium-szilikát olvadáspontját és az egyensúlyi diagramban a telítési felület kiterjedését csökkenteni, vagy legalább is alacsonyabb hőmérsékletek irányába módosítani; mindezek abba az irányba hatnak, hogy az eredetileg tömören illeszkedő felületi kéreg la-



3. ábra. Különböző adalékok hatása a CaO—SiO<sub>2</sub>—X rendszerben a dikalcium-szilikát olvadáspontjára

zábbá válik. A dikalcium-szilikát olvadáspontjának csökkentése különböző adalékanyagokkal érhető el, melyek hatása a CaO—SiO<sub>2</sub>—X egyensúlyi diagramokból látható [2]. A 3. ábrán látható, hogy a tiszta vas-oxidok erősebb hatásúak, mint a dikalcium-ferrit. Még ennek hatását is felülmúlja az alumínium-oxid és a folyópát. Különösen nagy mértékben csökkentik az olvadáspontot a borátok; ismeretes, hogy a borátok erős olvadáspontcsökkentő hajlamát az üvegyiparban nagyüzemileg is kihasználják. Ezenkívül feltehetően az alkáliák is nagymértékben csökkentik az olvadáspontot, de a különböző rendszerek dikalcium-szilikát-dús elsődleges területeit még nem ismerjük kellő mértékben.

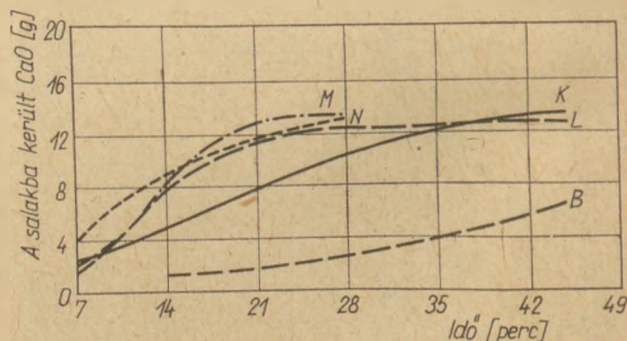
Az eddig említetteken kívül más oxidok is befolyásolják a dikalcium-szilikát elsődleges felületének nagyságát. A mangán-oxid és a magnézium-oxid a dikalcium-szilikát elsődleges területét csökkenti [3 és 4] a foszfor-pentoxid pedig a négy összetevős rendszerben sziliko-foszfát-gáthoz vezet.

Az állapotdiagramok segítségével jó képet alakíthatunk arról, hogy milyen módon lehet a dikalcium-szilikát képződést befolyásolni. Az egyik lehetőség a salakösszetétel olyan beállítása, hogy megkerülje az elsődleges területet; ez az ún. kalcium-ferrit út. Ennél lényegesen átfogóbb lehetőség azonban az új kalcium-oxid termékek alkalmazása [6, 7, 8] melyek segítségével a dikalcium-szilikát keletkezést közvetlenül lehet irányítani. Ezek az új kalcium-oxid termékek a kalcium-oxidon kívül olyan adalékanyagokat tartalmaznak egyenletes eloszlásban, melyeket a fenti megfontolások értelmében választottak ki. Ilyen adalék-

anyag lehet pl. a periódusos rendszer 1—3 oszlopáig terjedő valamelyik elem, valamint ezek kombinációi. Ezek hatása háromszoros lehet: a dikalcium-szilikát telítési területének eltolása, a dikalcium-szilikát kialakulási alakjának befolyásolás és a kalcium-oxid olvadáspontjának csökkentése. Elképzelhető az is, hogy az adalékanyagok egy része a dikalcium-szilikát kialakulási alakját úgy befolyásolja, hogy vastag, tömör rétegek helyett elszigetelt részek keletkeznek; továbbá a dikalcium-szilikát réteg kedvezőtlen hatását azáltal is csökkenteni lehet, sőt teljesen meg is szüntetni, hogy a körülvevő mészszemcsék hamar feloldódnak és ne égjenek olyan tömörre, mely a további feloldódást akadályozza.

Az új kalcium-oxid tűzállóanyagok előállításához adalékanyagként egyedül, vagy egymással kombinálva különböző természetes és mesterséges anyagok jöhetnek számításba, melyek a kívánt elemeket tartalmazzák. Ilyen lehet pl. konverterpor, hengerművi reve, porított reve, érc, bauxit, vörösiszap, folyópát, földpát, szóda stb. Ezeket ugyan manapság is igen gyakran használják folyósító agyagként, de hatásosságukat mind a mai napig nem sikerült teljesen kihasználni; ezért az előbb említett elméleti megfontolásokat laboratóriumi kísérletek után egy 6 t kísérleti konverterben is ellenőriztük.

A laboratóriumi kísérletek eredményeit a 4. ábrán láthatjuk. Az alsó görbe (B) az alacsony hőmérsékleten égetett mészs feloldódását mutatja; ez a viszonyítási alap. A feloldódási sebesség nagymértékű növelését lehet elérni azáltal, hogy a mészhez 50% szárított BOF-salakat adunk, melynek hatására 41% FeO tartalmú kalcium-oxid tűzállóanyagok állíthatók elő. (K görbe a 4. ábrán) Mikroszkópi vizsgálatok alapján ugyan a feloldódás során jelentkeznek dikalcium-szilikátból álló gyűrűk, azonban ezt a kalcium-oxid olvadáspontja helyenként meghaladja, és ezért kedvezőbb az ol-

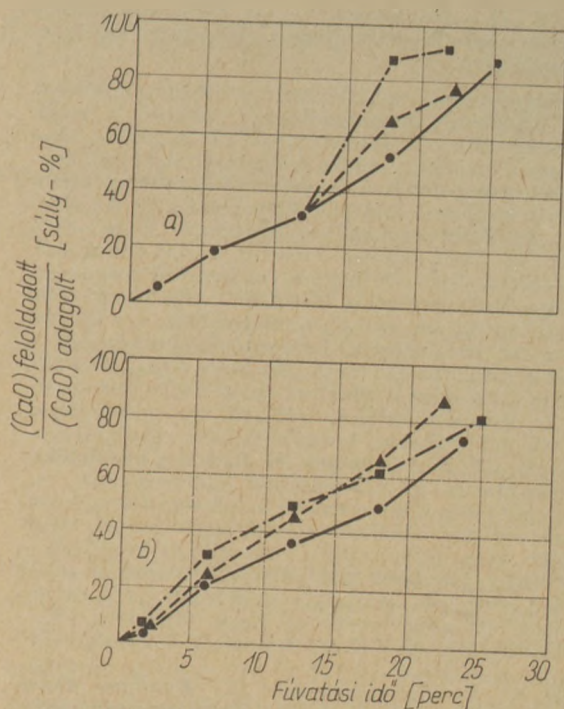


4. ábra. Az adalékanyagokat tartalmazó kalcium-oxid tűzállóanyagokkal végzett laboratóriumi kísérletek eredményei

dási viselkedés az alacsony hőmérsékleten égetett mészhez képest. Ha a kalcium-oxidhoz 30% alumínium-oxidot adunk, úgy az oldódási sebesség nemcsak tovább növekszik, de ugyanakkor már a korai szakaszban is erősen nő (*L* görbe a 4. ábrán), s ezzel a lefutása is más jellegű lesz, mint az eddigié. Ennek okát abban találhatjuk meg, hogy ezekben a kísérletekben dikalcium-szilikát egyáltalán nem keletkezett, vagy ha igen, csak kis mennyiségben és nem összefüggő réteggként. Ha tehát a két oxid előnyös hatását egymással kombináljuk azaz 25% alumínium-oxidot és 25% BOF-salakat adunk a mészhez (*M* görbe) akkor még az előbbieknél is kedvezőbb lesz a kép. További kísérletek során sikerült tisztázni azt, hogy ez az említett gyors oldódás legegyszerűbben úgy érhető el, hogy a kalcium-oxidhoz 50% vörösiszapot adunk, mely tulajdonképpen a kész tűzállótéglára számítva 9% alumínium-oxidnak és 22% FeO-nak felel meg. (*N* görbe az ábrán). A dikalcium-szilikát kéreg képződése mikroszkópi vizsgálatok során már 1350 °C hőmérsékleten megáll, ezen kívül pedig a vas-oxid és az alumínium-oxid együttesen a mész mellett olvasztó anyagként viselkedik. A laboratóriumi kísérletek kedvező eredményeit üzemi kísérletekkel is ellenőriztük egy 6 tonnás fúvókonverterben az LD-eljárás szerint.

Az ehhez szükséges kalcium-oxid termékeket mész és vörösiszap, valamint mész és BOF-iszap keverékéből állítottuk elő, melyeket azután forgó csökmencében kiégettünk. Valamennyi kísérleti égetésnél a nyersvas elemzés alapján szükséges CaO szükséglet 1/3-ad részét mindig alacsony hőmérsékleten égetett mész alakjában adagoltuk. Ezenkívül összehasonlítás céljából olyan kísérleteket is végeztünk, ahol azonos kísérleteket kizárólag csak alacsony hőmérsékleten égetett mészből készült tűzállóanyagokkal végeztünk.

Ha ábrázoljuk a feloldódott mész és az adagolt mész hányadosát a fúvatási idő függvényében (5. ábra), rögtön lehet látni, hogy az alacsony hőmérsékleten égetett mészhez képest az adalékanyagokkal készített tűzállóanyagokban lényegesen meggyorsul a mész feloldódása. Ez a feloldódási növekmény nem függ a hozzáadás időpontjából, (mint az 5/a és 5/b ábra összehasonlításából látható). Az új kalcium-oxid termékek tehát közvetlenül elősegítik a feloldódást, elsősorban a szemcsék körüli szilárd és tömör dikalcium-szilikát rétegek befolyásolása révén. Egyrészt a nagyobb vastartalom miatt a dikalcium-szilikát kéreg képződése nehezebben megy végbe, másrészt pedig azáltal, hogy a salakok a fúvatás során nem szilárdulnak meg, és ezért erősen mechanikai hatásnak vannak



5. ábra. A feloldódott kalcium-oxid mennyisége a fúvatási idő függvényében. Folytonos vonal: alacsony hőmérsékleten égetett mész; szaggatott vonal: mész-BOF iszap; eredményvonal: mész-vörösiszap

kitéve. Mindezek a mész gyorsabb és intenzívebb feloldódása irányában hatnak.

A dikalcium-szilikát képződés kedvező befolyásolása a mész feloldódás szempontjából Martin-kemencékben is megfigyelhető, de leginkább feltűnő a jelenség az oxidégen fúvatást alkalmazó eljárásban. Az új kalcium-oxid termékek lehetővé teszik az olvasztási idő rövidítését, a kívánt acélösszetétel elérését és az olvasztási végső hőmérséklet növelését is, és ezáltal a kohászati tűzálló bevonatok jobb tartósságát és a salakok kedvezőbb összetételét is elérhetőbbé teszik.

#### Irodalom

- [1] Obst, K. H., J. Stradtman, W. Münchberg és W. Ulrich: Stahl u. Eisen 90 (1970), 461.
- [2] Phase Diagrams for Ceramists. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1964.
- [3] Görl, E., Klages, R. Scheel és G. Trömel: Arch. Eisenhüttenwes. 40 (1969) 959.
- [4] Trömel G., K. Koch, W. Fix és N. Grosskurth: Arch. Eisenhüttenwes. 40 (1969) 969.
- [5] Trömel, G., W. Fix és K. Koch: Arch. Eisenhüttenwes. 38 (1967), 177.  
Arch. Eisenhüttenwes. 41 (1970), 111.
- [6] Obst, K. H., J. Stradtman, H. Rellermeyer és W. Ulrich: Tonind.-Ztg. 92 (1968), 348.
- [7] Obst, K. H., J. Stradtman, W. Ullrich és G. König: ASTM Annual Meeting 1969.
- [8] Obst, K. H., J. Stradtman és G. Trömel: J. Iron Steel Inst. (1970), 460.

Obst, K. H.—Stradtmann, J.: A dikalcium-szilikát képződésének befolyásolása újszerű acélgártási kalcium-oxid termékekkel

Az acélgártásnál mészfelvételt a dikalcium-szilikát rétegek képződése megakadályozza, miáltal a salak későbbben képződik. A dikalcium-szilikát képződés befolyásolására a dikalcium-szilikát olvadáspontját csökkenteni, a telítettségi felületet az állapotdiagramban kisebbíteni és a keletkező formát befolyásolni kell. Az olvadáspont adalékanyagokkal csökkenthető.  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  esetében az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hatása erősebb a vasoxidokénál. A  $\text{CaO}\text{—}\text{SiO}_2\text{—}\text{FeO}\text{—}\text{X}$  négyes rendszerből megismerhető, hogy  $\text{MnO}$  és  $\text{MgO}$  a  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  telítettségi felületét csökkentik, míg a  $\text{P}_2\text{O}_5$  a rendszerben egy szilikofoszfát gátat eredményez. Laboratóriumi kísérletek a szintetikus salakban azt mutatják, hogy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de különösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hatására a salakban oldott  $\text{CaO}$  gyorsan nő, mivel a dikalcium-szilikát rétegek az adalékanyag mennyiségétől függően kevésbé sűrűn, elszigetelten, vagy egyáltalán nem is lépnek fel. Ezeket a kísérleteket a Siemens-Martin- és LD-üzemben felülvizgálták, miközben részben új mésztermékek is felhasználásra kerültek, amelyek már adalékanyagokat tartalmaztak. Megállapítást nyert, hogy a dikalcium-szilikát képződést a mészfeloldás előnyösen befolyásolja. Az ezáltal nyert előnyök lehetőségét nyújtanak az olvasztási idő rövidítésére és a biztonság növelésére. Ezen túlmenően elképzelhetők az eddigiektől eltérő kohászati eljárások.

Обст, К. Х.—Штрадтманн, Я.: Влияние окиси кальция, образующейся при новейших методах производства стали, на образование двухкальциевого силиката

Ha az alapvető eredmények laboratóriumi kísérletek alapján a gyártásban, kapacitással hat tonna, voltak vizsgálva a hőálló anyagok a kalcium-oxid, tartalmazó adalék. A cél a kalcium-oxid adalékanyagok hatására a kalcium-oxid képződését befolyásolni.

шлакованию. Влияние добавки заключается в том, что она препятствует или же затрудняет образование двухкальциевого плотного силиката, плохо растворяющегося в шлаке. Оптимальной добавкой была следующая: смесь 25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 25% шлака БОФ. С точки зрения окончательного влияния почти равноценной является также добавка 50% красного шлама.

Obst, K. H.—Stradtmann, J.: Beeinflussung der Dikalziumsilikatbildung mit Hilfe neuartiger, bei der Stahlerzeugung verwendeter Kalziumoxyd-Erzeugnisse

Nach durchgeführten Laborversuchen, wurden die feuerfesten Stoffe aus Kalziumoxyd, die auch Zusatzstoffe enthielten, in einem Konverter von 6 tonnen untersucht. Mit dem Zusatz soll das Verschlacken des Kalziumoxyds begünstigt werden. Die Wirkung der Zusatzstoffe besteht darin, daß sie die Bildung des, in der Schlacke schwer löslichen, festen Dikalziumsilicates verhindern oder erschweren. Als optimaler Zusatzstoff erwies sich die Mischung von 25% BOF-Schlacke + 25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; im Endeffekt fast gleichwertig, anfangs sogar noch wirksamer erwies sich ein Zusatz von 50% Rotschlamm.

Obst, K. H.—Stradtmann, J.: Effect of Novel Steelmaking Calcium Oxide Products upon the Formation of Dicalcium Silicate

Admixture-containing calcium oxide refractories were tested — after some laboratory examinations — in a 6 ton plant converter. The aim of admixtures was to accelerate the slagging of calcium oxide. This effect can be attributed to the elimination or hindering of the formation of dense dicalcium silicate, which would dissolve only very slowly in the slag. 25% BOF slag + 25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  proved to be the best admixture; in its final effect 50% of red mud was almost as effective, initially even better.

## A világ szilikátiparából

Az építőipar konjunkturális fellendülése Jugoszláviában kedvezően hatott a még fiatal kerámiaipar fejlődésére. A választék azonban jelenleg még korlátozott, kevés a kínálat csempekből és edényekből. Orvosi kerámiából és téglából is részben importálni kell fedezni a keresletet.

A hazai ipar beruházási tevékenysége jelenleg az orvosi kerámia és a csempek termelésének növelésére irányul. Így például a kikindai Toza Makovic építőanyagipari vállalat 1972 tavaszán helyezett üzembe egy csempegyárat, ahol évi 1 millió négyzetméter csempe gyártanak olasz licenc alapján. A Valjevo Rudnici bányaiipari vállalat a belgrádi Energo projekt tervezőirodával és egy nyugatnémet céggel együttműködve tervezi mázas csempeket gyártó üzem berendezését. A Karacevo falicsempégyár elkezdte a padlócsempék gyártását is, a mladonovaci kerámiaüzem pedig évi 5000 tonnával növeli az orvosi kerámia termelését.

Az elmúlt években a téglá- és építő kerámia-termelés növekedési üteme 5 százalékos körül alakult, finomkerámiából átlagosan évi 8 százalékkal gyártottak többet. Legerőteljesebben, évi 25 százalékkal, a csempegyártás nőtt.

A kerámia előállításához szükséges nyersanyagok 80 százalékát hazai termelésből fedezik, 20 százalékát importálják, Jugoszláviában 1971-ben 282 500 tonna tűzálló anyagot, 1,1 millió tonna kvarchomokot és 53 600 tonna földpátot bányásztak. Kaolint elsősorban Csehszlovákiától és az NDK-tól vásárolnak.

A tégláexport eddig jelentéktelen volt. Finomkerámiai termékekből a hazai termelésnek mintegy 5 százaléka kerül kivitelre. Az import jelentősebb, a finomkerámia felhasználásának egyharmadát fedezi.

Világgazdaság, 1972. december 20. sz.

Super Refractories Universal Ltd. néven közös értékesítési szervezet hoztak létre a Super Refractories Ltd., Glos., és az Universal Abrasives Ltd., Staffords, Staffs. angol vállalatok Staffordban.

Az új vállalat célja tűzálló és rokon iparok számára olvasztással gyártott cirkonoxidtartalmú szemcsék értékesítése. Az új termelőberendezések Staffordban történő felállításáig Winchcombe-ban tovább folyik a termelés.

Glastechn. Ber. 45. 1972. 8. sz.

Erőművi salakból készített szűrőszemcsét homokszóráshoz az Asikos GmbH, Herne cég.

A termelt évi 50 000 t szemese eladását biztosítottnak látják, mivel az anyag szilikózisveszélyt egyáltalán nem jelent.

Stahl und Eisen. 1972. 13. sz.

(H. W.)

# Égetett agyag rehidratációja a talajban

DUMA GYÖRGY

Magyar Tudományos Akadémia Régészeti Intézete

Az agyagok hőmérsékletfüggvényében meghatározott izzítási veszteségi értékei alapján ismert, hogy abban a hőmérséklettartományban, melyen belül a cserép a gyakorlati szempontból megkívánt szilárdságát eléri, a súlyvesztéssel járó átalakulások a legtöbb esetben már befejeződnek. Ebből önként következik, hogy kivételektől eltekintve az égetési hőmérséklet további emelésével a kezdetleges kerámiai technológiákkal készült — feltehetően alacsony hőmérsékleten kiégetett — termékeknél is csak kismérvű újabb súlycsökkenés következhet be. A régészeti feltárások alkalmával felszínre került edények anyagán végzett vizsgálatunk azonban azt mutatták, hogy a súlyállandóságig szárított cserépanyagok izzítási vesztesége gyakran igen jelentős. Mivel az említett — izzítás-kor fellépő — súlycsökkenés elsősorban vízvesztéssel kapcsolatos, azért joggal feltehető, hogy a cserépanyagok a földben való fekvésük idején a környező talajból felvett víz egy hányadát csak magasabb hőmérsékleten eltávolítható formában, „maradandó módon” is képesek megkötni.

A közvetlenül vízzel érintkező égetett kerámiai nyersanyagok maradandó jellegű vízfelvételét már régebben tanulmányozták. Azt tapasztalták, hogy az említett vízfelvétel csak meghatározott hőmérséklet-tartományon belül kiégetett termékeknél következhet be, és nagymértékben függ a nyersanyag ásványi összetételétől (Schwarz, F. 1939).

Kitűnt, hogy a levegőből is lehet maradandó vízfelvételük a víztelenített agyagásványoknak, ennek mennyisége azonban az eredeti mértékét nem éri el (Grim 1948), még az erre leginkább alkalmas illiteknél sem (Thilo 1947). Megfigyelték, hogy a 700 °C feletti hőmérsékleten égetett illitnek a levegőből felvett víz maradandó megkötésére már nem alkalmas módosulata keletkezik (Grim 1940).

Szobahőmérsékleten telített gőztérben, 600 °C

feletti hőmérsékleten történt égetés után is tapasztaltak az illitnél vízfelvételt. A víz egy része higroszkóposan kötődött meg, ennek mennyisége az eredetiét meghaladta. A DTA-vizsgálatok alapján, a víztelenített illit a víz újrafelvétele után rehidratálódott és a montmorillonit-hoz vált hasonlóvá (Boros 1963).

Az agyagásványok vízvesztésének — korábban tökéletesen irreverzibilisnek tartott (Scarle 1924) — folyamata különösen nagy nyomású és hőmérsékletű gőztérben történő kezeléssel válhat bizonyos fokig reverzibilissé. Az agyagásványok között legkedvezőbbben megy végbe a kaolinit hidrotermális úton történő vízfelvétele, rehidratációja, melyet már a múlt században megfigyeltek (Lemberg 1888). A kérdéssel azóta számos tanulmány foglalkozott. A vizsgálatok azt mutatták, hogy a víztelenedett kaolinit visszaalakulása, hidrotermális hatásra is, csak meghatározott hőmérséklet-határon belül lehetséges. A víztelenedett kaolinit, a „metakaolin” (Rinne 1925), még jól rehidratálható (Dietzel 1957), a hőmérséklet emelkedésével azonban e tulajdonságát fokozatosan elveszti, de 800 °C hőmérsékleten égetett kaolinitnél is még ki lehetett mutatni a rehidratációt (Mellor 1911), (Tammann 1923). Kitént egyrészt, hogy az átalakulás soha sem lehet tökéletes (Nieuwenburg 1929), másrészt, hogy az újra felvett víz az eredeti víztartalomtól eltérően kötődik meg (Grim 1948). Irodalmi adatokból ismert, hogy alacsony hőmérsékleten égetett agyagok rehidratációs folyamatok hatására képlekenyek lettek (Laird 1919). Megállapították, hogy míg a jól kristályosodott agyagásványok vízfelvétele mindig jelentős (Grim 1948), a rosszul kristályosodott kaolinit rehidratálhatósága kedvezőtlen (Gillard 1948). A hidrotermális kezelés után több szerző szilárdságnövekedést is tapasztalt (Barrett 1937). A megfigyelések azt mutatták, hogy ez a

jelenség a jól fejlett kristályokat tartalmazó kaolinokból készült masszánál fordul elő (Hill 1953).

Feltehető, hogy az égetési hőmérséklet emelkedésével — a rehidratációval történő vízfelvétel lehetősége után —, a felvett víz a szilikátok felületén kémisorbceióval megkötött OH—rétegből áll (Young 1958), melyet csak igen magas hőmérsékleten lehet teljesen eltávolítani (Lowen 1961).

Többen megfigyelték, hogy a cserépanyagok vízfelvétele térfogatnövekedéssel jár (Keppeler 1933, Laird 1919), azt a mázrepedésekkel kapcsolatos gyakorlati jelentősége miatt újabban is behatóan tanulmányozták (Lehmann 1969, Abraham 1969).

E térfogatnövekedést általánosan elfogadott módon duzzadásnak nevezik (Keppeler 1933). Kivételesen több évig levegőn tartott, 1000 °C hőmérsékleten égetett cserépanyagnál is észleltek duzzadást vízfelvétel hatására (Schurecht 1928). E jelenséget egyesek a permutitstruktúra (Keppeler 1933) és a gamma-timföld keletkezésével (Willstätter 1923), (Keppeler 1939) magyarázzák, bizonyos azonban, hogy abban döntő szerepe van az újabb agyag-ásvány-keletkezésnek (Keppeler 1939).

Az elmondottakból önként következik, hogy a természetes körülmények között, nedves környezetben levő kerámiai termékek — égetési hőmérséklettől és agyagásvány-tartalmuktól függően — alkalmasak lehetnek a víz, mind adszorpció, mind rehidratáció útján történő maradandó megkötésére is. Mivel a rehidratáció sebessége a hőmérséklet csökkenésével rendkívül lelassulhat, azért az ilyen folyamatok a talajban csak igen hosszú idő elteltével mehetnek végbe számottevő mértékben. Ezért az égetett agyag természetes körülmények között történő átalakulását elsősorban a régészeti ásatások alkalmával felszínre került cserepeknél figyelhetjük meg, melyeknél mind a kedvező vízfelvételhez szükséges alacsony égetési hőmérséklet, mind a behatás hosszú időtartama a legtöbb esetben biztosítva volt.

Általánosan ismert, hogy egyes őskori cserépedények vízben feláznak, s így mai állapotukban aligha tehetek volna eleget elsődleges funkciójuknak. Nem lehet kétséges, hogy anyaguk jelentős változást szenvedett, s annak okát a talajban történt fekvésükkel összefüggően kell keresnünk. Egyes edényeknél határozottan fel lehet ismerni a duzzadás hatására keletkezett repedéseket (1., 2. ábra). Bizonyos, hogy az edények széttöredezését, a rájuk nehezedő földréteg mechanikai hatásán kívül, jelentős mértékben a vízfelvétellel kapcsolatos térfogatnövekedés, a duzzadás okozza. Kivételesen megfigyelhettük, hogy az égetett agyagok



1. ábra. Cserépanyag felületén vízfelvétel hatására keletkező repedések (X—XI. sz. Oroszvár) — Susits L. felv. —

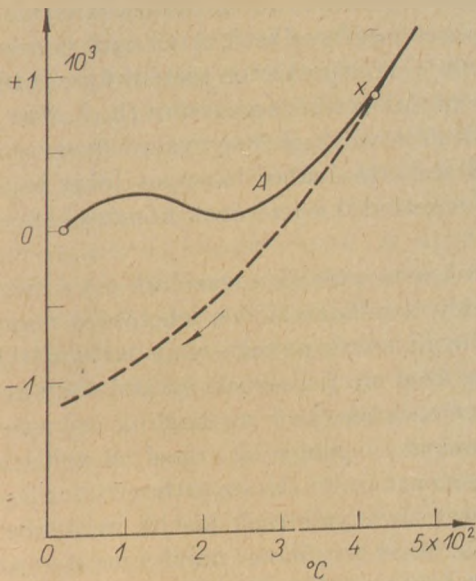


2. ábra. Földben fekvő cserépanyag pusztulása duzzadás hatására (Avar temető Mosonszentjános) — Susits L. felv. —

külső jegyei a földben olyan mértékben változnak meg, hogy a cserépedények darabjait a környező földanyagtól már biztonsággal megkülönböztetni és elkülöníteni nem lehetett.

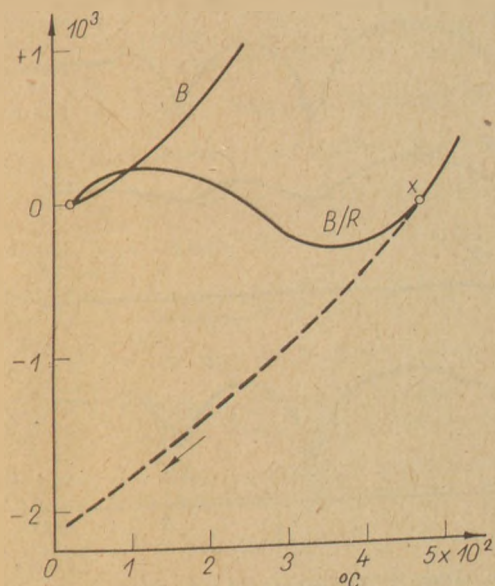
Mivel a kerámiai nyersanyagoknak és az égetett termékeknek a hőmérséklet függvényében jellegzetes hőtágulásuk van, azért az edények anyagában végbement átalakulások tanulmányozására a dilatációs vizsgálatok is alkalmasak lehetnek. A földben huzamos ideig nedvességgel érintkezett égetett agyagok dilatogramjainak kezdeti szakaszán



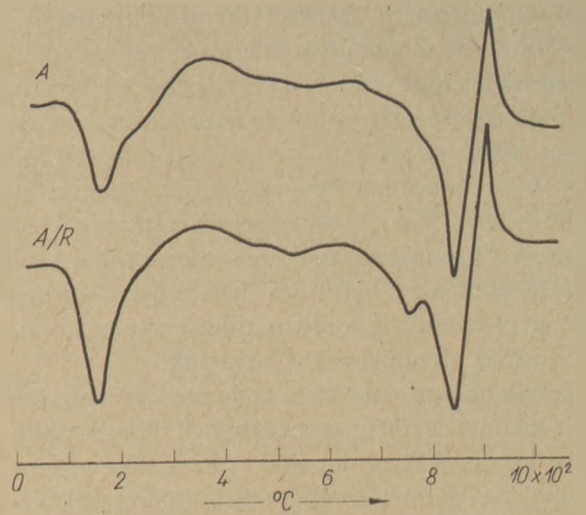


3. ábra. Földben fekvő cserépanyagokra jellemző dilatogram (XIV. sz. Budai Vár)

eddig csaknem minden esetben olyan jellegzetességet figyelhettünk meg, melyet korábban csak a még nem hőkezelt agyagok vizsgálatánál tapasztaltunk. A kezdeti méretcsökkenés — ami a dilatogramoknál hullámalakban jut kifejezésre — általában  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  hőmérséklet elérésénél indul meg,  $230\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$  hőmérsékletnél minimumot mutat, s a görbék lehülési szakaszán már nem jelentkezik (3. ábra). A kezdeti méretcsökkenést jelző hullámvonal a dilatogramokon abban az esetben is elmaradt, ha a cserépanyagokat, a dilatométeres vizsgálatokat megelőzően,  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  hőmérsékleten ismét kiégettük (4. ábra). A régészeti feltárások során felszínre került kerámiai anyagoknak a hő-



4. ábra. Újraégetés és autoklávós kezelés hatása. Égetett (B) és utána autoklávban kezelt minta (B/R) dilatogramja (XIV. sz. Budai Vár)



5. ábra. Vízbeépülés hatása a cserép anyagára. Természetes körülmények között (A) és autoklávós kezelés hatására rehidratálódott (A/R) minták DTA-görbéi (Koravaskori temető, Mezőcsát)

kezelés folyamán keletkező, irreverzibilisnek bizonyult átalakulását az égetett agyagnak a talajból történő vízfelvételével hoztuk összefüggésbe (Duma 1958).

Mint ismeretes a hőmérséklet függvényében történő vízvesztés csak súlyvesztéssel járó endoterm folyamat lehet. Ezért lehetnek alkalmasak a derivatográfiai vizsgálatok a cserépanyagok vízfelvétellel kapcsolatos átalakulásának megismerésére. Az ásatási anyagból származó mázatlan cserépedények anyagán végzett derivatográfiai vizsgálatok olyan, súlyvesztéssel járó, termikus reakciók lefolyását mutatták, melyek az égetett agyagoknál már aligha tapasztalhatók. A DTA-görbék lefutásán minden esetben felismerhetők azok a termikus reakciók, melyek — az előzőekben maradandó vízfelvételnek nevezett folyamatától — az agyagásvány-tartalom részbeni rehidratációjától származnak (5. ábra).

A cserépanyagokban feltevéseink szerint végbement átalakulás lehetőségének megismerésére nagy nyomású gőztérben rehidratációs kísérleteket folytattunk. A kísérletekhez  $300\text{ ml}$  belméretű elektromos fűtéssel vezérelt autokláv szolgált. A gőzkezelést minden esetben azonos körülmények között,  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  hőmérsékleten ( $22,9\text{ atm}$  nyomáson)  $96\text{ óra}$ n át végeztük. A kísérleti körülmények megválasztásánál az agyagásványok rehidratációjával és szintézisével kapcsolatos irodalmi adatokra (Schwarz 1925), (Nieuwenburg 1929), (Noll 1937), valamint a nagy nyomású gőztérben végzett eddigi kísérleteink tapasztalataira támaszkodtunk.

Az autoklávós kezeléssel megkíséreltük egyrészt a vizsgált cserépanyagokban természetes körülmények között végbement vízfelvétel mértékének fo-

kozását, másrészt feleletet kívántunk kapni a rehidratációs folyamatok lehetőségéről az égetési hőmérséklet függvényében. Ilyen kísérleteket, különböző agyagásványokon és kerámiai nyersanyagokon kívül, az e tanulmányban közölt módon, előzően természetes körülmények között rehidratálódott, és 500—1000 °C hőmérséklet-határokon belül újraégetett cserépanyagokon is végeztünk. A vízfelvétel, illetőleg rehidratáció lehetőségét és mértékét, az előzőkhöz hasonlóan, dilatométeres és derivatográfiai vizsgálatokkal követtük.

Többször tapasztaltuk a huzamosabb ideig földben fekvő égetett agyagtárgyak vizsgálatakor, hogy az autoklávus kezelés után a dilatogramok kezdeti szakaszán megfigyelhető méretcsökkenés erőteljesebben jelentkezett, mint azt megelőzően. Feltehető, hogy a vízbeépülés lehetősége kedvezőtlenebb volt a természetben, mint a kísérleti körülmények között.

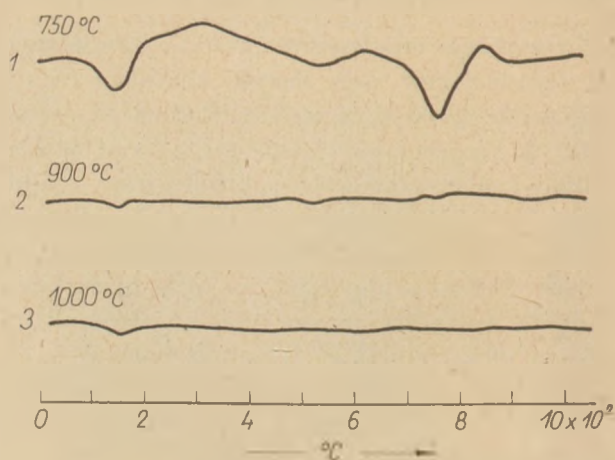
A kísérletek azt mutatták, hogy a hőkezelt próbatestek dilatogramjain elmaradó, kezdeti méretcsökkenést jelző hullám az autoklávus kezelés hatására történő vízfelvétel nyomán visszatérhet (4. ábra). Ennek lehetősége azonban az újraégetés hőmérsékletének emelkedésével fokozatosan csökken és már alacsony hőmérsékleten megszűnik. Nem ritkán olyan kerámiai termékeket is találtunk, melyeknek anyagában hidrotermális úton sem tudunk dilatométeres vizsgálatokkal kimutatható vízfelvételt elérni. Ez — kivételektől eltekintve — a cserép viszonylag magas égetési hőmérsékletével volt magyarázható.

A derivatográfiai felvételek sok esetben — az előző vizsgálatokhoz hasonlóan — igazolták, hogy a régészeti leletanyagból származó cserépanyagokban a nagy nyomású és hőmérsékletű gőztérben történő kezelés hatására fokozódhat a rehidratálódás mértéke (5. ábra).

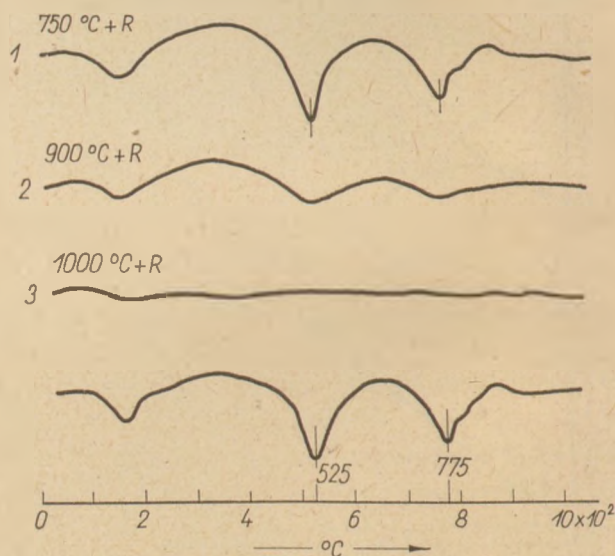
A derivatográfiai vizsgálatok TG-görbéi jól szemléltetik, hogy a rehidratáció lehetősége az újraégetési hőmérséklet emelkedésével fokozatosan csökken, s általában 900 °C feletti hőmérsékleten megszűnik. A DTA-görbék lefutása alapján jól megfigyelhető, hogy az újraégetés hőmérsékletének emelkedésével a víz — rehidratáció útján történő — megkötődésének formája is jelentősen megváltozik. Ez a jelenség a bemutatott mintán különösen jól megfigyelhető. A 700 °C hőmérsékleten újraégetett és azt követően autoklávban kezelt cserépanyag DTA-görbéjén a 775 °C-nál korábban is meglévő csúcs erőteljesebb kialakulásán túl, 525 °C csúcshőmérséklettel, az eredetitől eltérő módon megkötött víz elvesztésének folyamata zajlik le. A két endoterm reakció nyoma még a 900 °C hő-

mérsékleten újraégetett és rehidratálódott termék DTA-görbéjén is megfigyelhető. A vizsgált cserépanyagnál 1000 °C hőmérsékleten történt újraégetés után a vízbeépülés lehetősége megszűnt (6., 7. ábra.) Elmondottakból következik, hogy valamely cserépanyag rehidratálhatóságából bizonyos fokig tájékozódást nyerhetünk kiégetésének hőmérsékletére nézve is.

Kísérleteink messzemenően igazolták azt a megfigyelést, hogy a rehidratálódás lehetősége nagymértékben függ a cserép agyagásvány-tartalmától. A fazekasság által ma is használt felszíni vagy ahhoz közeli rétegekben levő agyagjaink agyagásvány-tartalmának legnagyobb része a csillám- és részben a montmorillonit-csoportozáshoz tartozik, a kaolinitcsoport ásványait csak kisebb mértékben tartalmazza. Mind a csillám-, mind a montmorillonit-csoport ásványairól tudjuk, hogy — a kaolil-



6. ábra. 700—1000 °C hőmérséklet-határok között újraégetett cserépanyag DTA felvételei 1—3



7. ábra. 700—1000 °C hőmérséklet-határok között újraégetett és azt követően autoklávban kezelt minták DTA-görbéi: 1—3., 750 °C-nál újraégetés és autoklávus kezelés megismételve: 4

nitcsoport ásványaival ellentétben — csak igen szűk hőmérséklet-határokon belül víztelenedett alakjuk alkalmas arra, hogy valamilyen formában újra vizet kössön meg. Mivel joggal feltehető, hogy régészeti lelet anyagból ismert cserépedényekhez — kivételektől eltekintve — a mai fazekasagyagjainkhoz hasonló nyersanyagokat dolgoztak fel, azért jelentős rehidratációt legtöbbször csak az alacsony, 500—700 °C hőmérsékleten égett termékeknél lehet észlelni. A vízfelvétel hatására bekövetkezett változások abban az esetben követhetők a leírt módon, ha a vizsgált anyagban az agyagásvány-tartalom számottevő. Korábbi vizsgálataink alapján azonban tudjuk, hogy a kezdetleges technológiákkal készült cserépedényekhez olyan természetes nyersanyagokat is feldolgozhattak, melyeket agyagásvány-tartalmuk alapján aligha lehet mai fogalmaink szerint az agyagok csoportjába sorolni (Duma, 1970, 1971, 1972). E kivételes esetekben röntgendiffrakciós vizsgálatok segítségével lehetett csak az esetleges rehidratáció bekövetkeztét meghatározni.

Vizsgálataink igazolták azt a feltevést, mely szerint a talajban fekvő cserépedények anyagában, igen hosszú idő alatt, víz hatására rehidratációs folyamatok mehetnek végbe. Hasonlóan azokhoz, melyeket nagy nyomású és hőmérsékletű gőztérben idézhettünk elő. A cserépedények anyagában vízfelvétel hatására bekövetkezett átalakulás egyértelműen magyarázza meg a régészeti feltárások során felszínre kerülő anyagok természettudományos vizsgálatával kapcsolatos nehézségeket, és restaurálásuk során tapasztalt rendellenességeket.

#### Irodalom

- Abraham, D.—Lehmann, H. (1969): Ber. Deut. Keram. Ges. 46. 649—655.  
 Barrett, L. R. (1937): Trans. Brit. Ceram. Soc. 36. 201.  
 Boros, J.-né (1963): Földtani Közlemények XCIII. 17.  
 Dietzel, A.—Dhekne, B. (1957): Ber. Deut. Keram. Ges. 34. 366—377.  
 Duma, Gy. (1958): Budapest Régiségei XVIII. 571—572.  
 Duma, Gy.—Ravasz, Cs. (1970): Építőanyag XXII. 447—451.  
 Duma, Gy.—Ravasz, Cs. (1971): Silikattechnik XXII. 420—423.  
 Duma, Gy.—Ravasz, Cs. (1972): Építőanyag XXIV. 302—307.  
 Gillard, P. (1948): Verre Silikates Ind. 3. 57.  
 Grim, R. E.—Bradley, W. F. (1940): Bull. Amer. Ceram. Soc. 23. 242.  
 Grim, R. E.—Bradley, W. F. (1948): Amer. Mineral. 33. 50—58.  
 Hill, R. D. (1953): Nature 17. 567—568.  
 Hill, R. D. (1953): Trans. Brit. Ceram. Soc. 52. 589—613.  
 Keppeler, G.—Pangels, R. (1933): Sprechsaal 66. 625.  
 Keppeler, G.—Aurich, G. (1939): Sprechsaal 72. 93—95. 112.  
 Laird, S. J.—Geller, R. F. (1919): J. Amer. Ceram. Soc. 2. 827.  
 Laird, S. J.—Geller, R. F. (1924): Sprechsaal 57. 21.  
 Lehmann, H.—Abraham, D.—Faroq, M. K. (1969): Ber. Deut. Keram. Ges. 46. 19—23, 186—190, 421—425, 551—554, 601—604.

- Lenberg, J. (1888): Ztschr. Deut. Geol. Ges. 40. 649.  
 Lowen, W. K.—Broge, E. C. (1961): J. Phys. Chem. 65. 16—19.  
 Mellor, J. W.—Holdcroft, A. D. (1911): Trans. Brit. Ceram. Soc. 10. 94.  
 Mellor, J. W.—Holdcroft, A. D. (1912): Trans. Brit. Ceram. Soc. 11. 169.  
 Nieuwenburg, van C. J.—Pieters, H. A. J. (1929): Rec. Trav. Chim. 48. 27—36.  
 Noll, W. (1937): Sprechsaal 70. 128—129, 143—146.  
 Rinne, F. (1925): Ztschr. Kristallogr. 61. 119.  
 Schurecht, H. G. (1928): J. Amer. Ceram. Soc. 11. 271.  
 Schwarz, R.—Walker, T. E. (1925): Ztschr. anorg. allg. Chem. 149. 304.  
 Schwarz, R.—Trageser, G. (1933): Ztschr. anorg. allg. Chem. 215. 190.  
 Schwarz, F. (1939): Sprechsaal 72. 147—148.  
 Searle, A. B. (1924): The Chemistry and Physics of Clay—London.  
 Tammann, G.—Pape, W. (1923): Ztschr. anorg. allg. Chem. 127. 46.  
 Thilo, E.—Schünemann, H. (1947): Ztschr. anorg. allg. Chem. 230. 321—335.  
 Willstätter, R.—Kraut, H. (1923): Ber. Chem. Ges. 56. 149.  
 Young, G. J. (1958): J. Coll. Se. 13. 67—68.

#### Duma György: Égetett agyag rehidratációja a talajban

Az égetett agyag víztelenedett agyagásványai — a meghatározott feltételek mellett — képesek a környezetből vizet „maradandó módon” megkötni, rehidratálódni. Ez a folyamat a természetben rendkívül lassú, feltehető volt, hogy a régészeti feltárások során felszínre kerülő anyagokban végbement. A rehidratáció folyamatát a kerámiái leletanyagokon dilatométeres és derivatográfiai vizsgálatokkal — magasnyomású és hőmérsékletű gőztérben végzett kísérletekkel — az égetési hőmérséklet függvényében követték. A vizsgálatok igazolták azt a feltevést, mely szerint a cserépanyagokban igen hosszú idő alatt rehidratációs folyamatok mehetnek végbe, hasonlóan azokhoz, melyek meghatározott körülmények között autoklávban is előidézhetők voltak. A cserépanyagok vízfelvétel következtében történő átalakulása — rehidratációja — jól értelmezi a természettudományos vizsgálatok és a restaurálásukkal kapcsolatban felmerülő nehézségeket.

#### Дума, Д.: Регидратация обожженной глины в грунте

Обезвоженные минералы обожженной глины — в определенных условиях — способны высвободить ирреверсивно воду из окружающей среды, т. е. способны дегидратироваться. Этот процесс протекает в естественных условиях необычайно медленно, однако можно предположить, что в материалах, обнаруженных во время археологических раскопок, этот процесс уже произошел. Процесс регидратации изучался в керамических материалах раскопок с помощью dilatометрического и дериватографического методов — путем испытаний, проводимых в среде пара с высоким давлением и температурой — в зависимости от температуры обжига. Результаты проведенных испытаний подтвердили предположение, согласно которому в черепичных материалах регидратационные процессы протекают только в течение продолжительного времени, аналогично тем процессам, которые в определенных условиях могут быть проведены в автоклаве. Процессы превращения, протекающие в черепичных материалах под влиянием водопоглощения, т. е. регидратация — дают хорошее объяснение нашим естественным испытаниям, а также способствуют разрешению трудностей, возникающих при реставрации.

#### Duma, Gy.: Rehydratation des gebrannten Tons im Boden

Die entwässerten Tonmineralien des gebrannten Tons können — unter bestimmten Verhältnissen — die Feuchtigkeit ihrer Umgebung „dauernd“ abbinden. Diese Rehydratation erfolgt unter natürlichen Verhältnissen äusserst langsam, dennoch ist es anzunehmen, daß sie gelegentlich im Material von Tonscherben, die

man bei Ausgrabungen zutage gefördert hat, bereits vonstatten ging. Der Rehydrationsvorgang wurde mit dilatometrischen und derivatographischen Prüfungen verfolgt, man hat die Möglichkeit der Rehydratation in einem Dampfraum von Hochdruck und hoher Temperatur untersucht bei keramischen Fundmaterialien, in Funktion der Temperatur. Die Versuche haben die Annahme bestätigt, daß im Stoffe der Tongefässe im Laufe der Zeit Rehydrationsprozesse vonstattengehen können, denn es gelang sie im Autoklav zu reproduzieren. Es fand sich dadurch die hinreichende Deutung jener Schwierigkeiten, auf welche man bei der naturwissenschaftlichen Untersuchung und beim Restaurieren der Fundmaterialien stossen kann. (S.G.)

*Duma, György: Rehydration of Fired Clay in the Soil*  
Dehydrated clay minerals of fired clays — among certain circumstances — can rehydrate, i.e. bind water irreversibly from their environment. Though this process is very slow in nature, it still can be supposed that it took place in fired clay crockery of archeological findings. The process of rehydration was followed on archeological ceramic findings by thermo-dilatometry and derivatography, as well as in high-temperature, high-pressure steam as a function of firing temperature. These examinations proved the presupposition that by the autoclave treatment of fired clays similar changes can be reached which occur during the natural rehydration in moist soils.

Egyesületünk Üvegművészeti Szakcsoportja még 1972-ben kérte az Egyesület vezetőségét, hogy az 1974. évben megrendezésre kerülő biennálé szervezésében és rendezésében vegyen részt. Egyesületünk vezetősége ezen kérésnek örömmel tesz eleget, ezért a biennáléra kiírt „pályázati felhívást” közöljük:

## PÁLYÁZATI FELHÍVÁS

tervezőművészek, üvegcsiszolók és üvegfúvó szakmunkások részére

A Művelődésügyi Minisztérium, az Iparművészeti Tanács és az Üvegipari Művek pályázatot hirdet magas esztétikai színvonalú, reprezentatív jellegű, kézigyártású ajándék- és dísz tárgyak kialakítására.

A pályázat célja kettős: egyrészt bővíteni a jelzett termékcsoportban mutatkozó szűk választékot (sportdíjak, irodalmi művészeti díjak stb.) mind alapanyag, mind technológia, mind funkció szempontjából; másrészt biztosítani az 1974. évi I. Nemzetközi Üvegművészeti Biennálé magyar anyagának magas esztétikai és minőségi színvonalát.

A pályázat beadási határideje: 1973. október 2. kedd du. 16 óra. A pályázat beadási helye: Üvegipari Művek bemutatóterme Bp. V., Guszev u. 11.

Pályázati kategóriák:

Pályázni lehet 1 óvnál nem régebbi, kiállításon még be nem mutatott üvegtárgyakkal: pl. sportdíjak, lakásdíszítő tárgyak, díszedények, ajándékozás céljára szolgáló tárgyak, speciális italkészletek, dohányzókészletek, vízacsaládok, serlegvázák, üveglasztika stb.

Kivétel szempontjából a pályaművek lehetnek színes, síma, csiszolt, festett, repesztett, fátol, gravírozott megoldásúak; ötletes fém-, fa-, bőrkombinációval lehet gazdagítani az elképzeléseket. A bizottság külön értékeli és jutalomban részesíti azokat a pályamunkákat, melyekhez a tervezőművészek megfelelő minőségű és árban hozzáillő csomagolást is bemutatnak, tekintettel arra, hogy a kereskedelem ma már csomagolás nélkül nem vesz át árut.

A pályázati kategóriák a benyújtott pályamunkák forintértéke szerint a következők:

I. kategória	800 Ft feletti értékű,
II. kategória	300—800 Ft értékű,
III. kategória	100—300 Ft értékű,
IV. kategória	100 Ft-nál nem magasabb értékű tárgyak.

Az árkalkulációt a kísérőlapon fel kell tüntetni, a termelői ár és a csomagolási ár megadásával.

A pályázat díjazása:

4 db I. díj á.	4000,— Ft = 16 000,— Ft,
4 db II. díj á.	3000,— Ft = 12 000,— Ft,
4 db III. díj á.	2000,— Ft = 8 000,— Ft,
Jutalmazási tartalék	14 000,— Ft,
Összesen	50 000,— Ft.

A pályázat keretösszegét a Művelődésügyi Minisztérium a kulturális alaphól biztosítja.

A bizottság fenntartja magának a jogot, hogy szükség esetén a díjak számát és összegét a kereten belül másképpen csoportosítsa.

A pályázat általános feltételei és lebonyolítása:

A pályázat meghívásos, névaláírásos. A pályázaton az Üvegipari Művek állományában dolgozó üvegcsiszoló és üvegfúvó szakmunkások is beküldhetik magas esztétikai színvonalon megoldott alkotásaikat.

A pályamunkákat biztonságos, törésmentes csomagolásban kell eljuttatni az üvegipari bemutatóterembe. Határidőn túl beérkező pályamunkákat a bírálóbizottság munkája során nem veszi figyelembe.

A pályamunkákhoz az egyéb bírálati üléseken már rendszeresített kitöltött kísérőlapokat kell mellékelni (beszerezhető az Iparművészeti Tanácsnál, Bp. V., Báthori u. 10. Maros Józsefnél.)

Kísérőlap nélkül beküldött pályamunkával a bizottság nem foglalkozik.

A pályaművek minden darabján fel kell tüntetni a gyári azonosítási számot. A kísérőlap „Tervezőművész” rovatába több tervező közös munkája esetén minden tervezőművész nevét, pontos lakcímét fel kell tüntetni, valamint azt, hogy díjazás esetén ki milyen százalékban tart igényt a díj összegére.

A bírálóbizottság döntéséről legkésőbb 1973. október 15-ig a díjnyertes pályázók értesítést kapnak.

A pályázatra beküldött termékek — tekintet nélkül arra, hogy nyertek-e díjat, vagy sem —, az Üvegipari Művek tulajdonát képezik, mivel minden esetben az Ü. M. gyáregységei vállalják és végzik a kivitelezést.

A pályázók munkáik beadásával egyidejűleg a pályázat feltételeit magukra nézve kötelezőnek ismerik el.

# Termolumineszcenciás vizsgálati módszer alkalmazása szilikátipari nyersanyagok kutatásában

CSORDÁS ISTVÁN

Nehézipari Műszaki Egyetem Ásvány- és Kőzettani Tanszék, Miskolc

## Bevezetés

A szilikátipar és a kohászat egyaránt fontos alapanyaga a dolomit, mely köztudottan általában mészkövek szekundér átalakulása kapcsán keletkezik. Ennek folytán az egymással váltakozó rétegsorokban a Ca-Mg arány az átalakulás fokától függően nagymértékben ingadozhat. Ez a készletek értékelése szempontjából igen lényeges. A minőségi követelmények vizsgálata legtöbb esetben a fúrásokból vett minták kémiai elemzése alapján történik. A dolomit és mészkő hasonlósága alapján a vizsgálat céljára megfelelő minták kiválasztása sokszor problémát jelent a kutatásokat irányító geológus számára. A részletesebb kvantitatív vizsgálatoknak megfelelő minták gyors kiválasztását segítheti elő az ismertetésre kerülő termolumineszcenciás módszer, mely sorozatban végzett magfúrások esetén, vagy külszíni fejtési területek kijelölése esetén egyaránt hasznos tájékoztatást nyújt a kőzetek minőségéről.

## A termolumineszcenciás módszer alapjai

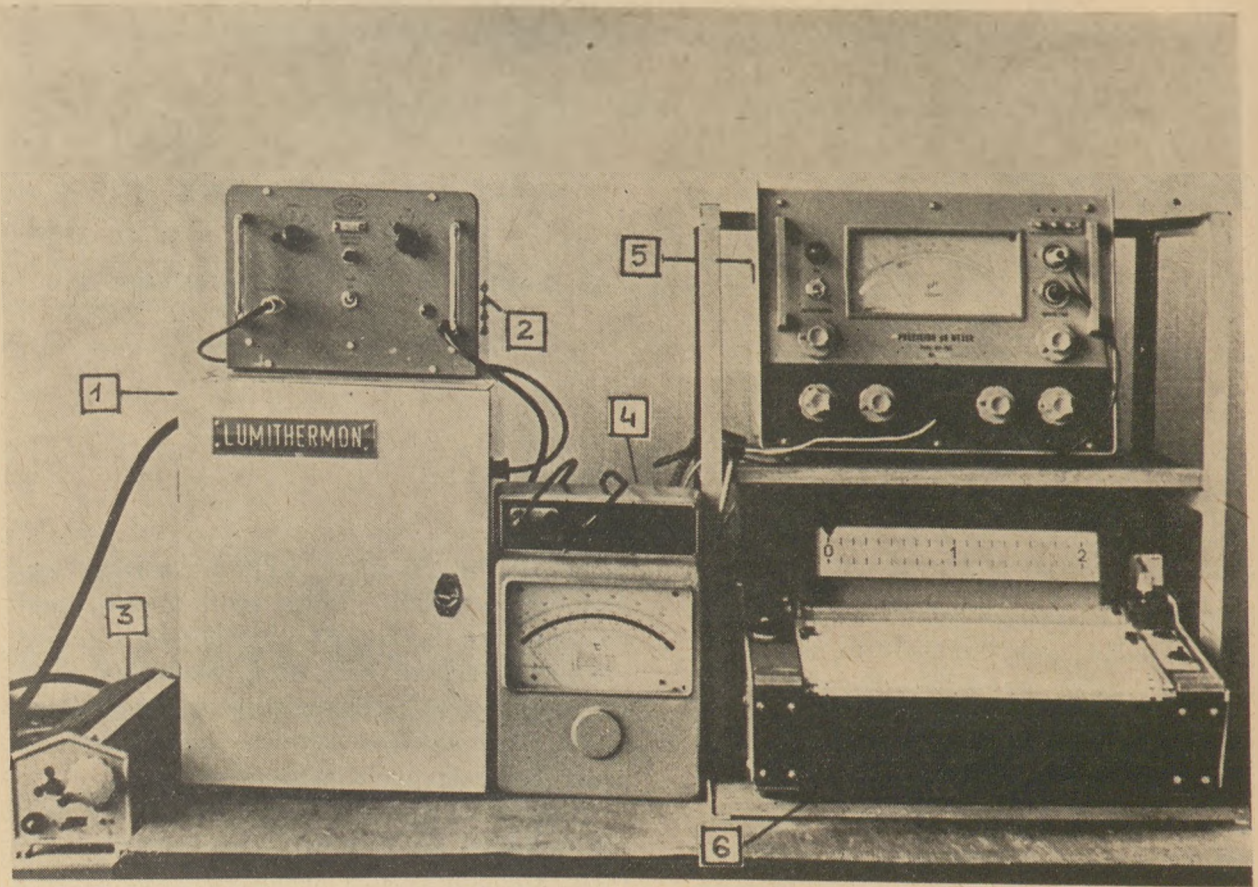
A karbonátásványok közül a mészkő és dolomit egyaránt rendelkeznek azzal a természetes tulajdonsággal, hogy a hőmérsékleti sugárzás hatásán belül melegítés hatására fényt bocsátanak ki. Ez a fénykibocsátás részben a közeli ultraibolya, nagyobb részt a narancsvörös látható hullámtartományba esik. A jelenség kettős részfolyamatra tagolható: gerjesztésre és kisugárzásra. A gerjesztést a kőzetekben kis mennyiségben jelenlevő rádiaktív elemek bomlásából származó alfa sugárzás idézi elő, mely — bár igen gyenge — hosszú geológiai időn keresztül hat. A rácsszerkezet gerjesztett elektronjai a tiltott sávon belül elhelyezkedő, különböző mélységű ún. hibahely nivókba (csapdádba) igen hosszú időn keresztül befogódhatnak. Ha az ilyen befagyasztott állapotban levő kőzeteket folyamatosan

melegítjük, a csapdádba esett elektronok kiszabadulnak és előbb a vezetési sávba jutnak, majd onnan rendszerint eredeti szennyező aktivátor elemeikhez visszakerülnek, azzal rekombinálnak, miközben fölös energiájukat fény alakjában *kisugározzák*. Ezen hőhatásra történő fénykibocsátást nevezzük termolumineszcenciának.

A fényemisszió a hőmérséklet emelkedés során több fázisban megy végbe, és intenzitásában változik. A fény intenzitás hőmérséklet függvényében kifejezett változást a hevítési görbe rögzíti. Ennek ismeretes egy természetes változata (Natural TL), mely minden kőzetmintánál az első felfűtés során nyerhető. Az ún. mesterséges változat (Artificial TL) ugyanazon mintának újra aktiválásával és újabb hevítésével állítható elő. Mindkét görbetípus sajátos maximumokkal és a maximumokhoz tartozó hőmérsékletekkel jellemezhető (lásd 4—5. ábra).

## Minta előkészítés, mérési módszer

A mérés céljára meghatározott mennyiségű porított anyag, vagy azonos térfogatú szilárd kőzetlemezek használhatók. Az utóbbiak a kőzetmintákból gyémántvágóval szeletelhetők, kb. 2 mm vastagságban. A szeletelt lemezekből kis magfúró szerszámmal 20 mm átmérőjű korongok formálhatók. Ezek közvetlenül a mérőberendezés mintatartójába helyezhetők. A mérőberendezés lényeges része egy programozható kisméretű kemencéből áll, melyhez hőelem csatlakozik. A mintatartó a kemencetest felszínébe süllyesztve található. A kemencétől hővédő szűrő választja el az olvasztott kvarcból készült fényterelőt, mely száloptikával is helyettesíthető. Ennek kilépő nyílása közvetlenül a fotomultiplier foto-katódjához csatlakozik. Az egész rendszer hőszigetelt fényzáró közös házban van elhelyezve (1. ábra). A berendezéshez tartozik



1. ábra. Termolumineszcenciás mérőberendezés

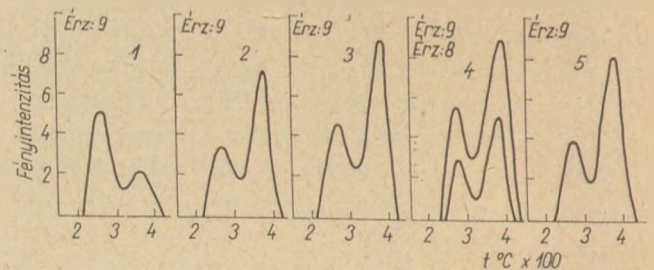
1. Mintatartó, -fényszerelő, -fotomultiplier közös házban. 2. Tápegység. 3. Fűtés-szabályozó. 4. Hőmérsékletmérő. 5. Erősítő. 6. Kompenzográf.

még a fotomultiplier tápegysége, egy egyenáramú erősítő és ehhez megfelelően illesztett folyamatosan író nagy érzékenységű kompenzográf. A minták felfűtése általában  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ . sebességgel történik. Egy mérés folyamata kb. 10 percet igényel. A mesterséges TL görbék felvétele előtt a minták röntgen-besugárzást kapnak. Ennek dózisértéke változtatható, de természetesen a görbék intenzitását eltérő dózisek befolyásolják. Összehasonlító méréseknél az azonos körülmények biztosítása elengedhetetlen feltétel.

### Dolomitok és mészkövek TL görbéi

A görbék alakváltozását a Ca—Mg arány intenzíven befolyásolja. Ha alapul választott standard mintákon megvizsgáljuk a természetes TL alakulását, láthatjuk, hogy egy kémiaiilag tisztának mondható mészkő és egy dolomitnak minősülő kőzet TL görbéi eltérőek (2. ábra).

A tiszta mészkő  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$  hőmérsékletéhez tartozó  $M_1$  maximuma lényegesen nagyobb intenzitást mutat, mint a  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os  $M_2$ . Tiszta dolomit esetében a helyzet az előbbi fordítottja. Ha továbbiakban a tiszta mészkőhöz ( $A$  komponens) növekvő százalékban tiszta dolomitot ( $B$  komponens) ada-



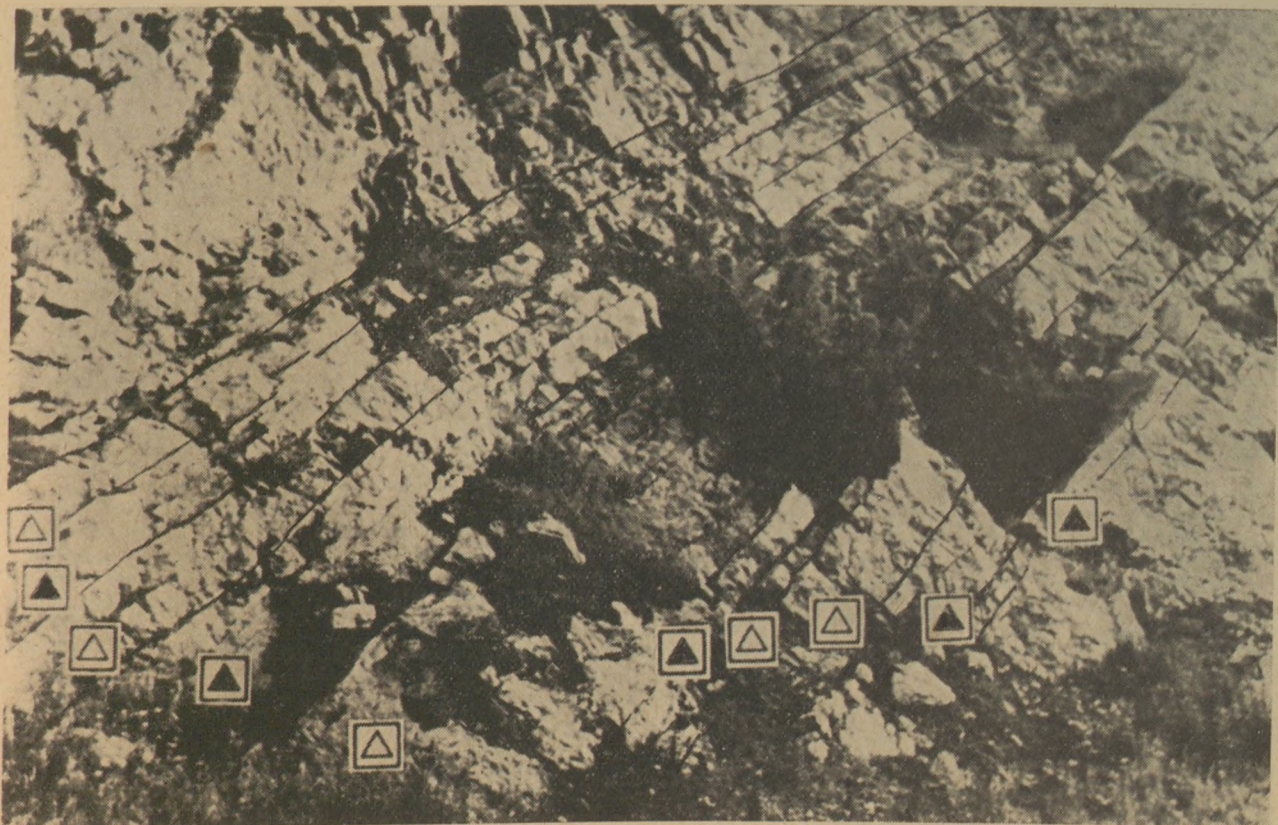
2. ábra. Dolomit és mészkő, valamint ezek keverékeinek NTL-görbéi

1 tiszta kalcit; 2 75% kalcit + 25% dolomit; 3 50% kalcit + 50% dolomit  
4 25% kalcit + 75% dolomit; 5 tiszta dolomit

golunk, a görbe alakja fokozatosan megváltozik. A vizsgálatok alapján megállapítható, hogy  $B$  komponensnek már igen kis mennyiségei hatásosak. A kalcit nem annyira a görbe alakját, inkább az  $M_1$  és  $M_2$  maximumok intenzitását befolyásolja. Jellemző még az a  $10\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os hőmérséklet-eltolódás a magasabb hőmérséklet irányába,  $M_1$  és  $M_2$  esetében egyaránt.

### Rétegtani vizsgálatok

Ha bányászati feltárásokban az egymáson települő rétegek TL viszonyait vizsgáljuk az ismertett módszerrel, egyértelműen kijelölhetők a do-



3. ábra. Szomorú-völgyi dolomitbánya feltárása a vizsgáltrétegsorral. (▲ = dolomit, △ = mészkő)  
(Rétegek számozása alulról felfelé 1–10-ig)

lomitban gazdagabb, illetve szegényebb rétegek. Ennek igazolására szolgál a Bükk-hegységi Szomorú-völgyi dolomitfejtő feltárásában végzett vizsgálat-sorozat. A feltárásban dolomit és mészkő rétegek települnek egymás fölé (3. ábra). A mikroszkópi szövetvizsgálatok alapján meghatároztuk a rétegek minőségét. Az 1, 2, 5, 7, 9 számú minták dolomitnak, míg a 3, 6, 8 számú minták mészkőeknek, illetve a 4 és 10 számú minták kissé dolomitos mészkőeknek bizonyultak. Ezt a kémiai elemzések adatai is igazolják (1. táblázat). A vizsgálatok tanúsága szerint a TL görbék ter-

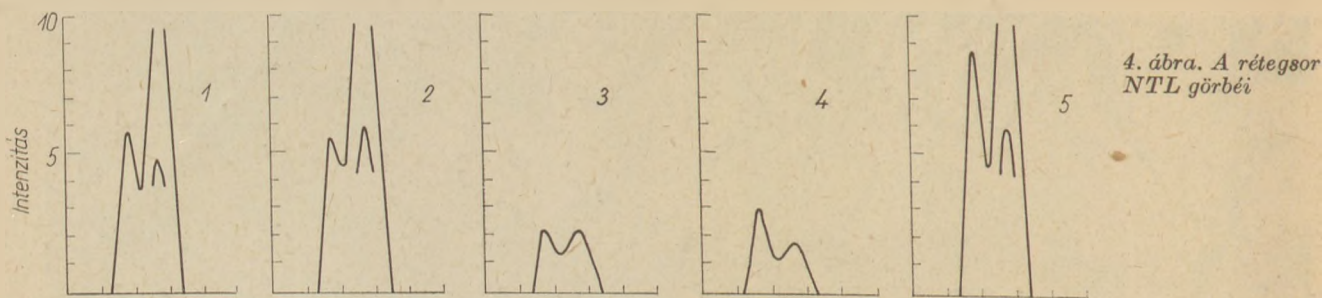
1. táblázat

Szomorú-völgyi dolomit feltárás rétegeinek kémiai elemzési adatai

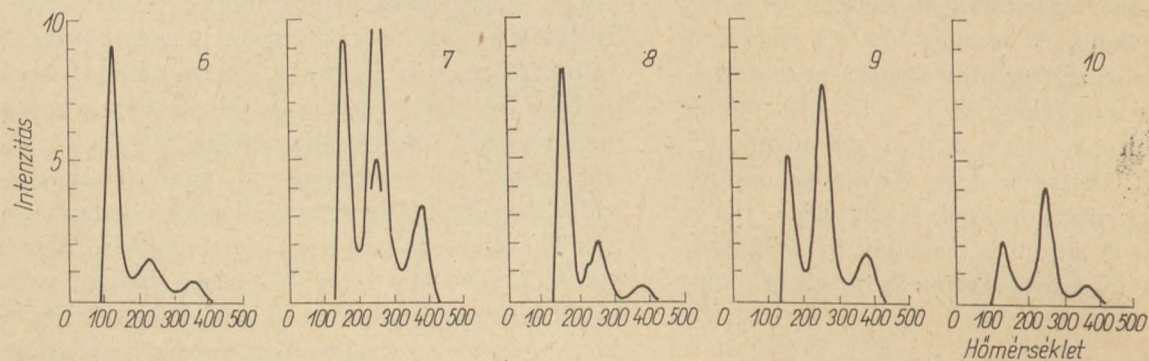
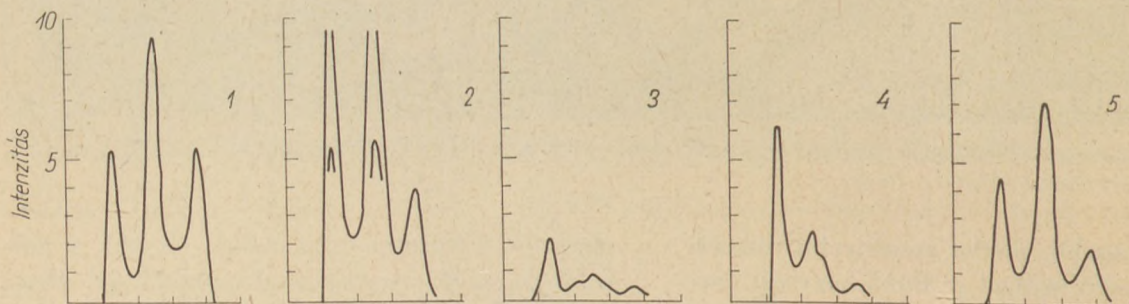
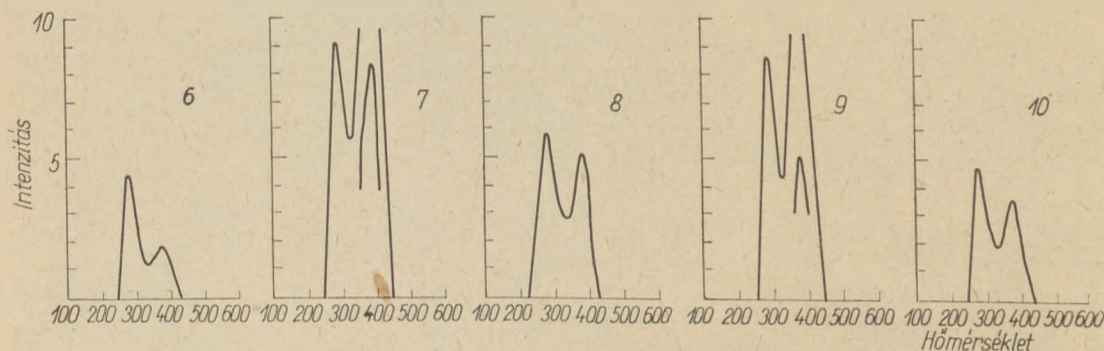
Minta jele	CaCO <sub>3</sub> %	MgCO <sub>3</sub> %	Oldhatatlan maradék %
Szd-1 . . . . .	54,47	42,57	1,65
Szd-2 . . . . .	54,77	42,57	1,25
Szd-3 . . . . .	91,50	4,90	0,65
Szd-4 . . . . .	91,80	5,68	2,00
Szd-5 . . . . .	54,42	39,73	3,50
Szd-6 . . . . .	91,74	4,90	1,70
Szd-7 . . . . .	54,52	41,79	1,60
Szd-8 . . . . .	92,41	4,61	1,05
Szd-9 . . . . .	57,83	39,22	1,70
Szd-10 . . . . .	91,19	6,71	0,70

(Az elemzéseket Fehérvári István technikus végezte.)

mészetes változatai összhangban vannak a mikroszkópi és kémiai elemzések adataival (4. ábra). A dolomitnak minősülő rétegek a korábban ismertetett B-re jellemző alakot, míg az Mg-ban szegényebbek az A alakot mutatják. A mészkőeknek minősülő rétegek M<sub>1</sub> és M<sub>2</sub> maximumpontjainak intenzitását már részben az oldhatatlan maradék mennyiségek befolyásolják egyéb földtani tényezők mellett. A mesterséges TL viszonyokat vizsgálva megállapítható, hogy azok görbéi nem pontosan felelnek meg a természetes görbéknek (5. ábra). Az ATL görbéken legtöbbször esetében három, vagy ennél több maximum mutatkozik. Ezek mindegyike különféle kőzetjellegekkel hozható összefüggésbe. Ezért a komplex hatások eredményeként mutatkozó görbék értelmezése már nem olyan egyszerű, mint a természeteseké. Annyi mindenesetre megállapítható, hogy a dolomitok jelleggörbéi itt is jelentősen különböznek a mészkőekétől. A Ca-Mg arányváltozásai itt is főképpen a 270 °C-os, ill. a 380 °C-os maximumokon mérhetők, melyek dolomitok esetében lényegesen kiemeltelbnek, viszont a NTL görbéknél inkább tükörképei. Általában a 270 °C-ú csúcshintenzitások nagyobbak. Ugyanolyan körülmények biztosítása mellett a mészkőek korábban említett két fő maximuma intenzitásában a dolomitoké alatt marad. Ezen kívül a mészkő-



4. ábra. A rétegsor NTL görbéi



5. ábra. A rétegsor ATL görbéi

vek esetében többnyire egy 230 °C hőmérséklet-hez rendelhető újabb görbemaximum is jelentkezik, mely minden bizonnyal a rácsszerkezetek megváltozott nyomelem koncentrációival és eltérő mechanikai tulajdonságokkal áll összefüggésben. Mindenesetre ezen görbék kifejlődését a már említett besugárzási körülmények és a közet sugárérzékenysége is jelentősen befolyásolja. Egy rétegen belül viszont — horizontális kiterjedésben — a görbék jellegzetességei csak igen kismértékben változnak. Ez teszi lehetővé hálózatos fúrások esetén az összetartozó rétegek azonosítását.

#### A TL-vizsgálati módszer távlati lehetőségei

Fenti tanulmány kiragadott része annak a széles körű vizsgálat-sorozatnak, mely a TL-módszer nyersanyagkutatói alkalmazási területeinek felkutatására irányul. A módszer gyorsasága folytán rutin-vizsgálatokra alkalmas. Minden bizonnyal kiterjeszhető a szilikátos kőzetek vizsgálatára is. A szilikátos kőzetek Ca-, K-, Na-tartalmú földpátjai és plagioklászai hasonló mérhető fénykibocsátást mutatnak. Legújabbban az Egyesült Államokban kísérletek folynak az agyagásványok e módszerrel történő vizsgálatára. Hazai viszonylatban a TL-



módszer főképpen az alapanyagok feltárásában, illetve a készletek értékelése során nyújthat hasznos segítséget.

#### Irodalom

- [1] Daniels, F., Body, Ch. A. et Saunders, D. F. (1953): Thermoluminescence as a research tool. *Science, USA*, 117, 343.
- [2] Daniels, F. et Saunders, D. F. (1950): The Thermoluminescence of rocks. *Science, USA*, Vol. III. p. 462.
- [3] Fornaca—Rinaldi, G. et Tongiorgi, E. (1960): The influence of grinding on the thermoluminescence glow curves of limestones. *Lab. geol. nucl. Pise. éd.* 1962. p. 254.
- [4] Medlin, W. L. (1959): Thermoluminescent properties of calcites. *J. Chem. Phys.*, 30. 451.
- [5] Haudin, J., Higgs, D. V., Lewis, D. R. et Wayl, P. K. (1957): Effects of gamma radiation on the experimental deformation of calcite and certain rocks. *Bull. geol. Amer.*, Vol. 88. 1203.
- [6] Lewis, D. R. (1956): The thermoluminescence of dolomite and calcite. *J. Phys. Chem.*, 60. 698.
- [7] Murata, K. J. (1947): The sensitized luminescence of manganese activated calcite. *J. applied Phys.* 18. 732.
- [8] Randall, J. T. et Wilkins, M. H. F. (1945): Phosphorescence and electron traps. *Proc. R. Soc., Ser. A. G. B.*, 184. 365.
- [9] Zeller, E. J. (1954): Thermoluminescence of carbonate sediments. *Nucl. geol.* edited by Henry Faul, N. Y., John Wiley and Sons. Inc., p. 180.
- [10] Ljovsin, V. L. (1956): Folyékony és szilárd anyagok fotolumineszcenciája. Bp., Akad. Kiadó.

*Csordás István: Thermolumineszcenciás vizsgálati módszer alkalmazása szilikátipari nyersanyagok kutatásában*

Melegítés hatására a kalcit és a dolomit fényt bocsátanak ki: a fénykibocsátás intenzitását a hőmérséklet függvényében ábrázolva jellegzetes görbéket kapunk, melyek kalcit és dolomit megkülönböztetésére, keverékek esetében pedig a keverési arány becsülésére alkalmasak. A fénykibocsátást a természetes radioaktív gerjesztés idézi elő; mesterséges radioaktív gerjesztéssel is előidézhető a jelenség, de a termolumineszcenciás görbe alakja megváltozik. A termolumineszcenciás vizsgálat jól felhasználható a szilikátipari (elsősorban cementipari) nyersanyagok kutatásában.

*Чордаш, И.: Применение метода термолуминесценции при исследовании сырьевых материалов силикатной промышленности*

Дод влиянием нагревания калцит и доломит начинают испускать свет: при изображении интенсивности излучения света в зависимости от температуры может быть получена характерная кривая, которая пригодна для различия калцита и доломита, а в случае смеси для приблизительного определения соотношения компонентов в смеси. Излучение света может быть вызвано естественным радиоактивным возбуждением, но может быть вызвано также и искусственным радиоактивным возбуждением, только в этом случае форма кривой термолуминесценции изменяется. Метод термолуминесценции может быть с успехом использован при исследовании сырьевых материалов силикатной промышленности (в первую очередь цементной промышленности).

*Csordás, I.: Anwendung der Thermolumineszenz bei der Untersuchung von Rohstoffen der Silikatindustrie*

Bei Erhitzung, strahlt Kalzit und Dolomit Licht aus. Wird die Intensität der Lichtausstrahlung in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen, so erhält man charakteristische Kurven, die sich zur Unterscheidung von Kalzit und Dolomit, und im Falle von Gemischen, zur Schätzung des Mischungsverhältnisses eignen. Die Lichtausstrahlung wird durch die natürliche radioaktive Erregung bewirkt; die Erscheinung kann auch durch eine künstliche radioaktive Erregung ausgelöst werden, doch ändert sich dadurch die Form der Thermolumineszenzkurve. Die Thermolumineszenz-Methode kann bei der Untersuchung der Rohstoffe der Silikatindustrie (insbesondere im Falle jener der Zementindustrie) vorteilhaft angewandt werden.

*Csordás, István: Thermoluminescence Analysis in Prospecting Raw Materials for the Silicate Industry*

Calcite and dolomite irradiate light when heated: by plotting the light intensity as a function of temperature characteristic curves are obtained, which can be used for the distinction of calcite and dolomite; in case of mixtures even an estimation of the mix ratio is possible. Light irradiation is a consequence of excitation by natural radioactivity; thermoluminescence can be developed by artificial radioactive excitation too, but the shape of curves will be changed in this case. Thermoluminescence examination can be well used in prospecting raw materials for the silicate (esp. cement) industry.

## Lapszemle

### NEORGANICESZKIE MATERIALŪ, Moszkva, 1973. 1. sz.

ETO : 666.112.9.001.5

*Szidorov, T. A.—Grecsiskin, C. Sz.: Litium-titánszilikát üvegek szerkezete és a Li<sup>7</sup> mágneses magrezonancia spektruma. 113—118*

A Li<sub>2</sub>O—K<sub>2</sub>C—TiO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> rendszerbe tartozó lítium-titánszilikát üvegekben, a Li<sub>2</sub>O és TiO<sub>2</sub> különböző aránya (1, 2, 3) mellett vizsgálták a lítium-atomok elhelyezkedését. Az üvegben pl. a LiO : TiO<sub>2</sub> = 1 arányánál a lítium-atomok a titánatom körül párosával helyezkednek el, egymástól 2,55 Å távolságra. Lítium-kálium-titánszilikátüvegben lítium- és kálium atomokból álló párok és kevert „hatások” keletkeznek.

ETO : 666.651.2 : 549.632

*Frolova, A. A.—Bogodanova, G. Sz.: A cériumoxid hatása a fázisátalakulások folyamatára a kordierites szitállók képződésénél. 119—124. old.*

Röntgennel és differenciál termóanalízissel vizsgálták a cérium-oxidnak a kordierites szitállók képződésénél a kordierites összetételű üvegben a cérium-oxid elfojtja az első exoterm effektusnak megfelelő közbenső vegyületek képződését. Cériumoxid jelenlétében, a titándioxid katalizált kordierites üveg kristályosodásánál, növekszik azon fázisok száma, amelyek kiválnak a kristályosodás első szakaszaiban és lehetővé teszik az aprókristályos szerkezetű szitállók képződését.

ETO : 666.94.03—936.1

Danjusevskij, Sz. I.—Nikoforov, Ju. V.: **A száraz eljárással előállított klinker minősége.** 9—10. old.

Többek véleménye szerint a száraz eljárással gyártott klinker és a belőle előállított cement minősége a kedvezőtlenebb égetési körülmények miatt rosszabb, mint a nedves eljárással előállítható. A szovjet száraz-eljárási cementgyárakból származó klinkereken végzett vizsgálatok segítségével bebizonyítja, hogy megfelelő nyersliszt és klinker homogenizálás útján, az automatizálásban rejlő lehetőségek kihasználása segítségével biztosítható száraz eljárás esetén is a nedves eljárásúval azonos minőségű klinker előállítása.

ETO : 666.94(47)

Krivoborodov, R. T.: **A szovjet cementipar az ötéves terv harmadik évében.** 1—2. old.

A szovjet cementipar termelése 1972-ben 104 millió t volt, melyből az Építőanyagipari Minisztérium irányítása alatti gyárak termelése 96,5 millió t. Elemzi az egyes nagyobb gyárak termelési eredményeinek alakulását, vizsgálja az 1973. év legfontosabb feladatait. A balaklejszki cementgyárban folyamatban van a  $7 \times \times 230$  m-es méretű, 3000 t/nap teljesítményű nedveseljárású forgókemence építése, a lipecki gyárban pedig az  $5 \times 75$  m-es, 1600 t/nap teljesítményű hőcserélős szárazeljárású kemence építésének befejező munkálatait végzik. 1975-re mintegy 122—127 millió t cement gyártását tervezik.

ETO : 622.355

Zaderigolova, M. M.: **A cementipari mészkőbányák földalatti karsztos üregeinek meghatározása rádióhullámok segítségével.** 15—16. old.

A cementipari mészkőbányák üzemeltetéséhez, a várható készletek pontos becsléséhez szükséges a bányában levő karsztos üregek helyzetének ismerete. A Dnyepropetrovszki Bányászati Intézet által alkalmazott módszer a rádióhullámok visszaverődésének elvén lehetőséget ad ezek felmérésére. Gyakorlati példán keresztül ismerteti a módszer alkalmazhatóságát. Ismerteti a méréshez felhasznált eszközöket, és a kapott diagramok értékelési módját.

**OGNEUPOR Ū, Moszkva, 1973. 1. sz.**

ETO : 666.762.2.

Mamükin, P. Sz.—Lebedev, N. F.: **Dinasz-tégla előállítása mésztej nélkül.** 12—17. old.

Dinasz-tégla mésztej nélküli előállításának lehetőségeit kutatták, és a kísérleti eredmények alapján ilyen

gyártástechnológiát dolgoztak ki; köntőanyagként portlandcementet alkalmaztak, mennyisége CaO-ra számolva 2,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Az ipari kísérletek szerint a cement-kötésű dinasz minősége kielégíti a vonatkozó előírásokat. Massza-összetétel, nyersanyag-előkészítés, formázás, égetés; a késztermék fizikai-mechanikai jellemzői, mikroszerkezete és fázisösszetétele.

ETO : 666.3.032

Gasicsev, N. I.—Karklit, A. K.: **Tűzálló gyártmányok hidrodinamikai formázása.** 40—42. old.

Ittrium-oxid és kvarc-üveg porok hidrodinamikai préselésének tapasztalatait, az azt követő hőkezelést és a próbatest tulajdonságait ismertetik. A 120—300 mm hosszúságú gyártmányokat nagy és egyenletes tömörség jellemzi, különleges tűzállóanyagok előállításához perspektivikus módszer. A hidrodinamikai formázóberendezés sematikus rajza, működési elve.

ETO : 666.762.36

Kukolev, G. V.—Nemec, I. I.: **Periklázspinell- és spinell-kerámia tömörségének és hőállóságának növelése.** 46—51. old.

Nagy tömörségű spinell-kerámia mesterséges előállítási módszerét dolgozták ki, különböző alumíniumtartalmú és fajtájú adalékanyag felhasználásával. Vizsgálták ezen adalékanyagok (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és fém alumínium) hatását a termék tulajdonságaira (sűrűség, porozitás, zsugorodás stb.). Kimutatták, hogy az alumínium adagolás optimális mennyisége 3—4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, mely a periklázspinell- és spinell-kerámiaának nagy tömörséget és hőállóságot biztosít.

**SILIKATTECHNIK, Berlin, 1972. 11. sz.**

ETO : 666.3.032 : 62—86

Gottschalk, J.—Dietzsch, L.: **Képlékeny kerámiai masszák csillapodási viselkedése.** 384—387. old.

A vibroformázás szempontjából nagy jelentőségű a képlékeny kerámiai masszák csillapodási viselkedése. Ez főleg a vastag falú tárgyak előállítására vonatkozik. A rezonancia frekvencia mérések azt mutatták, hogy a csillapítási tényezőnek a víztartalomtól való függése nem állandó, hanem lépcsőzetesen növekszik. A csillapítási tényező abszolút nagysága erősen függ a kerámiai massa összetételétől. A gyakorlati vizsgálatok azt bizonyították, hogy a mechanikus rezgések behatolási mélysége a képlékeny masszába a növekvő gerjesztő frekvenciával erősen csökken.

**SZTROITEL'NŪE MATERIAL Ū, Moszkva, 1973. 1. sz.**

ETO : 666.961.05—462.2.

Bloh, G. Sz.: **Azbesztcement-csővek öntözési munkához.** 20—21. old.

Acélcsőveknél 17<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-kal, öntöttvas csőveknél 39<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-kal olcsóbb az azbesztcement-csővek alkalmazása (egyezményes kilométerre vonatkozóan). Az öntözési technika fejlődése miatt előtérbe került az azbesztcement-csővek alkalmazása, az ezekkel kapcsolatos fizikai-mechanikai és minőségi kérdések vizsgálata. A VI-ASZM, a NII azbesztcement és a belgorodi kombinát munkássága az azbesztcement-csővek gyártásának fejlesztésében.

ETO : 666.73.034

Lupan, T. B.: **Alagcsővek vágásának és szárítókocsokra való felrakásának automatizálása.** 11—12. old.

A „Lode” üzemben a kerámiai alagcsővek vágására alkalmazott vágóautomatát ismerteti: egy vágó-húros berendezés, egyszerű és üzembiztos. A vágás két szakaszból áll; a húr vastagságát a tapasztalatok szerint 0,3—0,4 mm határok között célszerű kiválasztani. A nagy teljesítményű rakóberendezés is a Lode-ban üzemel; alkalmazása éves szinten jelentős megtakarítást eredményezett.

ETO : 666.3.047

Velicsko, Ju. M.: **Kerámiai anyagok gyorszárfási rendszerei.** 12—13. old.

Kerámiai anyagok gyorszárfására és gyorségetésére végzett laboratóriumi kutatómunkát, a kidolgozott berendezéseket és technológiát ismertetik. Az eredmények alapján kísérleti gyorszárfát építettek. Kimutatták, hogy a kerámiai alagcsővek hőkezelésének ideje ezen berendezésben 5—6 óra, ami kilencszer-tíz-szer kevesebb a jelenleg alkalmazott alagút-aggregátokénál.

ETO : 620.197 : 678.842

Timofeeva, I. B.—Zajceva, A. A.: **Atmoszféraálló szilikon-bevonat.** 17—18. old.

Fémeket korróziótól védő új, atmoszféraálló KO—198 jelű szilikon-bevonatot dolgozták ki. Ismertetik a laboratóriumi és természetes körülmények között végzett kísérletek eredményeit, az alapvető tulajdonságokat. A jelenleg széles körben alkalmazott védőanyagokkal összehasonlítva megállapítják, hogy a KO—198 szilikonzománc több paraméterben felülmúlja azokat. A felhordási technológiához nem szükséges hőkezelés és bonyolult berendezés.

# Könyvismertetés

Bunta Magda—Gyulai Pál: Batiz A batizi (Erdély) kőedénygyár története.

A közelmúltban érdekes könyv jelent meg a Kolozsvári Történelmi Múzeum (Muzeul de Istorie Cluj) kiadásában a batizi Kőedénygyár történetéről.

A könyvet Bunta Magda és Gyulai Pál muzeológusok írták. Az előszót Daicoviciu akadémikus a Kolozsvári Történelmi Múzeum igazgatója, a bevezetőt Stefan Pascu akadémiai levelező tag, a Kolozsvári Babes-Bolyai egyetem rektora írták.

A bevezetésben Pascu rektor is kiemeli, hogy a kötet régi hiányt pótol a román historiográfiában. A maig megjelent legteljesebb és legrészletesebb ilyen jellegű munkának tartja, mely az erdélyi iparfejlődés manufakturális korszakának egyik legjelentősebb objektumát mutatja be.

A batizi gyár egykori működésének története számunkra is érdekes, mert az erdélyi gyár és történetével — megközelítőleg sem ilyen részletességgel — foglalkoztak magyar művészeti és ipartörténetírók is. A könyv bevezetésre és öt fejezetre tagolódik. A bevezető rövid, néhány oldalas áttekintést ad a különböző kerámiai termékekről (közönséges agyagáru), fayance (majolika) kőagyagáru, kőedény (finom fayance) és porcelán.

A fejezetek a téma kronologikus és műfaji tagolását tartalmazzák. Az I. fejezet a mai Románia (Havasalföld, Moldova, és Erdély) kőedénygyárainak keletkezését, működését írja le 1804 és 1865 közötti időszakra vonatkozólag. A Bukarestben Tirgu-Jiu-ban és Jasi-ban működő kőedénygyárak történetén kívül a brassói, szebeni, görgényi manufaktúrák és más kisebb kőedényműhelyekről is olvashatunk e fejezetben.

A II. fejezet a batizi manufaktúra történetével foglalkozik 1805-től 1865-ig. Először a Batizzal kapcsolatos irodalmat az alapítási év és az alapítók személyét illető kérdéseket foglalja össze. Meggyőzően bizonyítják a szerzők, hogy a gyárat 1805-ben alapították, nem pedig 1814-ben

vagy 1922-ben mint korábbi szerzők állították.

A XIX. század elején Batiz község báró Maláczy József uradalmához tartozott. Az uradalom területén erdők, anyag és homok előfordulások voltak, tehát tüzelő- és nyersanyag állt rendelkezésre. Itt telepedett le D'Andre György — a szerzők szerint trieszti származású — szakember, aki a manufaktúra alapítójának és megszervezőjének tekinthető. Az uradalom tulajdonosa őt szolgálatába fogadta és szerződést kötött vele, a gyár megszervezésére és vezetésére vonatkozólag. Eleinte külföldi szakmunkásokkal dolgozott D'Andre majd évek alatt az uradalom helybeli jobbágyaiból, parasztokból képzett szakmunkásokat.

Ugyane fejezetben találkozunk a gyár belső periódusainak kérdésével. A szerzők szerint a gyár első időszaka a húszas évek elején zárul. E periódus jellegzetes termékei a sárga színű edények. Gyártástechnológiáját 1805—1810 között dolgozták ki. Ugyancsak ebben a periódusban készítették vörös színű agyagedényeket is. A második periódus 1820—1835-ig terjed. Ebben a korszakban készültek a gyár fehér és csontszínű edényei, míg a harmadik periódus a 30-as évek közepétől 1848-ig a fekete színű edények készítésének korszaka. E gyártmányok készítése D'Andre György fiának Ferencnek nevéhez fűződik. D'Andre Ferenc Bécsben a politechnikumot végezte, majd Angliába ment Wedgewood-hoz gyakorlatot szerezni. 1847-től apja halálától egyedül irányította a gyárat. Ő honosította meg a fekete kőagyagedények gyártását Batizon. A fekete színű fényes mázzal csillogó porcelánvékonyságú edények és dísztárgyak Erdélyben „fekete porcelán” néven lettek ismertek. Porcelángyártással is kísérleteztek ebben az időszakban. Ez a harmadik korszak volt a gyár virágzásának kora.

Apja halála után D'Andre Ferenc a gyárat megnagyobbította, nagyméretű építkezésekbe kezdett. Úgy az építkezés költségei mind az 1849 utáni politikai helyzet következtében előállott üzleti pangás anyagilag ösz-

szeropantotta D'Andre Ferencet. 1853-ban vagyonzár miatt a munkásokat elbocsátották. Az uradalom új tulajdonosa Naláczy veje Bethlen Olivér követeléseit D'Andre Ferenc nem tudta kielégíteni 1865-ben a gyár végképp leállt.

A III. fejezet dokumentumok és szerzők által 1968-ban a manufaktúra egykori területén végzett ásatások eredményei alapján leírják a műhelyeket, berendezéseket és a Batizon használt nyersanyagokat. Épületmaradványokat, kemencék, műhelyek, raktárhelyiségek alapjait ásták ki. Megállapították, hogy a batizi gyár kb. 20 000 m<sup>2</sup>-nyi területre terjedt ki. Előkerültek gipszformák, láb-, fül- és más edényrészek, égetéshez használt tokok, edénydarabok, rosszul égetett edények, égetési próbák, festékek stb. Ezek is bizonyítják, hogy a gyár termékei közt megtalálhatók vörös, sárga, fehér, szürke és fekete alapanyagú edények. Egy dokumentum szerint 1853-ban kezdődött Batizon „átlátszó porcelán” gyártása. Azt, hogy valóban folyt, hacsak rövid ideig is Batizon porcelángyártás, azt az előkerült ásatási fragmentumok is bizonyítják. Az ásatásoknál feltárt laboratóriumi helyiségből nyersanyagok és szerszámok is kerültek elő. A kiásott nyersanyagokat kémiai és ásványtani vizsgálatnak vetették alá, és ezek eredményei is ebben a fejezetben vannak.

A IV. fejezet a Batizon alkalmazott főbb munkamódszereket írja le, azonkívül az ott alkalmazott sajátos technikát a fémházas technológiát stb. Az V. fejezetben részletesen ismertetik szerzők a gyártmányok alapját, típusait, kivitelét, az elért gyártási kapacitást, a gyár személyzeti adatait és az áruk elhelyezése lehetőségeit. A gyár munkáslétszáma 1848 körül elérte a 100 főt. Batiz termékeit árusították Erdélyben majdnem minden városban, de lerakata volt Pesten, Pozsonyban és Bukarestben. Részt vett az 1835-ös bécsi kiállításon, az 1842-es, 1845-ös pesti iparmű kiállításon, 1843-as brassói, 1844, és 1847-es szebeni kiállításon.

A 277 oldal terjedelmű kötetben 67 szövegközi ábra, azonkívül egy térkép, 29 képtábla van, amelyek terméktípusokat, formákat, dekorokat, díszítőelemeket mutatnak be és ásatások segítségével rekonstruált épületeket, égetőkemencék alaprajzait. A könyv befejező része 185 Batizon készült tárgy leírását tartalmazó katalógus.

Ezek a tárgyak magánosok, a Kolozsvári Történelmi Múzeum és más erdélyi múzeumok, továbbá a Magyar Nemzeti Múzeum budapesti Iparművészeti Múzeum birtokában vannak. A könyvet német nyelvű összefoglalás egészíti ki.

A könyv nemcsak a szerzők nagy hozzáértést és rátermettséget tanúsító alapos munkáját dicséri, hanem a Kolozsvári Történelmi Múzeum kezdeményezését is, amelyet a mi múzeumaink is megszívlelhetnének.

(Grofcsik János)

# ***A ma tudománya — a holnap technikája***

**OLVASSA RENDSZERESEN MŰSZAKI TUDOMÁNYOS SZAKLAPJAINKAT!**

**Mindig széleskörűen tájékoztat a szakterület helyzetéről, eseményeiről, újdonságairól**

Anyagmozgatás, Csomagolás  
Bányászati és Kohászati Lapok  
**BÁNYÁSZAT**  
Bányászati és Kohászati Lapok  
**KŐOLAJ ÉS FÖLDGÁZ**  
Bányászati és Kohászati Lapok  
**KOHÁSZAT**  
Bányászati és Kohászati Lapok  
**ÖNTŐDE**  
Bőr- és Cipőtechnika  
Elektrotechnika  
Energia és Atomtechnika  
Élelmezési Ipar  
Építőanyag  
Épületgépészet  
Az Erdő  
Faipar  
Finommechanika  
Fizikai Szemle  
Gép  
Gépgyártástechnológia

Hidrológiai Közlöny  
Híradástechnika  
Ipari Energiagazdálkodás  
Ipargazdaság  
Járművek, Mezőgazdasági Gépek  
Kép- és Hangtechnika  
Közlekedéstudományi Szemle  
Magyar Alumínium  
Magyar Építőipar  
Magyar Grafika  
Magyar Kémiai Folyóirat  
Magyar Kémikusok Lapja  
Magyar Textiltechnika  
Mélyépítéstudományi Szemle  
Mérés és Automatika  
Műanyag és Gumi  
Műszaki Élet-  
Papíripar  
Városépítés  
Villamosság

## **FENTI KIADVÁNYAINK ELŐFIZETHETŐK**

minden postahivatalban,  
a Posta Központi Hírlap Iroda (József nádor tér 1.) csekkszámlájára vagy átutalással, valamint  
a Technika Háza műszaki könyvboltjában (V., Szabadság tér 17.)

## **PÉLDÁNYONKÉNT KAPHATÓK**

V., Váci utca 10.  
VI., Bajcsy-Zsilinszky út 76. szám alatti Hírlapboltokban.

## **HIRDETÉSEKET FELVESZ A LAPKIADÓ VÁLLALAT HIRDETÉSI OSZTÁLYA**

VII., Lenin körút 9—11. I. em. 120. (222-251).